

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE RECHERCHE  
UNIVERSITE De JIJEL



M/GP.ENV  
2011/02

02/02

Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie Des Procédés  
Mémoire de fin d'étude



Pour l'obtention du diplôme de Master en Génie Des Procédés  
Option : Génie de l'Environnement

**Thème**

M 802

***Etude des pouvoirs de rétention  
des argiles vis-à-vis des métaux  
lourds***

Réalisé par :  
• LACHEKHAB Khadidja

Encadré par :  
• M<sup>elle</sup> KAZANE Imene

Promotion Juillet 2011

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE De JIJEL



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie Des Procédés

**Mémoire de fin d'étude**

Pour l'obtention du diplôme de Master en Génie Des Procédés

Option : Génie de l'Environnement

## *Thème*

***Etude des pouvoirs de rétention  
des argiles vis-à-vis des métaux  
lourds***

**Réalisé par :**  
• *LACHEKHAB Khadidja*

**Encadré par :**  
• *M<sup>elle</sup> KAZANE Imene*

Promotion Juillet 2011



# Remerciements

Nous tenons remercier dieu pour nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail, nos remerciements sont aussi à notre encadreur M<sup>elle</sup> Kazane Imene qui a fait l'honneur de nous encadrer.

Les membres du jury qui ont fait l'honneur de juger notre travail.

Tous les enseignants qui ont contribués de pris ou de loin à notre formation.

Le chef de département de chimie industrielle Mr Boudeghdegh. K, ainsi que le personnel du laboratoire de chimie et de biologie.

M<sup>elle</sup> khedimallah Nawel pour ses aides précieuses.

Sans oublier nos amies et collègues de la promotion pour leurs soutien amical.

# Dédicace

Je dédie ce mémoire à toute personne qui a contribué de près ou de loin au succès de mon parcours d'études.

Un grand merci empreint de respect et d'amour à mes chers parents «Mehieddine et Massaouda».

Ma chère grand-mère Djemaa.

Mes frères : Nassro, Oussama.

Mes chères sœurs : Mimi et Samira.

Mes oncles et mes tantes paternels et maternels.

Mes cousins et cousines.

Mes amis «fares, samira, Kenza, Amina, Razika, Lamia, Marwa et Sousou»

Khadidja



## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Etude bibliographique</b>	
<b>Chapitre I : Les argiles</b>	
Introduction.....	02
I-1 Définition.....	02
I-2 Structure des argiles.....	03
I-3 Empilement des feuillets dans les argiles.....	05
I-4 Origine des argiles.....	06
I-4-1 Néof ormation des argiles.....	06
I-4-2 Transformation des minéraux argileux .....	06
I-5 Propriétés des argiles.....	06
I-5-1 Capacité d'échange cationique (C.E.C).....	06
I-5-2 La surface spécifique .....	08
I-5-3 Propriétés électriques.....	09
I-5-4 Adsorption.....	09
I-5-5 Gonflement.....	09
I-6 Classification des argiles.....	10
I-7 Utilisation des argiles .....	13
<b>Chapitre II : Les métaux lourds</b>	
II-1 Pollution par les métaux lourds.....	14
II-2 Définition des métaux lourds.....	14
II-3 Sources des métaux lourds.....	15
A) Origines géologiques.....	15
B) Rejets urbains.....	16
C) Rejets industriels.....	17
II-4 Types des éléments traces métalliques.....	18
II-5 Toxicité des métaux lourds.....	18
II-6 Exemples de quelques métaux lourds.....	18

II-6-1 Le Zinc.....	18
II-6-2 Le Cuivre.....	19
II-6-3 Le Nickel.....	20
<b>Chapitre III : Les méthodes d'analyses</b>	
III-1 Spectroscopie infrarouge (IR).....	21
III-2 Diffraction des rayons X (DRX).....	21
III-3 Titrages complexométriques.....	22
III-4 Spectrométrie par absorption atomique.....	23
<b>Chapitre IV : Elimination des métaux lourds</b>	
IV-1 Traitement par adsorption.....	25
IV-2 Types d'adsorption.....	25
IV-3 Grands types d'adsorbant physiques .....	26
IV-4 Procèdes d'adsorption .....	27
IV-5 Purification de liquide par adsorption.....	28
<hr/>	
<b>Etude expérimentale</b>	
L'objectif.....	29
<b>V-1 -Procédures expérimentales</b>	
1- Préparation des solutions de cuivre, de zinc et de nickel.....	29
2- Caractérisation des argiles testées.....	29
3- Préparation des échantillons.....	34
4- Techniques et méthodes de dosage.....	34
5- Dosage des solutions.....	35
5-1- Dosage du cuivre.....	35
5-2- Dosage du zinc.....	35
5-3- Dosage du nickel.....	35
6- Description des essais d'adsorption.....	36



**V-2- Résultats et discussions**

V-2-1 Elimination du zinc et du nickel par adsorption sur la bentonite.....	37
V-2-2 Elimination du cuivre (zinc et nickel) par adsorption sur l'argile de Cavalo.....	40
a- Evolution du rendement d'élimination du cuivre en fonction du temps d'agitation.....	42
b- Effet de la masse sur l'adsorption de l'argile.....	44
c -Effet du pH .....	47

**Conclusion générale****Annexes****Références bibliographiques**

## Liste des abréviations

**T** : Tétraèdre.

**O** : Octaèdre.

**C.E.C** : Capacité d'échange cationique.

**E.T.M** : Eléments traces métalliques.

**IR** : Méthode de la spectroscopie infrarouge.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**SAA** : Spectrométrie par absorption atomique.

**C<sub>0</sub>** : Teneur initial en métal.

**C<sub>r</sub>** : Teneur résiduelle en métal.

**V** : Volume.

**R** : Rendement d'élimination.



## Liste des figures

---

<b>Figure I-1</b> : Représentation de couches tétraédrique (a) et octaédrique (b).....	04
<b>Figure I-2</b> : Disposition des deux couches tétraédrique par rapport à la couche octaédrique....	04
<b>Figure I-3</b> : Différents types d'empilement dans les argiles.....	05
<b>Figure I-4</b> : Echange cationique sur les sites argileux.....	07
<b>Figure I-5</b> : Structure schématique de montmorillonite.....	10
<b>Figure I-6</b> : Conséquence des substitutions isomorphiques sur la charge électrique du feuillet..	12
<b>Figure I-7</b> : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.....	22
<b>Figure I-8</b> : Dispositif expérimental utilisé en absorption atomique.....	24
<b>Figure II-1</b> : Spectre infrarouge de la bentonite.....	30
<b>Figure II-2</b> : Spectre de diffraction des rayons X de la bentonite.....	31
<b>Figure II-3</b> : Spectre infrarouge de l'argile de cavalo.....	32
<b>Figure II-4</b> : Spectre de diffraction des rayons X de l'argile de cavalo.....	33
<b>Figure II-5</b> : Superposition des spectres infrarouges de la bentonite échangeable.....	37
<b>Figure II-6</b> : Spectres de diffraction des rayons X des bentonites échangées.....	38
<b>Figure II-7</b> : Superposition des spectres infrarouges de l'argile de cavalo.....	40
<b>Figure II-8</b> : Spectres de diffraction X de l'argile de cavalo.....	41
<b>Figure 1</b> : Influence du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du cuivre.....	44
<b>Figure 2</b> : Effet de la masse de l'argile de cavalo sur le rendement d'élimination du cuivre.....	46
<b>Figure 3</b> : Effet du pH sur des rendements d'élimination du cuivre par adsorption.....	48

## Liste des tableaux

---

Tableau I_1 : Surface spécifique de quelques minéraux argileux.....	08
Tableau I-2 : Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2 :1.....	11
Tableau.I-3 : Teneur en éléments traces des roches.....	15
Tableau I_4 : Teneur des différents urbains en métaux lourds.....	16
Tableau I-5 : Différents éléments traces métalliques utilisés par certaines activités industrielles.....	17
Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques de bentonite.....	30
Tableau II-2 : Les raies caractéristiques de la bentonite.....	32
Tableau II-3 : Les raies caractéristiques de la montmorillonite.....	33
Tableau II-4 : Les raies caractéristiques du quartz.....	34
Tableau II-5 : Elimination du zinc et du cuivre par adsorption sur bentonite.....	39
Tableau II-6 : Elimination du cuivre, du zinc et du nickel par adsorption sur l'argile de cavalo.....	42
Tableau II-7 : Evolution du rendement d'élimination en fonction du temps d'agitation.....	43
Tableau II-8 : Evolution du rendement d'élimination en fonction de la dose de l'argile de cavalo...	45
Tableau II-9 : Evolution du rendements d'élimination du cuivre par adsorption sur l'argile de cavalo en fonction du pH.....	47



# **Introduction générale**

## Introduction générale

De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant.

Une caractéristique comme des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques.

La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis. Plusieurs procédés de traitement ont été essayés pour éliminer ces polluants, on peut citer l'utilisation des argiles comme adsorbants.

Les argiles dans le sol constituent une barrière naturelle contre la pollution de la nappe.

Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds à partir de solution.

Dans cette étude, on s'est intéressé dans un premier temps à la caractérisation de l'argile de cavalo et dans un deuxième volet à l'examen des pouvoirs de rétention de deux argiles (Bentonite et argile de cavalo) vis-à-vis du cuivre, zinc et nickel en vue de leurs éliminations.

Après une description de la procédure expérimentale, notre travail a consisté à tester les deux argiles en vue de la rétention des solutions de cuivre, zinc et nickel en eau distillée.

Différents paramètres ont été considérés et variés. Ainsi l'influence du temps de contact entre l'argile et le métal, des masses d'argiles introduites, et du pH des solutions a été observée sur les rendements d'élimination du cuivre, zinc et nickel.

# Etude bibliographique





# Chapitre I

## Les Argiles

## Introduction

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations interfoliaires.

Ces derniers sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de la plasticité des argiles.

### I-1-Définition

L'argile est une matière première utilisée depuis la haute antiquité. Le mot « argile » vient du grec « argilo » de « argos » qui veut dire blanc, ou du latin « argilla » c'est la couleur du matériau utilisé en céramique.

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de roche sédimentaire terreuse imperméable, formé essentiellement de Silicates d'aluminium et ayant un comportement particulier avec l'eau [1].

Une argile peut être définie en fonction du critère minéralogique et granulométrique :

**\*Du point de vue minéralogique** : les argiles sont constituées de variétés de minéraux très fins, généralement des phyllosilicates ou Silicates en feuillets. Elles sont donc formées par l'association de couches tétraèdre (T), et de couche octaèdre (O). Au sein de cette famille, on distingue les smectites [2].

**\*Du point de vue granulométrique** : En pédologie et mécanique des sols, une argile (ou fraction argileuse d'un sol) est définie comme étant la fraction inférieure à 2 microns. Cependant, dans tout matériaux argileux, les fractions granulométriques qui se situent dans l'intervalle [2-20] microns contiennent également des minéraux argileux (phyllosilicates : mica, chlorite, vermiculite) [3].

## I-2-Structure des argiles (minéraux argileux)

Les argiles sont des hydrosilicates d'aluminium (Al), Magnésium (Mg) ou de Fer (Fe), présentant des degrés d'hydratation variables, elles sont caractérisées par une structure cristalline en feuillet (ou phyliteuse) (Fig I-2), ces feuillets sont constitués d'une couche octaédrique (l'octaèdre est formé par le cation  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$  au centre et six atomes d'oxygène ou groupement d'hydroxyle disposés aux sommets de l'édifice) et deux couches tétraédriques (le tétraèdre est formé par un atome de Silicium au centre lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommet)(FigI-1) ;deux feuillets successifs sont séparés par une distance interfoliaire(d).

Les substitutions d'atome sont fréquentes dans les feuillets, l'édifice cristallin peut être désorganisé [4].



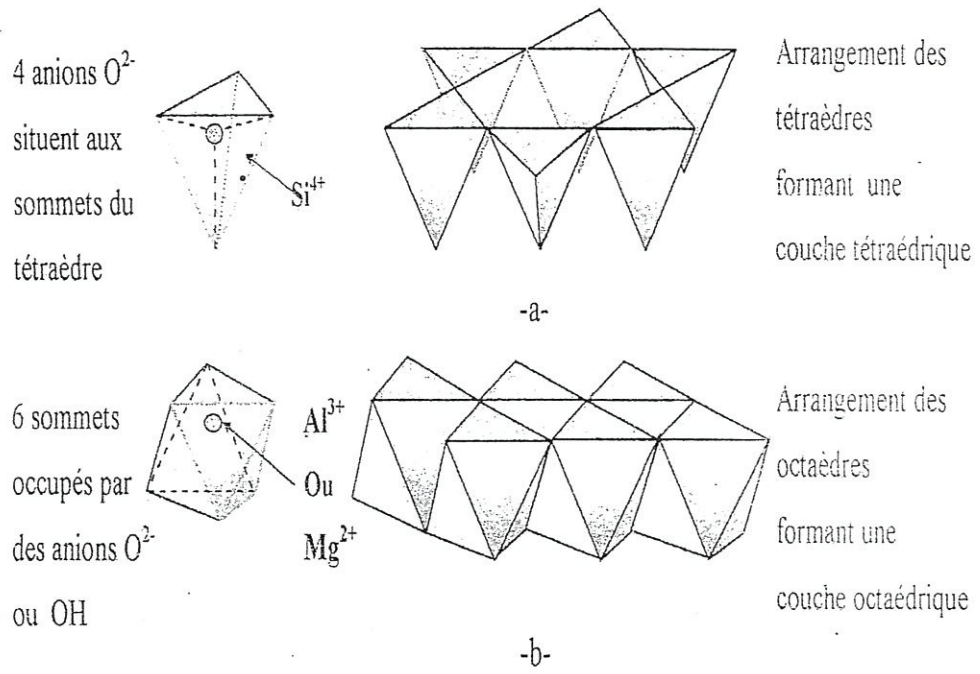


Figure I-1 : Représentation de couches tétraédrique (a) et octaédrique (b) [11].

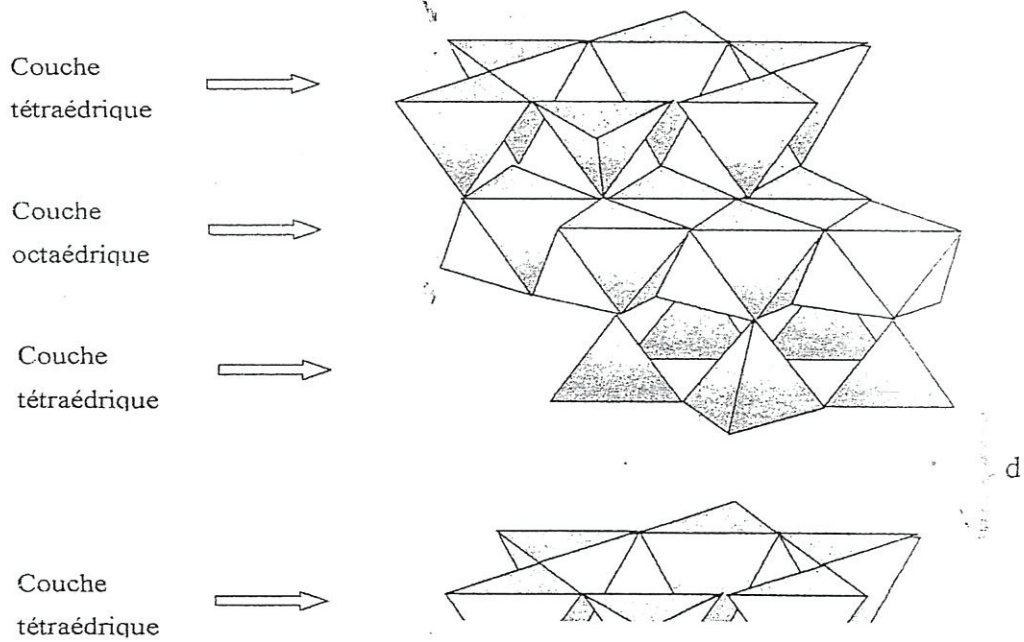


Figure I-2 : Disposition des deux couches tétraédrique par rapport à la couche octaédrique [11].

### I-3- Empilement des feuillets dans les argiles

Généralement, la structure des argiles est formée d'un empilement de feuillet et d'un espace interfoliaire ; il existe deux types d'empilements selon la disposition des feuillets.

Le cas le plus simple est la couche de deux feuillets, l'un Te et l'autre Oc, c'est le type 1 :1 (Fig I-1). L'autre cas est celui où la disposition des feuillets est Te-Oc-Te, ce type est noté 2 :1.

Autrement, le nombre de feuillets empilés de façon cohérente selon l'axe (c) varie en fonction de la nature de cation et de son degré d'hydratation, il existe différents types d'empilement dans les argiles (Fig I-3).

- **L'empilement turbostratique (a)** : Pour la montmorillonite (smectite), du fait de la longue distance sépare le cation compensateur de la charge octaédrique, la compensation se fait de façon diffuse dans l'interfoliaire et il n'existe pas de régulation dans la superposition de deux feuillets 2 :1 adjacents.
- **L'empilement semi ordonné (b)** : Ce mode peut apparaître dans les vermiculites et les smectites ayant une charge d'origine tétraédrique. Le caractère semi ordonné peut également être relevé en réalisant des cycles d'humectation – dessiccation. Pour les smectites saturés, le cation interfoliaire se place dans la cavité Siloxane et ces cycles ont pour conséquence de favoriser les rotations et les glissements des feuillets 2 :1 conduisant à un ordre partiel dans l'empilement des feuillets.
- **L'empilement ordonné (c)** : Dans ce mode d'empilement les translations régulières s'établissent à grande échelle, il n'a pas été observé pour les smectites, au contraire des illites pour les quelles ce mode d'empilement prépondérant [6].

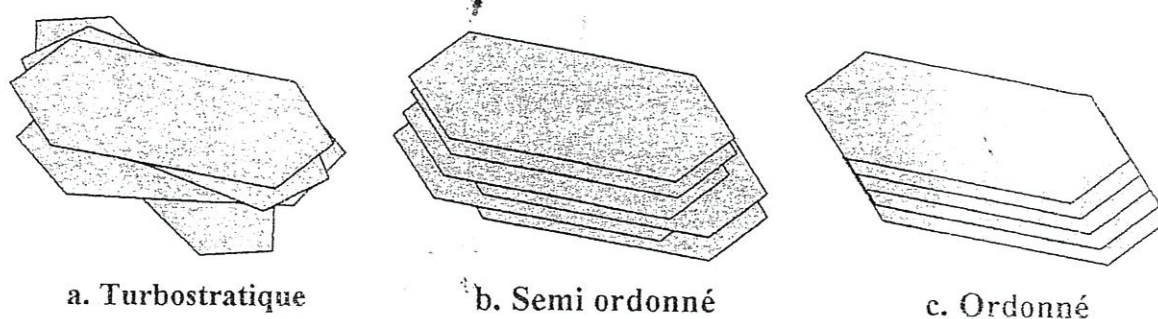


Figure I-3 : Différents types d'empilement dans les argiles [6].

#### **I-4-Origine des argiles**

Les minéraux argileux résultants de la destruction des roches peuvent soit restés sur place (argiles résiduelles, exp : argile à silex, argile de calcification) soit être transportés sur de longue distance (Exp. : argile de fonds océanique) [3].

##### **I-4-1- Néoformation des argiles**

Les argiles fibreuses se forment dans des croûtes calcaires, dans des zones à climat à saison sèche marquée et dans des milieux évaporitiques sur salés :

- Néoformation de sépiolite par concentration des ions par évaporation.
- Néoformation de glauconie (illite ferrifère) dans les vases littorales.
- Néoformation des argiles rouges des grands fonds (smectites ferrifères provenant des vases calcaires et siliceuses et des cendres volcaniques) [3].

##### **I-4-2-Transformation des minéraux argileux**

Les minéraux néoformés peuvent évoluer pour prendre un nouveau statut selon le milieu. On distingue les transformations par dégradation (soustraction d'ions) et par fixation d'ions supplémentaires [5].

#### **I-5- Propriétés des argiles**

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge des particules. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement.

##### **I-5-1 Capacité d'échange cationique (C-E-C)**

Les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique caractéristique de chaque type d'argile. La capacité est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile, en milliéquivalent gramme (en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée) ; il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une C-E-C, l'une interne et l'autre externe.



❖ **La présence de substitution isomorphique (C-E-C interne)**

La plus fréquente est la substitution d'un ion de valence (N-1) par un autre de valence (N) à l'intérieur de la structure, en fonction des substitution dans les feuillet qui présentent une charge électrique négative. Pour compenser cette charge, les argiles fixent les cations en position interfoliaire ( $\text{Na}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$ ), avec la présence des molécules d'eau ont la possibilité d'échange des cations avec ceux contenus dans la solution environnant [8,9].

❖ **Les phénomènes de bordure (C-E-C externe)**

Aux bordures d'un feuillet, les valences de silicium et de l'oxygène en couche Te d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche Oc, d'une autre part, ne sont pas saturées.

La compensation de ces valences avec les molécules d'eau provoque l'apparition de groupe Silanol ( $\text{Si-OH}$ ) ou Aluminol ( $\text{Al-OH}$ ) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons.

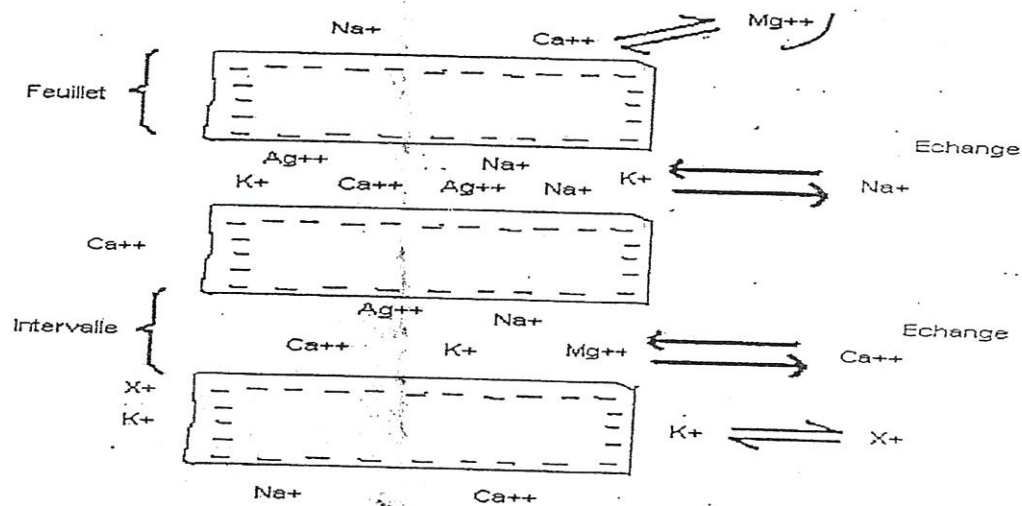


Figure I-4 : Echange cationique sur les sites argileux [12].

**Remarque :**

Les cations échangeables les plus rencontrés sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ... ; ces cations se situent au niveau des espaces interfoliaires ainsi sur les surfaces externes des argiles (figure I-4).

Au cours de la réaction d'échange, les cations initialement présents dans l'espace interfoliaires sont remplacés par des cations en solution, et sont relâchés dans la phase aqueuse [12].

### I-5-2-La surface spécifique

Les particules minérales possèdent des surfaces qui sont en contact avec le milieu environnant.

La somme des aires des surfaces des particules contenues dans une unité de masse de matériau est appelée l'air spécifique de surface.

Dans le cas des minéraux argileux comme les phyllosilicates, la plus petite particule envisageable est constituée par un empilement des feuillets et on peut distinguer deux catégories de minéraux :

- Les feuillets constitutifs de la particule ne pouvant pas séparer, comme la kaolinite. Dans ce cas, on identifie une surface externe de la particule,  $A_{ext}$  contenant des surfaces basales ( $A_{ext}$  basale) et des surfaces latérales ( $A_{ext}$  latérale).

L'air de la surface de la particule est égal à la somme des aires basales et latérales.

- Les feuillets constitutifs de la particule pouvant se séparer, à la suite de l'adsorption des molécules polaires (exp : montmorillonite+eau) on parle de gonflement interfoliaire.

Dans ces conditions, aux surfaces externes précédemment définies, il faut ajouter les surfaces internes correspondant à l'espace interfoliaire accessible [7].

L'air spécifique de surface dépend évidemment de la forme des particules mais surtout de leur dimension.

La surface spécifique de quelques minéraux argileux est montrée le tableau suivant :

**Tableau I\_1** : Surface spécifique de quelques minéraux argileux [11]

Minéraux	Surface interne (m <sup>2</sup> /g)	Surface externe (m <sup>2</sup> /g)	Surface totale (m <sup>2</sup> /g)
Kaolinite	0	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
Smectites	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Chlorite	-	100-175	100-175

Dans ce tableau on peut remarquer que la surface spécifique est un paramètre de caractérisation précise d'une famille d'argile. Les smectites auxquelles appartient la montmorillonite présentent une surface spécifique énorme et donc améliorent les phénomènes de contact (adsorption et catalyse) [11].

### **I-5-3-Propriétés électriques**

La nature et le nombre de charges électriques portées par les surfaces des minéraux dépendent des caractéristiques propres aux minéraux et des conditions physico-chimiques à l'interface solide/milieu environnant. Il existe deux catégories des charges électriques, celles qui dépendent seulement des caractéristiques physico-chimiques des milieux où se trouvent placés les minéraux.

La première catégorie, dans un réseau cristallin, il existe des charges électriques positives qui est à l'origine de charges électriques négatives portées par les surfaces des argiles. Cette charge est notée ( $\delta_0$ ) en mole de charge par kilogramme (mol c/kg).

La deuxième catégorie de charge électrique : une charge électrique protonique nette ( $\delta_H$ ) provenant de l'ionisation des groupes OH des surfaces [7].

### **I-5-4-Adsorption**

L'adsorption est un procédé qui définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules.

Du point de vue électrostatique, les surfaces des minéraux sont des groupes OH avec un nombre d'ions compensateurs ; elles peuvent être considérées comme des charges électriques, des pôles électriques et des sites de liaisons hydrogène. Ce sont donc des surfaces susceptibles d'attirer et d'adsorber des molécules non ionisées, polaires et organiques, en fonction de leur structure et de la nature des cations compensateurs [7].

### **I-5-5-Le gonflement**

Les propriétés de gonflement à l'eau de structures résultent principalement des interactions des cations interfoliaires avec les molécules d'eau, où l'espace intermellaire rempli par deux ou plusieurs couches moléculaires d'eau, cette espace comporte une grande partie des ions compensateurs (fig-5) [2].

La faible concentration des ions dans le milieu extérieur développe la double couche électrique qui a pour effet d'écarter les feuillets les uns des autres jusqu'à l'équilibre. C'est le gonflement des argiles, qui réduit la porosité du milieu et provoque le colmatage partiel ou total.



Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés plus le gonflement de l'argile sera important ; grâce à la diminution des forces attractives entre les feuillets [9].

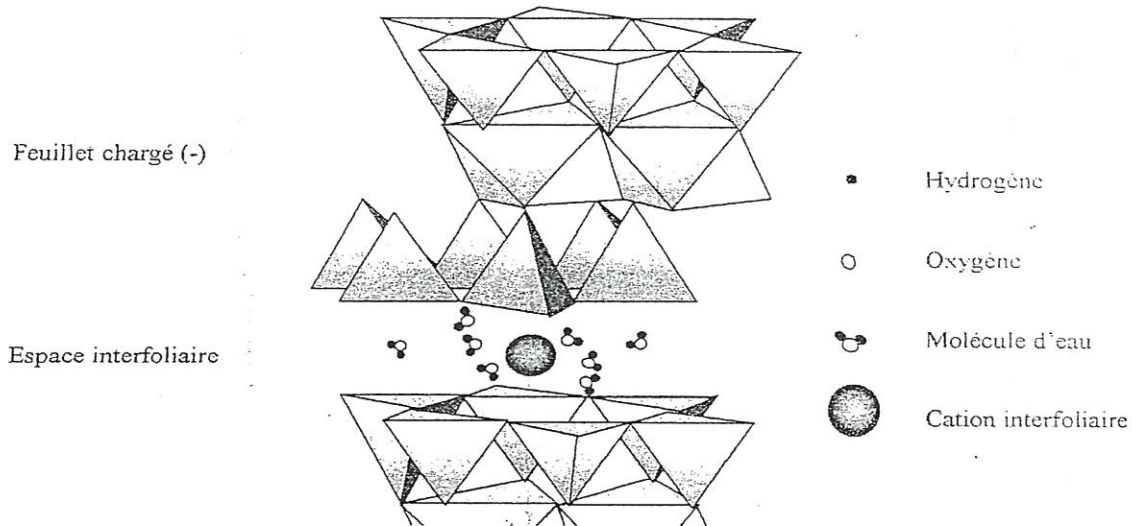


Figure I-5 : Structure schématique de montmorillonite [2].

### I-6-Classification des argiles

Il existe un assez large consensus sur les grandes lignes de la classification des minéraux argileux. La classification fait intervenir les données structurales suivantes :

➤ Les modalités d'association des couches tétraédriques et octaédriques :

Ces deux types de couches sont associés pour former les feuillets qui sont véritablement les unités cristallographiques de base des phyllosilicates [7]. Il existe quatre modalités d'associations :

- Minéraux à  $7\text{\AA}$  : le feuillet est qualifié de T : O ou de type 1 :1, d'une épaisseur de  $7\text{\AA}$ .
- Minéraux à  $10\text{\AA}$  : le feuillet est qualifié de T : O : T ou de type 1 :2, d'une épaisseur de  $10\text{\AA}$ .
- Minéraux à  $14\text{\AA}$  : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet T : O : T et de couche octaédrique interfoliaire
- Minéraux inter stratifiés l'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier appartenant aux groupes ci-dessus [8].

**Tableau I-2** : Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2 :1.

Feuillet (épaisseur)	Charge	Diocatédrigue	Triocatédrigue
1 :1(7 Å)	0	Kaolinite (Si) <sup>IV</sup> (Al <sub>4</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>10</sub> (OH) <sub>4</sub>	Antigorite (Si <sub>4</sub> ) <sup>IV</sup> (Mg <sub>3</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
	0		Berthierines (Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sup>IV</sup> (Mg <sub>6-x</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
2 :1(10Å)	0	Pyrophyllite (Si <sub>8</sub> ) <sup>IV</sup> (Al <sub>4</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Talc (Si <sub>8</sub> ) <sup>IV</sup> (Mg <sub>6</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
	0.4 à 1.2	Smectites	
		Montmorillonite (Si <sub>8</sub> ) <sup>IV</sup> (Al <sub>4-y</sub> Mg <sub>y</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .M <sub>x</sub> <sup>+</sup>	Hectorite (Si <sub>8</sub> ) <sup>IV</sup> (Mg <sub>6-y</sub> Li <sub>y</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .M <sub>x</sub> <sup>+</sup>
		Beidellite (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sup>IV</sup> (Al <sub>4</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .M <sub>x</sub>	Saponite (Si <sub>8-y</sub> Al <sub>y</sub> ) <sup>IV</sup> (Mg <sub>6</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .M <sub>x</sub>
	1.2 à 1.8	Vermiculites	
		Vermiculite (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> ) <sup>IV</sup> (Al <sub>4-y</sub> M <sub>y</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .K <sub>x+y</sub> <sup>+</sup>	Vermiculite (Si <sub>8-y</sub> Al <sub>y</sub> ) <sup>IV</sup> (Mg <sub>6-y</sub> N <sub>y</sub> <sup>3+</sup> ) <sup>VI</sup> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .M <sub>x-y</sub> <sup>+</sup>
	2	Micas	
		Muscovite (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> ) <sup>IV</sup> (Al <sub>4</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .K <sub>2</sub>	Phlogopite (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> ) <sup>IV</sup> (Mg <sub>6</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .K <sub>2</sub>
4	Margarite (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> ) <sup>IV</sup> (Al <sub>4</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .Ca <sub>2</sub>	Clintonite (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> ) <sup>IV</sup> (Mg <sub>6</sub> ) <sup>VI</sup> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> .Ca <sub>2</sub>	

➤ La nature des cations occupant le centre des octaèdres :

Lorsque deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par Al<sup>3+</sup> (ou un autre ion métallique trivalent) la structure appelée dioctédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctédrique [8].

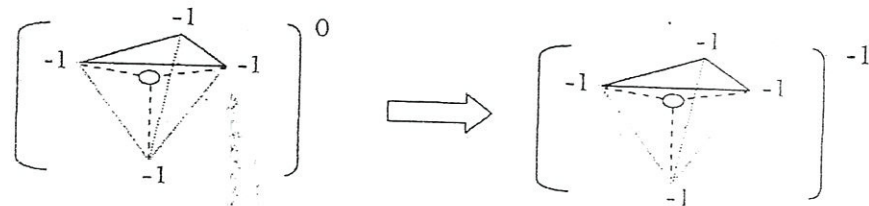
La classification est basée sur la définition des groupes identifiés par l'épaisseur du feuillet « c » de sous groupe selon le caractère dioctédrique ou trioctédrique des feuillets et de famille selon la présence des propriétés de certain minéraux, en particulier la stabilité de la distance interfoliaire (selon Caillère et al 1982) [7].

➤ Les substitutions isomorphiques :

C'est très important dans la caractérisation des argiles, car elle est l'origine de déficits de charges électrique positives compensés par des cations compensateurs mobiles; Ce cas de remplacement des charges traduit l'origine des propriétés d'échange cationique des minéraux argileux.

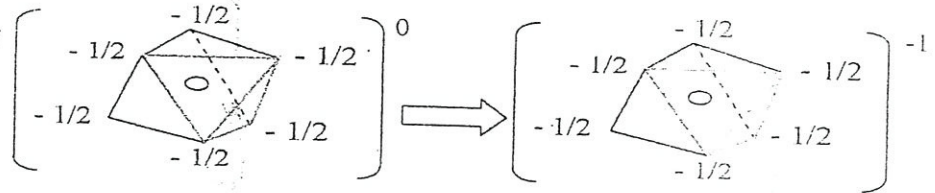
On prend comme exemple, une argile ont des feuillets dépourvus de telle substitution ; la kaolinite concernant la couche Te et la couche Oc (Fig I-6). Dans la couche Te le cation  $\text{Si}^{4+}$  remplacé par le cation  $\text{Al}^{3+}$  ; dans la couche Oc le cation  $\text{Al}^{3+}$  peut être remplacé par les cations  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , plus rarement par  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Li}^+$  [7].

4 anions  $\text{O}^{2-}$  situés au sommet du tétraèdre chacun contribue pour une charge -1



Remplacement de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$

6 sommets occupés par des anions  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$  chacun contribue pour une charge -1/2



Remplacement de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$

Figure I-6: Conséquence des substitutions isomorphiques sur la charge électrique du feuillet [8].

### I-7-Utilisation des argiles

Ces matériaux sont utilisés dans de très nombreuses applications industrielles s'étendant de la cosmétique à la catalyse en passant par le génie civil. Ace titre, on peut notamment citer leur utilisation :

- **En génie civil** : Notamment dans la construction des parois mouillés.
- **En agriculture** : L'argile dans les sols sert de véritable interface entre les problèmes de pollution industrielle et/ou agricole et le sous sol (nappe phréatique...), elle sert aussi le réservoir d'eau et d'engrais pour les plantes.
- **En cosmétique** : Elles entrent dans la préparation de nombreux produits cosmétiques (savon, masques ...) quand elle n'est pas utilisées directement ; De plus les propriétés rhéologiques d'argiles modifiées (ou bentonites) intéressant de plus certains secteurs industriels de la cosmétique et de la peinture.
- **Dans les barrières ouvragés** : Pour le stockage des déchets [2].
- **Dans l'industrie pétrolière** : Elles rentrent dans la composition des boues de forage en raison de leurs propriétés rhéologiques, mais aussi comme support de catalyseur dans le raffinage du pétrole.
- **Comme matériaux médical** : Elles sont largement utilisées pour leur propriété (élimination de toxines ou de gaz).

Les pharmaciens utilisent pour les pansements intestinaux (attapulgite, beidellite) ou dérivés (smécta TM dérivé de sméctite).

- **Comme liant** : Utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi dans la préparation d'aliments pour animaux.
- **Comme agent adsorbant** : Dans l'industrie des boissons et après activation acide, dans la décoloration des huiles.



# Chapitre II

## Les métaux lourds

**Pollution par les métaux lourds :**

La pollution d'une eau est une modification de ces caractéristiques physico-chimique et biologiques par des substances soit à l'état insoluble (MES), soit à l'état dissous. Cette modification peut perturber l'équilibre biologique et rendre l'environnement impropre [6].

La pollution par composés métalliques est généralement d'origine industrielle mais elle peut également provenir de lixiviation des déchets solides ménagers. Certains métaux ne produisent que les inconvénients d'aspect ou de goût (fer, zinc....) ; De nombreux métaux polluant le milieu aquatique où leur effet et leur disponibilité biologique sont intimement liés à leur forme chimique qui détermine aussi leur mobilité et leur distribution [13].

**II-1-Définition des métaux lourds**

On appelle en générale « métaux lourds » les éléments métalliques naturels, caractérisés par une masse volumique élevée, supérieur à 5 mg/cm<sup>3</sup>.

On trouve dans certaines publication anciennes, l'application de « métal pesant », un grand nombre d'élément appartient à ce groupe, mais dans le contexte de l'environnement figurent en premier lieu les métaux suivants :Arsenic(As),Cadmium(Cd), Plomb(Pb). Cobalt(Co), Nickel(Ni),Chrome(Cr) .

L'organisation mondiale de la santé désigne sous le nom de métaux lourds, l'ensemble des métaux présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles « traces » ; Ils sont aussi « la trace » du passé géologique et de l'activité de l'homme [17].

Certain métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds », et certains éléments toxiques ne sont pas des métaux comme l'Arsenic.

Pour ces différents raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation de métaux lourds, l'appellation « éléments traces métalliques »E.T.M, ou par extension « éléments traces » [13].

**II-2- Source des métaux lourds**

Les métaux lourds présents dans les eaux peuvent provenir de trois origines principales :

A)-Origine géologiques :

B)- Rejets urbains :

C)- Rejets industriels.

**A)-Origine géologiques :**

Les métaux lourds existent dans les roches, leur abondance dans ces derniers et dans les minéraux est très variable, comme peuvent en témoigner leurs caractéristiques sur le Tableau I-3 [13].

**Tableau. I-3 :** Teneur en éléments traces des roches [13].

	TENEURS EN ppm				
	Granites	Basales	Calcaire	Grès	Schistes
Fe	27000	86000	3800	9800	47000
Mn	400	1500	1100	10-1000	850
Zn	40	100	20	16	95
Cu	10	100	4	30	45
B	15	1	20	20	100
Mo	2	1	0.4	0.2	2.6

**B)-Rejets urbains :**

Les rejets urbains se composent des effluents d'origines domestique et municipale, et qui ne peuvent être négligés vu le nombre croissant d'habitants.

Ces effluents peuvent être chargés de métaux lourds comme l'indique le tableau I-4 [13].

**Tableau I\_4 :** Teneur des différents urbains en métaux lourds [13].

Constituants	Effluents (mg/l)	
	Valeurs moyennes	Valeurs extrêmes
Mn	500	60-39000
Zn	2000	72-49000
Cu	500	52-11700
Cr	200	20-41000
Co	10	2-260
Pb	500	15-26000
Cd	10	1-1500
Ag	10	5-150
Ba	1000	150-4000
Hg	5	0,1-56

Au niveau du récepteur, ces eaux peuvent se mélanger aux effluents industriels qui sont fortement chargés en métaux lourds ce qui conduit à une dilution des eaux du récepteur.

En plus de leur contamination par des métaux lourds, ces effluents peuvent apporter des éléments pathogènes qui posent un problème d'hygiène publique.



**C)-Rejets industriels :**

De façon générale, les rejets industriels présentent des concentrations relativement élevées en éléments potentiellement toxiques, comme Cu, Cd, Cr, Zn, Ni, Pb, Co....etc.

Le tableau I-5, indique successivement la production mondiale de quelques métaux lourds et les industries utilisatrices de ces éléments [13].

**Tableau I-5 :** Différents éléments traces métalliques utilisés par certaines activités industrielles [13].

Industries	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Zn
Mines et métallurgie	+	+	+	+	+	+
Peintures et teintures	+	+	+	+	+	
Pesticides				+	+	+
Industrie électrique et électronique			+	+	+	
Impression et reprographie		+	+	+		
Placage et finition des métaux	+	+	+			+
Industrie pharmaceutique					+	
Pétrole et charbon				+		
Cuirs		+				
Industrie textile		+	+			

### II-3-Types des éléments traces métalliques

On peut distinguer deux principaux groupes d'éléments traces métalliques en fonction de leur influence vis à vis des êtres vivants :

- **Les éléments essentiels** : comme le cobalt, le cuivre, le chrome, le fer, l'iode, le manganèse, le nickel et le zinc.
- **Les éléments potentiellement toxiques** : comme l'aluminium, l'arsenic, le cadmium, le platine, le mercure et le plomb.

Parmis ces métaux, certains possèdent un caractère ambivalent, c'est-à-dire qu'ils sont à la fois essentiels et toxiques (par exemple Cr, Ni, Si, I, etc.) [16].

### II-4- Toxicité des métaux lourds :

La toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes et mauvais pour la santé sur toute forme de vie, telles qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme telle que le foie [18].

L'impact toxicologique des métaux lourds dépend de :

- La forme dans laquelle un élément se trouve (ion, complexe inorganique et organique, en solution ou absorbés sur des aérosols...).
- De la manière dont il est absorbé (exp : par voie orale).
- Du type d'organisme où il se trouve (exp : plante, animal...).
- De la concentration à un certain endroit de l'organisme.

C'est la persistance des métaux lourds qui est particulièrement prononcée dans l'environnement. Les métaux ne peuvent pas être dégradés biologiquement ou chimiquement mais seulement peut être transformés en d'autres composées, dans lesquels le métal subsistera [18].

### II-5 Exemples de quelques métaux lourds :

#### II-5-1-Le Zinc

Le zinc est un métal blanc bleuâtre, sa masse atomique est de 65,39 g/mol. A la température ambiante, il peut être assez fragile mais à 100-150C il se plie facilement [19].

Le zinc est un élément abondant qui constitue à peu près 0,004 % de la croûte terrestre [15].

La forme la plus courante du zinc dans les sols est  $Zn^{2+}$ , sous la forme de sphalérite ( $ZnS$ ) et de calamine ( $ZnCO_3$ ) dans les sédiments carbonatés [15]. Mais plusieurs autres formes ioniques peuvent se trouver dans le sol.

La concentration du zinc dans la solution du sol est régulée par des processus de précipitation et d'adsorption. Il est facilement adsorbé sur les composants minéraux (argiles, hydroxyde de fer et d'aluminium) et organiques [24].

#### ❖ Toxicité du Zinc :

##### 1-Chez l'homme :

Le zinc est un élément essentiel pour tous les organismes vivants, y compris l'homme, et une carence en zinc peut affaiblir le système immunitaire, ralentir la guérison des blessures et provoquer l'eczéma [15].

##### 2-Chez les plantes :

Le zinc est toxique pour les plantes du fait de son accumulation dans le sol. Les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer [25].

#### II-5-2-Le Cuivre (Cu)

Dans la nature, le cuivre se trouve sous deux états d'oxydation : le cuivre (I) et le cuivre (II), sous forme de sulfure, sulfate, carbonate et des oxydes. Il présente sous forme des minéraux, surtout de cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et de malachite ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) [15].

Dans le sol, le cuivre se fixe préférentiellement sur la matière organique, les oxydes de fer de manganèse, les carbonates et les argiles.

La distribution du cuivre dans la solution de sol est moins affectée par le pH que celle des autres métaux [28].

#### ❖ Toxicité du cuivre :

##### 1-Chez l'homme :

Le cuivre est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme humain, les intoxications se produisent par inhalation.

L'ingestion du cuivre s'accompagne de vomissements qui limitent la toxicité, celle-ci peut provoquer une hépatite toxique et même la mort.

La toxicité est liée à la fixation d'ions (Cu) libre sur certains organes et à la perturbation de leurs fonctions physiologiques [25].

##### 2-Chez les plantes :

Le cuivre absorbé par les racines est sous forme de ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ; Il détruit la structure des membranes ; participe l'inhibition de la croissance des racines et formation des racelles brunâtres [27].

### **II-5-7-Le Nickel**

Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli, sa masse atomique est de 58.71 g/mol .Il est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles [25], sous forme des minerais (silicate hydraté de nickel), et des pyrites (sulfure de nickel) [39].

Les quantités du métal retrouvées dans les eaux de surface varient de quelque microgramme à 100µg/l [39].

#### **❖ Toxicité du nickel**

##### **1-Effet sur la santé**

L'homme peut être exposé au nickel en respirant, en buvant de l'eau, en consommant des aliments et en contact de la peau avec le sol ou de l'eau contaminées.

En petites qauntités, le nickel est essentiel mais, quand l'absorption est trop importante il peut présenter un risque de développement de cancer, de l'asthme et des problèmes cardiaques [25].

##### **2-Effet sur l'environnement**

On sait que de hautes concentrations en nickel dans des sols sablonneux peuvent endommager les plantes, et dans les eaux de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues [25].



# Chapitre III

## Les méthodes d'analyses

### III- Méthodes d'analyses

Différentes techniques physico-chimiques ont été employées pour caractériser les argiles comme la spectrométrie Infrarouge (IR) et la diffraction du rayon X (DRX).

Il existe aussi plusieurs techniques de dosages des métaux comme spectroscopie par absorption atomique et les titrages complexométriques.

#### III-1- Spectroscopie infrarouge (IR)

L'infrarouge est une méthode spectroscopique simple à mettre en œuvre et qui permet de connaître les différents groupements fonctionnels présents dans une molécule.

C'est une technique qui demeure très utilisée pour la caractérisation des phases argileuses et des produits organiques.

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analyse. Elle permet la mise en évidence de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et ainsi d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le composé.

Lorsque l'énergie (ou le nombre d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la liaison, cette dernière va absorber une partie de ce rayonnement l'intensité absorbée par le composé à un nombre d'onde donne suit la loi de Beer-Lambert :

$$I/I_0 = e^{-\mu x}$$

Où :  $I$ ,  $I_0$  : sont respectivement les intensités incidente et transmise ;

$x$ : l'épaisseur traversée ;

$\mu$  : le coefficient d'absorption au nombre d'onde  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$

qui peut être exprimé en unités de longueur d'onde  $\lambda$  (en  $\mu$ ,  $\mu\text{m}$  et en  $\text{A}^\circ$ ) de la lumière absorbée. La région normale d'un spectre infrarouge se situe entre 400 et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . [34,35].

#### III-2-Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode qui permet de détecter les phases solides. Dans le cas des argiles, elle permet de suivre l'évolution de l'espace intermellaire de la phase montmorillonite en fonction des différents cations, comme elle permet de mettre en évidence la présence d'impuretés.

### Principe

Lorsqu'un rayon X de longueur d'onde  $\lambda$  frappe sous un angle  $\theta$  l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance  $d$ , un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite loi de Bragg :  $\lambda = 2d \sin\theta$

Avec :  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau utilisé ;

$d$  : distance réticulaire (distance entre les plans de diffraction). [36].

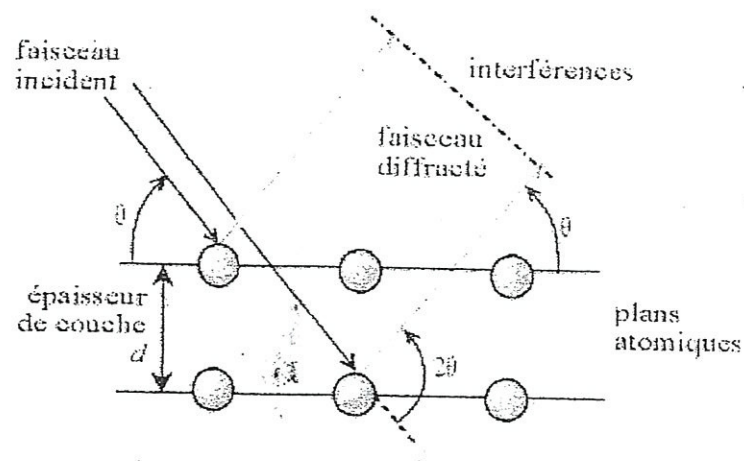
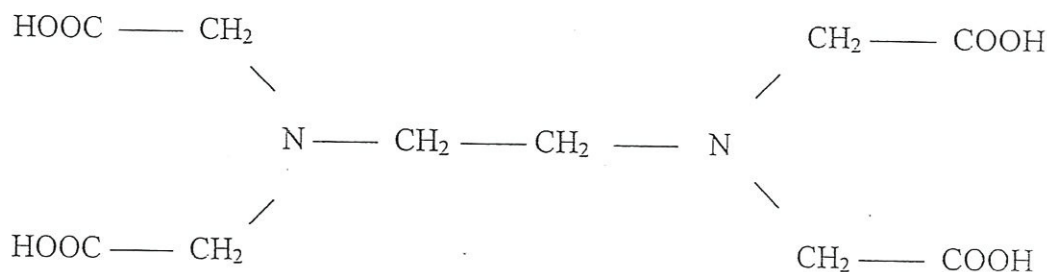


Figure I-7: Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [36].

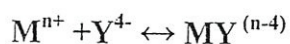
### III-3- Titrages complexométriques

Les titrages complexométriques sont des méthodes titrimétriques basées sur la formation de complexes. Ces complexes sont constitués d'un ion central et de particules (chargées ou neutres) appelées ligands ou coordinats. Les Ligands, couramment utilisés pour effectuer le dosage des cations, doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison avec l'ion central. Le nombre de liaisons qu'un cation peut former avec des donneurs d'électrons est son nombre de coordination. La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs, notamment : la nature du métal central, du ligand et de la composition du milieu (pH, solvant, ions étrangers, etc....).

Les acides amino-carboxyliques sont des excellents ; le plus utilisé d'entre eux est l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) représenté par Y (forme anionique :  $Y^{4-}$ ) [29].



Cette molécule possède six sites potentiels de liaison avec un ion métallique : les quatre groupements carboxyliques et deux groupements amine. L'EDTA est donc un ligand hexavalent. La réaction de l'anion EDTA avec un ion métallique  $M^{n+}$  est décrite par l'équation :



### III-4-Spectroscopie par absorption atomique

Cette technique est largement développée ces dernières années mais dont le phénomène de base déjà connu de puis très longtemps.

La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière libre, généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

Les séduisantes de la méthode et en particulier sa rapidité, l'ont fait adapter au dosage d'un certain nombre d'élément rencontré dans les eaux, les sols et les plantes [40], sa sélectivité et ainsi sa sensibilité [39].

#### Principe

L'absorption des radiations électromagnétiques d'un élément passe résulte d'un changement dans la structure électronique.

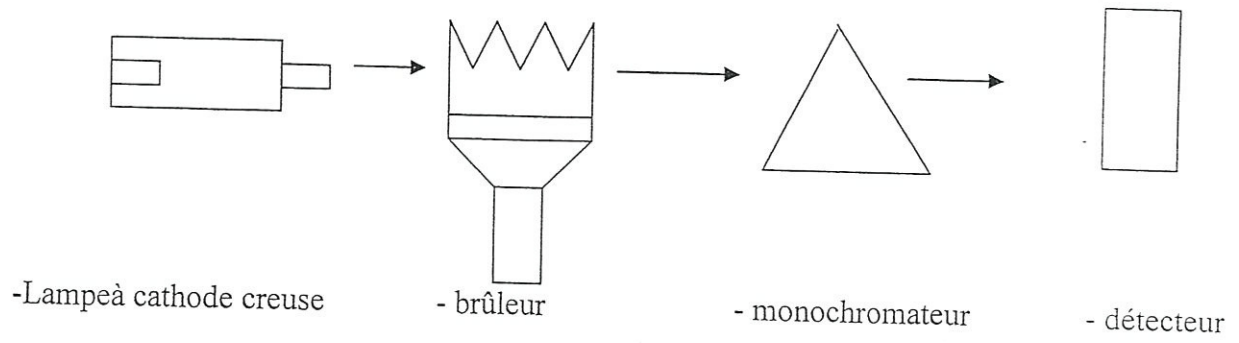
L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement.

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer Lambert :  $A = \log I_0/I$

$I$  = intensité après absorption par les atomes ;

$I_0$  = intensité initiale de la source lumineuse [39].





**FigureI-8:** Dispositif expérimental utilisé en absorption atomique [39].

**Chapitre IV**  
**Elimination des**  
**métaux lourds**

## Elimination des métaux lourds

Pour éliminer les métaux lourds contenus dans les eaux, différentes méthodes peuvent être employées, les plus courantes sont :

- Traitement par voie chimique ;
- Traitement par recyclage ;
- Traitement par adsorption ;
- Traitement par membrane liquide ;
- Traitement par électrolyse [20].

### IV-1 Traitement par adsorption

#### IV-1-1 L'adsorption

Phénomène de surface par le quel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. On appelle la désorption la transformation inverse de l'adsorption, par la quelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

Les adsorbants peuvent être décrits comme un mélange de solide et vide à l'échelle de nanomètre ; ils sont donc constitués de cavités d'une taille nanométrique.

Certain adsorbants ont la surface des pores qui est en plus fonctionnalisée par des groupements hydroxyles permettant la formation des liaisons hydrogène, tandis que d'autres adsorbants possèdent une structure ionique qui conduit à la présence d'un champ électrique intense dans les pores [20].

#### IV-1-2 Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettant de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [31].

##### ➤ Adsorption physique (physisorption)

Plusieurs facteurs caractérisent l'adsorption physique :

- Phénomène dû aux forces de Van der Waals entre les espèces adsorbées et la surface. D'autres types des forces peuvent présenter comme les forces polaires et les liaisons hydrogènes.
- Phénomène réversible, n'implique pas l'énergie d'activation
- La chaleur d'adsorption ne dépasse pas  $50 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .
- Ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.
- Plusieurs couches d'atomes adsorbés peuvent se superposer [31].

➤ **Adsorption chimique (chimisorption) :**

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par les caractéristiques suivantes :

- Impliquent des liaisons fortes, et une fixation irréversible.
- Parfois nécessite une énergie d'activation.
- Généralement une seule couche adsorbée (atome ou molécule) [31].

#### **IV-2 Grands types d'adsorbants physiques**

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les aluminés, les gels de silice et les argiles activées.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolithes sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- Porosité interne ;
- Masse volumique de la particule ;
- Surface spécifique des pores ;
- Rayon moyen des pores [33].

##### **IV-2-1 Le charbon actif :**

Le charbon actif est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse [33].

Leur structure peut atteindre plusieurs ordres de grandeur [20].

Les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre ; la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique [33].

##### **IV-2-2 Les zéolithes :**

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin, aluminosilicates, microporeux de formule globale  $(AlO_2)_m (nSiO_2)_n$  ; il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différentes par la valeur de "n" et la structure cristallographique [20].

Certaines zéolithes artificielles possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux [33].



#### IV-2-3 Les alumines :

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui conduit à un produit de composition  $(\text{Al}_2\text{O}_3, 1/2\text{H}_2\text{O})$ .

Ce sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [20].

#### IV-2-4 Les gels de silice :

Les gels de silice sont préparés à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , par acidification de silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Il existe deux types de gels de silice : microporeux et macroporeux donc les grains de gels de silice sont poreux, et leur surface spécifique est de 500-600  $\text{m}^2/\text{g}$ . [18].

#### IV-2-5 Les argiles activées :

Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente [20].

L'activation avec des acides augmente la porosité d'une argile [13].

#### IV-3 Procédés d'adsorption

Les procédés d'adsorption physique sont très utiles pour la séparation et la purification des gaz et des liquides ; par exemple :

- **Le charbon actif et les gels de silice macroporeux** : Dans la purification de gaz et de liquide, notamment dans les raffineries et la pétrochimie ou bien dans l'industrie alimentaire.
- **Les zéolithes** : Pour la séparation des gaz peu condensables ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ).
- **Les alumines et les gels de silice microporeux** : Comme agents déshydratants [20].

Les procédés d'adsorption trouvent des applications aussi bien dans le domaine du traitement des liquides que dans celui des gaz.

- Dans le domaine du traitement des liquides : ces procédés sont utilisés pour l'élimination des goûts ou des odeurs dans les eaux de consommation, l'épuration des effluents industriels, l'élimination des composés organiques volatiles. Ils sont également utilisés dans les industries chimique et pharmaceutique.
- Dans le domaine des gaz : les applications sont nombreuses ; désulfuration du gaz naturel, production d'oxygène et d'azote à partir de l'air, et l'élimination de gaz toxique [33].

Le choix d'un procédé est lié à la concentration du composant à éliminer, et son affinité vis-à-vis de l'adsorbant, de la pression du gaz, et bien sur de la nature du fluide à traiter [20].

#### **IV-4 Purification des liquides par adsorption :**

On peut trouver plusieurs applications, par exemple :

- Le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif.
- La décoloration des liqueurs de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.
- L'élimination de polluants dans les eaux résiduaires [20].

# Etude expérimentale

## V-1- Procédures expérimentales

### L'objectif

L'objectif de ce travail est d'étudier les possibilités d'élimination du cuivre, du zinc et du nickel par adsorption.

### 1-Préparation des solutions :

#### ➤ Solution du Cuivre :

On a préparé une solution du cuivre d'une concentration de  $10^{-2}$  mole/l. On introduit le Nitrate du cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) de masse molaire 241.6 g/mole, dans l'eau distillée.

#### ➤ Solution du Zinc :

Pour préparer une solution du zinc ( $10^{-2}$  mole/l), on introduit le nitrate du zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de masse molaire 297.47 g/mole dans l'eau distillée.

#### ➤ Solution du Nickel :

Pour préparer une solution du nickel ( $10^{-2}$  mole/l), on introduit le Nitrate du nickel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de masse molaire 290.8 g/mole dans l'eau distillée.

L'eau distillée qu'on a utilisée au cours de nos essais est caractérisée par un pH variant entre 6.5 et 7.3.

### 2-Caractérisations des argiles testées

Les argiles qu'on a utilisées sont :

- De bentonite riche en montmorillonite et provenant du Nord-ouest de l'Algérie : c'est une bentonite sodique blanchâtre.
- Argile de cavalo (Jijel), de couleur blanche, de granulométrie de 0.08 à 0.125 mm et de pH 6.9.



### a) Caractérisations de la bentonite

Le tableau (II-1) présente quelques caractéristiques physico-chimiques de la bentonite.

Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite [32].

Nom d'argile	Structure chimique	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	pH	Cations échangeables M meq/100g			
				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Bentonite (montmorillonite)	Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (Al <sub>1,67</sub> Mg <sub>0,33</sub> OH <sub>2</sub> ) M	80	6,2	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>

Avec « M= Na, K où Ca ».

#### ➤ Par spectroscopie infrarouge :

L'examen du spectre infrarouge permet de caractériser les différentes fonctions existantes dans la bentonite.

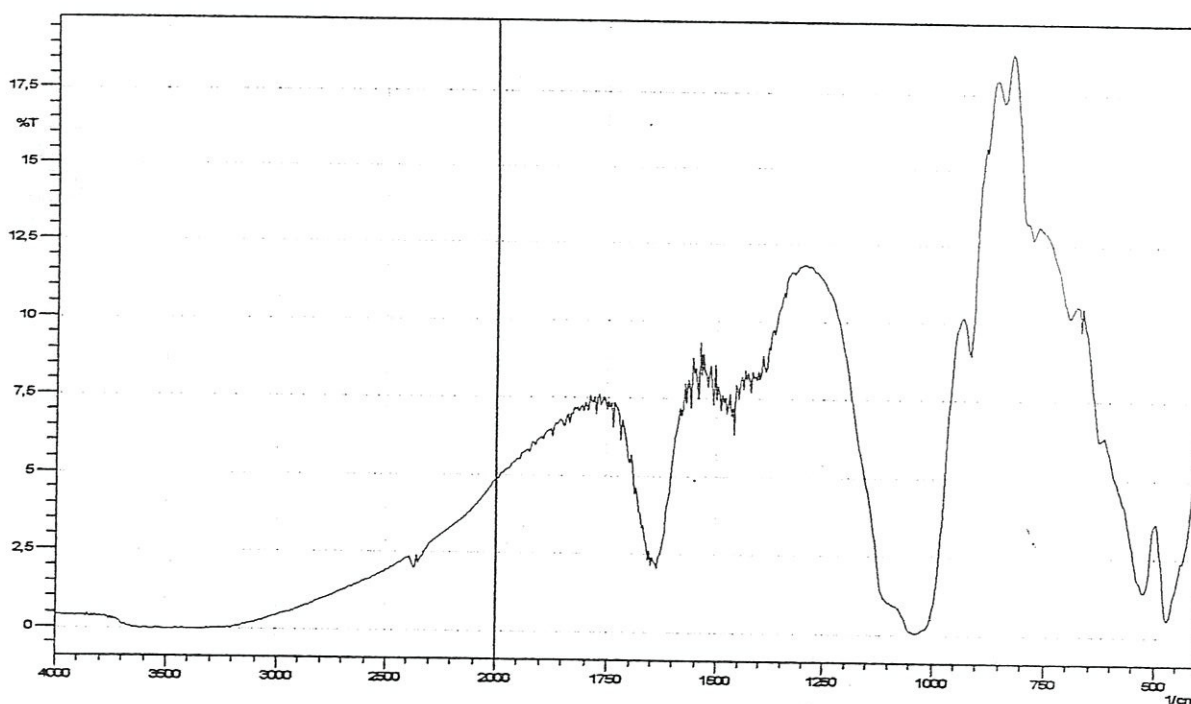


Figure II-1 : Spectre infrarouge de la bentonite

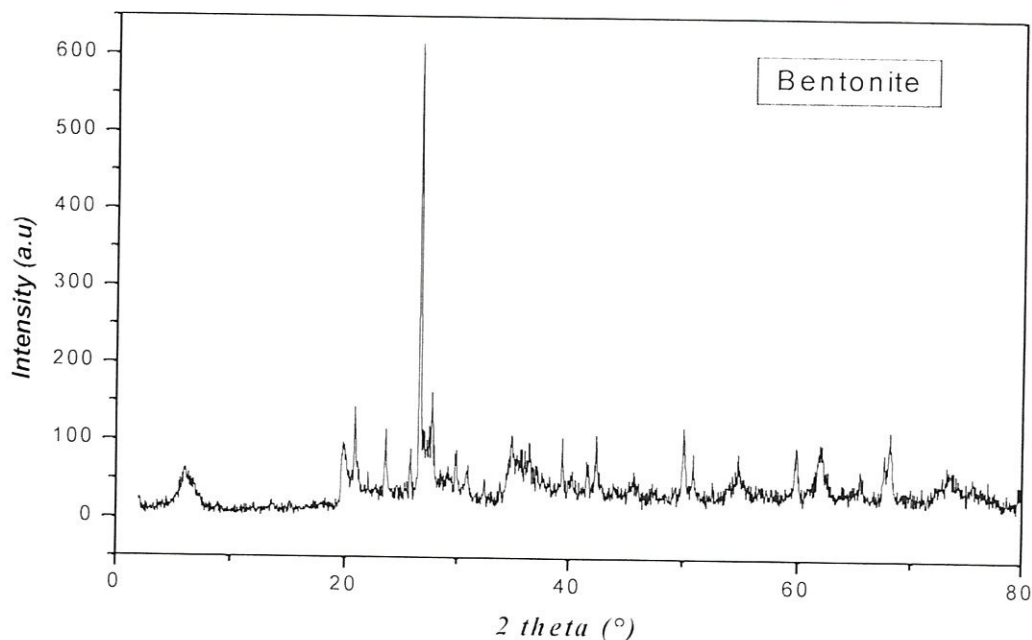
L'étendue est située entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre infrarouge illustré sur la figure II-1 présente les bandes suivantes :

- La bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations angulaires des groupements (-OH) des eaux absorbés, cette région est légèrement influencée par le cation échangeable.
- A  $1450\text{ cm}^{-1}$  : cette région peut être liée à la présence des carbonates.
- Bandes de vibration, de Si-O à  $1110$  et  $1020\text{ cm}^{-1}$  et de déformation vers  $530\text{ cm}^{-1}$  pour Si-O-Al et vers  $470\text{ cm}^{-1}$  pour Si-O-Mg.
- En plus de ces bandes, on constate sur le spectre deux bandes de faibles intensités situées à  $2400\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent probablement à des impuretés.

➤ **Par diffraction des rayons X :**

Pour assurer que l'argile échangée a gardé sa structure, on a analysé la bentonite sur un diffractomètre utilisant une anticathode en cuivre avec  $\lambda=1,54059$ , le spectre est donné dans l'intervalle de  $2\theta$  allant de  $2$  jusqu'à  $80^\circ$ .



**Figure II-2 :** Spectre de diffraction des rayons X de la bentonite.

En comparant le spectre avec ceux de la banque des données, on remarque que cette argile correspond à celle de la fiche ASTM, n°= 39-0381(annexe 2).

La bentonite (montmorillonite) est caractérisée par les raies à  $2\theta$  représentés dans le tableau (II-2) :

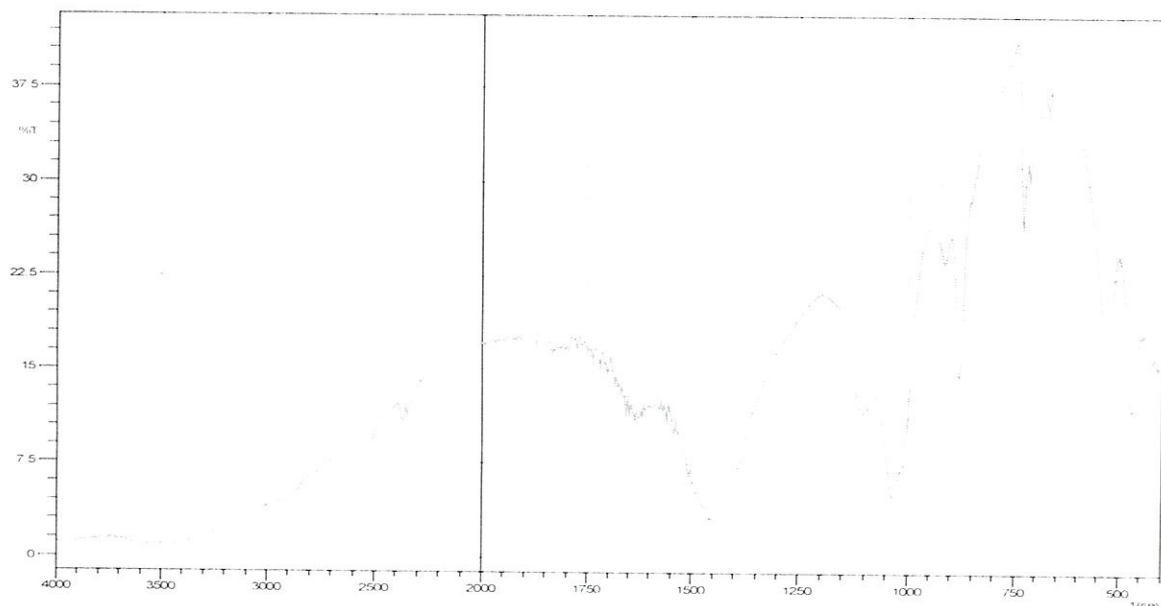
**Tableau II-2** : Les raies caractéristiques de la bentonite.

$2\theta$ (°)	$2\theta_1$	$2\theta_2$	$2\theta_3$
Fiche ASTM	6,225 (10%)	20,000 (50%)	35,056 (15%)
La bentonite	6,094	19,93	34,82

On remarque aussi l'existence de certaines impuretés telle que la cristobalite à  $2\theta=26,6^\circ$  et le quartz à  $2\theta=39,42^\circ$  et à  $50,17^\circ$ .

### b) Caractérisations de l'argile de cavalo

#### ➤ Par spectroscopie infrarouge :

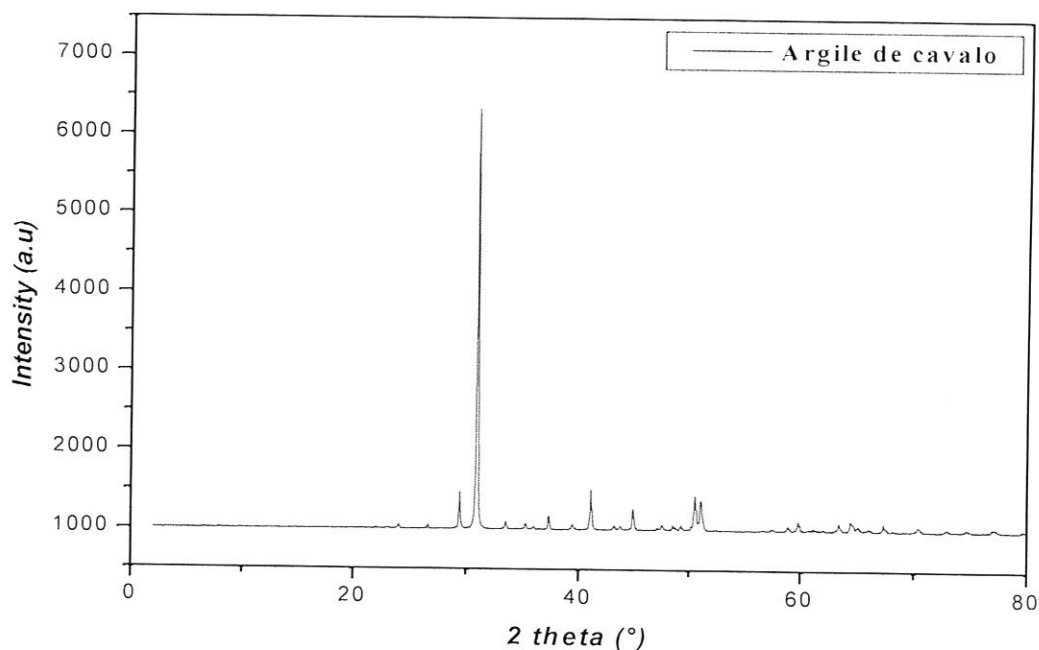
**FigureII-3** : Spectre infrarouge de l'argile de cavalo.

Le spectre infrarouge illustré sur la figure II-3 présente les bandes suivantes :

- La région se trouvant à  $1650\text{ cm}^{-1}$  est liée aux vibrations angulaires de groupement (-OH) des eaux absorbées.
- Les bandes de vibration Si-O-Si à  $1110$  et  $1020\text{ cm}^{-1}$  et de déformation vers  $530\text{ cm}^{-1}$  pour Si-O-Al et vers  $470\text{ cm}^{-1}$  pour Si-O-Mg.
- A  $900\text{ cm}^{-1}$  : vibration de déformation de la liaison Al-OH.

A  $750\text{ cm}^{-1}$  : dans cette région les bandes de vibrations de type Si-O sont plus caractéristiques que les bandes attribuables à  $M^{VI}-O$  que l'ion  $Si^{4+}$  exerce une action polarisante intense sur les ions oxygène.

## ➤ Par diffraction des rayons X



**Figure II-4** : Spectre de diffraction des rayons X de l'argile de cavalo.

L'argile de cavalo est représentée par les raies à  $2\theta$  (tableau II-3 et II-4) : En comparant le spectre avec ceux de la banque des données, on trouve les fiches suivantes (Fiches ASTM : n°= 39-0381 /Annexe2, et n° =33-1161/Annexe 3).

La montmorillonite est caractérisée par les raies à  $2\theta$  représentés dans le tableau (II-3) :

$2\theta$ (°)	$2\theta_1$	$2\theta_2$	$2\theta_3$
Fiche ASTM	25,45(100%)	31,056	50,12
L'argile de cavalo	29,40	30,977	50,47

**Tableau II-3** : Les raies caractéristiques de la montmorillonite.



Le quartz est caractérisé par les raies à  $2\theta$  sur le tableau II-4 :

$2\theta$ (°)	$2\theta_1$	$2\theta_2$
Fiche ASTM	40,28(4%)	50,61(1%)
L'argile de cavalo	41,119	50,47

**Tableau II-4** : les raies caractéristiques du quart.

### 3-Préparation des échantillons

On a préparé les échantillons (argile- métal) pour les analyses IR et DRX

- Dans un bécher en polyéthylène, ajouter 1 g de l'argile de cavalo/bentonite dans 100 ml de la solution métal (solution de cuivre, de zinc, ou de nickel).
- Vérifier le pH, et l'ajuster à 4 avec  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$ .
- Laisser agiter pendant 8 heures.
- Filtrer la solution, et laver le filtre à l'eau distillée ; puis sécher la poudre obtenue à l'air libre pendant 2 jours.
- Gratter la poudre et la passer au mortier.
- Récupérer la poudre fine de chaque argile pour le remettre aux IR et DRX [14].

### 4-Techniques et méthodes de dosage

Différentes techniques physico-chimiques ont été employées pour caractériser les argiles avant et après purification : la spectrométrie infrarouge et la diffraction des rayons X.

La spectrométrie infrarouge (IR) est réalisée au niveau du laboratoire de chimie industrielle (Jijel), Les spectres sont mesurés dans les boulettes KBr, par un spectromètre à transformée de Fourier FTIR Shimadzu. La diffraction des rayons X (DRX) est réalisée au niveau de l'université de Bejaia.

Pour déterminer les teneurs des ions dans les solutions, on a effectué deux méthodes de dosage : le titrage complexométriques, ou la spectrométrie absorption atomique (SAA), par un spectromètre Shimadzu (AA-6200).

## 5-Dosage des solutions

### 5-1 Dosage du cuivre

Dans 100 ml de solution du cuivre ( $10^{-2}$  mol/l), on introduit des doses croissantes (0,1 à 8) g d'argile (cavalo).

On vérifie le pH de la solution avant et après agitation.

On laisse agiter pendant (1 min à 8h) ; après on filtre la solution.

Conserver le filtrat dans des flacons en polyéthylène.

Doser les teneurs en cuivre dans la solution soit par la SAA ou par le titrage complexométrique.

#### ❖ Dosage complexométrique du cuivre (Cu) :

Prélever un volume de 10 ml de la solution préparée (argile de cavalo-cuivre) et l'introduire dans un bécher de 250 ml. Ajouter la meruxide en poudre (une point de spatule), et titrer avec l'EDTA (N/50) jusqu'à la couleur jaune vire au bleu violet [29].

### 5-2 Dosage du zinc

On introduit 1 g de l'argile cavalo/bentonite dans 100 ml de la solution du zinc ( $10^{-2}$  mol/l) ; le pH de la solution a été mesurer avant et après l'agitation qui a duré 8 heures.

Filtrer la solution et conserver le filtrat dans des flacons en polyéthylène.

#### ❖ Dosage complexométrique du zinc :

Prélever un volume de 10 ml de la solution préparée (argile cavalo/bentonite-zinc), puis ajouter 1 à 2 gouttes de l'indicateur noir eriochrome (NET).

Au cours de dosage, tout en agitant, ajouter un tampon ammoniacale pour augmenter le pH à 10, et doser avec l'EDTA jusqu'au virage de la solution du rouge violet au bleu [29].

### 5-3 Dosage du nickel

On introduit 1 g de l'argile cavalo/bentonite dans 100 ml de solution du nickel ( $10^{-2}$  mol/l) ; le pH de la solution a été mesurer avant et après l'agitation qui a duré 8 heures.

La solution a été conservée après filtration.

#### ❖ Dosage complexométrique du nickel :

Prélever un volume de 10 ml de la solution préparée (argile cavalo /bentonite-nickel). Ajouter une petite quantité du mélange murexide et  $\text{KNO}_3$  ; au cours du titrage ajuster le pH à 10 avec une solution ammoniacale, puis titrer avec l'EDTA jusqu'au virage du jaune au violet [29].

### 6-Description des essais d'adsorption sur l'argile de cavalo

Dans des béchers en polyéthylène (PE), on introduit des doses croissantes (0,1-8 g) d'argile de cavalo ; les solutions sont agitées durant (1min à 8 h).

Les prélèvements au cours du temps ainsi que le dosage des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{+}$  résiduels permettent de suivre les cinétiques d'adsorption sur les argiles.

Au cours de ces essais, différents paramètres réactionnels ont été variés (masse d'argile, temps d'agitation et pH).

L'efficacité du procédé est déterminé par l'évolution de la teneur résiduelle du réactif ( $C_r$  en mol/l) et par le calcul du rendement d'élimination du composé :  $R (\%) = (1 - C_r/C_0) * 100$  ;

Où  $C_0 : 10^{-2}$  mol/l est la concentration initial en réactif ;

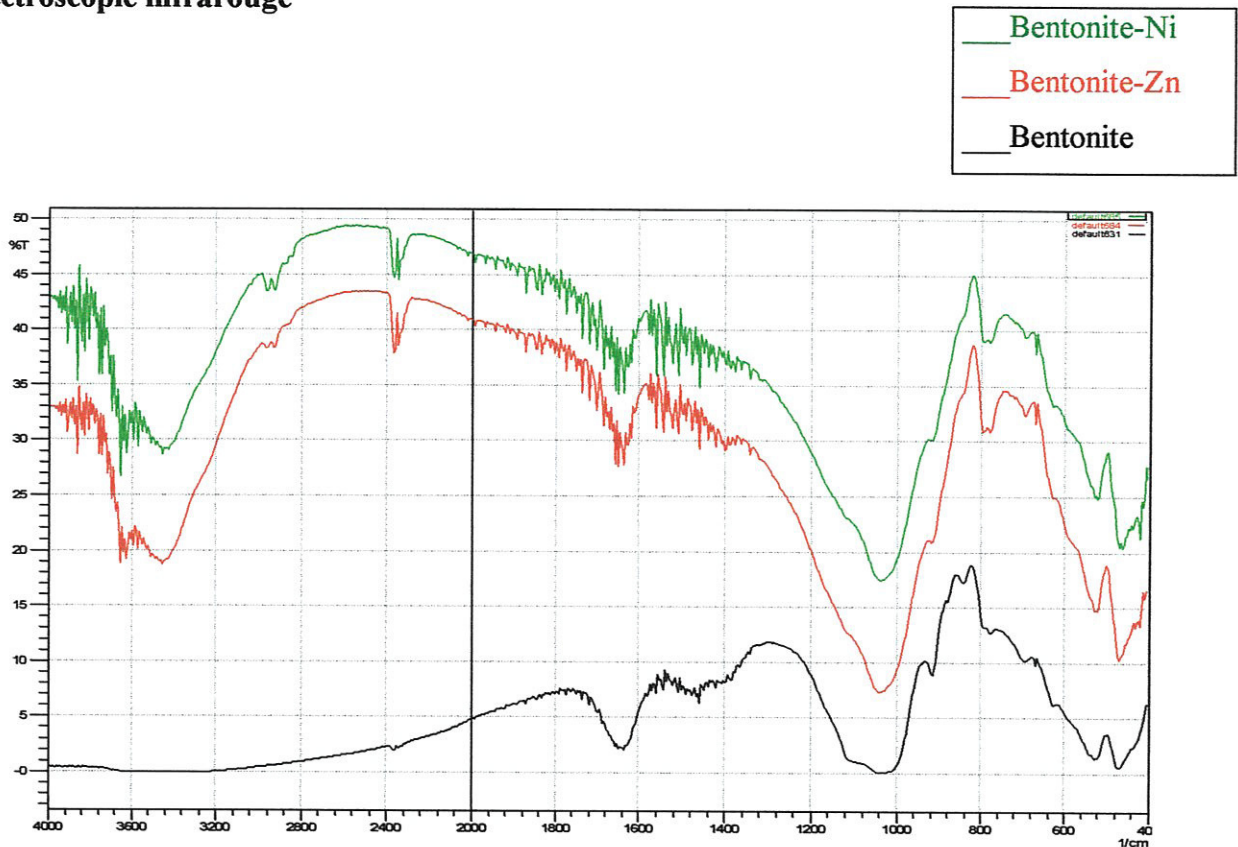
$C_r$  : la concentration résiduelle en réactif [32].



## V-2- Résultats et discussions

### V-2-1 Elimination du zinc et du nickel par adsorption sur la bentonite:

#### 1-Spectroscopie infrarouge



**Figure II-5** : Superposition des spectres infrarouges de la bentonite échangeable.

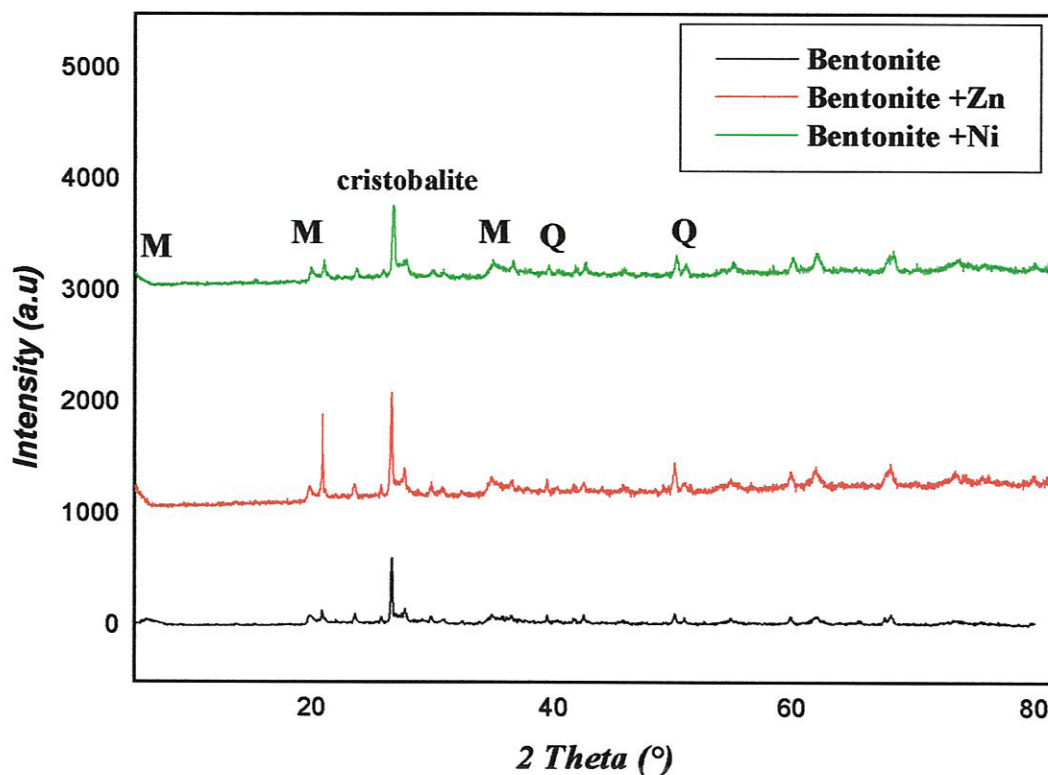
Après superposition des spectres, on remarque l'existence de deux nouvelles régions essentielles :

- A  $3600 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  : vibration de valence du groupement hydroxyle (-OH).
- A  $950 - 800 \text{ cm}^{-1}$  : La vibration de déformation  $M^{\text{VI}}\text{-OH}$  est fortement influencée par l'argile alumineuse  $M \equiv \text{Al}$ .



**2- Diffraction des rayons X:**

Les spectres correspondant à la diffraction de la bentonite, bentonite-Zn et bentonite-Ni sont représentés sur la figureII-6.



**Figure II-6 :** Spectres de diffraction des rayons X des bentonites échangées.

On peut dire que l'opération d'échange n'a pas d'effet sur la structure de l'argile.

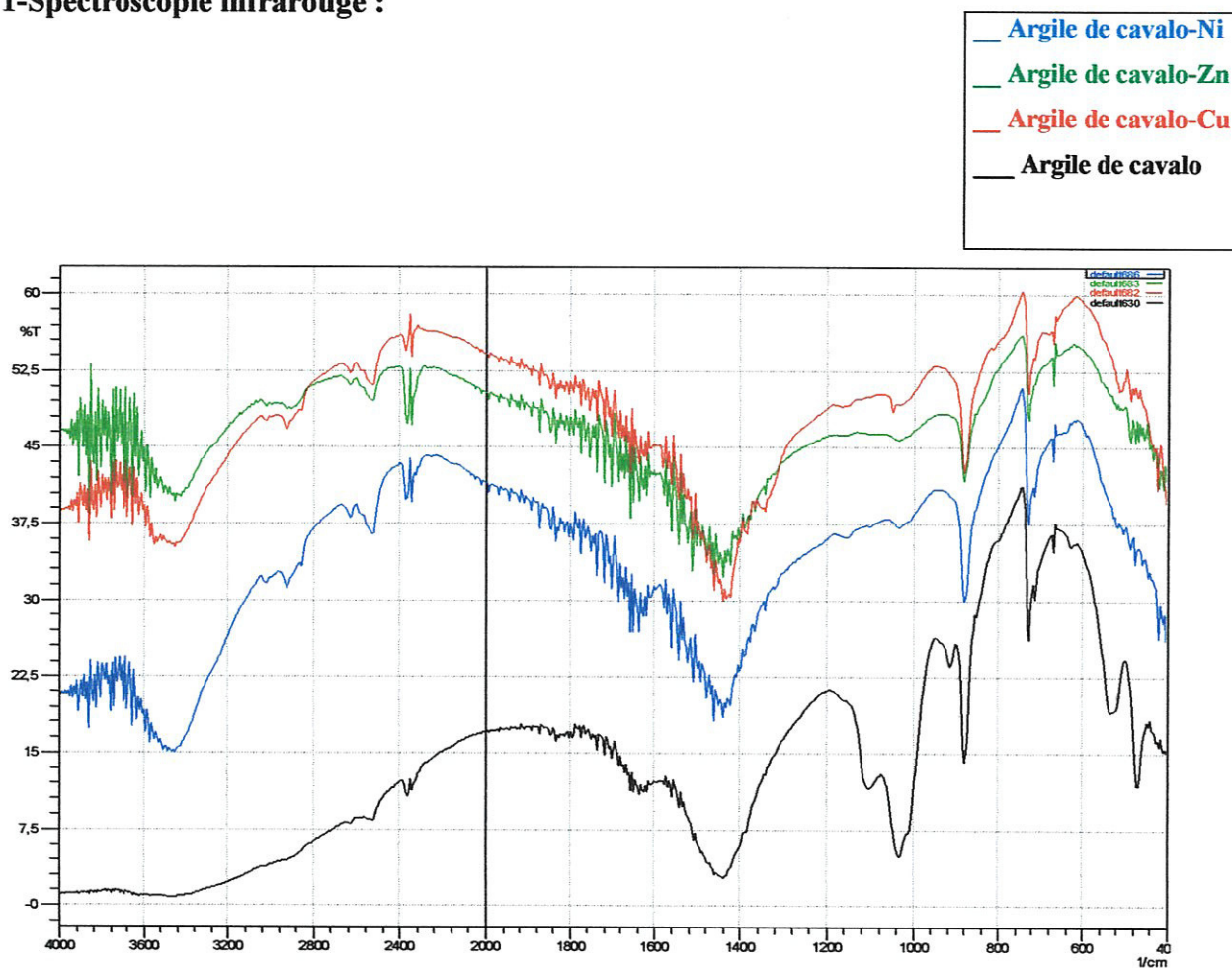
## 3- Dosage du zinc et du nickel :

Tableau II-5 : Elimination du zinc et du cuivre par adsorption sur la bentonite.

Nom d'argile	Dose (g)	Métal en solution	C <sub>0</sub> (mole/l)	Temps d'agitation (heures)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	Dosage des solutions				R %
							V <sub>s</sub> (ml)	V <sub>EDTA</sub> (ml)	C <sub>r</sub> (mole/l)		
									Par titrage	Par SAA	
bentonite	1	0,297g de Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +100ml d'eau	10 <sup>-2</sup>	8	7,2	10,12	10	1,8	0,0036	0,0031	69
		0,290g de Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +100ml d'eau		8	8,0	10,83	10	3	0,006		40

V<sub>s</sub> : Volume de la solution ; pH<sub>i</sub> : pH initial ; pH<sub>f</sub> : pH final.

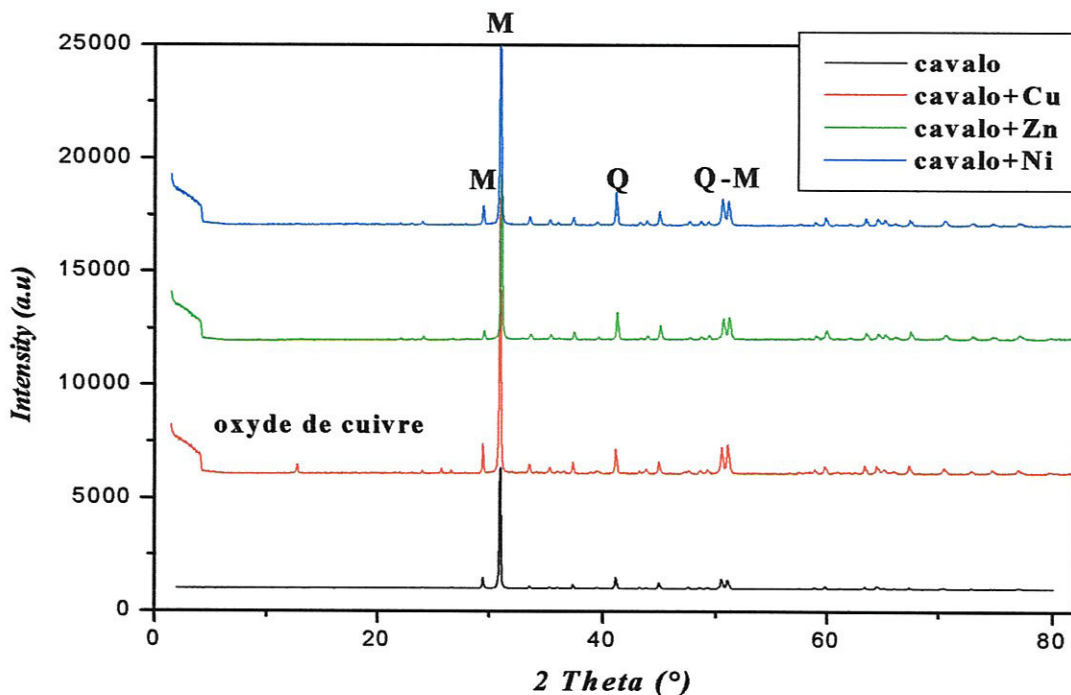
D'après ces résultats, on constate que le rendement d'élimination du zinc est meilleur par rapport à l'adsorption du nickel, et on observe une augmentation du pH pour les deux solutions.

**V-2-2 Elimination du cuivre (zinc et nickel) par adsorption sur l'argile de cavalo:****1-Spectroscopie infrarouge :**

**Figure II-7 :** Superposition des spectres infrarouges de l'argile de cavalo.

En analysant les spectres de l'argile de cavalo-Cu (Zn ou Ni), on remarque l'existence d'une nouvelle région à 3600 et 3300  $\text{cm}^{-1}$  liée à la vibration de valence du groupement hydroxyle (-OH) ; et la disparition de la bande de vibration Si-O-Si à 1110 et 1020  $\text{cm}^{-1}$ .

**2-Diffraction des rayons X :**



**Figure II-8 :** Spectres de diffraction X de l'argile de cavalo.

Ces spectres correspondent à la diffraction de l'argile de cavalo, et l'argile de cavalo-cuivre (zinc /nickel).

L'opération d'échange cationique n'a pas d'effet sur la structure de l'argile sauf pour le cuivre où il y'a apparition d'une nouvelle raie à  $2\theta=12,64$  ceci peut être du à l'apparition d'une autre phase à base de cuivre (exemple oxyde de cuivre).



## 3-Dosage de cuivre (zinc et nickel) :

Tableau II-6 : Elimination du cuivre, du zinc et du nickel par adsorption sur l'argile de cavalo.

Nom d'argile	Dose (g)	Métal en solution	C <sub>0</sub> (mole/l)	Temps d'agitation (heures)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	Dosage des solutions				
							V <sub>s</sub> (ml)	V <sub>EDTA</sub> (ml)	C <sub>r</sub> (mole/l)		R %
									Par titrage	Par SAA	
Argile de Cavalo	1	0,241g de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +100 ml d'eau	10 <sup>-2</sup>	8	5,6	5,9	10	1,65	0,0033	0,0036	64
		0,297g de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +100ml d'eau		8	6,6	9,7	10	4,7		0,0024	76
		0,290g de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +100ml d'eau		8	7,0	10,24	10	4,2	0,0084		16

A partir de ces résultats, on constate que le rendement d'élimination du cuivre et du zinc par l'argile est excellent par rapport à l'adsorption du nickel qui est estimé à 16%.

## a)- Evolution du rendement d'élimination en fonction du temps d'agitation

On a suivi les cinétiques des réactions pour une teneur initiale constante en cuivre (10<sup>-2</sup> mol/l) et pour une masse constante de l'argile de cavalo (2g). Le suivi de la teneur résiduelle en cuivre et du pH a été effectué en fonction du temps d'agitation (de 10 minutes à 7 heures).

**Tableau II-7 :** Evolution du rendement d'élimination en fonction du temps d'agitation.

Solution	pH <sub>f</sub>	Temps d'agitation (min)	C <sub>r</sub> (titrage) (mol/l)		C <sub>r</sub> (SAA) (mol/l)	R (%)
			V <sub>EDTA</sub> (ml)			
Argile de Cavalo + cuivre	5.6	10	4,7	0.0094		<b>06</b>
	5.56	20	4.6		0.0047	<b>53</b>
	5,46	60	2.1	0.004	0.0034	<b>66</b>
	6.00	120	1,4	0.0028		<b>72</b>
	6,9	180	1	0.0020		<b>80</b>
	7.00	270	0.6	0.0017		<b>83</b>
	7.55	330			0.000007	<b>99,93</b>
	7.25	390			0,0009	<b>91</b>
	7,5	420	0,2	0.0008		<b>92</b>

Le relargage des ions adsorbés peut se produire s'il y a un déplacement des équilibres entre les différentes formes ioniques de cuivre dans l'eau. Le pH pourrait influencer sur le déplacement d'équilibre.

En effet, on a pu observer, tout au long d'agitation, une diminution du pH entre 10 minute et 1 heure (tableau II-7). Cette diminution du pH des suspensions argileuses pourrait s'expliquer par une migration d'ions H<sup>+</sup> de la phase solide argileuse vers la solution.

Le pH pourrait donc notablement influencer la fixation du cuivre sur l'argile comme il est signalé pour d'autres métaux tels que le zinc. L'augmentation du pH pourrait améliorer l'adsorption des cations métalliques [38].

Les résultats présentés sur la figure 1 montrent que la cinétique de fixation du cuivre sur l'argile de cavalo est rapide. Le temps d'équilibre peut être estimé à 330 minutes. Ce temps correspond au minimum des teneurs en cuivre résiduel. Au delà de ce temps, on peut observer une désorption de l'élément (diminution du rendement d'élimination).

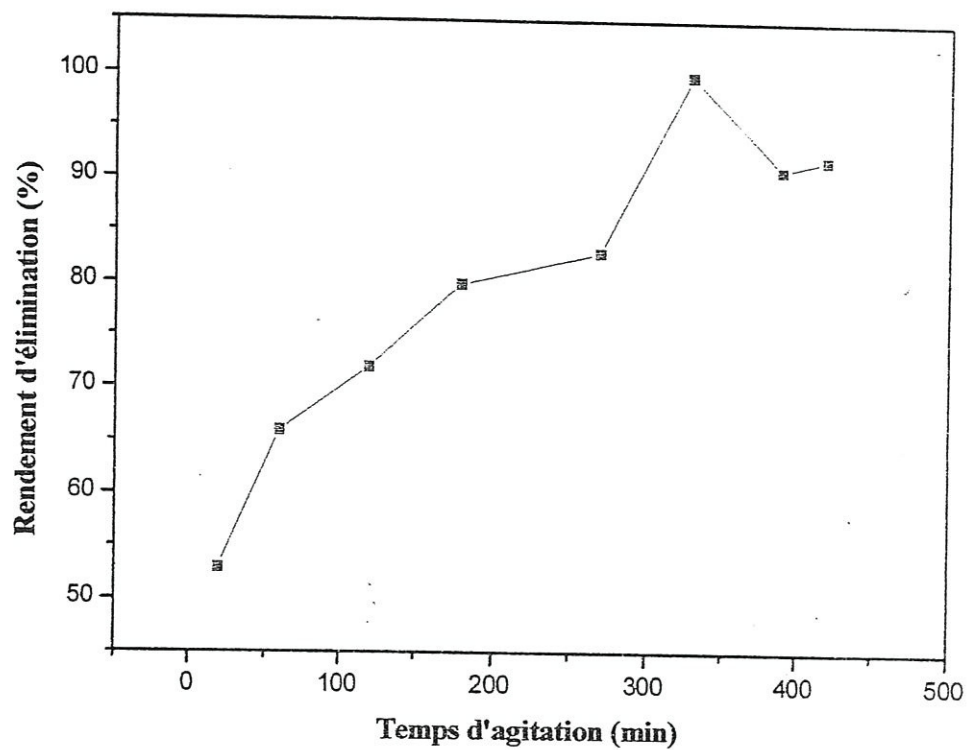


Figure 1 : influence du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du cuivre.

b)- Effet de la masse sur l'adsorption de l'argile

On a suivi l'évolution du rendement d'élimination du cuivre pour une teneur initiale constante ( $10^{-2}$  mol/l), pour des masses variables de l'argile de cavalo (0,1 à 8g).

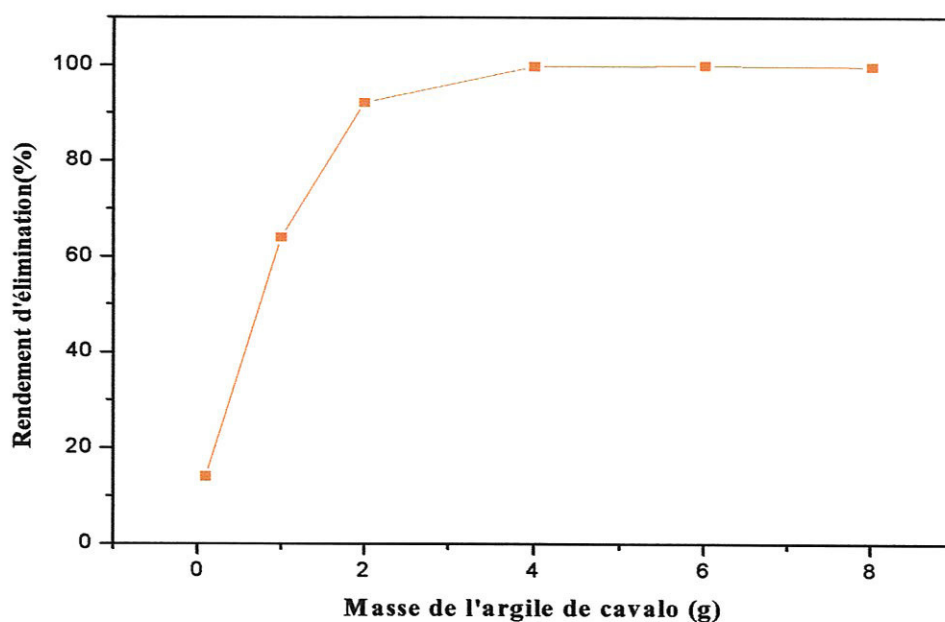
La mesure de la teneur résiduelle en cuivre et du pH final pour chaque solution ont été effectués après 330 minutes de contact avec l'argile.

**Tableau II-8 :** Evolution du rendement d'élimination en fonction de la dose de l'argile de cavalo (330 min).

La masse d'argile (cavalo) (g)	0,1	1	2	4	6	8
pH <sub>i</sub>	5,4	5,6	5,63	5,7	5,6	5,65
pH <sub>f</sub>	5,34	5,9	6,5	7,46	7,1	6,90
V <sub>EDTA</sub> (ml)	4,3	1,65	0,25	/		
C <sub>r</sub> (mol/l) Par titrage	0,0086	0,0033	0,001			
C <sub>r</sub> (mol/l) Par SAA	/	0,0036	0,0008	0,00003	0,00002	0,00004
R (%)	14	64	92	99,7	99,8	99,6

D'après ces résultats, on a pu constater que le rendement d'élimination du cuivre augmente avec l'accroissement de la masse d'argile introduite, en atteignant 99,8(%) pour une masse de 6g et pH =7,1.





**Figure 2** : effet de la masse de l'argile de cavalo sur le rendement d'élimination du cuivre.

En parallèle, on observe une amélioration des rendements d'élimination du cuivre, qui peut être liée à la formation supplémentaire des formes hydratées du cuivre qui s'adsorbent plus facilement que  $\text{Cu}^{2+}$  sur les sites négatifs de l'argile.

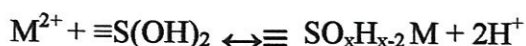
Basta et Tabatabai (1992) proposent le mécanisme suivant pour l'adsorption des métaux :



X : surface ; M : métal.

D'autres mécanismes de fixation du métal peuvent se superposer à celui-ci.

Ainsi, les sites hydroxylés à la surface de l'argile peuvent conduire, par un mécanisme d'échange de proton, à la formation de complexes de surface.



S=Al, Si, Fe, Mn.

De même, compte tenu des pH atteints pour des doses d'argiles croissantes, un phénomène de précipitation du cuivre sous forme d'hydroxyde peut aussi se produire [37].

## c)-Effet du pH

Vu des résultats précédents, il y'a lieu de penser que le pH peut représenter un paramètre fondamental dans le déroulement de la réaction de fixation du cuivre sur l'argile de cavalo.

On a réalisé des essais d'adsorption du cuivre ( $10^{-2}$  mol/l) en présence d'une dose de 2g d'argile de cavalo. Le pH est ajusté dans une gamme de 5 à 7,5.

Le tableau II-9 présent l'évolution des rendements d'élimination à différents pH.

**Tableau II-9 :** Evolution du rendement d'élimination du cuivre par adsorption sur l'argile de cavalo en fonction du pH.

pH	5,46	6,00	6,9	7,00	7,25	7,5
R (%)	67	72	80	83	91	92

Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption est améliorée chaque fois que le pH croit.

Le meilleur rendement est obtenu à partir d'un pH égal à 7,5.

L'évolution du cuivre résiduel au cours de nos essais peut être interprétée ainsi :

- A faible pH (inférieure à 6) il y'a compétition entre les ions  $H^+$  en solution et les ions  $Cu^{2+}$ .

Ce sont les ions  $H^+$  qui sont préférentiellement fixés. Il y'aurait également compétition entre les ions  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  par les sites octaédriques de l'argile en solution acide [37].

- A pH élevé (supérieur à 6), il y'aurait accroissement du nombre de sites tels que les hydroxydes des minéraux argileux. les groupements hydroxyles de l'eau pourraient également s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets. Ces groupements pourront d'autant plus s'ioniser que le pH augmente [37].



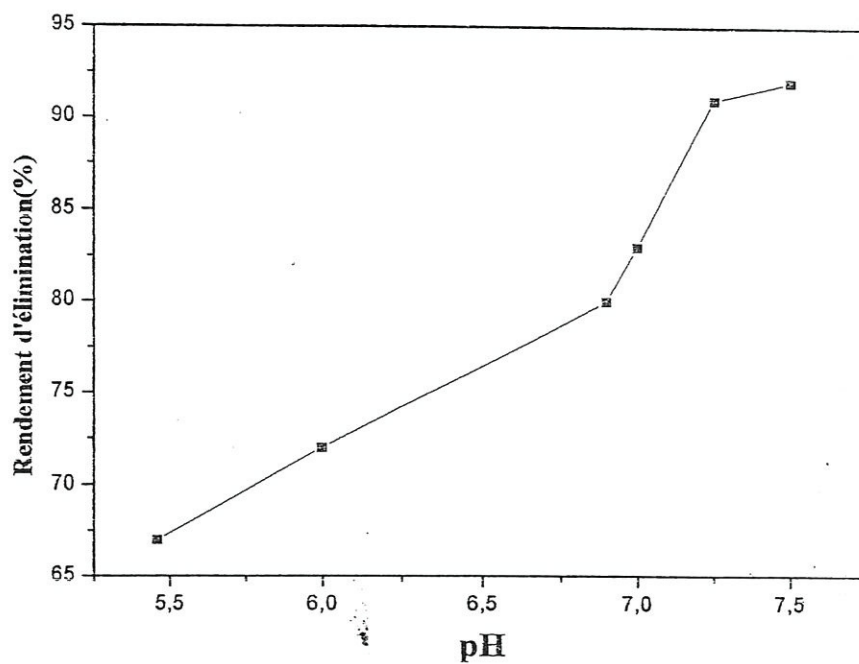


Figure3: Effet du pH sur des rendements d'élimination du cuivre par adsorption.

# Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a été d'étudier les possibilités d'élimination du cuivre, zinc et nickel par adsorption.

L'argile a fait l'objet d'une caractérisation par la DRX afin de confirmer la conservation de sa structure, et par IR pour montrer les différentes liaisons qui constituent le squelette de l'argile.

L'étude expérimentale qu'on a réalisée, a permis de constater que l'adsorption aboutit à d'excellents rendements d'élimination des métaux étudiés associés à une élévation du pH des solutions.

Les essais d'adsorption sur les deux argiles ont montré que la fixation est rapide. Toute fois, un phénomène de désorption a pu être observé.

Les rendements d'élimination semblent s'améliorer avec l'augmentation du temps de contact, de la masse de l'argile introduite, et ainsi avec l'augmentation du pH.



# Annexes

## Annexe 1

Tableau des absorptions caractéristiques des groupes fonctionnels

Classe	cm <sup>-1</sup>	Intensité	Assignment
<b>Nitriles</b>			
R-C N	2250	faible	C-N élongation
<b>Halogénures</b>			
(a) R-F	1000-1350	forte	C-F élongation
(b) R-Cl	750-850	forte	C-Cl élongation
(c) R-Br	500-680	forte	C-Br élongation
(d) R-I	200-500	forte	C-I élongation
<b>Éthers</b>			
R-O-R	1070-1150	forte	C-O élongation
<b>Amines</b>			
RNR <sub>2</sub>	3500-3300 (0 bande pour R <sub>3</sub> N, 1 pour R <sub>2</sub> NH et 2 pour RNH <sub>2</sub> )	moyenne	N-H élongation
	1350-1000	faible	C-N élongation
	1640-1560 et 800	faible	N-H déformation
<b>Alcools</b>			
(a) RCH <sub>2</sub> OH	3600	variable	O-H élongation (libre)
	3400	forte	O-H élongation (lié)
	1050	forte	C-O élongation
(b) R <sub>2</sub> CHOH	3600	variable	O-H élongation (libre)
	3400	forte	O-H élongation (lié)
	1150	forte	C-O élongation
(c) R <sub>3</sub> CCH	3600	variable	O-H élongation (libre)
	3400	forte	O-H élongation (lié)
	1200	forte	C-O élongation
(d) ArOH (phénols)	3600	variable	O-H élongation (libre)
	3400	forte	O-H élongation (lié)
	1200	forte	C-O élongation

## Fiche ASTM de montmorillonite

39-0381 Quality:

CAS Number:

Molecular Weight: 906.14

Volume(CD):

Dx: Dm:

S.G.:

Cell Parameters:

a 5.1 b 8.9 c 14.4

α β γ

SS/FOM: F = ( . )

I/cor:

Rad: CuKα

Lambda: 1.542

Filter: Graph

d-sp: diffractometer

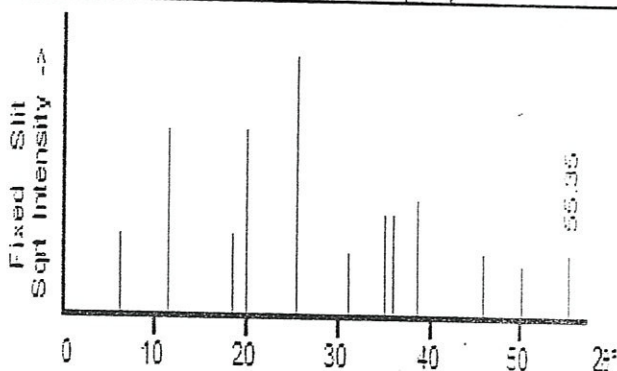
Mineral Name:

Chlorite-vermiculite-montmorillonite

 $\text{Na}_{0.5}\text{Al}_6(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Sodium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate

Ref: Bayliss, P., James, D., Clay Miner., 16, 213 (1981)



2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
6.225	10	0	0	1	25.452	100	0	0	4	45.834	6b	0	0	7
11.493 <sup>°</sup>	50	0	0	2	31.056	6b	0	0	5	50.128	4b	0	0	8
18.564	10	0	0	3	35.056	15	2	0	0	55.350	6b	0	0	9
20.000 <sup>°</sup>	50	0	2	0	35.926	15	1	3	0					
20.000 <sup>°</sup>	50	1	1	0	38.475	20b	0	0	6					

## Fiche ASTM du quartz

33-1161 (Deleted)

CAS Number:

Molecular Weight: 60.08

Volume[CD]: 113.00

Dx: 2.649 Dm: 2.656

S.G.: P321 (154)

Cell Parameters:

a 4.913 b c 5.405

α β γ

SS/FOM: F30=77(0126, 31)

I/cor: 3.6

Rad: CuKα1

Lambda: 1.540598

Filter:

d-sp: diffractometer

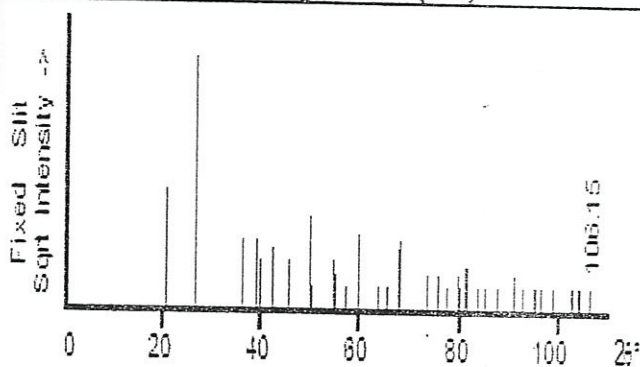
Mineral Name:

Quartz, syn

SiO2

Silicon Oxide

Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18, 61 (1981)



2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
20.850	22	1	0	0	64.001	1	1	1	3	84.971	<1	2	0	4
26.652	100	1	0	1	65.760	<1	3	0	0	87.464	<1	3	0	3
36.542	8	1	1	0	67.750	6	2	1	2	90.858	2	3	1	2
39.456	8	1	0	2	68.130	7	2	0	3	92.822	<1	4	0	0
40.284	4	1	1	1	68.323	8	3	0	1	94.665	1	1	0	5
42.465	6	2	0	0	73.462	2	1	0	4	95.119	<1	4	0	1
45.809	4	2	0	1	75.671	2	3	0	2	96.227	<1	2	1	4
50.141	14	1	1	2	77.662	1	2	2	0	98.737	1	2	2	3
50.611	<1	0	0	3	79.878	2	2	1	3	102.19	1	4	0	2
54.869	4	2	0	2	80.046	1	2	2	1	102.55	1	3	1	3
55.328	2	1	0	3	81.147	3	1	1	4	103.88	<1	3	0	4
57.238	<1	2	1	0	81.472	3	3	1	0	104.19	1	3	2	0
59.948	9	2	1	1	83.821	1	3	1	1	106.14	<1	2	0	5



# References bibliographiques

- [1] :J.Fripiat et A.Jell, chem. Physique des phénomènes de surface, Masson, paris1971.
- [2] :S.Mahddi, I.Bihannic, P.Levitz : technique de l'ingénieur.
- [3] :D.Yessier, J.M.Marocen, Ministères de la région wallon ; manuel relatif aux matières naturelles par barrières argileuses..Ouvrages, version 1,2000.
- [4] : Aliprandi : Matériaux réfractaires et céramiques techniques élément de céramurgie et de technologie, édition septima, paris1979.
- [5] :R.Morel .Les sols cultivés, édition Lavoisier, Paris1996.
- [6] :E.Ferrage .Thèse de doctorat. Grenoble, 2004.
- [7] :R.Calvet. Le sol propriété et fonction Tome1, édition France agricole, 2003.
- [8] :N.Jozja. Thèse de doctorat, université d'Orléans, 2003.
- [9] :S.Caillère, S.Henin, M.Rautureau.Les argiles, édition septima, Paris1971.
- [10] :C.Latrache, N.Zouyed, Mémoire d'ingénieur, Jijel 2007.
- [11] :N.Khedimellah, Mémoire d'ingénieur, Jijel 2009.
- [12] :B.Roteberg. Thèse de doctorat, université Pierre et Marie curie, Paris 2007.
- [13] : LBied M et Saada.A, Mémoire d'ingénieur, Jijel, 2006.
- [14]: Journal of the Serbian Chirical Society: Sorption of bentonite in heavy metals uptake; 2009.Iran
- [15]:Kirkpratick.D, et Coffin.D, 1974: The trace metal content of representative Canadian. Can.Inst.Sci, Thecnol.j -
- [16] : H.Biliard ; Traité environnement, techniques de l'ingénieur (G2102).
- [17] : Denis Baize : « Les éléments traces métalliques (ETM) dans les sols. Tout ce qu'il faut savoir » .Orléans2007.
- [18] : Bliefert, Perraud : « Chimie de l'environnement : Air. Eau. Sol. Déchet ».Première édition. 2003.
- [19] :S.Laib : « Evaluation de la contamination de l'eau, les sédiments et des plantes par les effluents résiduares de la tannerie de Jijel ».2003.
- [20] : <http://culture science-chimie.fr>. Site de ressources scientifiques.

- [21] : Liliane Jean : « La mobilisation du chrome et du nickel à partir de sol contaminés ».2007.
- [22]:Manceau.A, Marcus.M.A, Tamura.N: « Quantitative speciation of heavy metals in soil and sediments by synchrotron X-ray techniques ».2002.
- [23] : Gilles Golinet : « éléments traces métalliques dans les sols ».2003.
- [24] :D.Baize, T.Sterkenam, H.Ciesielski, J.Bernaud, A.bispo : « dérogation relatives à la réglementation sur l'épandage des boues de station d'épuration. Comment formuler une demande pour les sols à teneur naturelles élevées en éléments traces métalliques ».2005.
- [25] :<http://www.lenntech.fr/periodique/element/fe>.
- [26] : J-M.Brignon, L.Malherb : « cadmium et ses dérives ».INERIS.2005.
- [27] : Ministère fédéral allemand de la coopération économique et du développement : « Documentation pour l'étude et l'évolution des effets sur l'environnement ». Allemagne1995.
- [28] :M.Bisson, N.Houeix, J.P.Lefevre, G.Gay, G.Lacroix, H.Magaud, V.Migne, A.Morin, S.Tissot : « cuivre et ses dérives ».2005.
- [29] : John Mendham : « Analyse chimique quantitative de VOGLE », édition de Boeck, 2005.
- [30] : Thomas Deschamps, Mostafa, Bruno Bussiere, Tikou Belem, Mamert.M : « Mécanisme de rétention des métaux lourds en phase solide ».Canada.2006.
- [31] : Bouraoui. S, Bousfira .M : Mémoire d'ingénieur : « analyse et traitement des eaux de Oued Mouttas en vue de l'élimination du chrome provenant de la tannerie de Jijel », Jijel 2006.
- [32] :Youcef.L, Achour.S : « Elimination du cadmium par adsorption sur bentonite ». Université de Biskra.2003.
- [33] :L. Nabli, Thèse de doctorat. Université de Nancy 2008.
- [34] :M. Boutahala, Thèse de Magister, Sétif,1992.
- [35] H.Launay,Thèse doctorat. Lyon ,2005.
- [36] A.Gaboune. Mémoire pour l'obtention du grade du maître en science,U. Laval,2006.
- [37] : Cousin. S (1980) : Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle, université Paris V, France.
- [38] : Abdelouahab C, Ait Amar H (1987) : Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présentent dans les eaux résiduelles Cd et Zn, Rev .Sci.Eau, 13, 2,33-40.
- [39] : J.Rodier et Coll : analyse de l'eau, 8<sup>ème</sup> édition (p2219), paris, 1996.
- [40] : J.Rodier : analyse de l'eau, édition DONOP, paris, France, 1970