

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider-Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : degénie civil et  
hydraulique  
Réf :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الهندسة المدنية و الري  
المرجع:.....

## Mémoire de Master

Filière : Hydraulique  
Spécialité : Hydraulique urbaine

### Thème :

**Synthèse bibliographique des métaux lourds et leur piégeage par adsorption sur des argiles**

Etudiante :  
ZERARI NOUA

Encadreur : Dr. HECINI LYNDA  
CO-ENCADREUR : DR. OUAKOUAK ABDELKADER

Année universitaire : 2019/2020



# *Remerciement*

*Nous remerciant ALLAH qui nous aide et nous donne*

*La patience et le courage durant ces*

*Langues années d'étude.*

*Nous tiens à remercier grandement nos Encadreur*

*Dr: Hecini Linda*

*Dr : Ouakouak Abd el Kader*

*Pour sa grande disponibilité et ses précieux conseils.*

*Nous remerciant également tous les enseignants du*

*Département d'industriel d'université de biskra*

*Plus spécialement les membres de jury de notre travail.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à  
tous*

*Nos amis et collègues qui nous ont toujours*

*Soutenue et encouragée au cours de*

*la réalisation de ce mémoire.*

*Merci à tout*





# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*Aux êtres qui me sont les plus chers ma  
mère et mon père "Lah yarhmou ". Que  
Dieu préserve bonne santé et longue vie.*

*A toute ma famille*

*A Mon Cher Mari*

*A Mon chers frères et ma chère sœur*

*A Mes enfants*

*ET Chères collègues D'étude*

*sans oublier tous*

*mes enseignants durant tout mon cursus*

*Merci à tous.*

## Résumé :

Suite à une augmentation démographique accompagnée d'une forte industrialisation et d'un développement intensif de l'agriculture, les ressources en eau potable sont fortement réduites. Les rejets des métaux lourds dans l'environnement augmentent jour par jour. Ces polluants sont toxiques et peu dégradables et peuvent avoir des effets nocifs sur la santé humaine et sur l'équilibre des écosystèmes suite à la dégradation de la qualité des différents milieux de l'environnement (sol, eau, air). Pour cela des efforts ont mis en œuvre pour préserver les ressources hydriques contre la pollution par le traitement à la source des eaux polluées.

L'objectif visé dans cette synthèse bibliographique est de donner un aperçu général sur l'élimination des métaux lourds par le processus d'adsorption sur des argiles qui sont des adsorbants naturels et abondants dans la nature. D'après les travaux de recherches réalisées dans ce domaine, il y'a une très bonne élimination des métaux lourds.

**Mots-clés :** Synthèse bibliographique, Métaux lourds, Adsorption, Argile.

## المخلص:

بعد الزيادة الديموغرافية المصحوبة بتصنيع قوي وتنمية مكثفة للزراعة، تقلصت موارد مياه الشرب بشكل كبير. تتزايد إطلاقات الملوثات الدقيقة من مصادر مختلفة (المبيدات، الأصباغ، الفينولات، المعادن الثقيلة، وما إلى ذلك...) في البيئة يومًا بعد يوم. هذه الملوثات سامة وغير قابلة للتحلل بشكل كبير ويمكن أن يكون لها آثار ضارة على صحة الإنسان وعلى توازن النظم البيئية بعد تدهور جودة الوسائط البيئية المختلفة (التربة والمياه والهواء). لهذا، تم بذل جهود كبيرة للحفاظ على موارد المياه من التلوث من خلال معالجة المياه الملوثة من المصدر. الهدف من هذه المراجعة البيولوجرافية هو تقديم لمحة عامة عن التخلص من المعادن الثقيلة من خلال عملية الامتزاز على الطين الذي يعتبر مواد ماصة طبيعية ومتوفرة بطبيعتها. من خلال عرض لبعض الأعمال البحثية التي أجريت في هذا المجال نجد أن هناك نتائج جد ممتازة في عملية إزالة المعادن الثقيلة.

**الكلمات المفتاحية:** دراسة بيولوجرافية، معادن ثقيلة، امتزاز، طين.

## SOMMAIRE

N°

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>01</b>
------------------------------	-----------

### **CHAPITRE I : Généralités sur les métaux lourds**

I.1 - Introduction .....	03
I.2 Définition.....	03
I.3 - Les sources de métaux lourds .....	03
I.3.1 Les sources naturelles .....	04
I.3.2 Les sources anthropiques.....	05
I.4 Répartition des métaux lourds dans l'environnement .....	05
I.4.1 Contamination des sols.....	05
I.4.2 Contamination de l'air.....	06
I.4.3 Contamination de la plante.....	07
I.4.4 Contamination de l'eau .....	09
I.5 Impact toxicologique.....	09
I.5.1 Exposition.....	10
I.5.2 Impact sur la santé.....	11
I.5.3 Impact sur le milieu aquatique.....	11
I.6 Norme et réglementation.....	12
I.7 Conclusion.....	13

### **CHAPITRE II : Généralités sur le processus d'adsorption**

II.1 - Introduction .....	16
II.2 Définition .....	16
II.3 Type de l'adsorption .....	17
II.3.1 Adsorption physique.....	17
II.3.2 Adsorption chimique.....	17

II.4. Mécanisme de l'adsorption.....	18
II.5 Les facteurs influençant l'adsorption.....	18
II.5.1. Facteurs liés à l'adsorbant.....	19
II.5.2 Facteurs liés à l'adsorbat.....	18
II.6 Isothermes d'adsorption.....	19
II.6.2. Isotherme de Langmuir.....	20
II.6.2 Isotherme de Freundlich .....	20
Conclusion: .....	21

### **CHAPITRE III : APERÇU GENERAL SUR LES ARGILES**

III.1- Introduction .....	23
III.2 Définition .....	23
III.3 Formation.....	24
III.4 Structure des argiles.....	25
III.5 Classification des argiles .....	27
III.6 Les impuretés dans les argiles .....	28
III.7 Propriétés des minéraux argileux .....	28
III.7.1 L'hydratation et le gonflement .....	30
III.7.2 Capacité d'échange cationique (CEC) .....	30
III.7.2.1 Cause d'échange .....	31
III.7.2.2 Facteurs influençant sur l'échange .....	31
III.7.2.2.1 Influence de la nature minéralogique des argiles .....	31
III.7.2.2.2 Influence des cycles d'humectations et de dessiccations .....	31
III.7.2.2.3 Influence du pH .....	32

III.7.2.3 Rôle des cations échangeables .....	32
III.7.3 Réactivité .....	32
III.7.4 La Surface Spécifique .....	32
III.7.5 La densité de charge spécifique .....	33
III.7.6 Colloïdalité.....	34
III.8 Les principaux adsorbants argileux.....	34
III.9 Conclusion.....	36

## **CHAPITRE IV : Résultats des travaux réalisés sur l'adsorption des métaux lourds sur l'argile**

IV.1. Introduction.....	37
IV.2. Des travaux sur l'adsorption du cuivre .....	37
VI.3 Des travaux sur l'adsorption du cadmium .....	40
VI. 4 Des travaux sur l'adsorption du plomb.....	41
VI. 5 Des travaux sur l'adsorption du Zinc.....	42
VI.6 Conclusion.....	42
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>43</b>
<b>Références Bibliographies.....</b>	<b>44</b>

<b>Listes Des Figures</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I : Généralisation sur les métaux lourds</b>	
<b>Figure 1:</b> Origine des métaux lourds dans le sol	6
<b>Figure 2:</b> Devenir des ETM dans un système aquatique	9
<b>Figure 3:</b> Les résultats des analyses des éléments métalliques traces en $\mu\text{g/l}$ (Fe, Al, As, Pb et Cd) dans les eaux des trois sites de prélèvement d'Alger	12
<b>Figure 4:</b> Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide / liquide	17
<b>Figure 5:</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	18
<b>Figure 6:</b> Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir	20
<b>Figure 7:</b> Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich	21
<b>Figure 8:</b> Processus de formation de l'argil	24
<b>Figure 9:</b> Les différents types de phyllosilicates formés au cours de l'altération	25
<b>Figure 10:</b> Un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate	26
<b>Figure 11:</b> Une couche octaédrique et une autre tétraédrique	26
<b>Figure 12:</b> Structure des minéraux argileux	27
<b>Figure 13 :</b> Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés	30
<b>Figure 14 :</b> Isotherme de Langmuir pour l'absorption de $\text{Cu}^{2+}$ sur l'échantillon MMB. $T = 295,15 \text{ K}$ ; $\text{pH}_{\text{initial}} = 6$ ; $m = 2 \text{ g/l}$ .	37
<b>Figure 15 :</b> Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du $\text{Cu}^{2+}$ sur l'échantillon MMB simple. $T=295.15\text{K}$ ; $\text{pH}_{\text{initial}} = 6$ ; $m=2\text{g/l}$ .	38
<b>Figure 16 :</b> Modélisation de l'isotherme l'adsorption du cuivre sur CAP et Bb ( $\text{CAP} = \text{Bb} = 2 \text{ g/l}$ ).	39
<b>Figure 17 :</b> Isotherme d'adsorption de Cu (II) sur CTBC et courbes d'ajustement des modèles isothermes.	40
<b>Figure 18 :</b> Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de $\text{Cd}^{2+}$ par NMMT	41
<b>Liste des Tableaux</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau 1.</b> Classification périodique des éléments métalliques analysés	4
<b>Tableau 2.</b> Principaux éléments métalliques essentiels et non essentiels	4
<b>Tableau 3.</b> Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	5
<b>Tableau 4.</b> Teneurs normales en métaux lourds ( $\text{mg/kg/MS}$ ) pour les plantes	8
<b>Tableau 5.</b> Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine	10
<b>Tableau 6.</b> Les valeurs limites des paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine	20
<b>Tableau 7.</b> Les valeurs limites des paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine;	21
<b>Tableau 8.</b> Comparaison entre des adsorptions physiques et chimiques	25



<b>Tableau 9.</b> Classification des fyllosilicates 1 : 1 et 2 : 1	29
<b>Tableau 10.</b> Valeurs de la surface spécifique de quelques familles argileux	33

# INTRODUCTION GENERALE

The image features the text "INTRODUCTION GENERALE" in a bold, sans-serif font. The text is rendered with a vertical gradient from light blue at the top to orange at the bottom. A soft, semi-transparent reflection of the text is visible directly beneath it, creating a 3D effect. The entire graphic is centered horizontally on a plain white background.

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité à la contamination par des polluants comme les métaux lourds qui sont naturellement présents dans les roches et les sols et peuvent provoquer de façon dangereuse l'environnement et la santé publique. Certains d'entre eux sont essentiels à la vie (par exemple le zinc et le cuivre) à faible concentration, à fortes teneurs ils sont toxiques alors que d'autres sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium), car ils ne sont pas biodégradables et peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants ([An et al, 2001](#)). Les paramètres physico chimiques des eaux (pH, température, salinité, oxygène dissous, concentration des matières en suspension ...) déterminent la mobilité et la biodisponibilité des métaux lourds en affectant leur spéciation et de ce fait leur comportement ([LCPE, 1994 ; Thevenot et al., 1998 ;USEPA, 2001](#))

L'accumulation de ces métaux dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux ([Miquel, 2001](#)).

Parmi les diverses maladies associées à la présence de ces éléments toxiques dans le corps humain, il y a l'irritation gastro-intestinale grave et le cancer du poumon ([Colas, 1977 ; Mara 1980](#)). L'Algérie est parmi les pays d'Afrique les plus menacé par la pollution des milieux aquatiques. Depuis l'indépendance, l'Algérie a investi considérablement dans les différents secteurs économiques. Malheureusement, ces secteurs ne bénéficièrent d'aucune stratégie qui permette la création d'un équilibre avec la nature. Parmi les facteurs qui ont amplifié la crise environnementale, l'essor industriel qui a amélioré le mode de consommation et l'augmentation exponentielle de la population, ces facteurs sont parmi ceux qui ont amplifié la crise environnementale. Ceci a contribué, d'une part à surexploiter les ressources naturelles, et d'autre part à une augmentation substantielle des déchets, qui a été estimée à 5.2 millions de tonnes par an ([MATE, 2003 ; Kehila et al, 2006](#)).

L'élimination de ce genre de polluants est toujours un grand défi. De nombreuses études ont développés plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques. Pour la séparation des métaux lourds des solutions aqueuses et afin de se conformer aux normes de potabilité et d'éviter tout risque sanitaire lié à la toxicité du cuivre, des différentes méthodes sont utilisées. Elles sont basées sur les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption ([Sedira, 2013](#)).

Le procédé d'adsorption sur argile est l'une de ces méthodes. Il existe une propriété particulière qui caractérise les solides poreux en général et les argiles en particulier. Cette propriété, est la capacité d'adsorber les métaux lourds ainsi que les substances organiques contenus dans des solutions aqueuses. Elle serait due essentiellement à leur acidité naturelle et à leurs surfaces spécifiques élevées. Son importance reste toutefois soumise à l'influence de plusieurs paramètres : température, pH, nature de l'élément adsorbé,... (Rejsek, 2002 ; Gérard, 1999).

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres :

- Le premier chapitre, une étude bibliographique qui consiste en une synthèse des connaissances sur les métaux lourds.
- Le deuxième chapitre est réservé à la présentation des connaissances sur le processus d'adsorption
- Le troisième chapitre, une étude qui consiste en une synthèse des connaissances sur les argiles.
- Le quatrième chapitre, un aperçu sur les travaux de recherches réalisées sur l'adsorption de quelques métaux lourds sur les argiles.

## *Chapitre I*

# **GENERALITE SUR LES ARGILES**

## Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds

### I.1 Introduction

Les éléments traces métalliques sont sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement naturellement (sources naturelles) ou parce que certaines activités de l'homme favorisent leur dispersion (industrielle, agricole...). Ces métaux sont souvent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-élément) à l'état de traces. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti) (Miquel, 2001).

Quelques métaux ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être même préjudiciables comme le mercure (Hg), le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb) (Chiffolleau et al, 2001). Dans ce chapitre on va donner un aperçu général sur les métaux lourds. Cet aperçu comprend leurs sources, leur répartition dans l'environnement et leur impact toxicologique.

### I.2 Définition

**Au point de vu chimique**, les métaux lourds sont des éléments de la classification périodique (Tableau 1) formant des cations en solution.

**D'un point de vue physique** les éléments traces métalliques, ou métaux traces, sont les éléments dont la concentration dans la croûte terrestre est inférieure à 1 g/kg. Tout métal ayant des masses volumiques supérieures ou égales à 4.5 g.cm<sup>-3</sup> (Miquel, 2001).

Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11), tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques. Ces métaux sont des bons conducteurs de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'Antiquité (Lacoue-Labarthe 2007, Thomas, 2007).

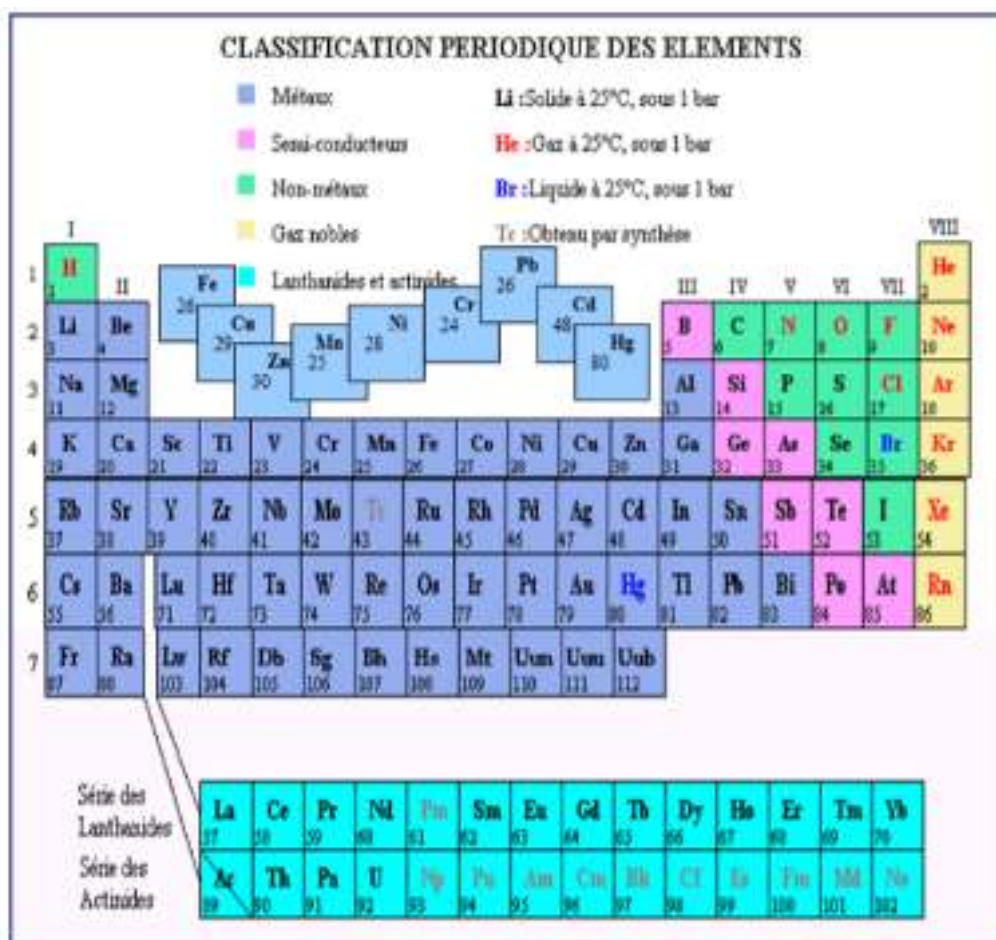
**D'un autre point de vue biologique**, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques (tableau 2).

### I.3 Les sources de métaux lourds

Les éléments traces métalliques (ETM) présents dans les sols ont deux sources :

- les sources naturelles ;
- Les sources anthropiques.

**Tableau 1.** Classification périodique des éléments métalliques analysés



**Tableau 2.** Principaux éléments métalliques essentiels et non essentiels (Hopkin, 1989).

Eléments essentiels majeurs	Oligo-éléments essentiels	Eléments « essentiels » en ultra trace	Eléments non-essentiels
<p><b>Calcium,</b></p> <p><b>Phosphore,</b></p> <p><b>Potassium, Chlore,</b></p> <p><b>Sodium</b></p>	<p>Fer, Iode, Cuivre,</p> <p>Manganèse, Zinc,</p> <p>Cobalt, Molybdène,</p> <p>Sélénium, Chrome,</p> <p>Nickel, Vanadium,</p> <p>Silicone, Arsenic</p>	<p>Lithium, Fluor,</p> <p>Aluminium, Etain,</p> <p>Plomb, (Cadmium)*</p> <p>*essentiel si déficit de</p> <p>Zinc</p>	<p>Cadmium,</p> <p>Mercur</p>

### I.3.1 Les sources naturelles

Les ETM peuvent être naturels, le sol contient des ETM issus de dégradation et altération la roche mère à partir de laquelle il s'est formé ou par des apports sédimentaires (Sposito, 1989). Ils sont introduits dans la biosphère via, les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion et l'infiltration... (Miquel, 2001).

### I.3.2 Les sources anthropiques

Les métaux traces dans l'environnement ont pour origine de nombreuses activités humaines.

Les domaines les plus polluants sont :

- L'agriculture et de l'utilisation massive des engrais (avec leur impuretés), des pesticides, de l'épandage de boues d'épuration, des lisiers (Franklin et al, 2005), ...
- L'industrie et ses rejets de poussières contenues dans les fumées émises, ou ses rejets d'effluents gazeux ou liquides, ...
- L'urbanisation et ses décharges de déchets urbains, l'augmentation de la circulation automobile (Sezgin et al, 2004) et de la combustion de sources d'énergie fossile, ...

Les principales sources de pollution anthropique sont récapitulées dans le tableau 3.

**Tableau 3.** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (Brignon et al, 2005).

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu,
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn,
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn,
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques Cd, Sn, Pb	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

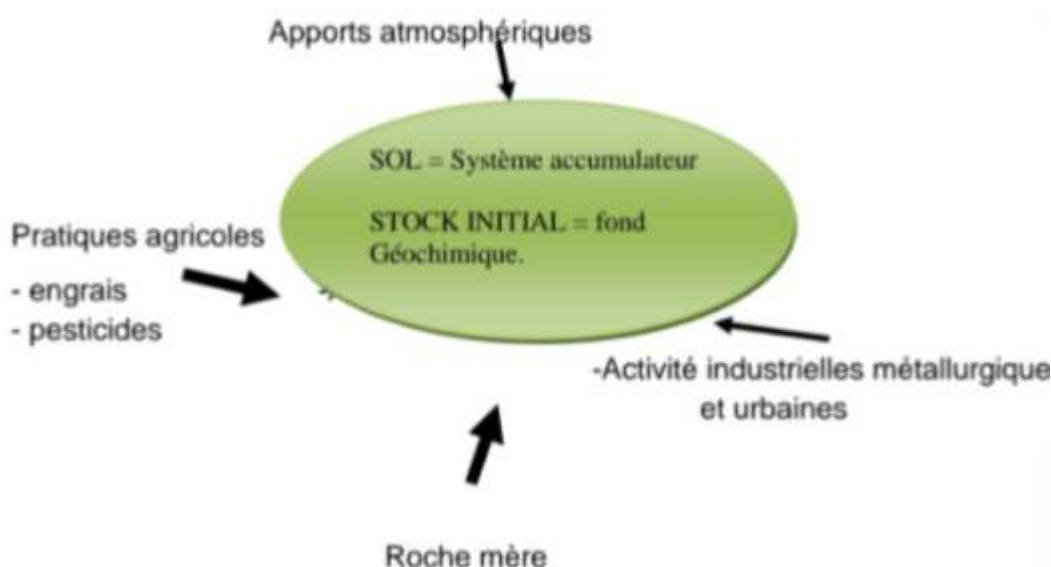
## I.4 Répartition des métaux lourds dans l'environnement

### I.4.1 Contamination des sols

Les métaux lourds dans les sols proviennent en partie de l'allocation de la roche mère mais aussi de sources externes au sol : dépôts atmosphériques, épandages d'engrais et autres activités humaines (agricoles, domestiques et industrielles) (Baize, 2002). Voir la Figure 1.

Les éléments sont rarement présents à l'état libre dans la solution du sol, qui contient de nombreux ligands inorganiques et organiques d'origine naturelle ou anthropique pouvant former des complexes (Deneux-Mustin et al., 2003).





**Figure1.** Origine des métaux lourds dans le sol (Robert ; Juste, 1999)

Dans le sol les métaux lourds ont un temps de rémanence qui est de l'ordre de millions d'années, car la majorité d'eux ne sont pas bio transformés et persiste dans l'environnement. En effet ils sont toxiques et responsables de nombreuses pathologies (Adriano, 2001). Une fois ces métaux dissipés dans la nature, il est impossible de les récupérer aisément, car la pollution par ces métaux a une particularité d'irréversibilité (Huynh, 2009)

Plus généralement, le degré de pollution des sols dépend de leur nature : les sols dits « légers » comme les sols sableux adsorbent peu les métaux, alors que les sols dits « lourds », contenant beaucoup d'argiles et de matières organiques, les retiennent beaucoup plus. De plus, les oxydes de manganèse et de fer (deux des 12 éléments majeurs) jouent le rôle de pièges pour les éléments traces métalliques, de la même façon que les argiles et les matières organiques (Baize, 1997).

#### **I.4.2 Contamination de l'air**

Les principales sources de métaux lourds dans l'air sont des sources fixes, ils peuvent se trouver sous deux formes : soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée ; soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustion à haute température, de fusions métallurgique, des véhicules, etc. (Fontan, 2003). Les métaux représentants des masses

importantes dans l'atmosphère, qui se chiffrent par dizaines de tonnes (mercure, arsenic et cadmium), par centaines (Chrome) ou par milliers de tonnes (le plomb). Après ratifications du protocole d'Aarhus sur les métaux lourds en 1998 par certains nombre de pays, les émissions atmosphériques des métaux ont diminué de 50% passant de 7356 tonnes à 3336 tonnes, dont près de la moitié pour le Zinc, et un peu plus du tiers pour les autres métaux considérés (Pierre, 2000 ; Miquel, 2001).

#### I.4.3 Contamination de la plante

Parmi les métaux lourds indispensables aux processus physiologiques majeurs, en particulier la respiration, la photosynthèse ou l'assimilation des macronutriments (e.g. azote, soufre... ; (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Certains : Hg, Cr, Ni, Pb et Cd et restent considérés comme des éléments toxiques pour la cellule dont lesquels les doses admissibles sont très faibles (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Ils jouent ainsi un rôle d'accepteurs ou de donneurs d'électrons, très important dans les multiples systèmes enzymatiques mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction (Chaignon, 2001).

Quand les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de leur disponibilité pour les plantes (tableau 4). En outre, depuis quelques années les pluies acides augmentent la mobilité des métaux lourds dans le sol et causent une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles (Benedetto, 1997).

**Tableau 4.** Teneurs normales en métaux lourds (mg/kg/MS) pour les plantes. (Sanders et al, 1986 ; Chaignon, 2001, Deneux-Mustin, 2003 ; Pais et Benton, 2000).

	Teneurs dans les plantes
<b>Pb</b>	1,0
<b>Zn</b>	50
<b>Ni</b>	1,5
<b>Cu</b>	10
<b>Cd</b>	0,01-1
<b>Mn</b>	200
<b>Cr</b>	1,5
<b>As</b>	3 - 10
<b>Fe</b>	150
<b>Co</b>	0,2

#### I.4.4 Contamination de l'eau

Lorsque les métaux lourds sont en contact avec l'eau, des réactions chimiques se produisent en lien avec l'acidité, l'alcalinité, la température et l'oxygénation. De plus, le degré de solubilité d'un métal est un facteur non négligeable. Si le métal est soluble, il va passer dans les nappes et/ou dans la plante tandis que s'il est insoluble, il va rester dans le sol. La solubilité dépend de plusieurs facteurs. Le facteur le plus important est l'acidité du sol. La règle générale veut qu'un sol acide facilite la mobilisation. La matière organique favorise également la mobilité des métaux (acide humique) (Réjean, 2015).

Ces métaux peuvent subir un grand nombre de transformation (oxydation, réduction complexation, etc...), pour cela il est assez difficile de prévoir des métaux dans l'environnement. Cette évolution dépend fortement du milieu. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition de ces métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption.

Les principales sources de contamination de l'eau sont : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluant atmosphériques, les anciennes décharges, les substances dangereuses utilisées dans l'industrie (Figure 2) (Benedetto, 1997).

La migration des métaux lourds vers les nappes phréatiques est fonction de plusieurs paramètres tels que :

- ✚ La forme chimique initiale du métal,
- ✚ La perméabilité du sol et du sous-sol,
- ✚ Le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- ✚ L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogénèse,
- ✚ Le potentiel redox du sol,
- ✚ La composition minéralogique du sol,
- ✚ La teneur en matière organiques du sol.

La présence des métaux lourds (mercure, plomb etc.) dans un milieu aquatique peuvent avoir un effet toxique sur tous les organismes vivants (Benedetto, 1997).

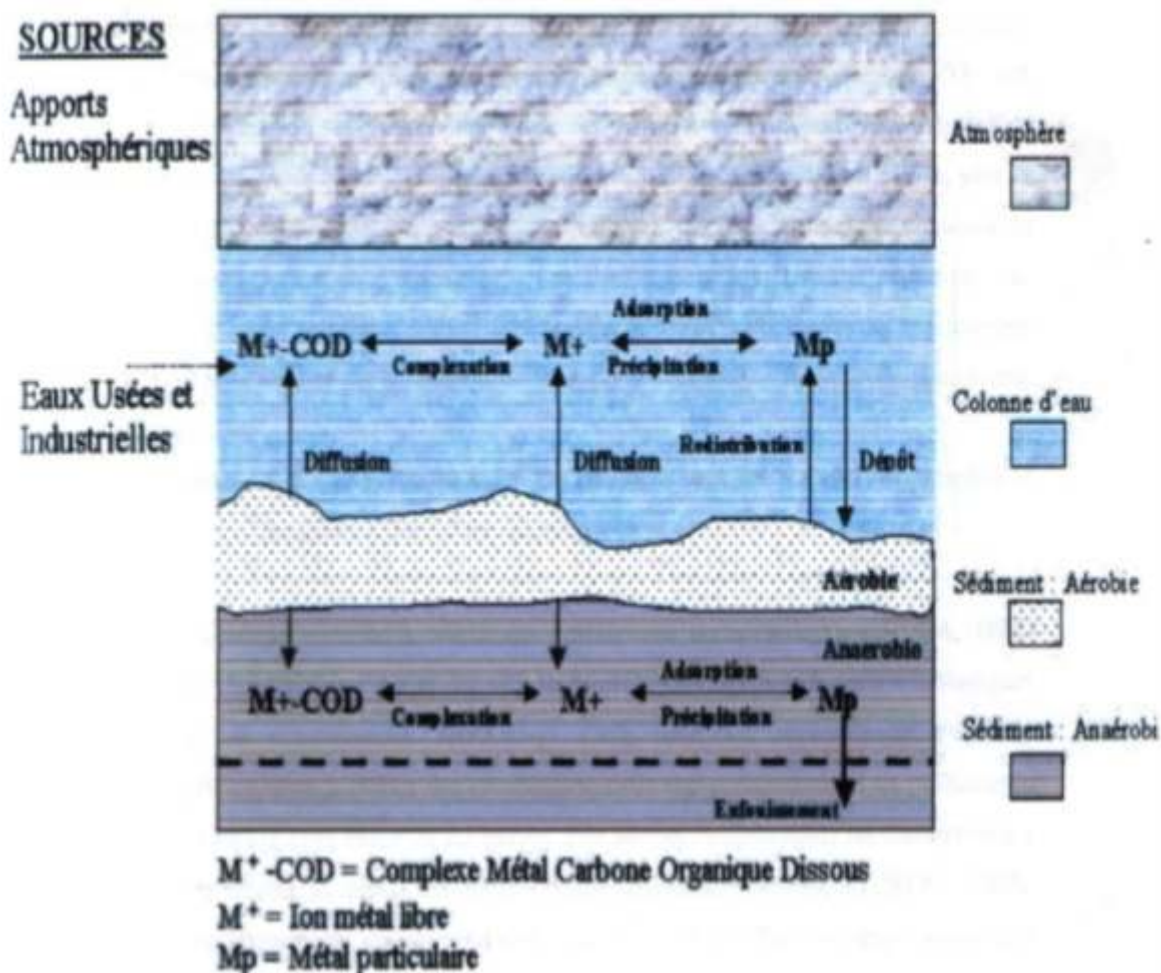


Figure 2. Devenir des ETM dans un système aquatique (Toro et al, 2001)

## I.5 Impact toxicologique

### I.5.1 Exposition

Les hommes sont exposés par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels. Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques (Ramade, 1992).

### I.5.2 Impact sur la santé

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à leur non-dégradabilité, leur toxicité à faible concentration et leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques (Crine, 1993).

La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal (Sanders et al, 1983). En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux

lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire). Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine, ou par inhalation (Benedetto, 1997).

Les ions des métaux lourds se fixent sur les globules rouges (Pb, Cd, CH<sub>3</sub>Hg). Les métaux s'accumulent dans le foie et les reins, les dents et les os accumulent le plomb. Les métaux solubles dans les lipides comme le plomb, tétra-éthyle ou le méthyl-mercure peuvent pénétrer dans le système nerveux central. Pour les enfants le danger est plus grand car chez eux la barrière hémato-encéphalique n'est pas entièrement développée. Le cadmium, le plomb, le nickel, le méthyl-mercure (CH<sub>3</sub>Hg), Par leur diffusion passive et grâce à leur solubilité dans les lipides traversent le placenta et peuvent s'y concentrer (Pierre, 2000).

**Tableau 5.** Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine (Keck et vernus, 2000 ; Andrés et al, 2007)

Métal	Formes toxiques	Mode d'attaint	Effets toxiques
<b>Pb</b>	Inorganique (dissous)	Par ingestion d'eau, de sol ou poussière contaminés. Par contact avec la peau.	Toxique pour le système nerveux central et périphérique, induisant pour les enfants une encéphalopathie et des troubles du comportement.
	Organique (tetraethyl Pb)	Par passage via la barrière placentaire.	Interfère dans la synthèse de l'hémoglobine. Endommage le fonctionnement du rein. Classé avec ses dérivés comme cancérigènes potentiels.
<b>Cd</b>	Métal et cation	Ingestion d'aliments contaminés (céréales et légumes) Tabac de la cigarette (inhalation)	S'accumule principalement dans les reins induisant la protéinurie et dans les poumons. Interfère dans le métabolisme du Ca, de la vitamine D et du collagène, et cause la dégénération des os (ostéoporose).
<b>Hg</b>	Inorganique (vapeur)	Inhalation de la vapeur du métal.	Affection du système nerveux central (retard mental, surdité, cécité,...) et du système
	Organique	Ingestion de mercure ou de méthylmercure avec	cardiovasculaire (tension artérielle,

(méthylmercure)	les aliments.	maladies cardiaques, ...).
	Passage via la barrière placentaire.	Effet sur les reins.

### I.5.3 Impact sur le milieu aquatique

A faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les organismes marins, les mollusques et les crustacés (Tarras-Wahlberg et al, 2001).

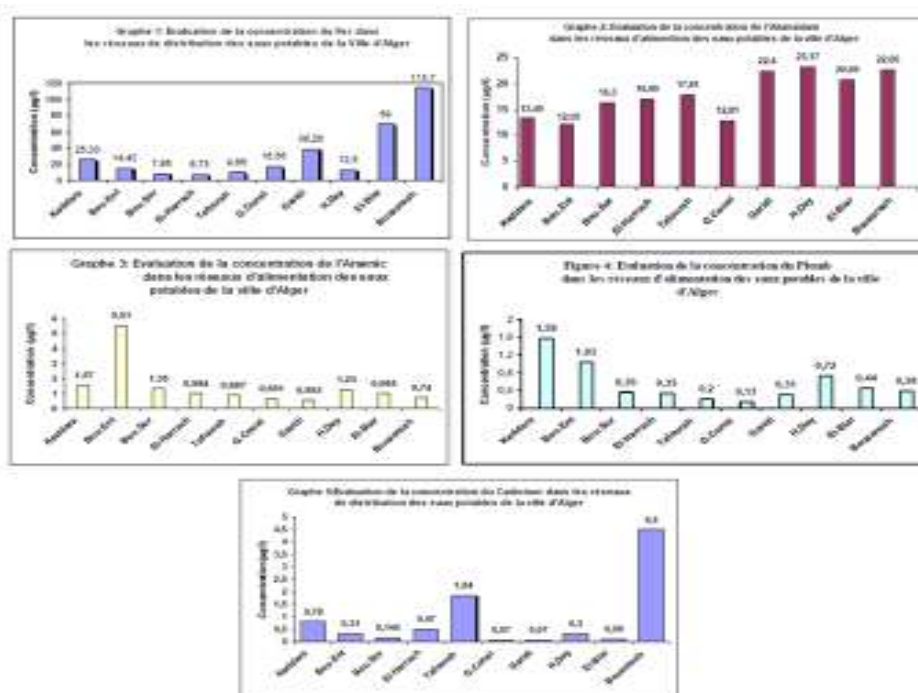
Quand ils ne contaminent pas les eaux souterraines par lessivage, les éléments traces métalliques, non dégradables dans le sol, s'y accumulent puis pénètrent dans les plantes que les animaux consomment ensuite, l'homme y compris. On estime ainsi que les végétaux récoltés stockent environ 1 % des métaux présents dans l'horizon de surface (Linde et al, 1997). Pour l'homme, l'inhalation de poussières et d'aérosols reste la principale source d'intoxication, mais les risques liés à l'absorption de métaux lourds par ingestion d'eau ou de nourriture ne sont toutefois pas négligeables.

Les données disponibles sur la qualité de l'eau potable révèlent que la plupart des ressources hydriques Algériennes sont polluées par les rejets non contrôlés des eaux usées municipales et des effluents industriels non traités notamment par les métaux lourds (IAEA, 1997).

Néanmoins, des études récentes (Louelhi, 2010), dans le but de viser la quantification de cinq micro-polluants toxiques (As, Pb, Cd, Fe et Al) dans les eaux potables qui proviennent du barrage de Keddara jusqu'aux consommateurs de la ville d'Alger (figure 3) conclurent que les résultats expérimentaux obtenus par la spectrophotométrie d'absorption atomique en four graphite illustrés dans les histogrammes de la figure 8, ont montré que la qualité de ces eaux ne présente aucun risque toxique pour la santé publique et répondent aux normes de la qualité des eaux fixées par les différentes réglementations nationales et internationales.

### I.6 Norme et réglementation

Du fait que chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds, l'abaissement des normes de ces métaux constitue un des enjeux majeurs de la réglementation en matière d'eau potable et aussi de rejet industriel des normes sont mises au point. Dans les tableaux ci-dessous (tableau 6 et 7) nous avons



mentionné les normes de certains métaux selon les normes de l’OMS (2006) et du JORADP (2014).

**Figure 3.** Les résultats des analyses des éléments métalliques traces en µg/l (Fe, Al, As, Pb et Cd) dans les eaux des trois sites de prélèvement d’Alger (Louelhi, 2010).

**Tableau 6:** Les valeurs limites des paramètres de qualité de l’eau de consommation humaine;

Paramètres	Limite de qualité	Unité
<b>Paramètres physico-chimiques</b>		
Température	25	°C
TDS	Pas de valeur guide mais optimum en dessous de 1000 mg/l	mg/l
pH	6.5-9.5	Unité pH
Chlorures	Pas de valeur mais on peut noter un goût à partir de 250 mg/l	mg/l
Sulfate	500	mg/l
Dureté	200	mg/l CaCO <sub>3</sub>
Sodium	120	mg/l
Potassium	12	mg/l
Aluminium total	200	µg/l
Fluorure	1.5	mg/l
<b>Paramètres concernant des substances indésirables</b>		



Nitrate et Nitrite	50 et 3 mg/l (exposition à court terme) 0.2 mg/l (exposition à long terme)	mg/l
Manganèse	0.4	mg/l
Sulfure d'hydrogène	0.05 à 1	mg/l
Cuivre	2	mg/l
Zinc	3	mg/l
<b>Paramètres concernant des substances toxiques</b>		
Arsenic	10	µg/l
Cadmium	3	µg/l
Baryum	0.7	mg/l
Benzène	10	µg/l
Bore	0.5	mg/l
Bromate	10	µg/l
Chlorite	70	µg/l
Chlorure de cyanogène	70	µg/l
Chrome totale	50	µg/l
Cyanure	70	µg/l
Ethylbenzène	0.3	mg/l
<u>Molybdène</u>	70	µg/l
Mercureinorganique	6	µg/l
Nickel	70	µg/l
Plomb	10	µg/l
Styrène	20	µg/l
sélénium	10	µg/l
Toluène	0.7	mg/l
Xylènes	0.5	mg/l
<b>Pesticides</b>		
Alachlore	20	µg/l
Aldicarbe	10	µg/l
Carbofuran	7	µg/l
DDT	1	µg/l
Lindane	2	µg/l
Metolachlor	10	µg/l
Simazine	2	µg/l
Trifluraline	20	µg/l

Source:(OMS, 2006)



**Tableau 7 :** Les valeurs limites des paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine;  
Source:(JORADP, 2014)

Groupes de paramètres	Paramètres	Valeurs	Unités
Paramètres Organoleptiques	<b>Paramètres avec valeurs indicatives</b>		
	couleur	15	mg/l platine
	Turbidité	5	NTU
	Odeur à 25°C	4	Taux dilution
	Saveur à 25°C	4	Taux dilution
Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	Température	25	°C
	pH	≥ 6,5 et ≤ 9	Unité pH
	Conductivité à 20 °C	2800	µS/cm
	Alcalinité	65 pour les eaux déssalées ou déminéralisées (valeur minimale)	mg/l CaCO <sub>3</sub>
	Dureté (TH)	500	mg/l CaCO <sub>3</sub>
	Calcium	200	mg/l
	Chlorure	500	mg/l
	Sulfates	400	mg/l
	Sodium	200	mg/l
	Potassium	12	mg/l
	Fer total	0.3	mg/l
	Phosphore	5	mg/l
	Manganèse	50	µg/l
Paramètres chimiques	<b>Paramètres avec valeurs limites</b>		
	Aluminium	0.2	mg/l
	Ammonium	0.5	mg/l
	Fluorures	1.5	mg/l
	Nitrates	50	mg/l
Paramètres chimiques toxiques	Nitrites	0.2	mg/l
	Antimoine	20	µg/l
	Argent	100	µg/l
	Arsenic	10	µg/l
	Baryum	0.7	mg/l
	Benzène	10	µg/l
	Bromates	10	µg/l
	Cadmium	3	µg/l
Cyanures	70	µg/l	

	Cuivre	2	mg/l
	Chlorite	0.07	µg/l
	Chrome total	50	µg/l
	Hydrocarbures polycycliques aromatiques (H.P.A) totaux	0.2	µg/l
	Mercure	6	µg/l
	Nickel	70	µg/l
	Pesticides (Totaux)	0.5	µg/l
	Plomb	10	µg/l
	Sélénium	10	µg/l
	Xylènes	0.5	mg/l
	Zinc	5	mg/l

### I.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu observer que les métaux sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité et leur pouvoir de refléter (réflexion métallique). On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels caractérisés par une densité élevée, supérieur à  $5 \text{ g/cm}^3$ , non nécessaires à la croissance des organismes vivants, tels que le cadmium, le plomb, le mercure. Ces éléments sont non seulement toxiques à très faibles concentrations, mais ont aussi tendance à s'accumuler dans les organismes vivants car ils sont très stables et pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine.

L'élimination des métaux lourds apparaît nécessaire pour évaluer la qualité d'une eau traitée et garantir sa stabilité biologique. L'adsorption paraît comme une étape de clarification très importante. Le suivant chapitre s'attache donc à décrire cette étape en partant des généralités sur le procédé, sa pratique sur des eaux naturelles et son effet plus particulièrement sur les métaux lourds.

## *Chapitre II*

GENERALITE SUR LE

PROCESSUS D'ADSORPTION  
PROCESSUS D'ADSORPTION

GENERALITE SUR LE

## Chapitre II : Généralités sur le processus d'adsorption

### II.1 Introduction

Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface. C'est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air.

Dans ce chapitre nous allons donner un aperçu sur le procédé de l'adsorption. Nous présenterons aussi les résultats de quelques travaux réalisés au niveau du laboratoire, pour donner une idée sur l'efficacité du procédé de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile.

### II.2 Définition

L'adsorption correspond l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Elle s'applique également aux liquides et aux gaz. Cette rétention peut être ionique, électrostatique ou encore relative aux tensions superficielles. Ce terme est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide ou une phase gazeuse appelée adsorbat et des surfaces solide appelées adsorbant (Kast et Otten, 1987 ; Sposito, 1989).

### II.3 Type de l'adsorption

Il existe deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique ou physisorption.
- L'adsorption chimique ou chimisorption.

#### II.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Elle est due à des forces électrostatiques entre le soluté et la surface solide. Elle met en jeu des énergies faibles. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole. Ce type d'adsorption se caractérise par sa réversibilité relativement facile ainsi que par son manque de spécificité. L'adsorption est en général très rapide. La chaleur libérée (phénomène exothermique) est de l'ordre de 1 à 10 kcal /mole. (Benbelkacem, 1999).

### II.3.2 Adsorption chimique

C'est une adsorption qui met en jeu des liaisons chimiques covalentes ou de type hydrogène entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importantes. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption (Barka, 2008). Le tableau 8 résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

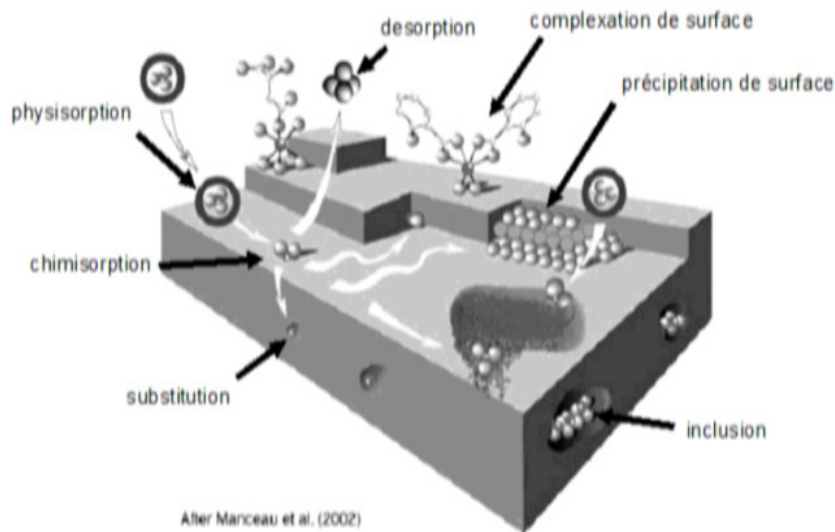
**Tableau 8.** Comparaison entre des adsorptions physiques et chimiques (Hamouche, 2013)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mis en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

### II.4. Mécanisme de l'adsorption

La rétention des polluants par la surface des solides correspond en général à trois phénomènes possibles : Figure 4

- L'absorption qui correspond à l'incorporation de contaminant à l'intérieur de la matrice solide.
- La précipitation qui correspond à la formation d'une nouvelle phase solide grâce aux interactions entre les deux phases solide et liquide.
- L'adsorption qui correspond à la fixation des molécules du contaminant sur la surface du solide.



**Figure 4.** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide / liquide (Manceau et al, 2002).

Pour que l'adsorbât termine son parcours fixé à un site adsorbant, il faut qu'il passe au moins par quatre étapes : (figure 5) (Kislenko, 2002 ; Adamson et GAST, 1997) :

1. Transfert de l'adsorbât de la phase liquide externe vers la phase située au voisinage de la surface de l'adsorbant. C'est une étape très rapide.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (diffusion du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains). C'est une étape rapide.
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs). C'est une étape lente.
4. Adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. C'est une étape très rapide.

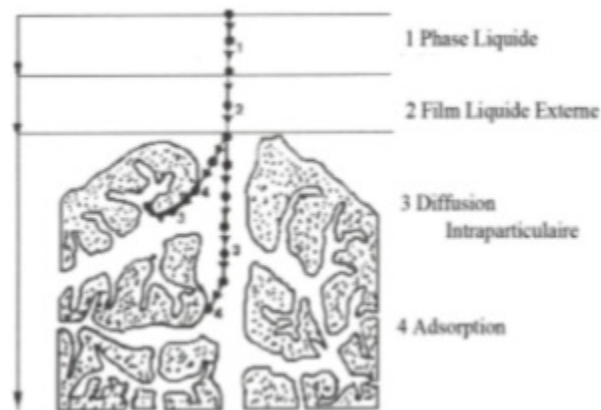
## II.5 Les facteurs influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption des différents solides pour optimiser un équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbât dépend de nombreux paramètres :

### II.5.1. Facteurs liés à l'adsorbant

La capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis du même adsorbât.

Chaque adsorbant a des caractéristiques propres qui jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption (Belkbir, 2007).



**Figure 5.** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Barka et al, 2006 ; Hamouche, 2013).

- a. **Origine de l'adsorbant :** chaque adsorbant a une capacité qui dépend essentiellement de la nature de la matière première entrant dans sa fabrication.
- b. **La surface spécifique :** La surface spécifique d'un solide et d'un matériau poreux est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ). L'estimation de cette surface est fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné (Yahiaoui, 2012).
- c. **La porosité :** La porosité est liée à la distribution de la taille des pores et des grains. Cette caractéristique est importante car elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (Ubago-Perez et al, 2006).

### II.5.2 Facteurs liés à l'adsorbat

- a. **La polarité :** Les forces de champ électrique causent une déformation stérique qui cause souvent à sa place une polarité des molécules. Un adsorbant polaire adsorbe surtout des composés les plus polaires (Naib, 2006).
- b. **La température :** Le phénomène d'adsorption est exothermique et par conséquent à une basse température son déroulement est favorisé (Bougdah N, 2007).

### II.6 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide à l'équilibre. Il s'agit

généralement d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique (Bellir, 2002).

Soit :

$$X/m = f(c)$$

X : masse adsorbée en mg/l (à l'équilibre) ;

M : masse d'adsorbant (g) ;

X/m : concentration dans la phase solide (mg/g) ;

C : concentration dans la phase liquide en mg /l (à l'équilibre).

Plusieurs modèles mathématiques ont été proposés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus communes (Arris, 2008).

### II.6.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est proposée en 1918, repose sur plusieurs hypothèses et permet d'interpréter aussi de nombreux faits expérimentaux (figure 6).

Dans la théorie initiale, Langmuir suppose que la surface du solide comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption. L'isotherme indique également que la réaction d'adsorption est réversible (désorption). Elle repose sur les hypothèses suivantes (Balaz et al, 2005) :

- ✚ Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant ;
- ✚ Chaque site ne peut adsorber qu'un ion ou une molécule ;
- ✚ L'adsorption est limitée à une seule couche ;
- ✚ Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent ;
- ✚ Tous les sites sont identiques.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivant

$$\frac{x}{m} = \frac{b\left(\frac{x}{m}\right) \cdot Ce}{1 + b \cdot Ce}$$

Ce : concentration à l'équilibre, exprimée (mg/l) ;



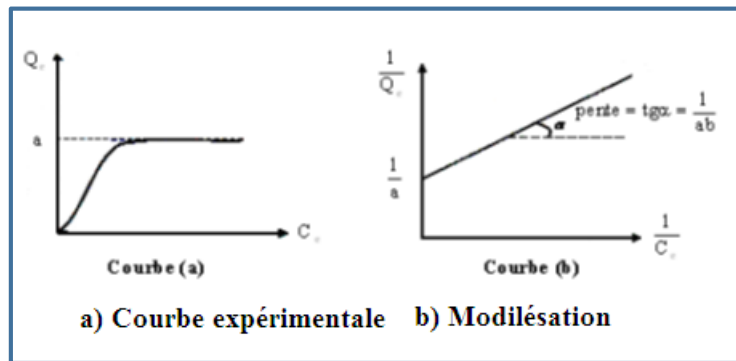
$(x/m)$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

$(x/m)_o$  : capacité maximale d'adsorption de la monocouche (mg/g) ;

$b$  : paramètre de Langmuir.

L'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{(x/m)_o} + \frac{1}{[b \cdot (x/m)_o]} \cdot \frac{1}{C_e}$$



**Figure 6.** Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

### II.6.2 Isotherme de Freundlich :

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution, mais elle est incompatible avec la saturation car si  $(C)$  croît  $(X)$  croît sans limite. C'est une équation empirique qui est largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption (figure 7). (Barka, 2004).

Elle se présente sous la forme :

$$X/m = KC^{1/n}$$

$X/m$  : quantité adsorbée /masse de l'adsorbant (mg /g).

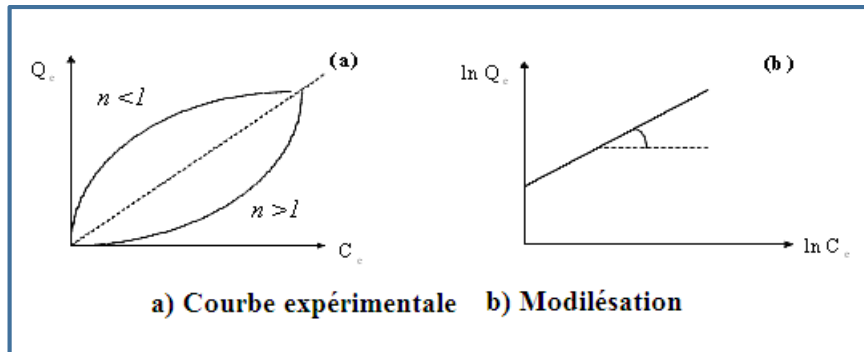
$K$  et  $n$  : constante qui prend en compte l'énergie de Liaison.

$C$  : concentration à l'équilibre (mg/l).

Une forte adsorption est due à des valeurs élevées de  $K$  et  $n$ , la valeur de  $n$  est toujours supérieur à 1 et est souvent voisine de 2. La linéarisation du modèle de Freundlich nous donne l'équation suivante :

$$\text{Log } X/m = \text{Log } K + 1/n \text{ Log } C$$

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.



**Figure 7.** Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich

## II.7 Grands types d'adsorbants

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

Il se fabrique environ 150 000 t.an-1 de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an-1 de charbons actifs, 75 000 t.an-1 d'alumines activées, 400 000 t.an-1 d'argiles et 25 000 t.an-1 de gels de silice.

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, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

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

- ✓ Porosité interne ;
- ✓ Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac ;
- ✓ Masse volumique de la particule ;
- ✓ Masse volumique réelle ;
- ✓ Surface spécifique des pores ;
- ✓ Rayon moyen des pores.

## II.8 Conclusion

A partir de ce chapitre, il nous a été possible de prendre une idée sur la théorie de l'adsorption. L'adsorption est l'une des techniques largement utilisées pour l'élimination des polluants à partir des phases gazeuses et liquides en utilisant les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

L'utilisation des matériaux inorganiques naturels comme adsorbants est devenu un champ de recherche plus visé pour nombreux chercheurs. Bien que les adsorbants utilisés peuvent varier en raison de la variation des conditions d'adsorption en fonction de type et de nombre de polluants, et des propriétés qui affectent l'efficacité d'un adsorbant telles que la surface spécifique, la taille et l'homogénéité des pores, les propriétés structurelles, la capacité d'adsorption sélective et la facilité de la régénération.

Parmi les matériaux naturels inorganiques les plus utilisés pour l'élimination ou la dégradation des polluants notamment les métaux lourds on trouve l'argile, c'est une matière première abondante qui a une étonnante variété d'utilisations et des propriétés qui dépendent en grande partie de leur structure minérale et de leur composition. Des généralités sur les argiles seront présentées dans le prochain chapitre.

## *Chapitre III*

APERÇU GENERAL SUR LES

ARGILES  
ARGILES

APERÇU GENERAL SUR LES

## Chapitre III : Aperçu général sur les argiles

### III.1 Introduction

L'argile est l'un des matériaux les plus anciens utilisé par l'être humain grâce à sa disponibilité et son 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. L'argile est déformable, transformable, adhérente, coulante, glissante, fixante et a ainsi de nombreuses capacités parmi lesquelles le transport, la capture, la libération de substances liquides, gazeuses, mais également solides, vivantes, et mortes.

Plusieurs paramètres influent sur son importance : pH, température et la nature de l'élément adsorbé.

Les argiles se caractérisent par leur capacité d'adsorber les substances organiques contenues dans les solutions aqueuses, ainsi que les métaux lourds. Ces propriétés sont due à leurs surfaces spécifiques élevées et à leur acidité.

Grâce à leurs propriétés, elles sont utilisables pour différentes applications : la fabrication de matériaux de construction, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets.

Cette partie bibliographique nous donne un aperçu général sur l'argile : son histoire, décrit sa formation, sa structure, ses classifications, ses impuretés et ses propriétés.

### III.2 Définition

Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé selon les Grec du mot ARGO qui signifie matière blanche. Du XIIe au XVIe siècle, argile se disait "Ardille", puis ce mot est devenu "arzille", puis "arsille" pour finir en "argile" ([Chavanne, 2011](#)). Il englobe deux commutations, l'une liée à la taille des grains ( $<2\mu\text{m}$ ) et l'autre à la minéralogie ([Boudchicha, 2005](#)).

Les argiles en terme minéralogique, ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, en présence d'eau une classe de minéraux dotés d'un diamètre inférieure à  $2\ \mu\text{m}$  susceptibles de donner une pâte ([Caillère et al, 1982](#)). C'est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse ([Bouras, 2003](#)).

### III.3 Formation

Les argiles sont issues d'une érosion naturelle, effectuée pendant des milliers d'années (Tucker, 2001). Elles apparaissent selon trois grands processus de formation, juxtaposables (figure 8) :

1- Une simple décomposition des roches par érosion. Les phénomènes caractérisant une érosion des sols sont nombreux. Le gel, le dégel, la pluie, le vent, les vagues et bien d'autres sont autant de phénomènes naturels à l'origine de la formation des argiles.

2- Le deuxième processus est appelé néoformation. C'est la formation du minéral. Par combinaison, des substances transportées par l'eau du sol vont, par combinaison, s'arranger pour former une structure minérale.

3- Le troisième processus c'est la transformation des minéraux évoluant par dégradation (perte d'équilibre du sol) ou aggradation (accumulation de sédiments dans un cours d'eau par excès de transport par l'eau) d'ions minéraux argileux (Villieras, 2008) :

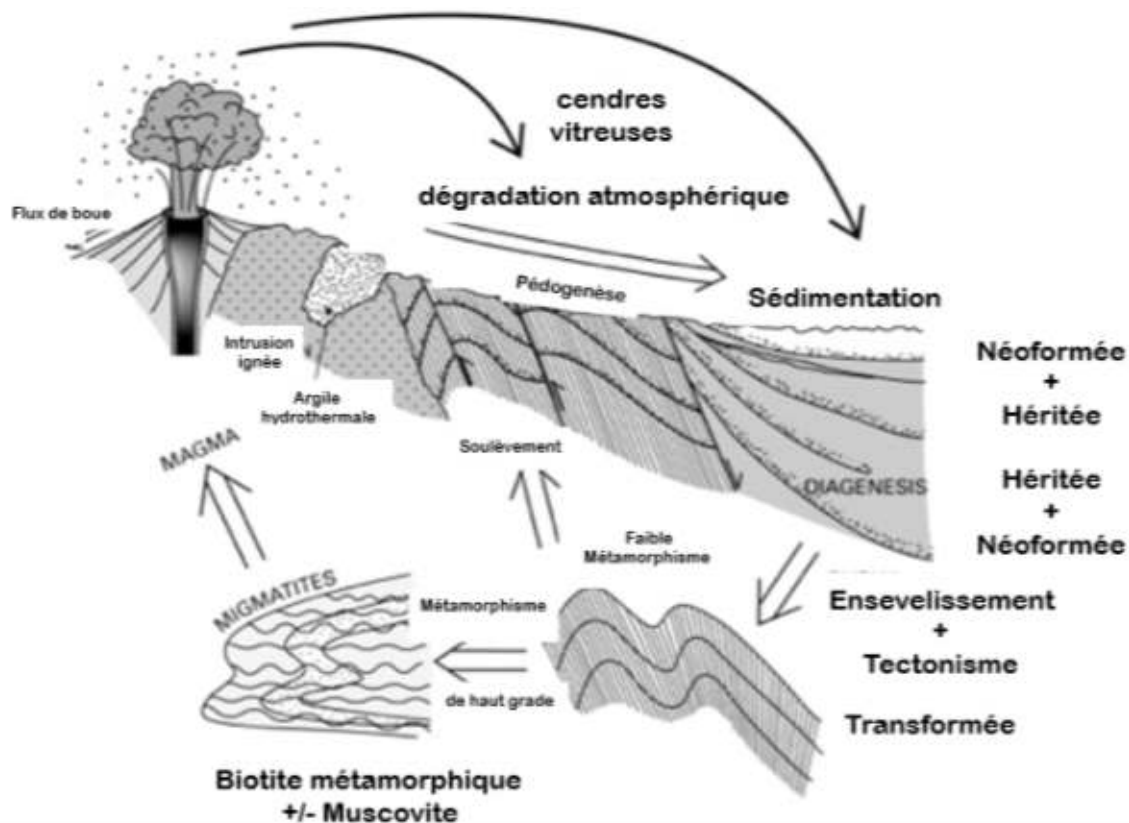


Figure 8. Processus de formation de l'argile (Villieras, 2008)

C'est un ensemble qui caractérise l'argile, le type de roche dont elle est issue, le climat, la topographie du sol,.... Un climat froid provoquera une altération faible de la roche. Les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche d'origine (illite et chlorite). Un climat à la fois chaud et humide va entraîner une forte hydrolyse, la kaolinite

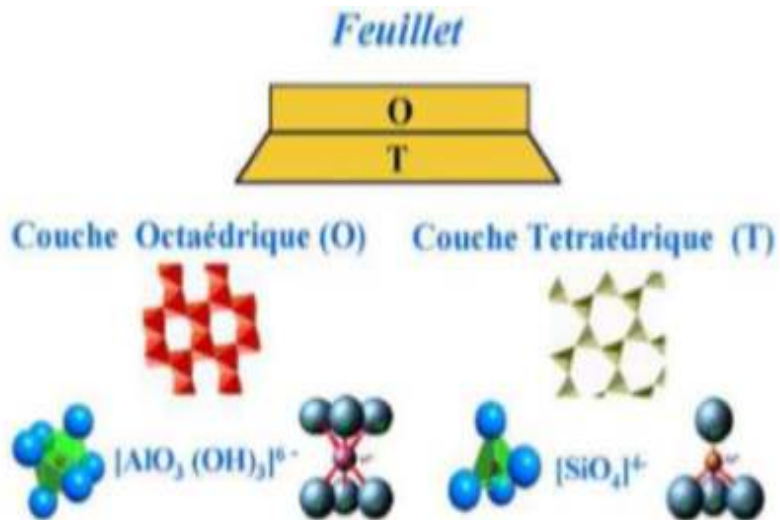
et la smectite se forment. Un climat tempéré verra un processus d'altération dit modéré s'opérer sur la roche, l'illite, le chlorite ou encore la vermiculite se forment. La topographie des sols peut également jouer un rôle dans la composition de l'argile. Une zone pentue prévoit un fort drainage de l'eau, la kaolinite se forme. Inversement, un milieu confiné, produira des smectites par phénomène de concentration. Ces différents processus de formation des argiles sont dits d'altération (Andrienne, 2003) (figure 9).



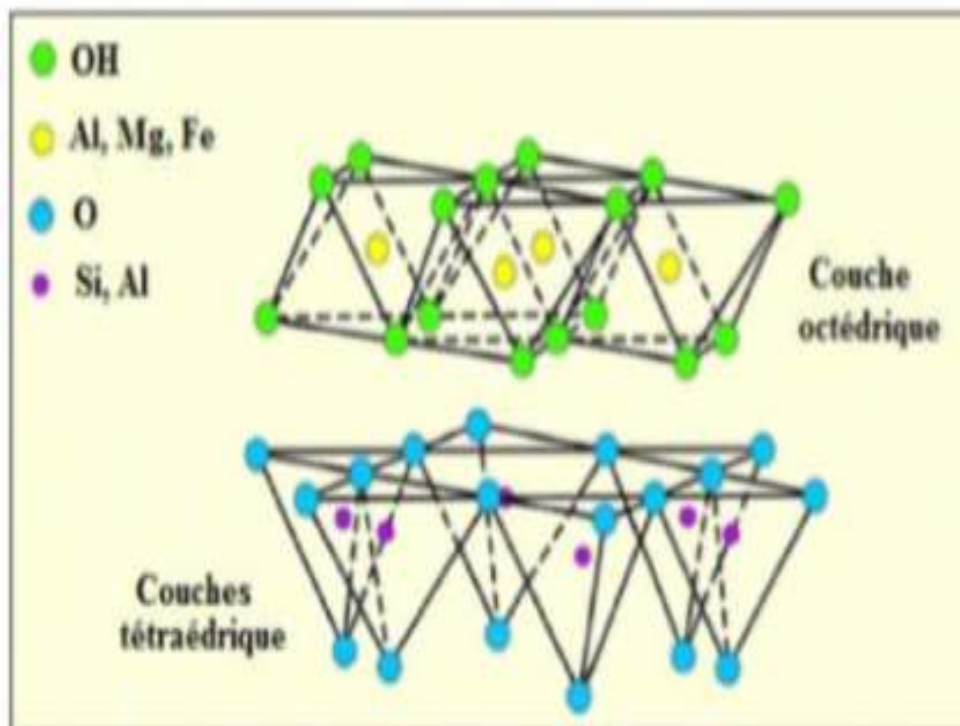
**Figure 9.** Les différents types de phyllosilicates formés au cours de l'altération (Tucker, 2001)

### III.4 Structure des argiles

Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets (figure 10) de structure bien définie, d'où leur appellation de phyllosilicates, Chaque feuillet est séparé du suivant par un espace interfoliaire (Jouenne, 1984 ; BenHadj-Amara et al, 1987 ; Duchaufour, 1988). Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique (Oc) et tétraédrique (Te), dont les sommets sont occupés par les ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ . Ces ions chargés négativement forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure (Abdelouahab et al, 1988 ; Azouz, 1994). Quatre ions principaux forment la structure des feuillets : les ions  $Si^{4+}$  ;  $Al^{3+}$ ,  $O^{2-}$  et  $OH^-$  (figure 11). Ayant une composition riche en minéraux et oligo-éléments, les argiles sont constituées de silicium, d'aluminium, d'oxygène et d'ions hydroxyles (OH). Une formule générale des différentes argiles sont constituées de silicium, d'aluminium, d'oxygène et d'ions hydroxyles OH (figure 12) (Langlois, 2005).



**Figure 10.** Un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate (Ghayaza, 2012).



**Figure 11.** Une couche octaédrique et une autre tétraédrique (Pedro, 1994)



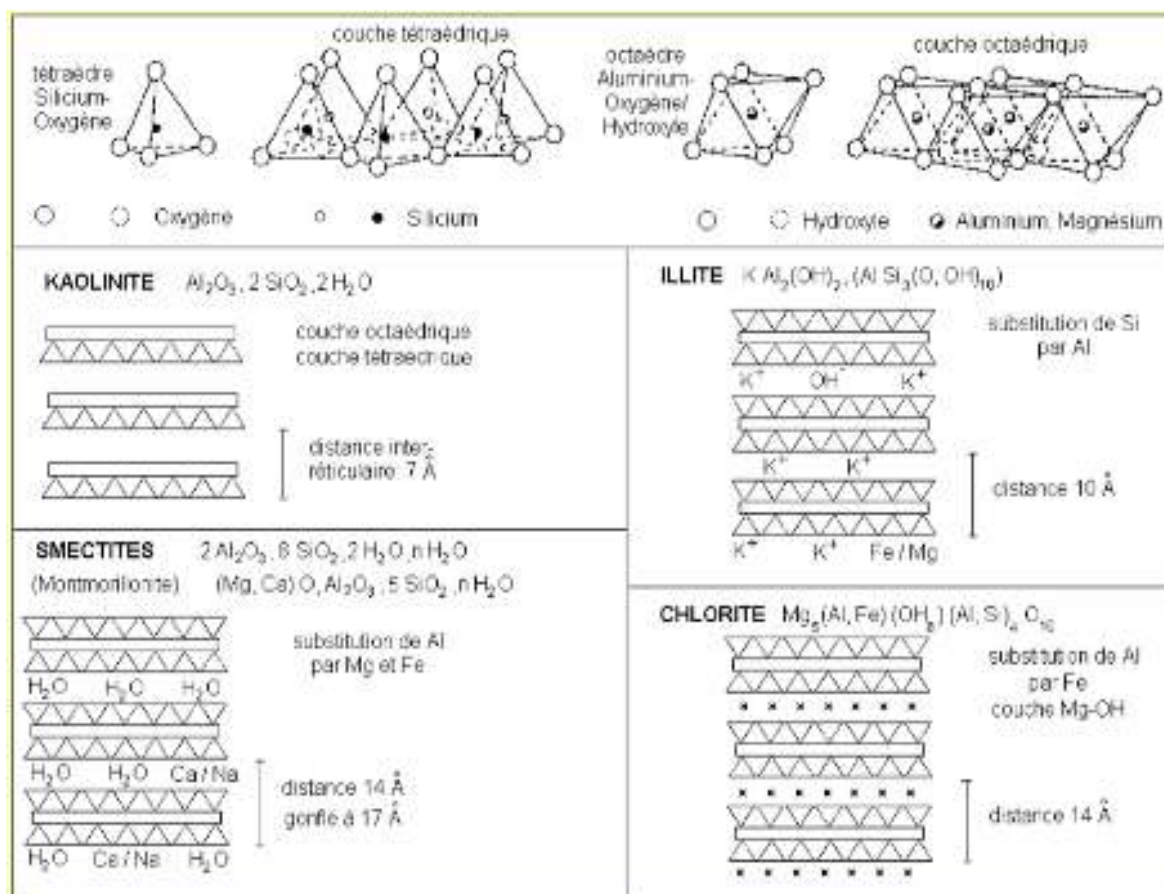


Figure 12. Structure des minéraux argileux (Duchaufour, 1988).

### III.5 Classification des argiles

Les travaux de l'**AIPEA** (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) et plus tard, ceux de **Pédro (1994)**, ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- 1/ La structure et la combinaison des couches ;
- 2/ Le type de cations octaédriques ;
- 3/ La charge de la couche interfoliaire;
- 4/ La nature des éléments dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau) (**Reichardi, 2008**).

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes :

- ❖ Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

- ❖ Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- ❖ Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires

Minéraux interstratifiés: sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes. L'épaisseur du feuillet est variable, on distingue deux types :

- a- Les minéraux interstratifiés ordonnés où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB...ou AABBBA...), b).
- b- Les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple ABBB... ou BAABABB..., etc....).
- c- Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 . Cette classification est déduite des travaux de [McKenzie \(1975\)](#) et [Brindley \(1996\)](#). (Tableau 9)

### III.6 Les impuretés dans les argiles

Les argiles sont rarement pures. Comme toute matière abondante dans la nature, les argiles brutes, sont constituées d'un composant minéral « Kaolinite, Illite .....» et certaines impuretés. Parmi ces impuretés :

- ❖ Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- ❖ Minéraux ferrifères : l'hématite  $Fe_2O_3$ , la magnétite  $Fe_3O_4$ .
- ❖ Carbonates : la calcite  $CaCO_3$ , la dolomite  $CaMg(CO_3)_2$ .

**Tableau 9.** Classification des phyllosilicates 1 : 1 et 2 : 1.

Feuille t	Charge par maille	Diocétaédriques	Triocétaédriques
	0	Kaolinite $(Si_4)(Al_4)O_{10}(OH)_8$	Antigorite $(Si_4)(Mg_3)O_{10}(OH)_8$
<b>1 : 1</b>	0		Berthierines $(Si_{4-x}Al_x)(Mg^{2+}_{6-x}M^{3+}_x)O_{10}(OH)_8$
	0	Pyrophyllite	Talc

		$(\text{Si}_8)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	$(\text{Si}_8)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
		4	
	0,4 à 1.2	SMEC Montmorillonite $(\text{Si}_8)(\text{Al}_4-y\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_y^+$ Beidellite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_x^+$	TITES Hectorite $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_y^+$ Saponite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_x^+$
<b>2 : 1</b>	1.2 à 1.8	Illites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_4-y\text{M}^{2+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ $\text{K}^{+}_{x+y}$	Vermiculites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{M}^{3+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ $\text{K}^{+}_{x-y}$
	2	MI Muscovite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{K}^+_2$	CAS Phlogopite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{K}^+_2$
	4	Margarite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{Ca}^{2+}_2$	Clintonite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{Ca}^{2+}_2$

- ❖ Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
- ❖ Matières organiques ([Belmri, 2008](#) ; [Benguella, 2009](#)).

### III.7 Propriétés des minéraux argileux

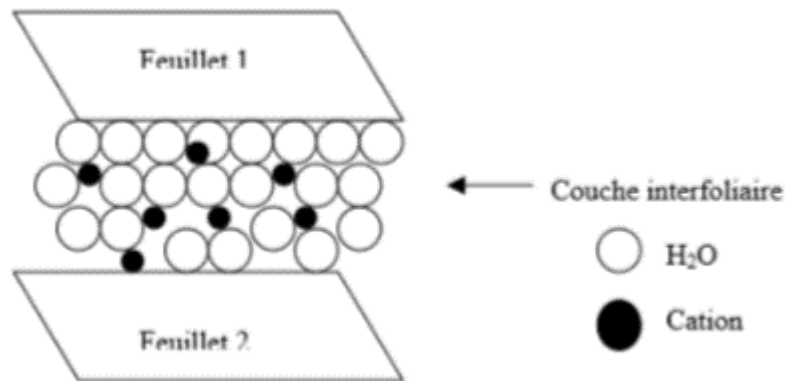
#### III.7.1 L'hydratation et le gonflement

Le phénomène d'hydratation engendre le phénomène de gonflement par augmentation de nombre de couches d'eaux de solvation de cations de compensation dans l'espace interfoliaire (figure 13). Dans ce dernier le gonflement facilite la formation des complexes lamellaires par l'insertion de molécules d'eau ou de nature variée et dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation ([Farmer, 1974](#) ; [Caillère et al, 1982, b](#) ; [Duchaufour, 1988](#) ; [Morel, 1989](#)).

La molécule d'eau recèle dans l'argile par trois possibilités de contracter les liaisons :

- Elle est un dipôle, alors elle peut établir des liaisons de caractères électrostatiques.

- Les deux hydrogènes assurent la formation des liaisons d'hydrogènes.
- Son atome d'oxygène possède deux paires d'électrons libres (orbitale  $Sp^3$ ) ; ce qui permet de former des liaisons de coordination (Laribi et al, 2005).



**Figure 13.** Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés.

### III.7.2 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique CEC est définie comme la concentration totale des sites superficiels disponibles aux cations. Les argiles ont la capacité de fixer de façon réversible des cations en solution, elle correspond au nombre des charges négatives susceptibles de fixer des cations dans les interfoliaires. Elle s'exprime en centi-mol.kg<sup>-1</sup> ou en milliéquivalents (meq) pour 100g de produit (Jada et Erlenmeyer, 2012).

#### III.7.2.1 Cause d'échange

L'eau du sol forme en réalité deux solutions. L'une, contenant les ions libres, non fixés, constitue la solution <externe> ou solution du sol et l'autre, entourant les molécules colloïdales et les ions fixés, constitue la solution <interne>. C'est entre ces deux solutions que se font l'échange d'ions, est que s'établira un équilibre (Morel, 1989 ; Kahr et Madsen, 1995).

#### III.7.2.2 Facteurs influençant sur l'échange

##### III.7.2.2.1 Influence de la nature minéralogique des argiles

Les minéraux argileux ont tous la propriété d'être chargés électronégativement, mais ce qui diffère entre eux, ce sont les caractéristiques et les propriétés de leur réseau, de ce fait leur comportement vis-à-vis de la sélectivité d'échange diffère. (Dananaj et al, 2005 ; Zaidi, 2008).

### III.7.2.2.2 Influence des cycles d'humectations et de dessiccations

Une alternance de dessiccation et d'humectation a pour effet de modifier la répartition du  $K^+$  entre les espaces interfeuillet et la surface externe à l'équilibre, mais aussi elle pourrait accélérer l'établissement de cet équilibre. Certaines argiles rétrogradent les cations ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{++}$ ...), en conditions humides (illite, vermiculite) et d'autre rétrogradent les cations en conditions sèches (montmorillonite) (Zaidi, 2008).

### III.7.2.2.3 Influence du pH

Le pH intervient dans la sélectivité d'échange par le fait qu'il est à l'origine des charges variables des argiles et cela par la dissociation des hydroxyles et des carboxyles.

Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH. Les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue.

Parmi les problèmes principaux dans la détermination de la CEC le pH auquel est effectué la mesure et le choix du cation à utiliser pour cette mesure.

- Si le PH est fixé à 7, l'abaissement ou l'élévation du pH nécessite alors l'introduction d'un acide ou d'une base dans la suspension.
- Si le pH est fixé à une valeur particulière, correspondant soit au point de charge nulle, soit au point isoélectrique.
- Si le pH n'est pas imposé. La mesure est réalisée à pH non fixé. Ce dernier dépendra de la solution utilisée pour la mesure et de l'argile étudiée (effet tampon caractéristique de chaque famille d'argile) (Langmuir, 1997).

### III.7.2.3 Rôle des cations échangeables

Il existe deux groupes de cations compensateurs :

\*Ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation :  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $H^+$  et  $Ag^+$ ;

\*Ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral):  $Cs^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  (Méring et Glaeser, 1954; Norrish, 1954; Suquet, 1978; Besson, 1980; Pons et al., 1981; 1982; Ben Rhaïem et al., 1986; Touret et al., 1990; Faisandier, 1997). La présence des certains métaux comme cations échangeables pouvait diminuer le gonflement interfoliaire (Kozaki et al, 1999; Auboiroux, 1998; Krishna Mohan et al, 1999).

Les «grands cations» ont un rôle dans la diminution de la capacité d'hydratation interfoliaire (Güven, 1991, Bereket et al, 1997; Auboiroux, 1998).

### III.7.3 Réactivité

La petite taille de certains minéraux argileux et les particules de leur structure expliquent leur forte réactivité liée à une surface spécifique élevée et à une capacité variable à échanger de nombreux cations et anions, présente dans le réseau cristallin ou absorbés à la surface. Les nombreuses interactions eau-argile varient avec les paramètres du milieu environnement : composition chimique, concentration, température, pH..... (Reichardi, 2008).

### III.7.4 La Surface Spécifique

La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible à des particules ioniques et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion. Elle est exprimée en  $m^2/g$ . On La surface spécifique est une propriété essentielle dans la caractérisation des matériaux peut distinguer (Wakim, 2005):

- Les surfaces externes, ce sont les surfaces des plans extérieurs formant les bases des particules.
- Les surfaces internes, ce sont les surfaces cumulées de tous les plans des feuillets, qui limitent les espaces interfoliaires.
- Les surfaces latérales, ce sont les surfaces qui marquent latéralement les limites des feuillets.

L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le tableau 10 (Holtz et Kovacs, 1991).

**Tableau 10.** Valeurs de la surface spécifique de quelques familles argileux (Andrienne, 2003)

Argiles	Surface interne ( $m^2/g$ )	Surface externe ( $m^2/g$ )	Surface total ( $m^2/g$ )
<b>Kaolinite</b>	0	15	15
<b>Illite</b>	5	25	30
<b>Smectite</b>	750	50	800
<b>Vermiculite</b>	750	1	751
<b>Chlorite</b>	0	15	15

Il y a deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol ou bleu de méthylène).

- ✓ La surface externe est mesurée par l'azote qui présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires.
- ✓ La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale (Calvet, 1973).

La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés : La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique, et l'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité (Sing et Gregg, 1982).

### III.7.5 La densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique est le rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique de la particule argileuse. Il existe deux types de charge dans les milieux argileux :

- ✚ Une charge permanente ou structurelle : cette charge est liée aux substitutions ioniques (dans la couche octaédrique  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  pour  $Al^{3+}$  ;  $Al^{3+}$  pour  $Si^{4+}$  dans la couche tétraédrique).
- ✚ Une charge de surface variable : cette charge est variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions et une diminution de son épaisseur (Wakim, 2005 ; Lefevbre et Lajudie, 1987).

### III.7.6 Colloïdalité

La nature colloïdale des particules argileuses est liée à la finesse de leur dimension et aux charges électriques négatives qu'elles présentent en suspension à leur surface. L'argile mise en suspension est dite colloïdale. Celles de l'argile sont chargées négativement et vont garder leurs propriétés initiales (avant d'être en suspension). Elles se regroupent pour former des micelles (agrégats de molécules) pouvant aller du nanomètre au micromètre (Andriane, 2003).

### III.8 Les principaux adsorbants argileux

**La montmorillonite** : argile de type (2:1) et de structure  $(M(Al_{1,67}Mg_{0,33}OH_2)Si_4O_{10})$  avec «M = Na, K ou Ca », elle se caractérise par d'importants phénomènes de dilatations et de substitutions isomorphes et est très répandue dans les sols (Scrano, 1997). La montmorillonite est une smectite dioctaédrique où l'ion  $Na^+$  joue le rôle de cation neutralisant de la charge induite par les phénomènes de substitution partielle soit de  $Al^{3+}$

octaédrique par  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  soit du  $Si^{4+}$  tétraédrique par  $Al^{3+}$  (Scrano, 1997 ; Bois et coll., 2003).

Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes (El M'rabet, 2001) :

- Les cohésions entre les feuillets sont faibles. Le clivage est aisé et spontané dans l'eau et par conséquent, il se produit une grande dispersion.
- Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les uns des autres en causant le gonflement des argiles.
- La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.
- La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion  $OH^-$ .

**La kaolinite** : argile de type (1:1) et de structure  $(Al_2Si_2O_5)$ . Le feuillet de kaolinite résulte de la liaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique, la liaison se faisant par les atomes d'oxygène. La particule de kaolinite est formée d'un empilement de ces feuillets, de l'ordre d'une centaine. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène relativement fortes qui empêchent le phénomène de dilatation et font de sorte que la distance de base ait une valeur faible de l'ordre de  $7,2 \text{ \AA}$ . Par conséquent il en résulte que :

- l'empilement est difficile à dissocier
- Le minéral est stable et l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets ni provoquer un gonflement ou un retrait des particules.

Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide (Scrano, 1997).

**L'illite** : cette argile est un phyllosilicate de type (2:1). C'est un matériau de transition entre les micas muscovitiques et la montmorillonite. L'illite est une argile très répandue dans les sols et est un précurseur des minéraux tels que la vermiculite et les smectites. Elle se transforme dans la couche intermédiaire par substitution des cations non échangeables avec des cations hydratés échangeables (Scrano, 1997).

**La bentonite** : c'est une argile en partie amorphe avec une composition variable. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite, mais d'autres minéraux d'argile tels que l'illite et la kaolinite peuvent être présents, aussi bien qu'une quantité variable de minéraux détritiques non-argileux. Bien que certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minéraux non argileux est très rarement en dessous de dix pour cent. La cristobalite est fréquemment présente en bentonite. La composition de la montmorillonite elle-même change d'une bentonite à l'autre, dans son treillis ou en forme d'ions échangeables. En



conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre (Scrano, 1997)].

Les bentonites comme l'argile ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable (Demirbas et coll., 2006), la réaction d'échange étant stoechiométrique.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc.) (Alemdaroğlu et coll., 2003). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage (Akçay et coll., 1999).

Avant leurs applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques, les plus fréquentes, sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Les principaux pays producteurs sont les Etats-Unis (environ 4 millions de tonnes par an) la Grèce et l'Allemagne.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab et coll., 1988).

### III.9 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons réalisé une synthèse bibliographique sur les argiles, nous avons présenté ces propriétés générales, sa formation, sa structure, ces classifications, ces impuretés, les facteurs influençant l'échange cationique, le rôle des cations échangeables, et les principaux adsorbants argileux.

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le

comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique.

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'échangeabilité des cations interfoliaires. Pour ces caractéristiques l'argile parmi les principaux adsorbants utilisés dans l'adsorption des métaux lourds.

# Chapitre VI

Résultats des travaux  
réalisés sur l'adsorption des

métaux lourds sur l'argile

métaux lourds sur l'argile  
réalisés sur l'adsorption des  
résultats des travaux

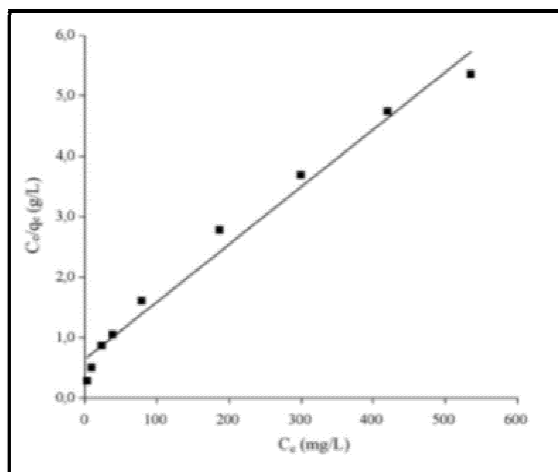
## Chapitre IV : Résultats des travaux réalisés sur l'adsorption des métaux lourds sur l'argile

### IV.1 Introduction

Les métaux lourds sont remarquables en raison de leur non-biodégradabilité et de leur nature extrêmement toxique, même à de faibles concentrations, et ils deviennent un problème environnemental sérieux (Pereira et al, 2013 ; Akpomie et al, 2015). Pour cela de nombreuses études ont développés plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques. Les résultats de quelques travaux pour l'élimination de quelques métaux lourds sont cités au cours de ce dernier chapitre dans ce travail.

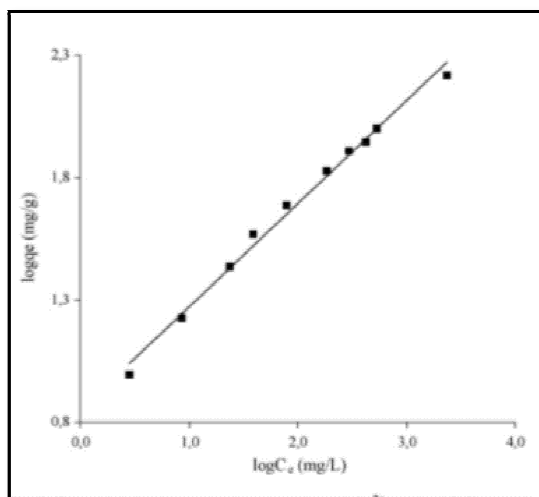
### VI. 2 Des travaux sur l'adsorption du cuivre

- ❖ **Eren(2008)** a travaillé sur l'adsorption de Cu (II) à partir d'une solution aqueuse sur un échantillon de bentonite modifiée à l'oxyde de manganèse (MMB). Ce travail a montré que l'absorption de Cu (II) dépend de la température de la surface de l'adsorbant et de la distribution des espèces de Cu (II) en solution, qui dépend principalement du pH du système. Le  $q_e$  augmente à une vitesse plus lente avec une augmentation du pH de la suspension initiale de 3,0 à ~ 5,0, puis augmente considérablement à mesure que le pH augmente encore. Les tracés ont une bonne linéarité dans les deux cas (tracé de Langmuir,  $R^2 = 0,980$ , figure 14) et (tracé de Freundlich,  $R^2 = 0,994$ , figure 15) à 298K. Les valeurs des coefficients d'adsorption indiquent le caractère favorable de l'adsorption de Cu (II) sur le MMB. A partir des valeurs de capacité monocouche de Langmuir,  $q_m$ , il est conclu que le traitement avec de l'oxyde de manganèse augmente le nombre de sites d'adsorption
- ❖ **Eloussaief, et al (2009)** ont réalisé des essais des effets du pH et de la température sur l'adsorption des ions cuivre sur les argiles vertes et rouges de TejeraEsghira à Médenine, Tunisie. L'activation acide a été étudiée pour améliorer la capacité d'adsorption. Cette étude a montré que les ions cuivre ont été éliminés en quantités significatives par les deux argiles. L'activation acide a augmenté la capacité d'adsorption. L'adsorption atteint un maximum à pH 5,5 et diminue avec la température. Les isothermes pourraient être décrites par le modèle de Langmuir.



**Figure 14.** Isotherme de Langmuir pour l'absorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'échantillon MMB.

$T = 295,15 \text{ K}$ ;  $\text{pH}_{\text{initial}} = 6$ ;  $m = 2 \text{ g/l}$ .



**Figure 15.** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'échantillon MMB simple.

$T=295.15\text{K}$  ;  $\text{pH}_{\text{initial}}= 6$  ;  $m=2\text{g/l}$ .

Le processus d'adsorption était spontané et exothermique. Les quantités d'ions cuivre adsorbées par l'argile verte activée à l'acide étaient même légèrement supérieures à celles du gel de silice mais inférieures par rapport au charbon actif.

- ❖ **Ouakouaket Youcef (2016)** ont travaillé sur l'élimination des cations  $\text{Cu}^{2+}$  par adsorption sur un charbon actif en poudre (CAP) et sur la bentonite de Maghnia à l'état brut (Bb). Les solutions traitées sont des solutions synthétiques de cuivre en eau distillée. Les essais ont montré que la rétention de cuivre sur le CAP et la Bb est un phénomène réversible. Les rendements d'élimination de cuivre sont acceptables, et le maximum d'efficacité a été atteint après 4 heures pour le CAP et après 20 minutes par l'utilisant de la Bb. La quantité de cuivre adsorbée augmente avec l'augmentation de

la dose de l'adsorbant (0,5 à 8 g/l). L'adsorption de cuivre suit les lois de Langmuir, Freundlich, BET et de Dubinin–Radushkevich (figure 16). La quantité adsorbée est améliorée avec l'augmentation de la teneur initiale en cuivre (1 à 10 mg/l) en utilisant le CAP et la Bb.

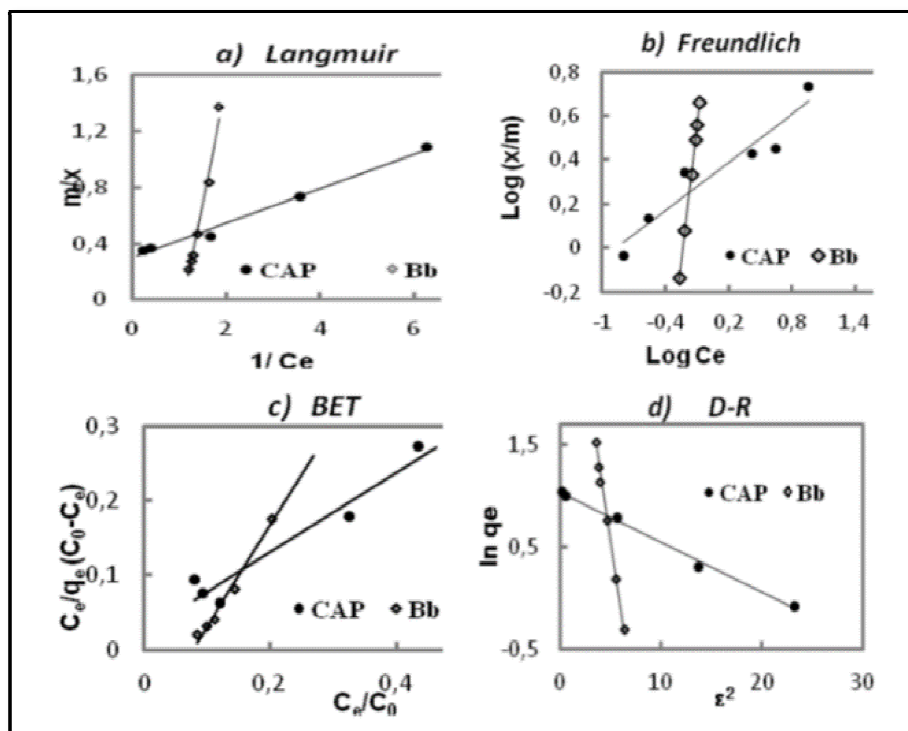


Figure 16.

Modélisation de l'isotherme d'adsorption du cuivre sur CAP et Bb  
(CAP = Bb = 2 g/l).

- ❖ **Ouakouak et al (2020)** ont travaillé sur l'adsorption de Cu (II) sur la bentonite Algérienne traitée au calcium (CTBC), ce dernier a été préparé par imprégnation au  $\text{CaCl}_2$ . Les résultats ont montré que la bentonite brute était complètement transformée en Ca-bentonite, qui présente une capacité d'adsorption ( $q_t = 19,98 \text{ mg/g}$ ) à  $\text{pH} = 5,0$ . Il est apparu que les mécanismes de sorption sont simultanés et dépendent fortement de la valeur du pH. Dans la plage de pH de 3 à 10, l'élimination du cuivre se produit principalement par échange d'ions, complexation du métal de surface et précipitation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Les données d'équilibre ont obéi à l'isotherme de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de  $55,48 \text{ mg/g}$ . L'énergie moyenne d'adsorption prédite par le modèle de Dubinin-Radushkevich ( $E = 1,55 \text{ KJ/mol}$ ) montre la nature physique des interactions d'adsorption. Enfin, ils concluent que, CTBC peut être suggéré comme adsorbant efficace pour l'élimination rapide des métaux lourds des eaux usées.

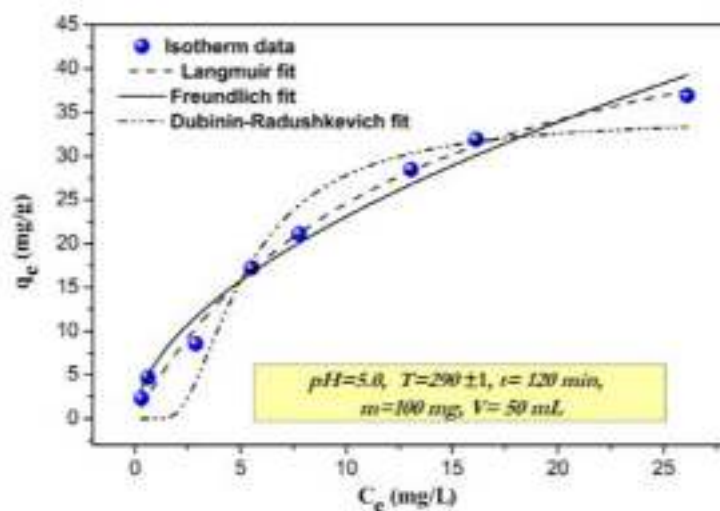
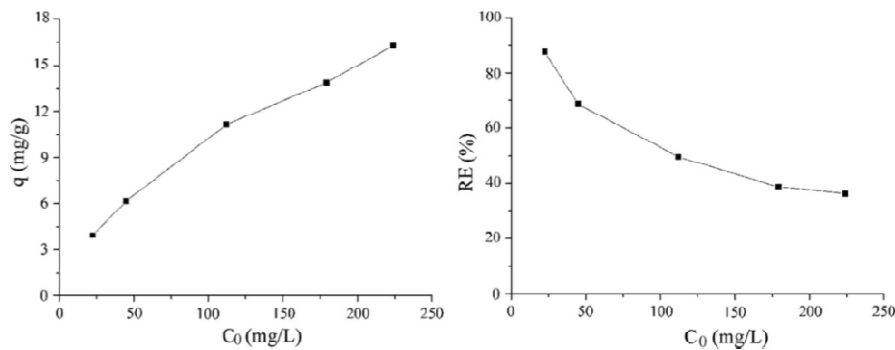


Figure 17. Isotherme d'adsorption de Cu (II) sur CTBC et courbes d'ajustement des modèles isothermes.

### VI.3 Des travaux sur l'adsorption du cadmium

- ❖ **Liu et Shutao (2017)** ont réalisé des essais pour examiner les performances de sorption de la nano-montmorillonite (NMMT) pour les ions Cd. Des expériences d'adsorption ont été menées pour examiner les effets de la concentration initiale en ions métalliques (22,4–224 mg / L), du pH (2,5–7,5), du temps de contact (2–180 min) et de la température (15–40 C). Une solution simulée de pluie acide a été préparée pour étudier la désorption du Cd adsorbé sur NMMT. Cette étude a montré que Le NMMT s'est révélé être un adsorbant potentiel et utile pour l'élimination des ions cadmium des solutions aqueuses. La capacité d'adsorption du NMMT augmentait à mesure que le temps de contact et les concentrations initiales d'ions de métaux lourds augmentaient. Un temps de contact de 60 min, un pH compris entre 6 et 7, une température de 25 C et une dose NMMT de 0,1 g étaient des valeurs optimales pour l'élimination des faibles concentrations de cadmium (22,4 mg / L) via le processus de sorption. Le processus de sorption de NMMT pour  $Cd^{2+}$  peut être bien ajusté par les modèles Langmuir et Freundlich. De plus, l'adsorption observée de Cd (II) par NMMT est en accord avec le modèle cinétique du pseudo-second ordre. D'après les données expérimentales, l'impact de la température et du temps sur le taux de désorption est faible et toutes les valeurs de désorption étaient inférieures à 1. Le pH de la solution de pluies acides simulée était un facteur influent, mais l'influence du pH peut être ignorée dans le processus de désorption naturelle. L'échange d'ions était le principal moyen d'élimination des ions cadmium du nano-MMT et des précipitations et une adsorption de surface se sont également produites dans une certaine mesure.

L'adsorption des ions Cd (II) sur NMMT était stable, comme en témoigne le faible taux de désorption de Cd-NMMT dans la solution de pluie acide simulée.



**Figure 18.** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de  $Cd^{2+}$  par NMMT

(Dosage NMMT = 0,1 g; volume de solution = 20 ml ; température = 25

C ; temps de contact : 60 min).

#### VI. 4 Des travaux sur l'adsorption du plomb

- ❖ **Chouchane (2009)** a travaillé sur l'élimination du plomb par du Kaolin provenant de Djebel Edbagh (Wilaya de Guelma). Il a trouvé que le temps d'équilibre est très court (14 minutes), il a utilisé 1 g/l de Kaolin pour le traitement d'une solution de 30 mg/l de Pb et l'élimination du plomb (30mg/l) est optimale à PH 4,4. Les résultats ont montré que le rendement et la concentration résiduelle obtenue dans le domaine du PH sont respectivement 62,26% et 11,32 mg/l. Pour les solutions de faibles concentrations initiales les rendements d'adsorption à l'équilibre est plus important. Les rendements obtenus sont inversement proportionnels à la concentration initiale, pour une gamme de concentration initiale allant de 10 à 100 mg/l de plomb. Pour une teneur initiale de 10 mg/l de plomb, la plus grande valeur calculée est de 96,3%.
- ❖ **Du et al (2011)** ont travaillé sur l'élimination du plomb par de kaolinite. Ils ont trouvé que le traitement par adsorption sur la Kaolinite (0,2g/l) d'une solution contenant initialement 10 mg/l de Pb pendant les 5 heures d'agitation atteint son équilibre. Le PH influe considérablement sur l'adsorption du plomb sur cette argile. Le modèle cinétique pseudo-second ordre convient parfaitement avec un bon coefficient de corrélation.



## VI. 5 Des travaux sur l'adsorption du Zinc

❖ **Larakeb et al, (2017)** ont étudié la possibilité d'élimination du zinc par adsorption sur une bentonite de Mostaganem (Algérie) et du kaolin, dans des solutions synthétiques d'eau distillée. La cinétique des résultats d'adsorption a montré que l'élimination du zinc est maximale avec une efficacité de 89,8 % pour la bentonite après 20 min et une efficacité de 45,48% pour le kaolin après 60 min de temps de contact. L'augmentation de la dose d'adsorbant (0,5 à 8 g/l) améliore l'efficacité d'élimination du zinc pour 5 mg/l comme une concentration initiale. L'efficacité d'élimination du zinc par les deux adsorbants diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en zinc (2 à 20 mg/l). Le pH du traitement affecte considérablement le taux de rétention du zinc. Les efficacités d'élimination du Zn sont perceptibles à pH basique. Quel que soit le paramètre de réaction testé, il semble que la bentonite soit plus efficace que le kaolin.

## VI.6 Conclusion

Au cours de ce dernier chapitre nous avons basé sur les résultats des travaux réalisés sur l'adsorption de quelques métaux lourds sur des différentes argiles activées. Les travaux scientifiques choisis sont des recherches réalisés aux laboratoires nationaux ou internationaux. Enfin, D'après ces résultats des revus bibliographiques cités précédemment on conclure que l'argile est un matériau utilisé comme adsorbant efficace pour éliminer des métaux lourds des solutions aqueuses.

# CONCLUSION GENERALE

The image features the text 'CONCLUSION GENERALE' in a bold, blue, sans-serif font. The text is slightly slanted upwards from left to right. Below the main text is a faint, semi-transparent reflection of the same text, creating a double-layer effect. The entire graphic is centered on a plain white background.

## **CONCLUSION GENERALE**

Notre travail est une étude bibliographique, compilée en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre il nous a été possible de passer en revue des généralités sur les métaux lourds concernant leur sources et répartition dans l'environnement, leur propriétés physiques et chimiques, leur impacts toxicologiques, leur norme dans l'eau potable et aussi dans les rejets industriels. Il en ressort que l'élimination de ces polluants apparaît nécessaire pour évaluer la qualité d'une eau traitée et garantir sa stabilité biologique, afin de garantir la santé du consommateur.

Dans le deuxième chapitre il nous a été possible de passer en revue de l'adsorption concernant ces types, son mécanisme, les facteurs qui l'influence, ces isothermes. Il en ressort que l'adsorption est un procédé efficace pour l'élimination des polluants.

Le troisième chapitre, une synthèse bibliographique sur les argiles concernant ces propriétés générales, sa formation, sa structure, ces classifications, ces impuretés, les facteurs influençant l'échange cationique, le rôle des cations échangeables, sa réactivité, sa surface spécifique, sa densité de charge spécifique et sa colloïdalité. Il en ressort que ces minéraux argileux sont des bons récepteurs des polluants, grâce à une propriété particulière qui les caractérise.

Le quatrième chapitre nous a permis de décrire les résultats de certains travaux de recherches scientifiques d'élimination de quelques métaux lourds par adsorption sur des argiles.

En définitive, nous pouvons dire que, vu l'importance qu'on attache aujourd'hui à l'amélioration de la qualité des eaux et à la protection de l'environnement, l'utilisation de l'argile à cause de leurs caractéristiques et leurs faible coût s'avère être une solution idéale pour l'élimination des métaux lourds contenus dans les solutions aqueuses.

### Références bibliographiques

- Abdelouahab C., Aït Amar H., Obretenov T. Z., Gaid A. (1988). Caractéristiques physicochimiques et structurales de quelques argiles bentonitiques du Nord-Ouest Algérien, *Analisis*, 16, 292-299.
- Académie des sciences. (1998). Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestions, Rapport n°42.
- Adamson A. W., A.P .GAST. (1997). *Physicalchemistry of surfaces*. Edition John Wiley New York.
- Adriano D.C.(2001). *Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals*. Springer-Verlag, New York.
- Adrienne P. (2003). *L'argile, médecine ancestrale de la tradition aux preuves scientifiques*, éditions Amirys SPRL, dépôt légal : 4e trimestre, ISBN : 2-930353-155.
- Akpomie K.G., F.A. Dawodu., K.O. Adebowale. (2015). *Alex, Eng. J.* 54(3), 757–767.
- AN H.K., Park B.Y., Kim D.S. (2001). Crabshell for the removal of heavymetals fromaqueous solution. *Wat. Res*, Vol. 35, No. 15, pp. 3551–3556.
- Arris S. (2008). *Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques ou inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales*. Thèse doctorat en sciences en génie des procédés, université de Constantine, Algérie.
- Auboiroux M. (1998). *Affinité de différents cations métalliques (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) pour une montmorillonite calcique*. Expérimentation et applications. Thèse Université d'Orléans. France.
- Azouz A. (1994). *Physico-chimie des tamis moléculaires*, Edition O. P. U., Alger.
- Baize D., Tercé M. (Coordonnateurs). (2002). *Les éléments traces métalliques dans les sols – Approches fonctionnelles et spatiales*. INRA Éditions, Paris. 570 p.
- Baker A.J.M., P.L Walker. (1990). *Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants*. In J. Shaw (Ed.). *Heavy Metal Tolerance in plants: Evolutionary aspects*, CRC Press. Boca Raton. Florida, (1990) p155-178.
- I. Pais et J. Benton Jones.(2000). *The handbook of Trace Elements*. Boca Raton, FL, St. Lucie Press, (2000) p223.
- Barka N., A. Nounah., A. Assabbane., Y. Ait Ichou. (2006). *Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : Comparaison avec le charbon actif*. *Covaphos II*. 4 ; 1-4.
- Barka N. (2008). *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté*. Agadir.
- Belkbir Z. (2007). *Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives*. Mémoire Magister, Boumerdes.
- Bellir K. (2002). *Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges*. Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine.
- Belmri Z. (2008). *Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de Kaolin DD et KT2*. Mémoire magister, Constantine.
- Benbelkacem O. (1999). *Valorisation de maroc de café dans le domaine du traitement des effluents de l'ennoblissement textile*. Mémoire d'Ingéniorat. Boumerdes.
- Benguella B. (2009). *Valorisation des argiles Algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solution*. Thèse de Doctorat. Tlemcen.
- Ben Hadj-Amara A., Besson G., Tchoubar C. (1987). *Caractéristiques Structurales d'une smectitedioctaédrique en fonction de l'ordre-désordre dans la distribution des charges électriques*, *Clay Mineral*, 22, 305-318.
- Ben Rhaiem H., Tessier D., Pons C. H. (1986) .*Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessicationhumectation*. PartI. Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals*, 21, 9-29.

## Références bibliographiques

---

- Bereket G., Aroguz A. Z., Ozel M. Z. (1997). Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and interface science*. Vol 187, Iss 2, pp 338-34.
- Besson G. (1980). Structures des smectites dioctaédriques. Paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets. Thèse de doctorat. Université d'Orléans.
- Boudchicha M.R. (2005). Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin-Dolomite. Thèse de Doctorat. Batna
- Bougdah N. (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister. Université de Skikda.
- Bouras O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges.
- Bourrelier PH., Berthelin J. (1998). Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. In : Tec Doc Lavoisier, Paris, 440 p.
- Brignon J.M., L Malherbe., S. Soleille. (2005). Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques, Rapport final, INERIS DRC-MECO- 2004-59520.
- Brindley G.W. (1996). Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*. 14, 27-34.
- Caillère S., S.Hénin., M. Rautureau. (1982). Minéralogies des argiles : Structures et propriétés physico-chimiques. Tome 1, 2<sup>ème</sup> édition Masson, Paris.
- Caillère S., Hénin S., Rautureau M. (1982).a, Minéralogie des argiles: I. Structure et propriétés physico-chimiques, Editions INRA et Masson, Paris, France.
- Caillère S., Hénin S., Rautureau M. (1982).b, Minéralogie des argiles: II. Classification et nomenclature, Editions INRA et Masson, Paris, Franc.
- Calvet R. (1973). Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. *Ann. Agronomie*, 24 (1), 77-133.
- Chaignon V. (2001). Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix-Marseille.
- Chavanne P. (2009). Remèdes à l'argile, éditions First, dépôt légal : aout 2011, ISBN : 978-2-7540- Li, B. Gao, T. Wu, B. Wang, X. Li. Adsorption uranium 3136-3.
- Chiffolleau J.F., Auger D., Chartier E., Michel P., Truquet I., Ficht A., Gonzalez J. L., et Romana L. A. (2001). Spatiotemporal changes in Cadmium contamination in the Seine estuary (France)». *Estuaries* 24 (6B): 1029-1040.
- CHOUCHANE T. (2009). Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques. Thèse de doctorat en chimie. Université ANNABA.
- Colas, R. (1997). La pollution des eaux, coll, « Que dais je ? » P U F, Paris 4<sup>ème</sup> édition.
- Crine M. (1993). Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. *Turbune de l'eau*, N°.561 (1993) 3-19.
- Dananaj I., Frankovská, J., Janotka, I. (2005). The influence of smectite content on microstructure and geotechnical properties of calcium and sodium bentonites. *Applied Clay Sciences*, 28, 223–232.
- Deneux-Mustin S., Roussel-debet S., Mustin C., Henner P., Munier-Lamy C., Colle C., Berthelin J., Garnier-Laplace J., leyval C. (2003). Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. Lavoisier. Londre-Paris- New York. 281 p.
- Deneux-Mustin S., Roussel-Debet C., Mustin P., Henner C., Munier-Lamy C., Colle J., Berthelin J., Garnier-Laplace., C. Leyval. (2003). Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces: influence des micro-organismes du sol, TEC et DOC, Paris, p34-54.

## Références bibliographiques

---

- Denis Baize.(1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. Un point sur... INRA Éditions, Paris, Présente les résultats du programme ASPITET.
- Di Benedetto M. (1997). Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Les métaux lourds, Centre spin, Ecole des mines de Saint-Étienne.
- Di Toro, Kavvados, D.M.,Matheu C.D.,Paquin,R., Winfield R.P.(2001).The persistence and availability of metals in aquatic environments.ICME (International Council on Metal and the Environment ),67p.
- DU E., YU S., Zuo L., Zhang j., Huang X., Wang Y. (2011). Pb(II) sorption on molecularsieve Analogues of MCM-41 synthesized from kaolinite and montmorillonite. Applied Clay Science,N° 51,94-101.
- Duchaufour P. (1988). Abrégé de pédologie, Edition Masson, Paris, France.
- Duursma E., Carroll J., Eds. (1996). Environmental Compartments - Equilibria and assessment of Processes between Air, Water, Sediment and Biota. Berlin, SpringerVerlag. 277 pp.
- El Hraiki A., Kessabi M., SabhiY., Bernard P., Buhler DR. (1992).Contamination par le cadmium, le chrome, le mercure et le plomb des produits de la pêche marocaine prélevés en mer Méditerranée. Rev Med Vet. 143 : 49-56, 1992.
- ErdalEren. (2008).Removal of copper ions by modifiedUnyeclay, Turkey.Journal of HazardousMaterials 159, (2008), 235–244.
- Faisandier K. (1997) .Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse, Université d'Orléans.
- Farmer C. (1974).Layered silicates, The InfraredSpectra of Minerals, Monograph No 4, Mineralogical Society, London, pp. 331-363.
- Fontan J.(2003). Les Pollutions de l'Air les Connaitre pour les Combattre. 2ème Ed., Vuibert, Paris, 211p.
- Gérard G.C. (1999). L'eau, tome 1 : Milieu naturel et maîtrise et tome 2 : Usages et polluants. Versailles, Institut National de la recherche Agronomique (Coll. « Un point sur ... »), .
- Ghayaza M. (2012). Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuse des sites de stockages déchets. Thèse de Doctorat ; Orléan
- Glaeser R. (1953). Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse de doctorat d'état, Université Paris VI.
- Greffard j .,Sarcia C., Bourga.(1985). Étude de la contamination des sols sous les champs d'épandage d'Achères. Hydrogéologie n" 1, 55-64.
- Güven N. (1991). Smectites. In : Hydrousphyllosilicates, Reviews in Mineralogy, Vol. 19, ed., S. W. Bailey, 497-559.
- Hamouche A. (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels; thèse de Doctorat. Boumerdes.
- HAMDI N., SRASRA E. (2011). Removal of phosphate ions fromaqueousslutionusing Tunisian Clay sminerals and syntheticzeolite, National Center of Research in Materials Science, BorjCedria Technopole 95-2050, Tunisia
- Holtz R.D., W.D. Kovacs. (1991). Introduction à la géotechnique. Edition de l'école polytechnique de Montréal.
- Hopkin, S.P.(1989). Ecophysiology of metals in terrestrialinvertebrates. Elsevier, Applied science, NY, USA, 366 p.
- Huang w., chen j, he f., tang j, li d., zhu y, zhang y. (2015). Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite : insight intoequilibrium, kinetics and thermodynamics, Applied Clay Science. Vol 104. PP 252-260

## Références bibliographiques

---

- Huynh T.M.D.(2009). Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflore tellurique. Thèse de doctorat. Université Paris est.169-170: 4,7.
- Jad Wakim. (2005). Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de doctorat de l'Université de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Jada A., S Erlenmeyer. (2012). Zêta Potential of Calcium Carbonate Precipitated in the Presence of Sodium Polyacrylates, *J. ColloidSciBiotechno.* 1, 129-136.
- Jouenne, C. A. (1984). *Traité céramique et matériaux minéraux*, Edition Septima, Paris, France.
- Kabata-Pendias A., Pendias, H.(2001). *Trace elements in soils and plants*. 3rd CRC Press, Boca Raton, London, New-York, Washington D.C.
- Kahr G., Madsen F. T. (1995).Determination of the cation exchange capacity of the surface area of bentonite by methyleneblue adsorption, *Applied Clay Science*, 9, 327-336.
- Kast W et W Otten. (1987). The breakthrough in fixedbedadsorbers: method of calculation and effects of processparameters. *Intern. Chem. Eng.*, 29 (2), 197, 1987.
- Kehila Y., et al. (2006). Approche méthodologique pour la mise en place d'outils de conception, de suivi et de contrôle des installations de traitement et d'élimination des déchets solides urbains dans les Pays en Développement (PED): rôle de la recherche interuniversitaire. Mostaganem. Algérie.
- Kislenko V.N. (2002). *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*.Edition Dekker, New York.
- Kozaki T., Sato H., Sato S., Ohashi H. (1999). Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite. *Engineering Geology*, 54, 223-230.
- Krishna Mohan K., Marion G. Red, Scott Fogler H. (1999). Formation damage in smectiticsandstones by high ionicstrengthbrines. *Colloids& surfaces*, 154, 249-257.
- Lacoue-labarthe, Thomas. (2007). Incorporation des métaux dans les œufs de la seiche commune *Sepiaofficinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat : Océanologie Biologique & Environnement Marin, 200 p.
- Langlois C. Les argiles, genèse et utilisations, <http://www.normalesup.org/-clanglois/>
- Langmuir D. (1997) .*Aqueousenvironmentalgeochemistry*. Prentice-Hall. 600 p.
- Laribi S., J. M. Fleureau., J. L. Grossiord and N. Kbir-Arighuib. (2005). Comparative yield stress determination for pure and interstratifiedsmectiteclays. *Rheol. Acta* 44, 262-269.
- Larakeb M., Youcef L., Achour A. (2017). Removal of Zinc from Water by Adsorption on Bentonite and Kaolin. *Athens Journal of Sciences- Volume 4, Issue 1 – Pages 47-58*. DOI: 10.30958/ajs.4-1-4.
- Larhyss journal, ISSN 1112-3680, n°04, juin2005, pp, 129-140.
- LCPE : Loi Canadienne sur la Protection de l'Environnement.(1994). Liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation. Le nickel et ses composés. ISBN 0-662-99255-5, National Printers, Ottawa.
- Le Bouffant L. (1988). Pollution Atmosphériquepar les Aérosols Solides et Liquides. *Techniques de l'Ingénieur, Analyses Chimiques et Caractérisation «Mesure et Analyse »*.5000p.
- Lefevbre I., A. Lajudie. (1987). Détermination des capacités d'échange des argiles, corrélation avec certaines propriétés physico-chimiques. Note technique C. E. A, SESD/87.
- Legret m., divet l., juste C.(1988). Movement and speciation of heavymetals in a soilamendedwithsewagesludgecontaining large amount of Cd and Ni. *Wat. Res.* 22(8), 953-959.
- MabrroukEloussaief., IkramJarraya., Mourad Benzina. (2009).Adsorption of copper ions on twoclaysfromTunisia : pH and temperatureeffects. *Applied Clay Science*, n° 46, 409-413.



## Références bibliographiques

---

- Manceau A, M. A. Marcus, N. Tamura. (2002). Quantitative speciation of heavymetals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature. Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 49, 341-428.
- Mara, D.D.(1980).Sewagetreatment in hot climates, Ed. John willey and sons.
- Mazlanis., Maarouf A., Rada A., El meray M., Pihan J.C.(1994). Étude de la contamination par les métaux lourds du champ d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech (Maroc). Rev. Sci. Eau, 7, 55-68.
- McKenzie R. C. (1975) .The classification of soil silicates and oxydes. In : Soil components vol. 2 ; Inorganic components. Giesecking J. E. eds. Spring-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 1-25.
- Méring J.,Glaeser R. (1954).Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. Bull. Soc. Franc.Minér. Crist., LXXVII, 519-530.
- Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (MATE). (2003). Etat de l'environnement et politiques suivies. Alger. Algérie, p175-236.
- Miquel M.(2001). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (Dir.) . Rapport Sénat Nf 261: 360.
- Morel R. (1989). Les sols cultivés, Edition Technique et documentation–Lavoisier, Paris, France.
- Naib N. (2006). Etude de la propriété d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister. Boumerdes.
- Nguyen-Thé D., J-C., Baubron. (2001). Anomalie en cadmium dans les eaux des forages AEP de dourd'hal – interprétation et remédiation . Rapport BRGM/RP-51196-FR.
- Norrish K. (1954). The swelling of montmorillonite. Disc. Faraday Soc. 18. 120-133.
- Ouakouak. Ak., youcef l. (2016). Adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°27, Sept 2016, pp. 39-61.
- Pais., J. Benton Jones. (2000). The handbook of Trace Elements. Boca Raton, FL, St. Lucie Press, (2000) p223.
- Pédro G. (1994). Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.
- Pereira F.A., K.S. Sousa., G.R.Cavalcanti., Int. J. (2013).Biol. Macromol. 61, 471–478 (2013)
- Pervolaraki M., P. E. Dyer., P. Monk. Ablation. (2004).studiesusing a diodepumpedNd :YVO4 micro-laser. Appl. Phys. A, 79 :849–854.
- Peter Balaz., Andrea Aláčová., JaroslavBriančin. (2005). Sensitivity of Freundlich equation constant  $1/n$  for zinc sorption on changesinduced in calcite by mechanical activation”, Chemical Engineering Journal, 114: 115-121.
- Pierre M. (2000). Pollution Atmosphérique : Causes, Conséquences et Solutions. Ed. Ellipses, Paris, 213p.
- Pons C. H., Rouddeaux F., Tchoubar D. (1981) .Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température. Clay Minerals, 16, 2342.
- Pons C. H., Rousseaux F., Tchoubar D. (1982).Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. Clay Minerals, 17, 327-338.
- Ramade F. (1992). Précis d'écotoxicologie. Paris.
- Reichardi F. (2008). Ingestion spontanée d'argiles chez le rat : rôle dans la physiologie intestinale. Thèse de Doctorat. Strasbourg.
- Rejsek, F. (2002). Analyse des eaux. Aspects réglementaires et techniques.



## Références bibliographiques

---

- Robert M., Juste C. (1999). Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol. In Club CRIN Environnement et Ministère de l'environnement. Spéciation des métaux dans le sol. Paris : CRIN.
- Sanders B.M., Jenkins K.D., Sunda W., Costlow J. D. (1983) Free cupric ion activity in sea water : effects on methallothionein and growth in crablarvae, science, N°.222, 53-55.
- Sanders J.R., S.P McGrath., T.M. Adams. (1986). Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrassgrown on sewagesludge-contaminatedsoils of different pH, J. Sci. Food Agr. 37, 961-968.
- Sciences\_Terre/Argiles/Argiles0.html, Date de création Septembre. (2005).
- Sezgin N., Ozcan H.K., Demir G., Nemlioglu S., Bayat C. (2004).Determination of heavymetal concentrations in streetdusts in Istanbul E-5 highway. Environ Int, 29(7), 979-985.
- Sedira N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magistère En Chimie Physique et Analytique de l'Université Souk-Ahras.
- Sing K.S., J Gregg. (1982). Adsorption, surface area and porosity. Edition AcademyPress, New York.
- Sposito G. (1989). The chemistry of soils, Oxford UniversityPress, New York.
- Suquet H. (1978). Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 269p.
- Tarras-Wahlberg N H; Flachier A; Lane S N; Sangfors D. (2001). Environmental impacts and metalexposure of aquaticecosystems in riverscontaminated by smollscale gold mining: The Puyango River basin, southern.
- Thevenot ,D.,Meybeck, M., Chesterikof, A.,Chevreuil, M.,Huang, W.W., Estebe, A., Idlafkih ,Z., Jairy, A., Bussy, A. L., Garnaud, S., Mouchel, J.M.(1998). Pourquoi tant de métaux? Pp 11 .1-11.44 In Meybeck M., de Marsily G. Fustec E. (Eds) La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé ; Elsevier, Paris. 749p.
- Touret O., Pons C. H., Tessier D., Tardy Y. (1990) .Etude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées Mg<sup>2+</sup> aux fortes teneurs en eau. Clay Minerals, 25, 217-233.
- Tucker M. E. (2001).SedimentaryPetrology - An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks 3ème éditions, Edition La Livrothèque, Marseille, France.
- Ubago-PerezR., F. Carraxo-Marin., D. Fairen-Jinenez., Moreno- Castilla. (2006).Granular C. and monolithicactivedcarbonfrom KOH activtion of olive stones. Miropor. Mesopor. Mater. 92; 64-70.
- USEPA. (2001). U.S.Evironmental. Protection. Agency.Update of ambient water qualitycriteria for cadmium, U.S.EPA-822-R-01-001, Washington, D.C.
- Villieras F. (2008). Argiles : histoire d'avenir, éditions Récréateurs, dépôt légal.
- Von der Linde D., K. Sokolowski-Tinten., J. Bialkowski.(1997).Lasersolid interaction in the femtosecond time regime. Appl. Surf. Sci., 109–110 :1– 10, 1997.
- Wei Liu, Chenchen Zhao, Shutao Wang, Lin Niu, Yunli Wang, ShuxuanLiang, Zhe Cui. (2017). Adsorption of cadmium ions fromaqueous solutions using nano-montmorillonite: kinetics, isotherm and mechanismevaluations. ResChemIntermed DOI 10.1007/s11164-017-3178-y.
- Yahiaoui N.(2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister. Université de tiziouzou. Algérie.
- Xanthoulis D.(1993). Valorisation agronomique des eaux usées des industries agroalimentaires. Tribune de l'eau n° 563/3, Mai-Juin.
- Yatribi A.(1997). Étude ecotoxicologique des rejets industriels de tanneries de la ville de Marrakech : impact, speciation chimique, traitement et évaluation de la toxicité. Thèse de

## Références bibliographiques

---

- troisième cycle. Université Cadi-Ayyad, Faculté des sciences Semlalia, Marrakech (Maroc), 150 p.).
- Youcef L.,S. Achour. (2005).Elimination des phosphates par des procédés physico-chimiques. Larhyss journal, ISSN 1112-3680, n°04, pp, 129-140.
- Zaidi H. (2008). Etude du mécanisme de fixation du potassium dans les sols. Application à la montmorillonite bionique Na-Ca, Mémoire de Magister, Université de Mostaganem.