N° Ordre……/FT/2020

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**

**Faculté de technologie**

**Département de Génie des procèdes**

**Mémoire Pour l'obtention du diplôme de Master 2**

**Spécialité : Génie chimique**

## Thème

# Valorisation de la bentonite brute pour éliminer Le cuivre des eaux résiduaires


**Réalisé par :**

**M^me^** .Guettache Nawel

**M^lle^** .Belkadi Amira


**Devant le jury :**

| | | |
|---|---|---|
| **M^r^**.AKSSAS.H | MCA | Président |
| **M^me^**.BANDOU.S | MCB | promotrice |
| **M^me^**.BEN BOUABDALLAH.A | MCB | Examinatrice |
| **M^me^**.larid .R | MAA | Examinatrice |
| **M^me^**.KHAMMARI.F | MAB | Examinatrice |

Année Universitaire 2020/2021

# Remerciements

Je tiens à remercier Mr le recteur de l'Université de Boumèrdés, **Mr. yahi**

Je tiens aussi à remercier Mr le Vice-Recteur, **Mr .chammani**

Je tiens aussi à remercier Mr le Doyen de La Faculté de technologie, **Mr .saidi**

Je tiens aussi à remercier Mr le Vice Doyen de la Faculté de technologie, **Mr. benakmoum**

Je tiens aussi à remercier **Mr .Radi**

Je tiens à remercier ma promotrice, **Mme.bandou samira,** pour son encadrement, son soutien tout au long de mon travail ainsi que son aide documentaire et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier **Mr.akssas,** président de jury pour l'honneur qu'il me fait de présider la soutenance de mon mémoire ainsi que les membres de jury le **Mme.ben bouabdallah. et Mme. khammari** pour l'honneur qu'il me font d'accepter la tâche d'examiner mon travail.
Je n'oublie pas de remercier l'ensemble des enseignants de **faculté de technologie** pour toutes les connaissances acquises auprès d'eux et qui ont beaucoup contribué pour la réalisation de ce travail.

Je remercie les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin pour leur précieuse aide dans la prise en charge des différentes analyses, particulièrement **Mr.hachmi ,Mr.guettache samir , M$^{ell}$.mouheb nawel,M$^{elle}$.mouheb celia.**

# Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mon Très Cher Petit Poussin **ASSIL**, C'est à toi mon adorable ange, ma joie, mon petit trésor que maman dédie ce travail pour te dire que tu resteras pour toujours le rayon du soleil qui égaye ma vie.

A mon mari **HAKIM**

Pour le soutien moral et le respect que tu m'as offert, je te dédis ce travail, qui n'aurait vu le jour sans ton aide.

Les deux personnes les plus chères à mon cœur, mon père **NACER** et ma mère **MALIKA**, qui m'ont apporté soutien et réconfort tout au long de mes études.

A mes très chers frères **FARES** et **AYMEN.**

A mon frère **SAMIR** et sa femme **SAMAH**, qui m'ont toujours aidé et encouragé et qui étaient toujours à mes côtés. Je vous dis merci.

Je n'oublie pas de remercier la famille **Benhalla.**

A ma chère **AMIRA** et sa famille

Chère amie avant d'être binôme, pour tous les moments de joie qu'on a passés ensemble. Je prie dieu de t'accorder bonheur et succès… adorable SŒUR !

***NAWEL***

# Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Tous ceux qui se sont donné toutes les peines et les sacrifices, pour me voir réussir dans la vie.

Les deux personnes les plus chères à mon cœur, mon père **ALI** et ma mère **HOURIA**, qui m'ont apporté soutien et réconfort tout au long de mes études.

Mes frères **AMINE** ,**NIDAL** et **IYAD.**

Tous mes amis

AUSSI a La famille **BELKADI**

Et sans oublier mes enseignants qui m'ont soutenu durant Toutes mes années d'études.

***AMIRA***

# Table des matières

**Chapitre I Synthèse bibliographique sur les argiles**

1. Etude Bibliographique ..... 10
   1.1 Introduction. ..... 10
   1.2 Définition des Argiles : ..... 10
   1.3 Structure Des Minéraux Argileux : ..... 11
      1.3.1 La Couche Octaédrique : ..... 12
      1.3.2 La Couche Tétraédrique : ..... 12
   1.4 Classification Des Phyllo Silicates : ..... 12
   1.5 Les principales familles structurelles : ..... 13
      1.5.1 Famille des minéraux à 7A° ..... 13
      1.5.2 Famille Des Minéraux A 10A° ..... 14
      1.5.3 Famille Des Minéraux A 14A° : ..... 15
   1.6 Les Propriétés Des Argiles : ..... 16
      1.6.1 Capacité D'Echange Cationique (C.E.C) : ..... 16
         1.6.1.1 Notions De Cations Echangeables : ..... 16
         1.6.1.2 CEC Interne (Substitutions Isomorphiques) : ..... 17
         1.6.1.3 Les Phénomènes De Bordure (CEC Externe): ..... 18
         1.6.1.4 Acido-Basicité Au Sens De Lewis : ..... 18
   1.7 La Bentonite : ..... 19
   1.8 Domaine d'Utilisation : ..... 22
2. Chapitre II ..... 24
   2.1 Introduction ..... 24
   2.2 Définition et description générale de l'adsorption ..... 24
   2.3 Types de l'adsorption ..... 25
      2.3.1 Adsorption physique ..... 25
      2.3.2 Adsorption chimique ..... 25
   2.4 Description du mécanisme d'adsorption ..... 26
   2.5 Facteurs influençant sur l'adsorption ..... 27
   2.6 Description Du Mécanisme De La Cinétique D'Adsorption : ..... 29
3. Isothermes d'adsorption ..... 30
   3.1 Classification des isothermes ..... 30
   3.2 Modélisation de l'adsorption ..... 32
      3.2.1 Isotherme de Langmuir ..... 32

3.2.2 Isotherme de Freundlich ..... 33
3.1 Les métaux lourds ..... 35
3.1.1 Introduction ..... 35
3.1.2 Définition . ..... 35
3.2 Effets sur l'environnement ..... 36
3.3 Les effets biochimiques des métaux lourds ..... 37
3.4 Sources d'émission ..... 38
3.4.1 Sources naturelles ..... 38
3.4.2 Sources anthropiques ..... 38
3.5 Normes de rejets : ..... 40
3.6 Effet sur la santé … ..... 41
3.7 Le cuivre ..... 42
3.7.1 Généralité ..... 42
3.8 Définition : ..... 43
3.8.1 Origine des contaminations ..... 44
3.8.2 Toxicité ..... 45
3.8.3 Propriétés physicochimiques du cuivre ..... 45
3.8.4 Utilisation du cuivre : ..... 46
3.8.5 Effet du cuivre sur la santé et l'environnement ..... 47
3.8.5.1 Effet du cuivre sur la santé : ..... 47
3.8.5.2 Effet du cuivre sur l'environnement : ..... 48

# Liste des figures

**Chapitre I**

Figure I. 1 Structure Feuilletée …..... 11
Figure I. 2 Unités Structurelles (a, b).Tétraédriques Et Octaédriques ... ..... 12
Figure I. 3 Modèle Structural De Kaolinite : a- Feuillet Tétraédrique, b-Octaèdre-..... 14
Figure I. 4 Micrographe De La Kaolinite ..... 14
Figure I. 5 Structure De Minérale Argileuse (Illite)..... 15
Figure I. 6 Structure De Minérale Argileuse « Chlorite » ..... 15
Figure I. 7 Représentation Schématique De La Structure D'Une Montmorillonite..... 20
Figure I. 8 Représentation Schématique De L'Empilement Des Feuillets Dans Une Sméctite
…….. ..... 21
Figure I. 9 Etapes De Gonflement D'Un Agrégat ( Bentonite MX-80) …..... 21

**Chapitre II**

Figure II. 1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau
Microporeux ..... 27
Figure II. 2 Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide
l'interface solide/ solution aqueuse (modifié de Trudgille, 1986) …. ..... 30
Figure II. 3 Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. ..... 31

**Chapitre III**

Figure III. 1 Spéciation du cuivre dans les eaux naturelles. …..... 46

# Liste des tableaux

Tableau 1 Capacité d'Echange Cationique Des Minéraux Argileux ..... 18

Tableau 2 Différences Principales Entre Les Deux Types d'Adsorption ..... 26

Tableau 3 Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement .. .. 39

Tableau 4 Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur ……. ..... 41

# INTRODUCTION GENERALE

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques, et chimiques notamment les métaux comme le constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaine alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Dans ce but, diverses techniques de purification sont utilisées : Parmi celles-ci, nous trouvons l'extraction par membrane, la coagulation-floculation, l'électrolyse, l'extraction par solvant, l'osmose inverse, et l'adsorption.

Le traitement par la technique d'adsorption est de plus en plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux, en mettant en jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbat. Et aussi par des échanges ioniques entre l'adsorbat (déchet) et l'adsorbant (argile, charbon actif …ect), Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif donne de bons rendements, mais les argiles ont montré également un meilleur pouvoir de dégraissant et de décolorant des eaux polluées par des rejets industriels.

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour centre d'intérêt principal la valorisation de certains types d'argiles bentonitiques algériennes très abondantes

telle que la montmorillonite sous forme purifiée, activée et organophile afin d'éliminer les cotions des métaux lourds notamment le Cuivre ($Cu^{+2}$).

Notre manuscrit comporte trois chapitres :

- Chapitre I : synthèse bibliographique sur les argiles.
- Chapitre II : synthèse bibliographique sur l'adsorption.
- Chapitre III : les métaux lourds (le cuivre).
- Et enfin une conclusion générale.

# CHAPITRE I

## Synthèse bibliographique sur les argiles

# 1. Etude Bibliographique

## 1.1 Introduction.

L'argile désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inferieur de 2μm). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très semblable à la décomposition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates, quartz.... Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques. Les argiles sont caractérisées par une structure feuilletée (phyllosilicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Grace à divers propriétés physico-chimiques comme la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la faible perméabilité, les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux de construction, le cosmétique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires.

## 1.2 Définition des Argiles :

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme et généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés **[3]**.

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2µ environ **[3]**.

Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine , d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe) , magnésium (Mg) , et de faibles quantités de sodium (Na) , et de potassium (K).

D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : La grande superficie et la réactivité chimique à la surface **[3]**.

## 1.3 Structure Des Minéraux Argileux :

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles.

Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette.

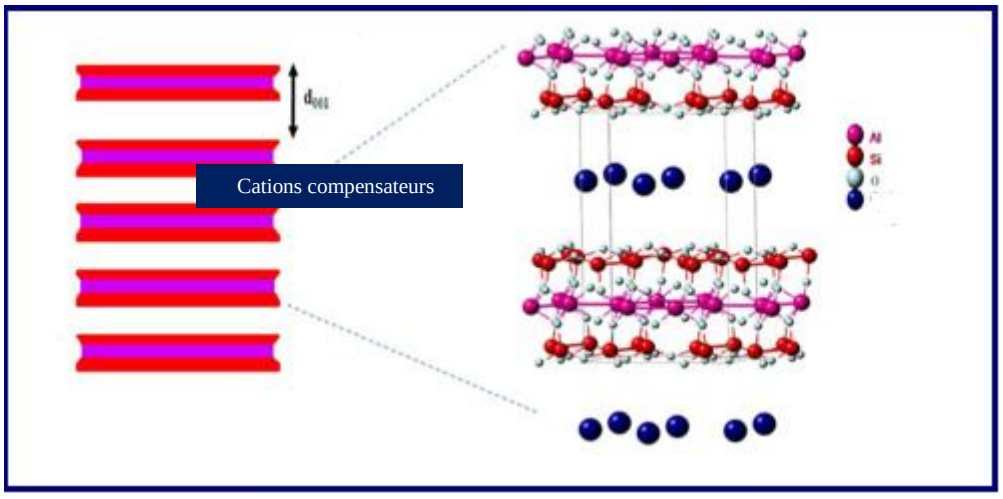


**Figure I. 1 Structure Feuilletée [4]**

### 1.3.1 La Couche Octaédrique :

Cette structure est composée de deux feuillets d'oxygènes ou hydroxyles compacts dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés.

### 1.3.2 La Couche Tétraédrique :

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles.

Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition $Si(OH)_4$ .

C'est les différentes combinaisons entre les deux unités (la feuille octaédrique d'alumine et feuille tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base qui forment la gamme des minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes.

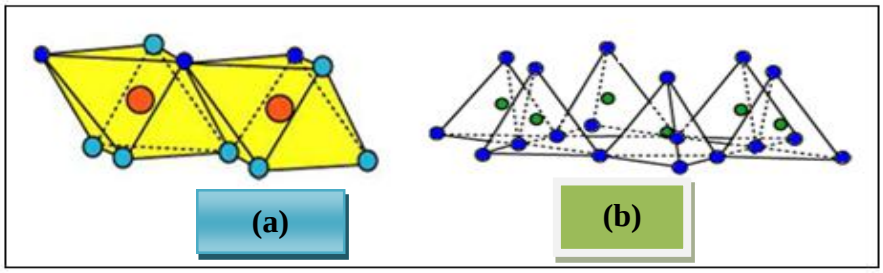


**Figure I. 2 Unités Structurelles (a, b).Tétraédriques Et Octaédriques [4].**

## 1.4 Classification Des Phyllo Silicates :

Les phyllo silicates sont classés principalement selon trois critères :

- L'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T).
- La quantité des sites octaédriques occupés par $Al^{+3}$ .

Pour la couche octaédrique la quantité de groupement substitués des ions d' $Al^{+3}$ par les ions bivalents (souvent le $Mg^{+2}$), ou de $Si^{+4}$ par des ions trivalents ($Al^{+3}$) pour les couches tétraédriques.

S'il y a juxtaposition d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, on obtient un minéral noté T.O.

- Les sites octa occupés par des ions de magnésium ($Mg$), donne la chrysolite.
- Les sites octa occupés par des ions d'aluminium ($Al$), donne la kaolinite $Al_2(OH)_4Si_2O_5$.

S'il y a juxtaposition d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques on obtient un minéral noté T.O.T.

Comme le talc et (talc $Mg_3$) $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$

Les sites octa occupés par des ions aluminium (Smectite dioctaédrique) donne : Les Pyrophyllite $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$. **[2]**.

## 1.5 Les principales familles structurelles :

Il existe plusieurs familles de minéraux (Phyllosilicates**)[5]**.

- La famille des minéraux à 7 A°
- La famille des minéraux à 10A°.
- La famille des minéraux à 14 A°.

### 1.5.1 Famille des minéraux à 7A°

Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le représentant de cette famille et le plus commun est la kaolinite, c'est un minéral dioctaédrique où il se produit très peu de substitutions iso morphiques. En adoptant une écriture verticale, correspondant à l'axe Z du feuillet, on représente les schémas des motifs unitaires **[5].**

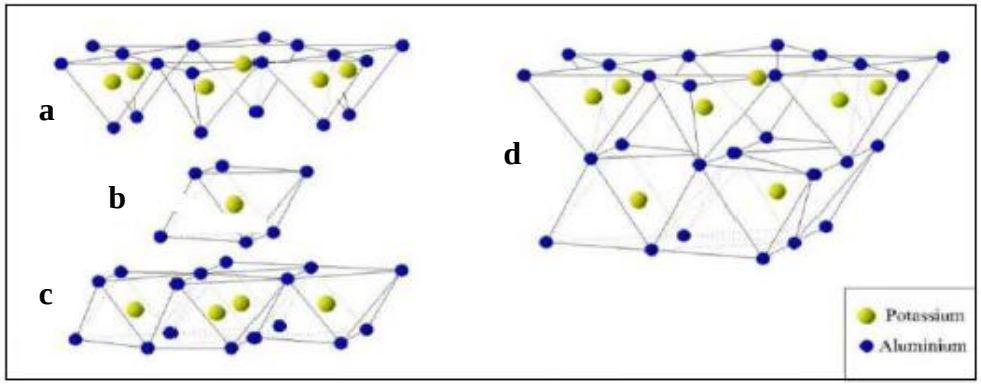


**Figure I. 3 Modèle Structural De Kaolinite : a- Feuillet Tétraédrique, b-Octaèdre-Les Atomes Coordonnés Peuvent Etre Al, Fe, ou Mg, C-Feuillet Octaédrique, d- Modèle Schématique De La Couche De Kaolinite [4].**

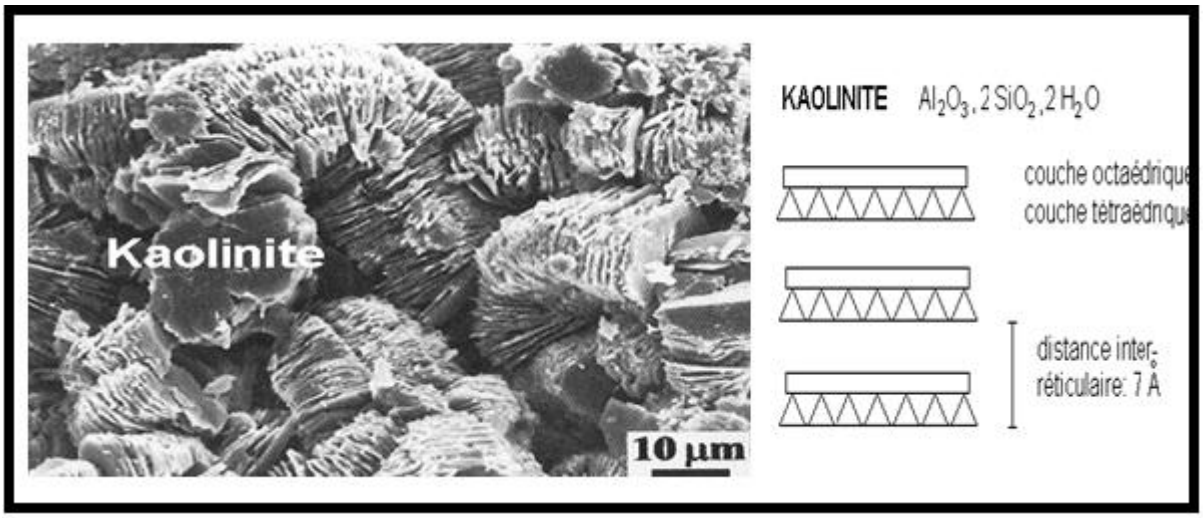


**Figure I. 4 Micrographe De La Kaolinite [4].**

### 1.5.2 Famille Des Minéraux A 10A°.

C'est une famille où chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique prise en sandwich par deux couches tétraédriques. C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette famille, sont en trop, les micas plus ou moins altérés (illites) et la glauconite. L'illite se présente sous forme des feuillets de 10A° à trois couches.

Ces caractéristiques minéralogiques sont proches de celles des micas d'où l'existence d'intermédiaires illite- mica blanc. La glauconite correspond à des

feuillets de 10A° dont les plaquettes empilées peuvent donner de petits grains vert jaunâtre ou vert bleu.

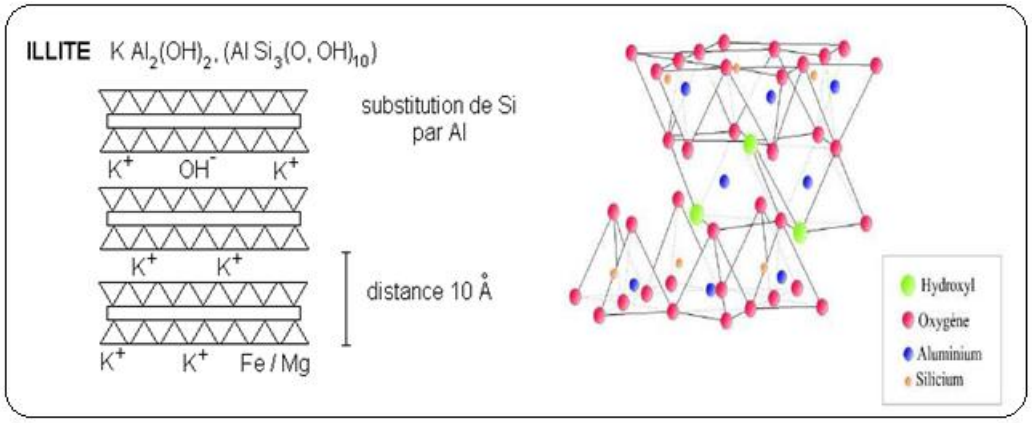


**Figure I. 5 Structure De Minérale Argileuse (Illite).**

### 1.5.3 Famille Des Minéraux A 14A° :

Cette famille de minéraux se distingue des deux autres, par sa structure composite formée par la superposition de deux feuillets élémentaires, un feuillet à 14A° du type Mica, et d'un feuillet brucitique.

Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais, qui sont caractérisés par une équidistance stable, du fait que le feuillet burcitique est électriquement chargé. Lorsque ces chlorites présentent un déficit de charge, La substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflants **[5]**.

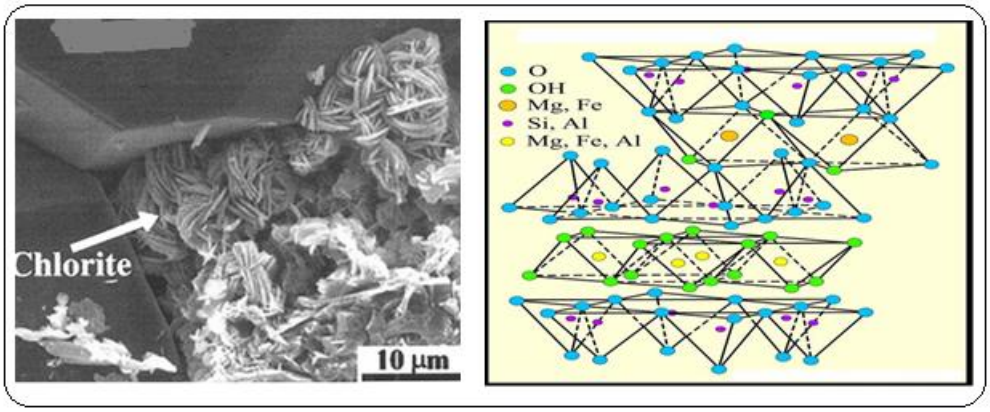


**Figure I. 6 Structure De Minérale Argileuse « Chlorite » [2].**

## 1.6 Les Propriétés Des Argiles :

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules **[6],** donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles :

### 1.6.1 Capacité D'Echange Cationique (C.E.C) :

#### 1.6.1.1 Notions De Cations Echangeables :

La neutralité électrique des charges doit être respectée, et cela à l'échelle du motif unitaire ou de la maille constituant le feuillet argileux, elle peut être obtenue par simple combinaison des couches tétraédriques de silice (Si) et des couches octaédriques d'alumine (Al) comme dans le cas de la kaolinite. Plus généralement, en raison de ce que les cations constitutifs de certains sites du réseau sont souvent substitués par d'autres, de valence plus faible, l'équilibre électrique ne peut être rétabli que par l'apport de charges de compensation.

On signale que toutes les cavités ne sont pas nécessairement des sites disponibles pour l'occupation par des cations.

Les possibilités de fixation des charges de compensation à l'intérieur du feuillet sont donc limitées.

En général, quand il y a substitution avec déficit de charges dans la couche tétraédrique, la compensation peut se faire par l'introduction de cations dans les cavités hexagonales de sa couche élémentaire d'oxygènes, donc sur l'une des faces basales du feuillet. Dans ce cas les cations sont énergiquement liés et peuvent être communs à deux feuillets successifs, ils donnent une grande stabilité aux empilements de feuillets comme pour le cas des illites.

Quand la substitution a lieu dans une couche octaédrique enfermée entre deux couches tétraédriques, les charges d'appoint se placent également dans les

cavités hexagonales de l'une des couches tétraédrique. Ainsi les cations étant éloignés de la couche déficitaire, seront très faiblement liés, c'est le cas de la montmorillonite.

Comme il n'y a pratiquement plus d'attraction entre les feuillets successifs ils sont alors facilement accessibles par le milieu environnant et peuvent être échangés avec d'autres ions.

Les cations échangeables sont donc constitués principalement par les porteurs de charges de compensation faiblement fixés sur les plans basaux des feuillets et aussi , dans une certaine mesure , par ceux retenus latéralement dont les charges satisfont les valences rompues aux limites du cristal.

La quantité de cations susceptibles d'être échangée, représente la capacité d'échange de cations (C.E.C), exprimée en milliéquivalents par 100g d'argile calcinée à 1000 C°. Pour les montmorillonites, selon leurs origines, elle varie selon certains auteurs de 80 à 150 meq/100g, **[6].**

Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

#### 1.6.1.2 CEC Interne (Substitutions Isomorphiques) :

La plus fréquente est la substitution d'$Al^{3+}$ par $Mg^{2+}$ dans la couche octaédrique, c'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite, pour cette argile **[5].** La distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

### 1.6.1.3 Les Phénomènes De Bordure (CEC Externe):

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. D'autres cations, le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH **[**6**].**

### 1.6.1.4 Acido-Basicité Au Sens De Lewis :

Lewis a considéré, comme acide toute molécule pourvue d'un orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base. Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base $OH^-$, donneur d'électrons, ou à un autre donneur L-,Base plus forte, selon l'équilibre suivant : **[7] .**

**X-OH + L- X-L +$OH^-$**……..(I.1).

**Tableau 1 Capacité d'Echange Cationique Des Minéraux Argileux**

| *Minéraux argileux* | *La capacité d'échange cationique (meq /100g)* |
|---|---|
| *Kaolinite* | 3-15 |
| *Montmorillonite* | 80-150 |
| *Illite* | 10-40 |
| *Vermiculite* | 100-150 |
| *Chlorite* | 10-40 |

Nous remarquons que La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est la plus importante (dans la gamme de 80-150 meq /100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques respectivement **[8].**

## 1.7 La Bentonite :

Le mot « Bentonite », dérivé du nom Fort Benton dans le Wyoming (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile, il s'agit d'une appellation technique, donnée pour toute argile ayant comme composant principal la montmorillonite, dont le nom fut proposé en 1847 par Damour et Salvetat pour rappeler le nom de la montagne Montmorillon, près de Vienne (France) où elle à été découverte pour la première fois.

***** La montmorillonite est généralement un produit d'altération de roches éruptives, quelle que fois de cendres volcaniques, d'après Millot (1954), la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en bases ; particulièrement en Mg et pH légèrement ou nettement alcalin **[5].**

La formule générale de la montmorillonite :

$$Si_4O_{10}\left[Ai_{(2-x)}R_x^{+2}\right](OH)_2CE_x nH_2O$$

Avec :

$R^{+2} : Mg^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}.$

$Ai : peut\ etre Fe^{+3}, Cr^{+3}.$

*X :* Charge du feuillet.

*CE* : Cations interfoliaires : $Na^+$, $K^+$, $Ca^{+2}$, $Mg^{+2}$….etc.

*R :* Est constitué de Magnésium *(Mg)* dans les montmorillonites types, aussi il existe un nombre de variétés chimiques où *R* est remplacé par différents cations divalent *Fe, Mn, Cr,*.

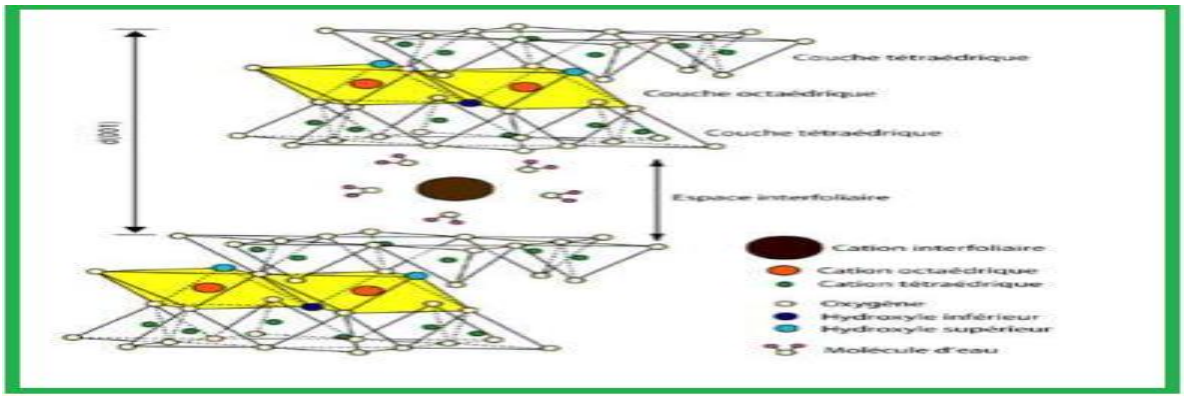


**Figure I. 7 Représentation Schématique De La Structure D'Une Montmorillonite.**

Nous avons précédemment vu que le feuillet de la montmorillonite est du type 2/1.

Chaque couche octaédrique est comprise entre deux couches tétraédriques, l'équidistance entre feuillets est de 10A°, les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordinance.

Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence.

On constate que deux cavités hexagonales peuvent se trouver superposées et dont certains ions métalliques de grande dimension tels que le Calcium de 1,06A°, ou le Sodium 0,98 A° peuvent y prendre place, ces derniers, demeurent à l'extérieur au réseau et échangeables et leur fixation permet la compensation d'un déficit électrique dû à la substitution partielle dans le réseau cristallin de $Al^{+3}$ par $Mg^{+2}$ **[6].**

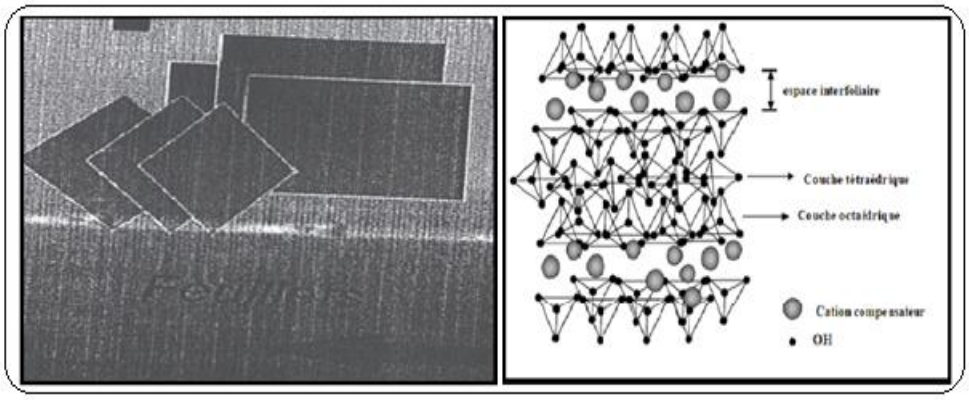


**Figure I. 8 Représentation Schématique De L'Empilement Des Feuillets Dans Une Sméctite [3]**

### I.10. 1. Propriété De La Bentonite :

La bentonite possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres minéraux argileux et qui sont :

La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau. (Une grande dispersion). Lorsqu'il n y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété est celle du gonflement et elle est spécifique. (Figure. I.9).

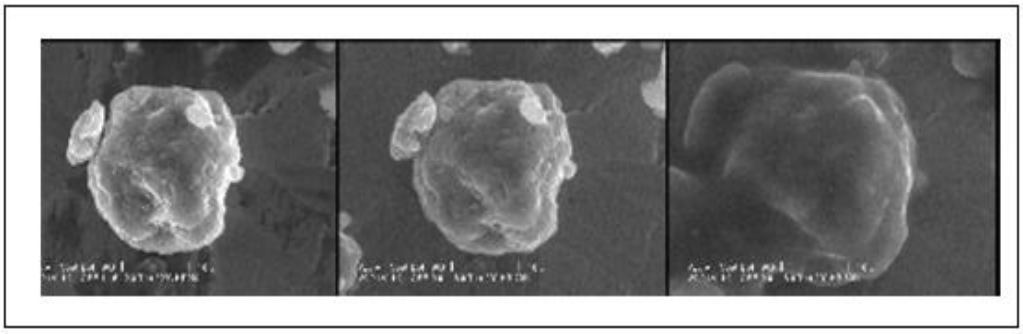

**Figure I. 9 Etapes De Gonflement D'Un Agrégat ( Bentonite MX-80) [5].**

La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande est particulièrement vis-à-vis des ions $OH^-$.

- Les suspensions de bentonite très finement divisées sont, très sensibles à la valeur du pH, à la nature et à la concentration des électrolytes, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales.

- Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels.

- Il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre, etc.).

## 1.8 Domaine d'Utilisation :

Plusieurs travaux ont été publiés sur l'application de ces nouvelles générations de matériaux adsorbants, ils ne sont pas utilisés seulement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseurs ou support catalytiques **[9]**.

Grace à la structure particulière de la bentonite et son exploitation peu onéreuse, ils lui confèrent certaines propriétés. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, aussi par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) qui rendent son application très utile dans divers domaines **[10].**

# CHAPITRE II

## Synthèse bibliographique sur l'adsorption

# 2. Chapitre II

## 2.1 Introduction

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux usées. En effet, l'adsorption des espèces toxiques sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible **[11].**

## 2.2 Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interracial, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant, La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface.

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement a deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption **[12]**.

## 2.3 Types de l'adsorption

### 2.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption.

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-a-dire que les molécules adsorbées

Peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 K cal / mol.

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et nom spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire **[12].**

### 2.3.2 Adsorption chimique

L'autre catégorie : est l'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées .Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules

directement liées au solide par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200KJ/mol. **[11, 12]**

**Tableau 2 Différences Principales Entre Les Deux Types d'Adsorption :**

| **Propriétés** | **Adsorption physique** | **Adsorption chimique** |
|---|---|---|
| Type de liaison | physique | Chimique |
| Chaleur d'adsorption | ≤ 6Kcal/mole | › 10Kcal/mole |
| Température du processus. | Favorisée par un abaissement de la température | Favorisée par accroissement de la température |

## 2.4 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est Considérée comme immobile.

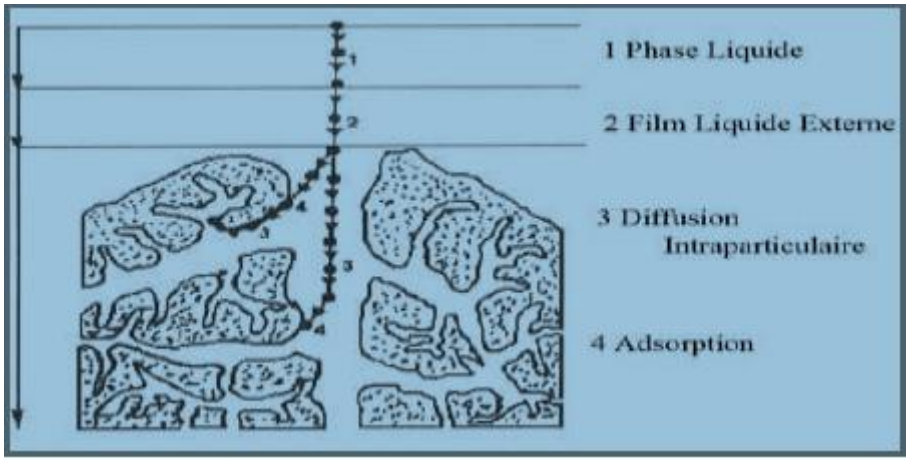


**Figure II. 1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux**

## 2.5 Facteurs influençant sur l'adsorption

L'adsorption des liquides par les solides est parfait difficile à interpréter à cause de nombreux facteurs qui l'influencent, les connaissances que l'on peut fois dégager des quelques données mettent en évidence l'influence de ces facteurs sur l'évolution de l'adsorption **[13].**

➢ **Température**

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures **[14].**

➢**pH**

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre **[15]**.

➢ **Concentration de l'adsorbat :**

Pour les faibles concentrations de produits dissous le taux d'adsorption suit généralement la loi de Freundlich, avec l'accroissement de la concentration, on observe parfois que l'adsorption passe par un maximum puis décroit pour devenir négative mais il est difficile de prévoir de façon quantitative la variation de la vitesse d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute **[16].**

➢ **Nature de l'adsorbat**

Pour qu'il y a une bonne adsorption il faut qu'il y' ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires **[17].**

➢ **Nature de l'adsorbant**

Les adsorbants agissent d'abord par leur surface externe, la diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore plus lent dans les pores de type différents. Les adsorbants utilisés se présentant sous forme poreuse, granulée ou en poudre **[18].**

➢ **Polarité**

Un soluté polaire a plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (Hydrocarbures, dérivés colorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles **[19].**

➢ **Taille de la molécule**

La taille de la molécule (ou la masse molaire) a également un effet plus important sur le taux d'adsorption puisque son encombrement peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les pores les plus petits **[20].**

Ration prend le nom de percolation. On arrête l'adsorption lorsque l'effluent n'a plus la qualité requise, on procède alors à la régénération de l'adsorbant **[21].**

## 2.6 Description du mécanisme de la cinétique d'adsorption :

La connaissance du mécanisme de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible, il est admis, en général, que le processus (mécanisme) dynamique de l'adsorption dans un système hétérogène peut être séquencé en cinq étapes qui sont représentées dans la figure ci-dessous **[61].**

- Transport des réactifs vers la surface du minéral,
- Adsorption des réactifs à la surface du minéral,
- Réaction chimique de surface,
- Désorption de produits de la réaction de la surface,
- Transport des produits loin de la surface. (Voir figure II.2).

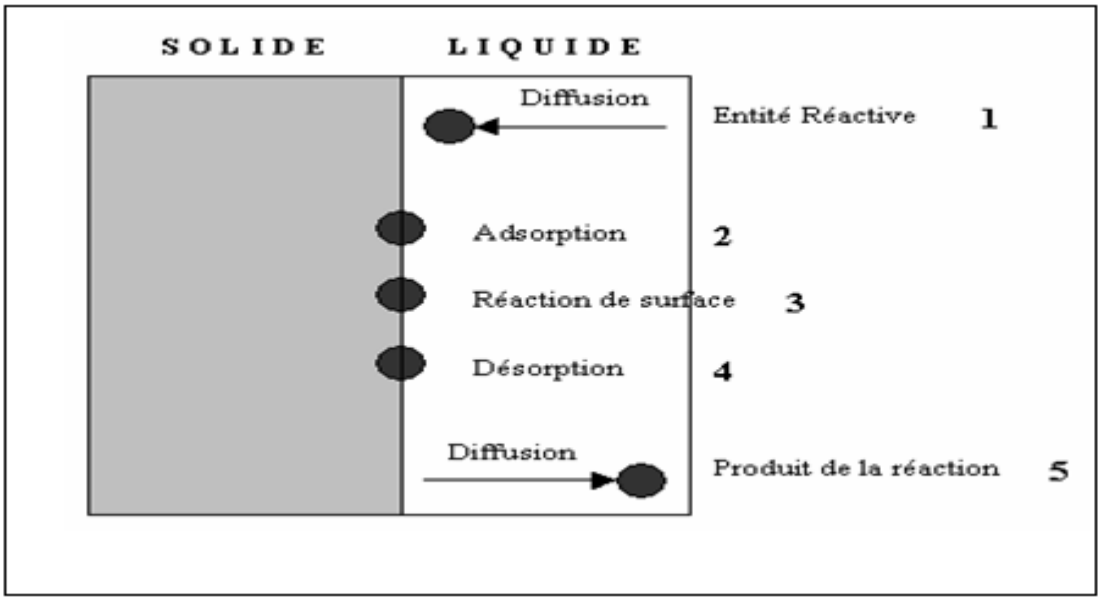


**Figure II. 2 Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide l'interface solide/ solution aqueuse (modifié de Trudgille, 1986) [67].**

## 3. Isothermes d'adsorption

Si on représente respectivement les différentes quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles du soluté à l'équilibre ; on obtient ainsi, ce que l'on appelle « l'isotherme d'adsorption » qui est une caractéristique pour chaque couple d'adsorbat/adsorbant à une température donnée **[22].**

### 3.1 Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption en phase liquide peuvent être classées en quatre types (classification de Giles) : S, L, H et C.

Les sous-groupes de chaque type concernent le comportement aux concentrations élevées **[19, 23].**

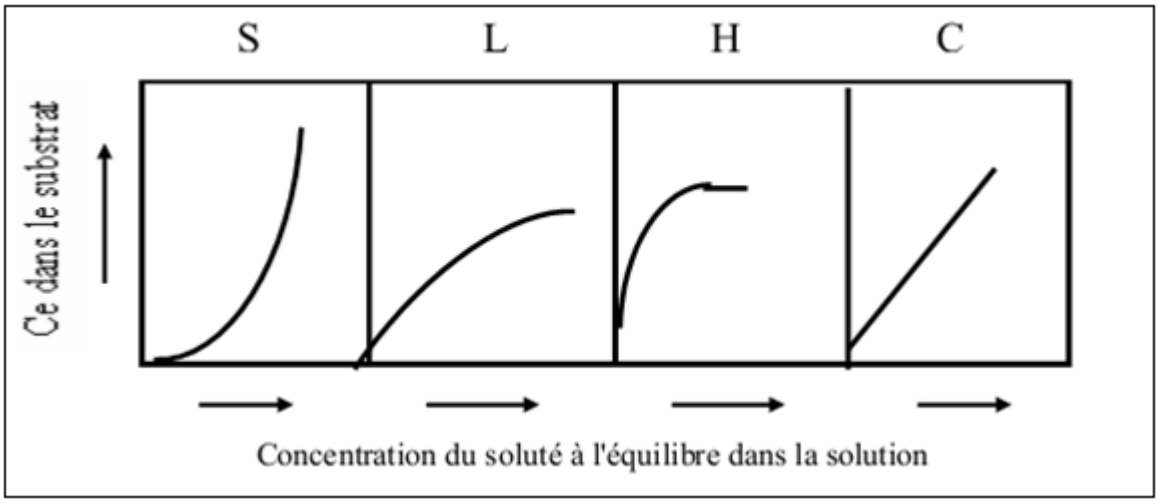


**Figure II. 3 Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.**

**a) Classe S**: Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité Tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres **[24]**.

**b) Classe L**: les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible.

Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales **[24].**

**c) Classe H**: La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les

molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté **[24].**

**d) Classe C:** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libresreste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant **[24].**

## 3.2 Modélisation de l'adsorption

La modélisation de l'adsorption (systèmes mono composés simples et/ou multi composés) consiste généralement à représenter par des lois mathématiques plus ou moins complexes, l'équilibre existant entre la phase fluide et le matériau adsorbant solide. Elle permet aussi de quantifier le transfert de l'adsorbat de la phase fluide jusqu'à les sites actifs de l'adsorbant tout en tenant compte de l'hydrodynamique du réacteur concerné **[25, 26].**

### 3.2.1 Isotherme de Langmuir

Dans certains cas, l'adsorption obéit à l'équation de LANGMUIR qui repose sur un certains nombres d'hypothèse 4 :

- **L'adsorption se produit seulement sur sites spécifiques.**
- **L'adsorption maximale complète une couche mono moléculaire.**
- **Les sites sont énergiquement homogènes.**
- **Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.**

L'isotherme de LANGMUIR rend mieux compte de ce que souvent l'adsorption pourrait tendre vers limite quand la concentration du soluté va en croissant **[27].**

L'isotherme est représentée par l'équation suivante **[28]:**

**$Qe = (Q_m .K_L .Ce)/ (1+K_L .Ce)$** **(Eq.3.1)**

Qm : la quantité maximale d'adsorption (mg/g).

KL : la constante de l'équilibre d'adsorption (l/mg).

Ce : concentration à l'équilibre du soluté (mg/l).

Qe : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

### 3.2.2 Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme **[25]:**

**$Q = KCe^{1/n}$** **(Eq.3.2)**

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

Ce : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K et 1/n: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné. Ou $0,3 < n < 0.5$.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

**$Ln\ Q = Ln\ K + (1/n)\ Ln\ Ce$** **(Eq.3.3)**

En traçant Ln Q en fonction de Ln Ce, on obtient une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine Ln K

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles. L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite.

# CHAPITRE III

## Les métaux lourds

## (le cuivre)

## 3.1 Les métaux lourds

### 3.1.1 Introduction

Les métaux lourds sont naturellement présents dans les roches et les sols. La présence des gisements métallifères contribue à la contamination métallique des eaux. Néanmoins, l'essentiel provient des apports d'origines industrielles, qu'il s'agisse des exploitations minières, des activités industrielles anciennes, ou des activités actuelles. Les éléments métalliques surveillés sont le fer, le chrome, le zinc, le nickel, qui sont utiles au monde vivant en très faibles quantités, et les métaux lourds, dont on ne connaît aucune utilité pour l'homme, et qui ont la propriété de s'accumuler dans la chaîne alimentaire : mercure, cadmium, plomb, arsenic, etc.

Les métaux lourds ont un fort caractère bio accumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Ils changent simplement de forme. Au-delà d'un certain seuil, ils deviennent des toxiques importants pour l'homme **[29].**

### 3.1.2 Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 **[30],**
- 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.

- Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C6H5N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité Supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement

## 3.2 Effets sur l'environnement

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car

- ils sont non dégradables au cours du temps ;
- ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques **[31].**

## 3.3 Les effets biochimiques des métaux lourds

Les métaux considérés dans notre étude ont des effets très différents sur le milieu vivant. Quelques-uns sont nécessaires pour les organismes ; ils sont dits « essentiels », bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les organismes.

Parmi ces éléments qui sont essentiels (micronutriments), et dont l'absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve Fe, Mn, Zn et Cu pour les plantes et les animaux. Par ailleurs, Co, Cr et Se sont essentiels seulement pour les animaux, alors que Mo est des micronutriments pour les végétaux. Ces éléments constituent des enzymes et protéines qui sont très importantes dans les processus métaboliques des organismes **[32].**

Toutefois, si ces éléments essentiels se trouvent être en fortes concentrations, ils peuvent devenir toxiques pour les organismes ; c'est pourquoi ils existent des guides pour la qualité des eaux et des sédiments.

Ces guides de qualité sont déterminés en fonction d'un organisme ponctuel par exemple : l'homme pour le guide de qualité de l'eau**[33].**

Quand le guide de qualité cherche à avoir un caractère général, les organismes choisis sont les plus simples possibles, en bout de chaîne trophique, comme c'est le cas des guides de qualité des sédiments **[34].**

Ces guides fixent également des limites sur la présence des autres métaux lourds qui ne sont pas considérés comme essentiels.

La présence de ces métaux n'est pas rare dans le milieu vivant **[35].**

Ces éléments qui ne présentent pas une fonction métabolique, sont connus comme « non essentiels » et généralement ont un seuil de concentration beaucoup plus bas pour devenir toxiques **[36].**

Ces éléments non essentiels sont : As, Cd, Pb, U, Hg, Sb, Tl et Pu.

## 3.4 Sources d'émission

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines.

### 3.4.1 Sources naturelles

Les métaux lourds sont des éléments naturels qui peuvent avoir une présence dans les trois états de notre environnement, l'air, l'eau et les sols **[37].**

Principalement, ils proviennent de gisements où les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Par exemple, on estime le gisement de mercure à 300 milliards de tonnes dont 99 % se trouvent dans les sédiments océaniques.

En règle générale, les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes, d'une part, sou forme d'oxydes et silicates, peu altérables dans un climat tempéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés dans les sols et sédiments.

D'autre part, sous forme des sulfures et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement. Les métaux changeront de support, une partie soluble sera évacuée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique, tandis que l'autre sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau. Leur présence en surface est un cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est apporté par l'air, même de très loin (le cas du plomb dans les glaces polaires) **[38 ,39].**

### 3.4.2 Sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux

métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes **[40]**.En effet l'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciations) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Le tableau 3 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.

**Tableau 3 Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [41].**

| Utilisations | Métaux |
|---|---|
| Batteries et autres appareils électriques | Cd ,Hg ; Pb, Zn, Mn, Ni |
| Pigmentes 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,herbisides) | As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn |
| Agents de catalyse | Ni, Hg, Pb, Cu , Sn, |
| Verre | AS, Sn , Mn |
| Engrais | Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn |
| Matières plastiques | Cd, Sn, Pb |
| Produits dentaires et cosmétiques | Sn, Hg |
| Textiles | Cr, Fe, Al |
| Raffineries | Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn |
| Carburants | Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd |

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites.

Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des

boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.).

Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité. La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. Par exemple celle du mercure est connue depuis l'antiquité.

Dans la majorité des cas les effets toxiques de ces métaux lourds se manifestent au niveau du système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes **[42].**

## 3.5 Normes de rejets :

Les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble des concentrations des métaux lourds présents. Avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu naturel et ne le dégradent, elles doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution **[43].** Le tableau (4) ci-dessous indique les normes de rejets de quelques métaux lourds en Algérie.

**Tableau 4 Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur [44] .**

| Polluant | Valeur limite (mg /L) | Polluant | Valeur limite (mg /L) |
|---|---|---|---|
| phosphate | 30 | zinc | 0.5 |
| cyanures | 2 | cuivre | 0.5 |
| Aluminium | 0.1 | Chrome (+3) | 0.5 |
| Cadmium | 3 | Chrome (+6) | 3 |
| fer | 0.2 | hydrocarbures | 20 |
| manganèse | 3 | Huiles et graisses | 3 |
| mercure | 1 | Fluor et composés | 0.3 |
| nickel | 0.01 | Composés organique | 2 |
| plomb | 0.5 | | |

## 3.6 Effet sur la santé

L'activité industrielle et l'incinération en particulier contribuent à accroître la teneur en ML de certains écosystèmes. Ces émissions anthropiques constituent une menace à long terme pour l'environnement du fait de leur persistance dans les sols, l'eau ou l'air. Chez l'homme, l'effet de la bioaccumulation de ML diffère selon le type de métal considéré, sa spéciation chimique (par exemple son degré d'oxydation) et les quantités absorbées. De nombreux métaux sont connus pour avoir des effets mutagènes, cancérigènes ou d'altération d'organes (foie, reins) ou des systèmes nerveux et immunitaires. GOYER, 1991, classifie les métaux en quatre catégories selon leur degré de toxicité décroissante :

- les métaux les plus toxiques : As, Be, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni ;
- les métaux essentiels à la vie (oligo-éléments) avec une toxicité potentielle : Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, Zn ;
- les métaux présentant une toxicité liée à une thérapie médicale : Al, Bi, Ga, Li, Pt ;

- les métaux ayant une toxicité mineure : Sb, Ba, In, Mg, Ag, Te, Sn, Ti, V

En France, huit métaux présents dans les résidus d'incinération d'OM sont soumis à réglementation. Il s'agit de Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, As. Les réglementations en termes d'émission de ML émanant des directives européennes sont de plus en plus sévères, aussi les constructeurs et exploitants d'UIOM travaillent sur la filtration des gaz de combustion à chaud. Cet effort est d'autant plus nécessaire que certains ML peuvent jouer le rôle de catalyseur dans la fabrication d'autres polluants comme les dioxines et les furanes par synthèse de novo (réaction de surface ayant lieu lors du refroidissement des fumées à des températures proches de 350°C) ou par réaction hétéro-homogène catalysée à la surface des suies ou des poussières vers 400–500°C.

## 3.7 Le cuivre

### 3.7.1 Généralité

Elément chimique de numéro atomique Z = 29. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en fond un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniaque, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution **[45].**

Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 45 et 70mg/kg selon les auteurs (Baize, 1997) elle est de l'ordre de 50 mg/kg On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8%) soit sous forme d'oxyde de sulfure. Il est particulièrement abondant dans les roches mafiques et intermédiaires. Les teneurs les plus élevées (> 80mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens

## 3.8 Définition :

La teneur moyenne de cuivre dans les végétaux est généralement inférieure à 20 µg-g-1 MS **[46].** En deçà d'une concentration de 2 à 5 µg.g-1 MS dans les parties végétatives. Le cuivre est de couleur rougeâtre ou rouge lorsqu'une plaque de ce métal est bien décapée.

Le cuivre est un élément métallique de symbole Cu ; il appartient au groupe (IB) de la classification périodique des éléments. Les formes du cuivre les plus couramment trouvées dans la nature sont les sulfites (chalcopyrite $CuFeS_2$), les hyroxocarbonates (malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$ et azurite $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$) et les oxydes (ténorite CuO).

C'est un métal rouge orange, brillant, noble, peu oxydable et susceptible d'un très beau poli. **[47]**

Le cuivre possède seulement deux isotopes stables dont les masses et abondances naturelles sont : 63Cu (69,17 %) et 65Cu (30,83 %). Il est essentiellement présent sous forme cuprique (Cu2+) dans le corps humain mais également présent à l'état Cu+ **[48].**

Cuivre sont les déchets agricoles (55%) suivies par les déchets urbains (28%) et les retombées atmosphériques (16%). **[49]**

Le cuivre est, dans de petites quantités, indispensable pour tous les organismes, mais avec l'augmentation de sa concentration il devient toxique. Le cuivre est cumulé dans la cellule, qui augmente la production de protéines capables de séquestrer le métal contribuant ainsi à la détoxication **[50]** sont donc un bon indicateur de l'exposition au métal. Un seuil de concentration du cuivre recevable par les sols est difficile à déterminer car sa toxicité dépend de sa spéciation en solution. On considère l'ion libre Cu2+ et les hydoxocomplexes comme les formes les plus toxiques. Par contre, les complexes avec les carbonates ou avec la matière organique sont considérés peu toxiques **[51].** En général, il est admis qu'il n'y a pas de relation directe entre la teneur totale du cuivre et le cuivre bio disponible (toxique).

### 3.8.1 Origine des contaminations

Le cuivre est un métal très employé dans les alliages, parmi lesquels le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, zinc et nickel), et dans l'industrie électrique. Il est également répandu dans les réseaux de distribution du fait de sa résistance à la corrosion. Les sels de cuivre sont largement utilisés dans l'agriculture en tant qu'insecticides, fongicides, algicide, et dans l'industrie textile et photographique, la fabrication de pigments, les tanneries, les traitements de surface et la céramique. Les activités anthropiques constituent de ce fait la principale cause de pollution cuprique des eaux naturelles **[52].**

En dehors des pollutions industrielles ou du traitement agricole, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (0,5 à 1 mg/L), plus rarement il constitue le résidu d'un traitement des algues par les sels de cuivre.

Du point de vue industriel, l'acide cyanhydrique et l'ammoniaque sont très agressifs pour le cuivre, car ils donnent naissances à des complexes très stables.

Le premier se rencontre surtout dans l'industrie pétrolière ; quant au second, il peut provenir de la décomposition thermique des amines utilisées pour la protection de certaines tuyauteries. Le cuivre est susceptible de perturber l'épuration des eaux résiduaires par les boues activées, cela à des teneurs faibles (1 mg/L) et la digestion des boues avec des teneurs plus élevées (100 mg/L) **[53, 54]**

### 3.8.2 Toxicité

Le maximum, rencontré dans les plantes, est de 15 p pm . Le cuivre représente un danger quand il est présent en concentration élevée dans l'environnement. Par son action sur les racines des plantes, le cuivre altère leur développement et la perméabilité de leur membrane cellulaire causant le lessivage de certains ions (K+ ; PO43-) Il en résulte des effets toxiques sur les plantes et des baisses de rendement .les teneurs totales en Cu ≤ 7ppm entraînent des carences cupriques et en revanche des toxicités apparaissent au-delà de 180ppm. Chez l'homme, des symptômes de toxicité aiguë se manifestent par des diarrhées, nausées, vomissements, irritations intestinales. 1gramme de CuSO4 constitue une dose mortelle ; pour plus de 44 mg/l d'eau de boisson, il y a manifestation de gastro-entérites **[55].**

### 3.8.3 Propriétés physicochimiques du cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu. C'est un métal de couleur rougeâtre. Son numéro atomique est égal à 29 et sa masse molaire est de 63,57 g.mol-1. Il possède une haute conductivité thermique et électrique, à température ambiante. Le cuivre résiste à la corrosion de l'air et de l'eau. Mais il est attaqué par les acides **[56].**

Les modèles pour les eaux naturelles montrent que le cuivre est sous forme de Cu2+ jusqu'à un pH de 6 (figure III.1). Entre pH 7 et 8, il sous trouve sous forme de Cu(OH)+ et Cu(CO)3. À pH au- dessus de 8, il y a formation du

complexe Cu(OH)2 [56].

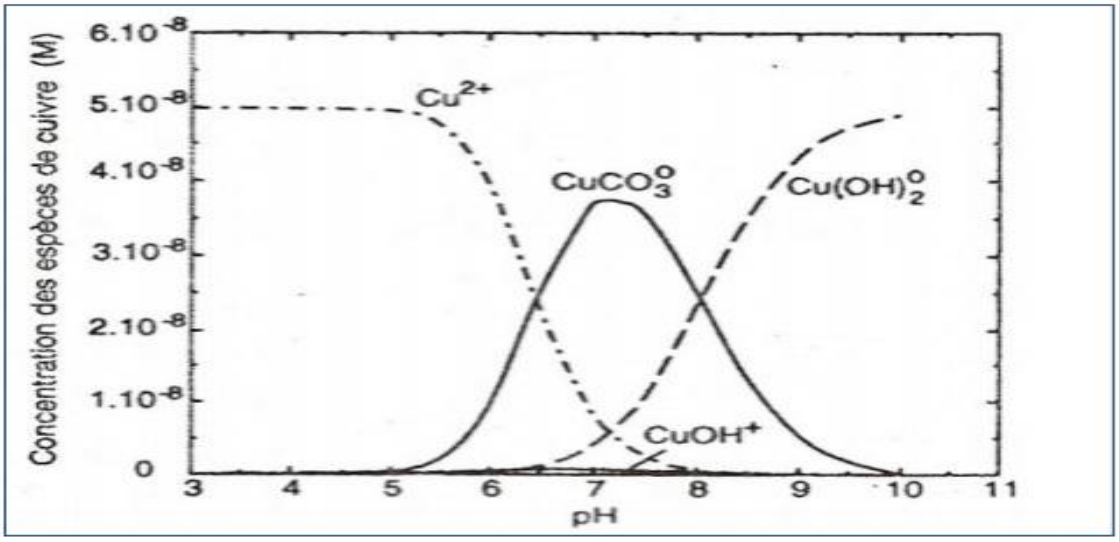


**Figure III. 1 Spéciation du cuivre dans les eaux naturelles. [ 56]**

### 3.8.4 Utilisation du cuivre :

Les principaux gisements de cuivre actuels sont au Chili, en Indonésie, aux Etats-Unis, en Australie et au Canada (80% de la quantité mondiale). Le cuivre s'y trouve généralement sous forme de sulfures (e g. la chalcopyrite $CuFeS_2$ et la chalcocite $Cu_2S$). La production mondiale de cuivre est de l'ordre de 15 MT/an et les réserves exploitables connues sont de 300 MT environ **[57].** La production mondiale annuelle du cuivre (15 millions de tonnes) en fait le troisième métal le plus consommé dans le monde, derrière l'acier et l'aluminium **[36]** Les propriétés du cuivre (haute conductibilité électrique, résistance à la corrosion) font de ce métal une ressource naturelle très utilisée. Dans l'électricité, l'électronique, les télécommunications (réseaux câblés, microprocesseurs, batteries), dans la construction (tuyauterie d'eau, couverture), dans l'architecture, les transports (composants électromécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices), les machines-outils, des produits d'équipement (plateformes pétrolières) et de consommation (ustensiles de cuisine) mais aussi des pièces de monnaie comme l'euro **[58].**

Ainsi dans les alliages tels le laiton (zinc et Cuivre), le bronze (cuivre et étain) ainsi que le maillechort (cuivre, zinc et nickel). Certains composés du cuivre servent comme pesticides ; le sulfate de cuivre est utilisé pour détruire les algues et la vie microbienne dans les réservoirs d'eau et comme fongicide dans les préservatifs du bois **[59]**

### 3.8.5 Effet du cuivre sur la santé et l'environnement

#### 3.8.5.1 Effet du cuivre sur la santé :

Le cuivre réalise un travail essentiel dans le métabolisme des animaux. Mais l'ingestion excessive de cuivre entraîne de graves préoccupations toxicologiques, tels que des vomissements, des crampes, des convulsions, voire la mort. Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production du cuivre a augmenté lors de ces dernières décennies et, de ce fait, les quantités du cuivre dans l'environnement ont augmenté. On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela, on absorbe des quantités importantes du cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption du cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé, mais des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants. La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses du cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort **[60].**

### 3.8.5.2 Effet du cuivre sur l'environnement :

La production mondiale du cuivre est toujours en augmentation. Ce qui signifie que de plus en plus, de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé. Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles : poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples : l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates. Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains ; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure. Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre Presque jamais dans les eaux souterraines.

Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que ce soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre. Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des

terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés. Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative sur l'activité des microorganismes et des vers de terre. La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations **[60].**

# Conclusion Générale

Cette présente étude avait pour objectif principal, la valorisation de la bentonite algérienne modifiés ou bien organophile destinées à l'élimination des cations de Cuivre issu des eaux usés responsable de la pollution.

Les procédés utilisant l'adsorption ont constitué souvent une technique de choix, Complémentaire à la filière de base, par le traitement d'adsorption, les contaminants (Molécules organiques et non organiques), et les métaux lourds (Cuivre Cu, le Magnésium Mg, le fer Fe, et Leurs oxydes) dissoutes sont éliminés d'une eau sans être modifiées.

Les argiles bentonitiques algérienne utilisées dans notre étude aurons la capacité de greffées et la rétention forme des anions des cations de Cuivre issu des eaux usés responsable de la pollution.

Notre travail comporte trois volets, le premier s'est axé sur le mode de préparation et de caractérisation de matériaux à partir d'une bentonite algérienne provenant de gisement de Maghnia .

# Réferences Bibliographiques

[1]. S. Cailler ,S.Henin. Minéralogie des argiles, Masson e tCie1963.

[2]. G. Millot. Géologie des argiles, Tome1, Masson1954.

[3]. R . Morel. 1989 « Les sols cultivés. Lavoisier, Tec. Et Doc., Paris ».

[4]. G. Kahr, F.T. Madsen , Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption, Appl. Clay. Sci, 9, 327 (1995).

[5]. S. Bouzid, Adsorption des différents polluants sur des argiles , Thèse de Magistère, Université de Mascara,2014,Alger.

[6]. J. Temuujin, T. Jadamobaa, G. Burmaa , S. Erdenechimeg, J. Amarsana, and Mackenzie, K.J.D. (2004) Characterization of Acid Activated Montmorillonite from Tuulant (Mongolia). Ceramics International, 30, 251-255. http: //dx.doi.org/10.1016/S0272-842(03)00096-8

[7] . P. F. Luckham, and S. Rossi . « Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv. Colloïde Interface Sci., 1999 , 82, 43-92 .

[8] **.** N. Jozja. , Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi échelle d'une bentonite magnésienne ,. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat »., de l'Université d'Orléans, 2003.

[9]. Eslingere., Et Peaver.," Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course22". Soc. Economic paleontologists and mineralogists , Tulsa, USA, 1988.

[10]. B. Ostahaus., Kinetic study on montmorillonite and nontronite by the acide- dissolution technique, Publication authorized by Executive Vice-President, Gulf Research and Development Company, Pittsburg , Pennsylvania.

[11]. J. J. Fripiat., Et al ., Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, Bull. Soc. Chim. France, (1962). P617-644.

[12]. E. L.Tanavi, C.Volzone ., Adsorption of sulphuric acid on smectite from acidic aqueous solution,Ceramic, 1999, 45.pp.133-136.

[13]. M. Önal, and Y. Sari kaya , Preparation and Characterization of Acid-Activated Bentonite Powders., Powder Technology, (2001) , 172, 14-18.

[14]. H. Noyan ., Önal, M. and Y. kaya .Sari ., The Effect of Sulfuric Acid Activation on Crystallinity, Surface Area, Porosity, Surface Acidity and Bleaching Power of a Bentonite. Food Chemistry., (2007) ,105, 156-163.

[15]. F.Rasouli et al. 2014 « Optimized removal of Reactive Navy Blue SP-BR by organo-montmorillonite based adsorbents through central composite design. Applied Clay Science 87, 228–234 »

[16]. Blumestein ., Polymérisation des monocouches adsorbées, source : J. Polymer. Sci. 3, 2635-2665, de complexes d'argile-polymère.

[17]. S. Yariv et .W. Wardy Slaw., Sorption of hexylamine by montmorillonite, ISR, J.Chem, 8, P 935-945. (1970)

[18]. J. Y. Nahhal ., Et N B. M. J. Rubin., J. Carrizosa ., M. Chermosin Cornejo., Decamba adsorption –desorption on organo-clays, Appl clay sci, (2001).18,223-231.

[19]. M. Carrizosa ., J. Y. Chermosin., J. Y. Nahhal ., Et M. Chermosin Cornejo., Decamba adsorption –desorption on organo-clays, Appl clay sci, (2001).18,223-231.

[20]. Lee et al, an investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillionite, Environ. Technol, (2001), 22,247-254.

[21] S., Bendou., Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Thèse de Magistère, Université de Boumerdes.(2009).

[22] S. Mouaziz ., Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium, Application à l'adsorption du bleu Telon. à l'Université de Tlemcen, 2012**.**

[23] K. Ghomri., Adsorption des CO2 sur montmorillonite et matériaux mesoporeux de type MCM-M modifies par dendrimers, thèse doctorat 2016, université d'Oran, 2016.

[24] . F. Zahaf**.** Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants ,Thèse doctorat ,université de Mascara,2017.

[25] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquidesolide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013

[26] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012/2013.

[27] A. Talidi, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse de doctorat, L'université Mohammed V-Agdal Rabat, (2006).

[28]. M . Amrani . ,Et S. Bendou ., Effect of Hydrochloric Acid on the Structural of Sodic-Bentonite Clay,publication in The Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2014, 2,404-413.

[29] Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001, établissement de la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau (JO CEL.331 DU 15.12.2001).

[30] M. Dibenedetto et al, Méthode spectrométrique et de caractérisation, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Dossier SAM. Métaux lourds. (1997) .

[31] G. Sposito, Trace metals in contamined water, Environmental Science and Technology. 15 (4) (1981) 396-403.

[32]- (M. Popescu, J. Blanchard, J. Carré, Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels. Émission, fumées, odeurs et poussières, Édition Lavoisier Technique et Documentation. (1998).)

[33]- (C. Bliefert, R. Perraud, Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets, Traduction et adaptation de l'allemand. 1re Edition de boeck. (2004) 369-388.)

[34] E. Fourest, Etude des mécanismes de bio sorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).

[35] Belaib E.(2006).« Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine-Algérie.

[36]-(Freiberg et al., 1979 ; O.-P.-S., 1987 ; Alloway et Ayres, 1997 ; Ingersoll et al., 2000).

[47]-V. Felten, thèse de Doctorat (2003). « Effets de l'acidification des ruisseaux vosgiens sur la biologie, l'écologie et l'écophysiologie de Gammarus fossarum Koch, 1835 (Crustacea Amphipoda) : approche intégrée à différents niveaux d'organisation ». Université de Metz.

[38] J. Marin et J. Ayele. Removal of some heavy metal cations from aqueous solutions by spruce sawdust. I.Study of the binding mechanism through batch experiments. Environmental Technology, 2002, Vol.23, p. 1157- 1171.

[39 ]A. Tirgar; F. Golbabaei; J. Hamedi et K. Nourijelyani. Removal of airborne hexavalent chromium using alginate as a biosorbent. Int. J. Environ. Sci. Tech., 2011, Vol. 8 (2), p. 237244.

[40 ]T. Y. Kim, J. H. Chung, S. Y. Choi, S. Y. Cho et S. J. Kim. Adsorption Characteristics of Chromium Ions onto Composite Alginate Bead. Proceedings of the World Congress

on Engineering and Computer Science, WCECS, October 22 - 24, 2008, San Francisco, USA.

[41] Deborah Chapman « Water quality assessments » E. FNSPON, (UNESCO/WHO/UNEP) 2ème edition, (1996).

[42] Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire, décret exécutif n°93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents dans le milieu récepteur.

[43] H. Muftah El-Naas, Sulaiman Al-Zuhair, Aanal Abu Alhaija, Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, Chemical Engineering Journal. United. Arab. Emirates. 162 (2010) 997-1005.

[44] J. Rodier, C. Bazin, J. P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, L. Rodi, L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer, 8éme Édition. (1996).

[45] R. Djeribi, Etude de l'adsorption de quelques ions métalliques sur charbon actif et effets des ultrasons sur leur désorption, Mémoire de Magister. Université d'Annaba. (2005).

[46] Dhaou-El-Djabine K.(2005).« Evaluation et comportement des métaux lourds(Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols a vocation agricole et végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique » Thèse de Magister de l'université de Mentouri de Constantine -Algérie.

[47] M. Safa « Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par adsorbants naturels», Thèse de Doctorat, Université de Mascara (2016).

[48] D. Aurélien « Etude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange, par Escherichia coli et Cupriavidus metalliduransen colonnes de sable d'Hostun», Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2011).

[49] S.S.Gupta, K.G.Bhattacharyya, Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. Journal environmental management, 2008, 87, 46-58.

[50] M.q.Jiang, X.Y.Jing, X.Q.Lu, Z.L.Chen, Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. Desalination, 2010, 252, 3339.

[51] C.Allan, V.D.Santos, J.C.Masini, Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. Applied clay sci, 2007, 37, 167-174.

[52] Ibn Ghazala M.(2009).« synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux charges en métaux lourds» Thèse de doctorat de l'université de Mohammed V - Agdal Rabat-Maroc.

[53] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.

[54] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara- Boumerdès, 2009- 2010.

[55]. .R C. , Zielke et J. J., Pinnavia. Co-Intercalation of $Al_{13}$, Polycations and nonionic surfactants in montmorillionite clay, Langmuir, (1998), 9,1794-1800.

[56]. L. J. Micho . Barreso. L. Hegge et J. J. Pinnavia Montages.,R C. Zielke.,
" Co-Intercalation of $Al_{13}$ Polycations and nonionic surfactants in montmorillionite clay, Langmuir ", (1998). 9, 1794-1800.

[57]. A. Steudel, Batenburgm , L.F. Fisher, H.R., Weidler, P.G. and Emmerich, K. (2009) Alteration of Swelling Clays by Acid Treatment. *Applied Clay Science*, 44, 105-115.

[58] . Nogueira Duarte**,** Extraction à deux phases aqueuse a l'aide d'alcools polyethoxyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques ; Thèse De Doctorat**,** institut national polytechnique de Toulouse, (2005).

[59] Oubagha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 15/11/2011.

[60] K.G.Bhattacharyya, S.S.Gupta,Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution. Separation and purification technology, 2006, 50, 388-397.

## Résumé

Ce travail porte sur une étude expérimentale d'adsorption du Cu(II) sur des échantillons argileux, il s'agit alors de valoriser cette argile en déterminant les conditions optimales d'adsorption et en les comparant avec les autres résultats. Cette étude paramétrique expérimentale vise aussi à comparer les capacités maximales d'adsorption du Cu(II), sur les échantillons d'argiles étudiés et caractérisés, Les résultats expérimentaux ont montré que les meilleurs rendements d'adsorption du Cu(II) correspondent au cas d'échantillon d'argile.


**Mots clés :** Bentonite ; Adsorption ; Cuivre.


## Abstrat

This work concerns an experimental study of adsorption of the Cu (II) on samples of clays among, it is then a question of valuing this clay by determining the optimal conditions of adsorption and by comparing them with the other results. This study experimental also aim at comparing the maximal capacities of adsorption of the Cu (II), on the studied and characterized samples of clays The experimental results showed that the best yields on adsorption of the Cu (II) correspond to the case of sample of clay.


**Key words:** Bentonite, Adsorption, Copper.


**ملخص**

على عينات من الطين (II) يتناول هذا العمل دراسة تجريبية حول امتزاز النحاس و ذلك لتثمين هذا النوع من الطين من خلال تحديد الظروف المثلى للامتزاز و مقارنة المردود المتحصل عليه مع النتائج الأخرى (II) .تهدف هذه الدراسة التجريبية أيضا للمقارنة بين الحد الأقصى لقدرة امتصاص النحاس على عينات من الطين يتوافق مع حالة الطين (II) وقد أظهرت النتائج التجريبية أن أفضل مردود لإمتزاز النحاس.


**الكلمات المفتاح** : البنتونيت، الامتزاز، النحاس.