

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
المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهينة الساحل
Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



Mémoire en vue de l'obtention du

Diplôme de Magister

Option : Pollution Marine et Ecotoxicologie

Thème :

**Etude du comportement des métaux
lourds Pb, Zn, Cu et Cd en surface d'une
matrice de type sédiment**

Présenté par :

Mlle. LAHMER Nahla

Soutenu le : 20/07/2010 devant le jury :

M. SEMROUD. R
M. AMARA. M
Mme. LOUANCHI. F
Mme. HAMDI. F
M. HAMDI. B

Professeur (E.N.S.S.M.A.L)
Maître de conférences (U.S.T.H.B)
Maître de conférences (E.N.S.S.M.A.L)
Maître de conférences (E.N.S.S.M.A.L)
Professeur (E.N.S.S.M.A.L)

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Encadreur

A la mémoire de :

Mon grand-père KERDID Mohamed

Mon beau-père BOUANANE Houcine

*A mes parents, à Soussou et Walid,
A jidda, à toute ma famille,*

A Massinissa,

"Ce travail est aussi le leur".

Remerciements

Tout d'abord, j'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury : Monsieur Rachid SEMROUD, Professeur à l'E.N.S.S.M.A.L, Monsieur Mourad AMARA, Maitre de conférences à l'U.S.T.H.B, Mademoiselle Feriel LOUANCHI, Maitre de conférences à l'E.N.S.S.M.A.L et Madame Safia HAMDI, Maitre de conférences à l'E.N.S.S.M.A.L, qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail. Je suis certaine de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains aspects de ce travail de recherche.

Je voudrais ensuite évidemment témoigner ma plus grande gratitude à Monsieur le Professeur Boualem HAMDI pour avoir dirigé ce mémoire de magistère. Je le prie de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle il a guidé mes travaux, pour sa très grande disponibilité tout au long de ces deux ans, pour son investissement permanent et son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués. Il n'a jamais ménagé sa personne ni son temps pour le bon déroulement de ce travail. Je le remercie aussi particulièrement pour les nombreuses relectures finales du manuscrit. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec lui.

J'adresse ma profonde reconnaissance au Professeur Zoubir KESSAISSIA, Directeur du Laboratoire L.P.C.M.A.E à l'U.S.T.H.B, qui m'a chaleureusement accueilli au sein de son laboratoire, et m'a permis de bénéficier Du matériel de son laboratoire pour le bon déroulement des analyses (CEC, BET, porosité).

Je suis très reconnaissante envers Madame le Professeur Jocelyne BRENDLE, du Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée de l'ENSCM, de m'avoir permis d'obtenir des données primordiales sur les sédiments que j'ai utilisée lors de ce travail par le biais de différentes analyses (Fluorescence X, FTIR, Diffraction des RX, Clichés MEB). Je ne peux pas citer ces analyses sans adresser un très grand merci à Mademoiselle Souhila AIT HAMOUDI Thésard à l'U.S.T.H.B pour son aide précieuse dans la réalisation des de ces dernière.

Monsieur Mourad TOUATI, Technicien de la SAA du Laboratoire L.P.C.M.A.E à l'U.S.T.H.B n'a pas ménagé ses efforts pour doser les concentrations métalliques de la panoplie d'échantillons que je lui ai envoyés, de manière extrêmement rigoureuse et appliquée. Je lui suis chaleureusement reconnaissante pour sa gentillesse et son dévouement.

Je tiens à remercier Monsieur Yacine BOUKRINA Chef de la station de Sidi Fredj d'avoir mis à ma disposition le matériel nécessaire à la réalisation des différents prétraitements des sédiments.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame HAMDI pour ses conseils avisés, et pour son amitié à mon égard ainsi que pour son côté humain et Professionnel, l'intérêt qu'elle a porté à mon travail a été pour moi très motivant, et sa présence très réconfortante.

La petite famille du laboratoire de Chimie de l'E.N.S.S.M.A.L qui m'a accueilli et intégré pendant toute la durée de mon mémoire : Mekki, Youssef, Nabila, Fariza, Boudjellal et Djamal, ont tous contribué à leur manière à ce travail. Que dire sinon leur témoigner toute ma gratitude pour toute l'aide et le bonheur qu'ils m'ont apporté. Merci aussi pour la bonne humeur que vous avez assurée tout au long de ces deux années. Vos connaissances techniques m'ont toujours impressionnées.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents qui ont joué évidemment un très grand rôle dans ce mémoire en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humilité et d'honnêteté avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années. J'espère que ce travail leurs témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

Ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien continu de ma grand-mère, mon défins grand-père, ma sœur, mon frère, mes oncles, mes tantes, mes cousins et cousines et sans leurs encouragements qui ont été à chaque fois un véritable moteur personnel. Que ce mémoire leur apporte la fierté.

Un grand merci à mes amis qui, par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles et m'ont permis de relativiser les obstacles de la vie et m'ont encouragée à toujours aller de l'avant.

Il est difficile, dans un si petit espace, de remercier toutes les personnes qui ont eu une influence sur ma vie de tous les jours pendant la durée de mon mémoire. Ces personnes se reconnaîtront facilement et sauront combien ma tendresse et mon amitié sont grandes pour eux.

Mes remerciements s'adressent aussi à toutes les personnes qui ont contribué à ce mémoire et m'ont aidé d'une façon ou d'une autre à mener à bien ce travail.

En fin, ma dernière pensée va à celui qui a tout partagé durant ce mémoire. Les mots sont trop faibles pour traduire ma sincère reconnaissance. A Massinissa, merci encore, pour ton amour, ton soutien indéfectible, ton calme, ta patience, ta gentillesse, ton écoute ...nos routes à nous ne se sépareront jamais.

Sommaire

Liste des tableaux.....	VII
Liste des figures.....	IX
Liste des formules.....	XIV
Liste des symboles.....	XV
Liste des abréviations.....	XVII
 Introduction.....	 1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

A- Géochimie environnementale

A-1 Sédiments.....	4
A-1-1 Origine et nature des sédiments.....	4
A-1-2 Composition granulométrique des sédiments.....	4
A-1-3 Minéralogie et constituants des sédiments.....	7
<i>a- Fraction minérale.....</i>	<i>7</i>
<i>a-1 Sables et limons.....</i>	<i>7</i>
<i>a-2 Argiles.....</i>	<i>7</i>
<i>a-3 Carbonates.....</i>	<i>11</i>
<i>a-4 Sulfures.....</i>	<i>11</i>
<i>a-5 Oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse.....</i>	<i>12</i>
<i>b- Fraction organique.....</i>	<i>12</i>
 A-2 Métaux lourds.....	 14
A-2-1 Propriétés physicochimiques et atomiques.....	15
A-2-2 Toxicité des métaux lourds.....	17
<i>a- Cas du plomb.....</i>	<i>17</i>
<i>b- Cas du zinc.....</i>	<i>18</i>

<i>c- Cas du cuivre</i>	19
<i>d- Cas du cadmium</i>	19
A-2-3 Origine des métaux lourds à l'état de traces	20
A-2-4 Spéciation des métaux	21
A-2-5 Mobilité des métaux dans les sédiments	22
A-2-6 Facteurs contrôlant la rétention des métaux lourds.....	24
<i>a- Influence du pH</i>	24
<i>b- Influence du potentiel d'oxydo-réduction (Eh)</i>	25
A-2-7 Diagramme de stabilité Eh-pH.....	26

B- Adsorption en phase aqueuse

B-1 Principaux mécanismes d'interaction entre les éléments métalliques à l'état de traces et le sédiment	27
B-1-1 Adsorption.....	28
B-1-2 Précipitation	29
B-1-3 Complexation	30
B-1-4 Substitution	32
B-1-5 Inclusion ou piégeage mécanique	32
 B-2 Principaux facteurs influençant la rétention des éléments métalliques à l'état de traces.....	32
B-2-1 pH.....	32
B-2-2 Conditions d'oxydo-réduction.....	33
B-2-3 Force ionique.....	34
B-2-4 Température	35
 B-3 Adsorption : approche qualitative	35
B-3-1 Adsorbants	35
<i>a- Structure des grains</i>	35
<i>b- Réseau poreux</i>	36
<i>c- Surface spécifique</i>	37
<i>d- Principaux adsorbants</i>	38
B-3-2 Différents processus de transport dans les adsorbants	38

B-4 Adsorption : approche quantitative.....	39
B-4-1 Cinétique d'adsorption	39
<i>a- Représentation graphique d'une cinétique d'adsorption.....</i>	40
<i>b- Modélisation des cinétiques d'adsorption</i>	40
<i>b-1 Modèle du pseudo-premier ordre</i>	41
<i>b-2 Modèle du pseudo-second ordre</i>	41
B-4-2 Isothermes d'équilibre d'adsorption.....	42
<i>a- Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....</i>	43
<i>b- Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption</i>	43
<i>c- Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption</i>	45
<i>c-1 Modèle de Langmuir</i>	45
<i>c-2 Modèle de Freundlich</i>	46
B-4-3 Thermodynamique d'adsorption.....	47
B-5 Méthodes de quantification	47
B-5-1 Spectroscopie d'absorption atomique (SAA).....	47

Chapitre II : Matériel et méthodes

A- Prélèvement et prétraitements des sédiments

A-1 Choix du site de prélèvement.....	48
A-2 Prélèvement et conservation des échantillons.....	49
A-3 Prétraitements des sédiments	50
A-3-1 Traitements préliminaires	50
A-3-2 Traitements secondaires	50
<i>a- Lyophilisation.....</i>	51
<i>b- Séchage à 105°C</i>	51
<i>c- Tamisage</i>	53
<i>d- Pyrolyse et attaque acide.....</i>	54
A-4 Conservation des sédiments.....	56

B- Caractérisation des sédiments

B-1 Caractérisation physico-chimique	57
B-1-1 Humidité résiduelle	58
B-1-2 pH	59
B-1-3 Conductivité électrique	60
B-2 Caractérisation chimique	60
B-2-1 Composition chimique par fluorescence X.....	60
B-2-2 Matière organique.....	61
B-2-3 Capacité d'échange cationique (C.E.C)	62
B-2-4 Dosage des métaux à l'état de trace	63
B-3 Caractérisation physique	64
B-3-1 Distribution granulométrique.....	64
B-3-2 Masse volumique.....	64
B-3-3 Surface spécifique (BET) et porosité	64
B-4 Analyse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	65
B-5 Analyse structurale par diffraction des RX.....	66
B-6 Caractérisation morphologique par observation en microscopie	67
B-6-1 Loupe binoculaire et microscope optique.....	67
B-6-2 Microscope électronique à Balayage (MEB).....	68

C- Etude de l'adsorption des métaux lourds sur les sédiments

C-1 Essais en batch.....	70
C-1-1 Solutions métalliques utilisées	70
C-1-2 Mode opératoire des essais en batch	71
C-2 Protocoles expérimentaux	73
C-2-1 Effet de la durée de contact sur la fixation des métaux lourds	73

C-2-2 Isotherme d'adsorption et influence de la température sur la rétention des métaux lourds.....	73
C-2-3 Influence de la concentration métallique initiale sur la rétention des métaux lourds	74
C-2-4 Influence de la granulométrie du sédiment sur la rétention des métaux lourds...	75
C-2-5 Influence de la masse du sédiment sur la rétention des métaux lourds.....	76
C-2-6 Influence de la phase argileuse sur la rétention des métaux lourds	76
C-2-7 Influence du pH sur la rétention des métaux lourds.....	77
C-2-8 Compétition des ions métalliques	78
C-2-9 Influence de la force ionique sur la rétention des métaux lourds.....	79

D- Matériel utilisé au laboratoire

D-1 Matériel consommable	81
D-2 Verrerie	82
D-3 Appareils et système de mesure	83
D-3-1 Petit matériel de laboratoire.....	83
D-3-1 Gros matériel de laboratoire	85

Chapitre III : Résultats et discussions

A- Caractérisation des sédiments

A-1 Caractérisation physico-chimique	87
A-1-1 Humidité résiduelle	87
A-1-2 pH.....	88
A-1-3 Conductivité électrique.....	88
A-2 Caractérisation chimique	89
A-2-1 Composition chimique par fluorescence X	89
A-2-2 Matière organique	91
A-2-3 Capacité d'échange cationique (C.E.C).....	91
A-2-4 Dosage des métaux à l'état de trace	92

A-3 Caractérisation physique.....	92
A-3-1 Distribution granulométrique.....	92
A-3-2 Masse volumique	94
A-3-3 Surface spécifique (BET) et porosité	95
A-4 Analyse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	95
A-5 Analyse structurale par diffraction des RX.....	97
A-6 Caractérisation morphologique par observation en microscopie	99
A-6-1 Loupe binoculaire et microscope optique.....	99
A-6-2 Microscope électronique à Balayage (MEB).....	102
B- Etude de l'adsorption des métaux lourds sur les sédiments	
B-1 Effet de la durée de contact sur la fixation des métaux lourds.....	107
B-2 Isotherme d'adsorption.....	110
B-3 Influence de la concentration métallique initiale sur la rétention des métaux lourds	114
B-4 Influence de la granulométrie du sédiment sur la rétention des métaux lourds	116
B-5 Influence de la masse du sédiment sur la rétention des métaux lourds	120
B-6 Influence de la phase argileuse sur la rétention des métaux lourds.....	121
B-7 Influence de la température sur la rétention des métaux lourds.....	125
B-8 Influence du pH sur la rétention des métaux lourds	131
B-9 Compétition des ions métalliques.....	136
B-10 Influence de la force ionique sur la rétention des métaux lourds	139
Conclusion	142
Références bibliographiques.....	146
Annexes	A ₁

Liste des tableaux

Tableau 01 : Echelle et dénominations granulométriques (AFNOR) (Chamley, 2000)	5
Tableau 02 : Gamme de concentration élémentaire (%) pour les substances humiques (Stevenson, 1994).....	13
Tableau 03 : Teneur des groupes fonctionnels principaux pour les substances humiques (Stevenson, 1994).....	14
Tableau 04 : Les propriétés physico-chimiques et atomiques du Plomb , Zinc , Cuivre et Cadmium (ww.wikipedia.org).....	16
Tableau 05 : Teneur critique des sols en métaux lourds pour la croissance des végétaux, des animaux et la consommation humaine (Singh, 1994 in pagatto, 1999)	17
Tableau 06 : Sources de pollution des métaux lourds dans l'environnement (Colandini, 1997 ; Marot, 1998 ; Pagatto, 1999 ; Ramade, 2000 ; Miquel, 2007)	20
Tableau 07 : Normes relatives aux teneurs maximales dans les sols de quatre métaux toxiques (Pb, Zn, Cu et Cd) édictées par l'Union Européenne et divers pays de l'OCDE (en mg/kg de sol en poids sec) (Ramade, 2000)	21
Tableau 08 : Ordre d'affinité des métaux lourds pour les constituants du sol (synthétisé par Elliott <i>et al.</i> , 1986).....	23
Tableau 09 : Effets du pH et du potentiel redox sur la mobilité des métaux traces du sol (Förstner, 1985 in par Hlavackova, 2005).....	23
Tableau 10 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979 in Manole Creangã, 2007).....	37
Tableau 11 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2003).....	38
Tableau 12 : Conditions d'analyse par fluorescence X.....	61
Tableau 13 : Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique d'adsorption.....	73
Tableau 14 : Conditions expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'étude de l'effet de la température sur la rétention des métaux lourds.....	74
Tableau 15 : Conditions expérimentales concernant l'influence de la concentration métallique initiale sur la rétention des métaux lourds.....	75

Tableau 16 : Conditions expérimentales concernant l'effet de la granulométrie du sédiment sur la rétention du plomb	75
Tableau 17 : Conditions expérimentales concernant l'influence de la masse du sédiment sur la rétention du plomb	76
Tableau 18 : Conditions expérimentales concernant l'influence des argiles sur la rétention du plomb.....	77
Tableau 19 : Conditions expérimentales concernant l'influence du pH sur la rétention des métaux lourds.....	78
Tableau 20 : Conditions expérimentales concernant l'étude de la compétition des ions métallique dans l'adsorption.....	79
Tableau 21 : Conditions expérimentales concernant l'influence de la force ionique sur la rétention des métaux lourds	80
Tableau 22 : Liste des produits chimiques utilisés dans ce travail.....	81
Tableau 23 : Humidité à 40°C, humidité résiduelle et humidité totale des sédiments	87
Tableau 24 : pH du sédiment à 20°C.....	88
Tableau 25 : conductivités des différentes fractions sédimentaires étudiées à 20°C ..	88
Tableau 26 : Composition élémentaire des quatre échantillons de sédiments utilisés ...	90
Tableau 27 : Composition chimique des quatre échantillons de sédiments utilisés....	90
Tableau 28 : Taux en matières organiques présentes dans les sédiments.....	91
Tableau 29 : Capacité d'échange cationique des sédiments utilisés	91
Tableau 30 : Concentration des ions métalliques sur les échantillons de sédiments...	92
Tableau 31 : Distribution granulométrique des sédiments	93
Tableau 32 : Masses volumiques des différentes fractions sédimentaires étudiées....	94
Tableau 33 : Surface spécifique et volume des pores des sédiments utilisés.....	95
Tableau 34 : Minéraux formant les matrices sédimentaires utilisés.....	98
Tableau 35 : Constantes de vitesse des différents modèles utilisés pour l'adsorption du Pb, Zn, Cu et Cd par la fraction fine du sédiment à 20°C	109
Tableau 36 : Paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes d'adsorption du Pb, Zn, Cu et Cd à : 20°C ; 30°C et 40°C .	111

Tableau 37 : Quantités adsorbées (Q_a) en (mg/g) et rendements de fixation en (%) du Pb^{2+} par les trois fractions sédimentaires étudiées en fonction des concentrations initiales en Pb (C_o) en (mg/l)116

Tableau 38 : Rendements de fixations en (%) du Pb sur le sédiment traité et la fraction inférieure à 40 μm à : 20°C ; 30°C et 40°C122

Tableau 39 : Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour le Pb à : 20°C ; 30°C et 40°C127

Tableau 40 : Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour le Zn à : 20°C ; 30°C et 40°C127

Tableau 41 : Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour le Cu à : 20°C ; 30°C et 40°C128

Tableau 42 : Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour le Cd à : 20°C ; 30°C et 40°C128

Tableau 43 : Rendements de fixations en (%) du Pb, Zn, Cu et Cd par la fraction fine en fonction du pH pour des concentrations initiales C_o (2 et 5 mg/l)132

Tableau 44 : Résultats des tests d'indépendance obtenus entre les pH après filtration et les Quantités adsorbées (Q_a) en (mg/g) correspondants pour les quatre métaux utilisés135

Tableau 45 : Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des sédiments....145

Liste des figures

Figure 01 : Diagramme triangulaire de classification des sédiments en fonction de leurs textures (Campy et Meybeck, 1995)..... 6

Figure 02 : Les deux types d'arrangement en couche des structures de base formant les minéraux argileux 8

Figure 03 : Représentation schématique de la structure chimique des feuillets des Kaolinites, des Illites et des Smectites (d'après Grim, 1968) 9

Figure 04 : Principales interactions entre atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (d'après Manceau *et al.*, 2002) 27

Figure 05 : Représentation schématique de la double couche de Gouy-Stern (d'après Duchaufour, 1997)..... 29

Figure 06 : Schématisation des deux types de formation de complexes de surface : complexes de sphère interne et de sphère externe (d'après Herbillon, 1994).....	31
Figure 07 : Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes	36
Figure 08 : Représentation schématique des surfaces internes et externes d'un adsorbant.....	37
Figure 09 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (d'après Sun et Meunier, 2003)	38
Figure 10 : Classification des isothermes d'adsorption d'après Giles. Ce : Concentration d'équilibre du soluté dans la solution. Cc : Concentration d'équilibre (Giles <i>et al.</i> , 1974).....	43
Figure 11 : Site de prélèvement des sédiments : l'Oued "Dar el oued"	48
Figure 12 : Prélèvement manuelle des sédiments	49
Figure 13 : a) Prélèvements et b) moyen de conservation des prélèvements	49
Figure 14 : Traitements préliminaires des sédiments prélevés : a) séchage à température ambiante, b) tamisage à 2 mm	50
Figure 15 : Lyophilisation des sédiments : a) remplissage des sédiments mouillés dans les boîtes de pétri, b) lyophilisation et c) homogénéisation.....	51
Figure 16 : Séchage à 105°C : a) sédiments mouillés, b) sédiments secs	52
Figure 17 : Récupération de la fraction fine de l'eau prélevée avec les sédiments : a) élimination de l'eau, b) eau chargée en particules fines et c) fraction fine séchée...	52
Figure 18 : Homogénéisation des sédiments séchés à l'aide d'un mortier en porcelaine	53
Figure 19 : a) Colonne vibrante, b) tamis, c) pesée des fractions granulométriques et d) récupération du reste des grains à l'aide du pinceau	54
Figure 20 : a) Calcination b) attaque acide, c) centrifugation et d) homogénéisation	55
Figure 21 : a) Moyens de conservation des sédiments, b.1) piluliers en verre, b.2) flacons en verre teinté et b.3) bocaux en verre	56
Figure 22 : Mesure du pH.....	59
Figure 23 : Mesure de la densité	64
Figure 24 : Mode opératoire des études en batch.....	72
Figure 25 : Verrerie utilisée lors des manipulations au laboratoire	82
Figure 26 : Photos du matériel utilisé dans le laboratoire	84

Figure 27 : Bain thermostaté muni d'un agitateur	85
Figure 28 : Centrifugeuse	85
Figure 29 : Four à moufle	86
Figure 30 : Lyophilisateur	86
Figure 31 : Distillateur couplé à un déminéralisateur	86
Figure 32 : Etuve	86
Figure 33 : Spectrophotométrie d’Absorption Atomique (SAA)	86
Figure 34 : Hotte	86
Figure 35 : Appareil volumétrique de mesure de surfaces spécifiques.....	86
Figure 36 : Fluorescence X à dispersion de longueur d'onde	86
Figure 37 : Répartition granulométrique de la matrice sédimentaire étudiée.....	93
Figure 38 : spectre infra rouge des matrices sédimentaires utilisées.....	96
Figure 39 : Diffractogrammes des différentes matrices sédimentaires utilisées.....	98
Figure 40 : Identification des phases argileuses sur le sédiment traité.....	99
Figure 41 : Images montrant les trois fractions granulométriques, obtenues en : a) sous loupe binoculaire (grossissement ×10) ; b) sous microscope optique (grossissement × 50).....	100
Figure 42 : Images montrant en a) des sédiments de diamètre des grains entre 100 et 200 µm sous microscope optique (grossissement × 50) ; b) différents minéraux.....	101
Figure 43 : Images MEB de la fraction grossière de 100 à 200µm	102
Figure 44 : Images MEB de la fraction moyenne de 40 à 100 µm	103
Figure 45 : Images MEB de la fraction fine (inférieure à 40 µm)	104
Figure 46 : Analyse des éléments chimiques superficiels sur les trois fractions sédimentaires étudiées par la sonde aux RX.....	105
Figure 47 : Concentration qualitative des espèces chimiques superficielles sur la fraction fine du sédiment	106
Figure 48 : Cinétique d'adsorption du (■) Pb, (□) Zn, (■) Cu et (■) Cd sur la fraction sédimentaire dont le diamètre des grains est inférieur à 40 µm.....	108
Figure 49 : Cinétique d’adsorption des métaux sur le sédiment (< 40 µm) à 20°C : points expérimentaux (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd, modèle pseudo-premier ordre (---) et modèle pseudo-second ordre (.....).....	109
Figure 50 : Isothermes d’adsorption du (■) Pb, (□) Zn, (■) Cu et (■) Cd sur le sédiment (< 40 µm) à : 20°C ; 30°C et 40°C	110

Figure 51 : Isothermes d'adsorption des métaux sur le sédiment (< 40 µm) à 20°C : points expérimentaux (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd, modèle de Langmuir (.....) et modèle de Freundlich (---).....112

Figure 52 : Isothermes d'adsorption des métaux sur le sédiment (< 40 µm) à 30°C : points expérimentaux (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd, modèle de Langmuir (.....) et modèle de Freundlich (---).....113

Figure 53 : Isothermes d'adsorption des métaux sur le sédiment (< 40 µm) à 40°C : points expérimentaux (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd, modèle de Langmuir (.....) et modèle de Freundlich (---).....113

Figure 54 : Evolution des a) quantités adsorbées et b) rendements de fixation du (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd sur le sédiment (< 40 µm) en fonction de la concentration métallique initiale à 20°C115

Figure 55 : Evolution des a) quantités adsorbées et b) rendements de fixations du Pb en fonction de la concentration métallique initiale pour trois granulométries différentes : < 40µm ; 40 à 100µm et 100 à 200µm.....117

Figure 56 : Evolution des a) quantités adsorbées et b) rendements de fixations du Pb en fonction de la masse du sédiment pour trois granulométries différentes : (■) < 40µm ; (■) 40µm à 100µm et (■) 100µm à 200µm.....120

Figure 57 : Isothermes d'adsorption montrant l'influence de la phase argileuse sur l'adsorption du Pb sur (—■—) le sédiment < 40µm et (—■—) le sédiment < 40µm traité à : 20°C ; 30°C et 40°C.....122

Figure 58 : Quantités adsorbées en plomb à 25°C en fonction du pH, sur (—■—) le sédiment < 40µm et (—■—) le sédiment < 40µm traité, pour des concentrations initiales $C_0 = 2$ et 5 mg/l124

Figure 59 : Isothermes d'adsorption du Pb, Zn, Cu et Cd à : 20°C (—■—); 30°C(—■—) et 40°C(—■—).....126

Figure 60 : Variation de l'enthalpie d'adsorption ΔH_a° (kJ/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) du (—○—) Pb, (—○—) Zn, (—○—) Cu et (—○—) Cd en surface de la fraction fine du sédiment.....129

Figure 61 : Variation de l'entropie d'adsorption ΔS_a° (J/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) du (—○—) Pb, (—○—) Zn, (—○—) Cu et (—○—) Cd en surface de la fraction fine du sédiment.....130

Figure 62 : Variation de l'enthalpie libre ΔG_a° (kJ/mol) en fonction des concentrations initiales C_o (mg/l) du (■) Pb, (□) Zn, (■) Cu et (■) Cd obtenus pour trois températures : (—○—) 20°C ; (—) 30°C et (— — —) 40°C131

Figure 63 : Quantités adsorbées en métaux sur le sédiment (< 40 μ m) à 25°C en fonction du pH: points expérimentaux (■) Pb, (□) Zn, (■) Cu et (■) Cd, et les concentrations initiales en métaux utilisées: (—○—) $C_o = 2$ mg/l et (—■—) $C_o = 5$ mg/l.....
.....132

Figure 64 : Evolution des pH après filtration en fonction des pH_i , dans le cas du Pb, Zn, Cu et Cd, pour les concentrations initiales $C_o = 2$ et 5 mg/l.....134

Figure 65 : Cinétique d'adsorption du (■) Pb, (□) Zn, (■) Cu et (■) Cd sur la fraction sédimentaire inférieure à 40 μ m en système (mono et multi) élément137

Figure 66 : Capacité d'adsorption du (■) Pb, (□) Zn, (■) Cu et (■) Cd par la fraction sédimentaire inférieure à 40 μ m en système (mono et multi) élément137

Figure 67 : Isothermes d'adsorption du (■) Pb, (□) Zn, (■) Cu et (■) Cd sur le sédiment (< 40 μ m) à 25°C en solutions (—■—) monoélément et (—■—) multiéléments139

Figure 68 : Evolution des quantités adsorbées en Pb^{2+} en fonction de la concentration ionique du (■) $NaNO_3$, (■) $NaCl$ et du (■) KCl à 25°C140

Figure 69 : Digramme de spéciation chimique en a) du plomb ; b) zinc ; c) cuivre et en d) du cadmium en fonction du pH (Serpaud *et al.*, 1994)..... A₁

Figure 70 : Digramme de stabilité Eh-pH (diagramme de Pourbaix) du : a) plomb ; b) zinc ; c) cuivre et du d) cadmium..... A₄

Figure 71 : Droites de corrélation des modèles cinétiques (—) : a) pseudo-premier ordre et b) pseudo-second ordre : points expérimentaux (■) Pb, (□) Zn, (■) Cu et (■) Cd..... A₇

Figure 72 : Droites de corrélation (—) : des modèles de Langmuir (à gauche) et Freundlich (à droite) pour le (■) Pb à : a) 20°C ; b) 30°C et c) 40°C A₁₀

Figure 73 : Droites de corrélation (—) : des modèles de Langmuir (à gauche) et Freundlich (à droite) pour le (□) Zn à : a) 20°C ; b) 30°C et c) 40°C A₁₁

Figure 74 : Droites de corrélation (—) : des modèles de Langmuir (à gauche) et Freundlich (à droite) pour le (■) Cu à : a) 20°C ; b) 30°C et c) 40°C A₁₂

Figure 75 : Droites de corrélation (—) : des modèles de Langmuir (à gauche) et Freundlich (à droite) pour le (■) Cd à : a) 20°C ; b) 30°C et c) 40°C A₁₃

Figure 76 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux (Sun et Meunier, 2003)..... A₁₆

Liste des formules

(1) :	Réaction /précipitation/dissolution	30
(2) :	Produits de solubilité (K_S)	30
(3) :	Quantité adsorbée (Q_a)	40
(4) :	Rendement de fixation (M%)	40
(5) :	Equation du modèle cinétique pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898)	41
(6) :	Linéarisation de l'équation du modèle cinétique pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898)	41
(7) :	Equation du modèle cinétique pseudo-second ordre.....	42
(8) :	Linéarisation de l'équation du modèle cinétique pseudo-second ordre.....	42
(9) :	Equation du modèle de Langmuir (1918).....	45
(10) :	Linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir (1918).....	46
(11) :	Equation du modèle de Freundlich (1926)	46
(12) :	Linéarisation de l'équation du modèle de Freundlich (1926)	46
(13) :	Calcul de l'enthalpie (ΔH_a°) et de l'entropie (ΔS_a°)	47
(14) :	Energie libre de Gibbs (ΔG_a°)	47
(15) :	Humidité 40°C (H_{40})	58
(16) :	Humidité résiduelle (H_r).....	58
(17) :	Matière organique totale (MO_t)	62
(18) :	Coefficient de corrélation (r)	A ₁₄
(19) :	Test d'indépendance ($ t _{cal}$).....	A ₁₄

Liste des symboles

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>	<i>Dimension</i>
ΔG_a°	Energie libre de Gibbs	kJ/mol
ΔH_a°	Variation de l'enthalpie	kJ/mol
ΔS_a°	Variation de l'entropie	J/mol
A et B	Especies métalliques dans la phase liquide	
b	Constante de Langmuir	l/mg
C.E.A	Capacité d'Echange Anionique	meq/100g
C.E.C	Capacité d'Echange Cationique	meq/100g
C_e	Concentration métallique en phase liquide à l'équilibre	mg/l
C_o	Concentration métallique initiale de la solution	mg/l
d	Distance réticulaire	angströms
dq	Dérivée de la quantité adsorbée	
dt	Dérivée du temps	
H_o	Hypothèse nulle	
H_{40}	Humidité à 40°C en	%
H_r	Humidité résiduelle	%
H_t	Humidité totale	%
K ou F	Constante de Freundlich	$\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{l}^{1/n}/\text{g}$
k_1	Constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-premier ordre	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
k_2	Constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-second ordre	$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
K_d	Constante d'équilibre	
K_S	Produit de solubilité	
m	Masse (initiale) d'adsorbant	g et mg
m_0	Masse de l'échantillon avant séchage	g
m_1	Masse de l'échantillon après séchage à 40°C	g
m_2	Masse de l'échantillon après séchage à 103±2°C	g
m_3	Masse de l'échantillon sec	g
m_4	Masse de l'échantillon calciné	g

<u>Symbole</u>	<u>Définition</u>	<u>Dimension</u>
M%	Rendements de fixation	%
M.mol	Masse molaire	g/mol
MO _t	Taux en Matière Organique totale	%
n	Coefficient de Freundlich	
N	Effectif ou nombre des couples de valeurs (X ; Y)	
pH _i	pH initial	
Q _a ou q _e	Quantités d'ions adsorbés à l'équilibre	mg/g
Q _o ou Q _{MAX}	Quantité maximale adsorbable de Langmuir	mg/g
q _t	Quantités d'ions adsorbées au temps t	mg/g
r	Coefficient de corrélation	
R	Constante des gaz parfaits	J/mol.K
R ²	Coefficient de détermination	
S _{BET}	Surface spécifique par la méthode BET	m ² /g
t	Temps	heure
t ou t _{calculé}	Test d'indépendance	
t _{table}	Valeur t de la distribution de Student	
T ou T°C	Température	K ou °C
V	Volume de la solution métallique	l ou ml
V _p	Volume des pores	cm ³ /g
x et y	Valeurs stoechiométriques	
X et Y	Deux variables aléatoires	
α %	Risque d'erreur du test d'indépendance	%
Ø	Diamètre	µm
θ	Angle de diffraction ou de réflexion	degrés
λ	Longueur d'onde du rayonnement X	angströms

Liste des abréviations

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>
(aq)	Aqueux
(s)	Solide
AF	Acides Fulviques
AFNOR	Agence Française de NORmalisation
AH	Acides Humiques
BET	Brunauer, Emmett et Teller
cps/min	Coups par minute
d.d.l	Degré de liberté
DNS	Différence Non Significative
DRX	Diffraction des Rayons X
DS	Différence Significative
Eh ou $p\epsilon$	Potentiel d'oxydoréduction ou potentiel de l'électron libre
ENSCM	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse
ENSSMAL	Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral
Fig	Figure
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K α	Source de rayonnement en Cu
L/S	Ratio Liquide/Solide
M.E.B/EDS	Microscope Electronique à Balayage couplé avec un Système de microanalyse par Dispersion d'Énergie
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
N° CAS	Number of Chemical Abstract Service
N° EINECS	Inventaire Européen des Substances Chimiques Commerciales Existantes
NF	Norme AFNOR
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economique
PDF-ICDD	Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>
pH	Potentiel hydrogène
ppm	Parties par million
RIR	Reference Intensity Ratio
RM.S	Root Mean Square
RN	Route Nationale
RX	Rayons X
SAA	Spectroscopie d’Absorption Atomique
SH	Substances Humiques
SIRTF ou FTIR	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier
Tab	Tableau
T-O	Feuillet (silice-alumine).
T-O-T	Feuillet (silice-alumine-silice).
USTHB	Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Introduction

Introduction

Dans les écosystèmes aquatiques, les sédiments jouent un rôle important dans la dynamique des métaux lourds. Ces derniers transmis par différentes voies aux milieux aquatiques peuvent, selon leurs concentrations et les caractéristiques du milieu, s'accumuler en quantité élevée dans les sédiments. Leurs incorporations se manifestent de façon dynamique au niveau de la sédimentation et de façon statique au niveau des sédiments. Indépendamment des agents de sédimentation (particules organiques et minérales, plancton,...), la fixation des métaux lourds sur les sédiments fait intervenir différents types d'interactions. En effet, les processus de rétention des métaux par les phases solides du sédiment sont contrôlés par différents mécanismes : adsorption/désorption sur les particules minérales et les constituants humiques, précipitation/dissolution, coprécipitation avec les oxydes hydratés et les carbonates, diffusion dans les structures minérales primaires et secondaires. En plus, dans les phénomènes de pollution des sédiments par les métaux lourds, ces interactions polluant - surface sédiment jouent un rôle prépondérant dans le devenir de ces métaux (répartition dans les différentes phases solides et leur transfert dans la masse d'eau). Dans certaines conditions thermodynamiques, le relargage des métaux lourds sous forme dissoute, libre ou liés par les matrices sédimentaires, peut être une véritable source de contamination de nombreux organismes marins. De ce fait, les études de sorption sont souvent utilisées pour l'évaluation du degré de rétention des métaux par les constituants du sédiment.

Par ailleurs, Le comportement des métaux lourds dans les sédiments dépend fortement de la nature et de la proportion des différents composants de ce sédiment, mais aussi de ses principales caractéristiques pouvant influencer la rétention des métaux lourds. Ces caractéristiques sont l'organisation structurale, la composition minéralogique et chimique ainsi que la texture poreuse de la matrice sédimentaire d'une part, et d'autre part des conditions bio thermodynamiques du milieu dans lequel se trouve cette dernière comme la force ionique, le pH, l'alcalinité, la solubilisation, la précipitation, la température, les espèces biologiques (bactéries et autres), ...

En conséquence, l'étude du comportement des métaux lourds en surface des sédiments est très complexe. En effet, pour élucider ces mécanismes, les recherches à entreprendre doivent nécessairement s'appuyer sur une approche globale des phénomènes c'est à dire une prise en compte de l'ensemble des compartiments du système et des liens qui les unissent. Ceci impose la mise en œuvre d'outils d'observation et de description des interfaces aux échelles moléculaires voir atomiques. Ainsi, les mécanismes d'interaction en phase aqueuse dans les systèmes adsorbant/adsorbat, se déduisent de la comparaison entre les informations issues de la modélisation des isothermes d'adsorption et celles issues de la description de l'état de surface de l'adsorbant avant (phases superficielles) et après adsorption (couches adsorbées). Ces deux principales approches se font en combinant les techniques d'adsorption solide-liquide et les techniques d'analyses physiques de surface des sédiments.

L'objectif de cette étude vise à mieux comprendre les phénomènes d'interaction métaux lourds – sédiment pour servir de base à la compréhension des échanges dans des systèmes complexes notamment dans la pollution du milieu marin.

Pour réaliser cette étude, nous avons mené une étude systématique des mécanismes d'échange de quatre métaux lourds bivalents (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) à l'interface eau-sédiments, en fonction de la durée de contact, du pH et de la température du milieu, de la force ionique, de la granulométrie, de la structure des sédiments. La quantité fixée en surface de sédiment a été appréciée au moyen du tracé des isothermes de sorption en régime statique en monoélément et en multiéléments. Nous nous sommes intéressés particulièrement, dans cette étude, aux phénomènes d'adsorption, où la modélisation des cinétiques, d'isothermes d'adsorption et le calcul des paramètres thermodynamiques de sorption ont été menés pour mieux élucider les mécanismes qui gouvernent les échanges d'interaction sédiment – ion métallique.

Ce manuscrit comporte trois chapitres :

"L'étude bibliographique" fait l'objet du premier chapitre. Elle a pour but :

- La description des caractéristiques minéralogiques, physiques et chimiques des sédiments qui ont une influence sur les phénomènes d'adsorption qui se déroulent en surface de ces derniers.

- L'évaluation de la toxicité des métaux lourds (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}). La description de leurs propriétés physico-chimiques, leur spéciation et les facteurs contrôlant leur rétention par les sédiments.
- L'appréhension des phénomènes de transfert de matière se produisant lors d'une pollution d'un sédiment par les métaux lourds, et plus précisément le phénomène d'adsorption qui fera l'objet d'une approche qualitative et quantitative (cinétique, isothermes, thermodynamique). Ainsi que la description des principaux facteurs influençant la rétention des métaux lourds par les sédiments.

Le second chapitre "*Matériels et méthodes*" fait l'objet d'une description des différents protocoles, manipulations et procédures méthodologiques des expérimentations réalisées au cours de ce travail, notamment leur mise en œuvre sur le terrain :

- Le prélèvement et le prétraitement des sédiments.
- Les méthodes de caractérisation des sédiments utilisées (principales caractéristiques physico-chimiques, physiques et chimiques, analyse par FTIR, analyse par DRX, caractéristiques morphologiques par MEB...).
- Les différentes expériences d'adsorption en batch réalisées au laboratoire, ainsi que leurs conditions opératoires.

Le troisième et dernier chapitre "*Résultats et discussions*" se subdivise en deux parties:

- La première partie englobe les différents résultats obtenus lors de la caractérisation des sédiments (pH, humidité, CEC, dosage des métaux lourds, matière organique, BET, composition chimique...).
- La seconde partie présente une étude des cinétiques d'adsorption et des isothermes d'adsorption, ainsi qu'une étude sur l'influence des facteurs physicochimiques (pH, Température), de la concentration métallique initiale, de la granulométrie, de la masse des sédiments, de la nature de la phase argileuse et de la force ionique sur la rétention des métaux lourds par les sédiments, en mono et en multiéléments.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

A- Géochimie environnementale

A-1 Sédiments

A-1-1 Origine et nature des sédiments

Les sédiments sont des dépôts (continentaux ou marins) résultant de l'attaque par voie physique des formations continentales superficielles sous l'action de l'eau, la température, l'humidité, l'activité biologique...etc (Chamley, 2000), et par voie chimique tel que les réactions d'hydrolyse, de dissolution minérale, d'oxydation et d'hydratation/déshydratation (Cojan et Renard, 1999). Ces dépôts sont ensuite transportés par les cours d'eau et/ou par les vents, pour finalement se déposer dans des bassins de sédimentation et former des roches sédimentaires (Schneider, 2001).

Les particules solides qui constituent les sédiments peuvent être d'origine endogène ou exogène :

- Les sédiments *d'origine endogène* sont issus de la production autochtone du milieu, cette production est de nature biogène provenant de débris organiques (fragments de végétaux aquatiques, cadavres d'animaux, phytoplancton et zooplancton) (Ramade, 2000).

- Les sédiments *d'origine exogène*, proviennent d'une part des apports dus à l'érosion éolienne des sols et d'autre part de l'érosion hydrique que subit le bassin versant et des phénomènes de ruissellement (Cojan et Renard, 1999). Ces apports peuvent être d'origine naturelle (érosion des sols, décomposition de la matière végétale), ou anthropique (apports de matières en suspension, de matières organiques, de nutriments ou de micropolluants en raison des rejets agricoles, industriels et domestiques) (Schneider, 2001).

A-1-2 Composition granulométrique des sédiments

Les tailles des particules sédimentaires sont extrêmement diverses, des fines poussières transportées par les vents jusqu'aux gigantesques blocs charriés par les glaciers. Bien que de formes très variées, les particules sont assimilées à des sphères de volume équivalent lors d'une analyse granulométrique (Chamley, 2000).

Le plus souvent cette analyse fait appel à une échelle des tailles partagée en classes granulométriques faisant ainsi apparaître plusieurs grandes catégories tels les blocs, les galets et cailloux, les graviers, les sables grossiers et fins, les limons (ou silt), les vases et boues argileuses, dont les classes de tailles selon le système français de normalisation granulométrique (AFNOR) sont les suivantes (*Tab. 01*) :

<i>Dénomination</i>	<i>Diamètre des grains (mm)</i>	<i>Méthode d'étude</i>
--- Pélites (boue) --- Arénites --- Rudites ---	Blocs	250
	Gros cailloux	80
	Graviers	25
	Petits cailloux	4
	Granules	2
Sable	Très grossier	1
	Grossier	0.63
	Moyen	0.4
	Fin	0.16
	Très fin	0.063
Limon (Silt)	Grossier	0.04
	Moyen	0.02
	Fin	0.01
	Très fin	0.004
	Argile	0.0005
		Mesure directe
		Tamissage
		Sédimentation

Tableau 01 : Echelle et dénominations granulométriques (AFNOR) (Chamley, 2000).

Les pourcentages des différentes fractions formant les sédiments dépendent de la région et de la nature du milieu (sols, rivières, estuaires, zones côtières...etc.). Dans tous les cas, ce sont les fractions fines, et en particulier les argiles, qui sont responsables de la cohésion de ces sédiments en raison de leurs propriétés électriques et de leur structure en feuillets (Cojan et Renard, 1999).

Les sédiments peuvent alors être typés selon les teneurs respectives de ces fractions en utilisant, par exemple, un système de coordonnées triangulaires regroupant les sables, les limons et les argiles (*Fig. 01*) (Campy et Meybeck, 1995).

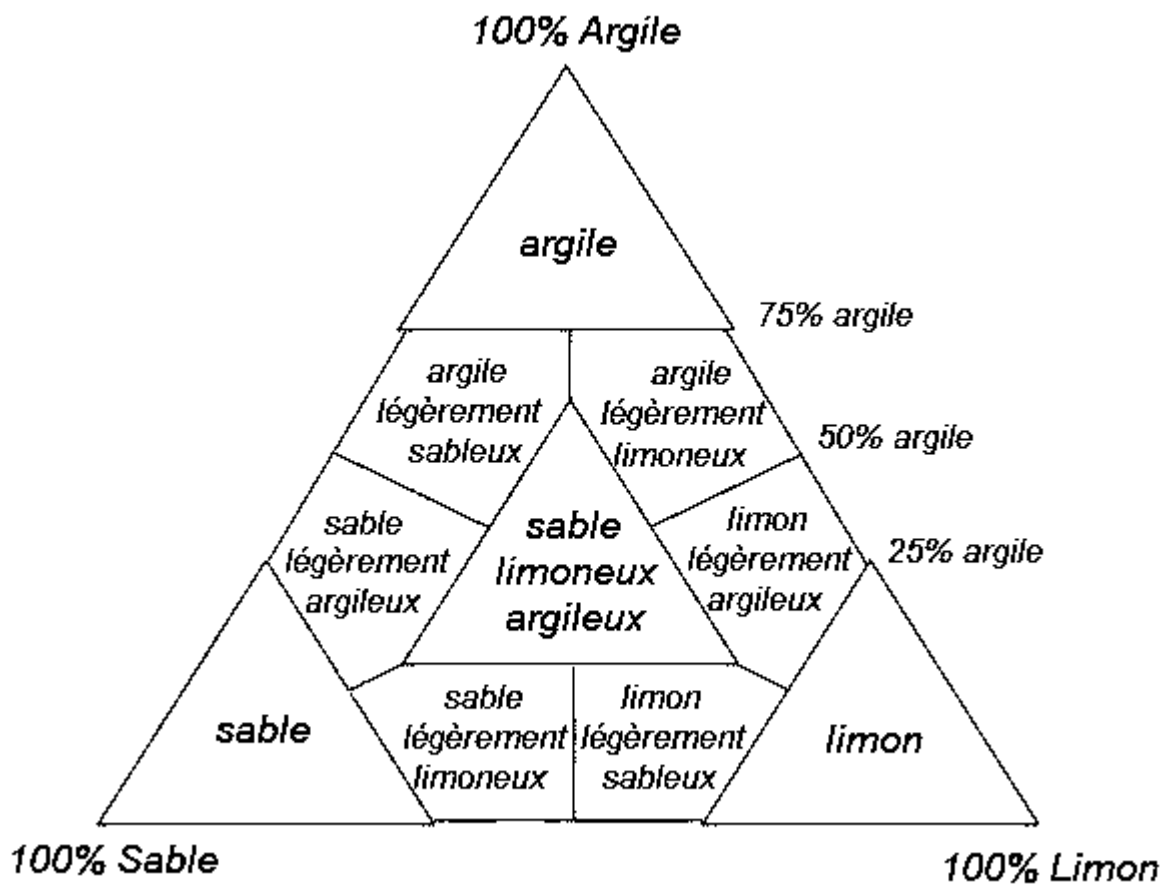


Figure 01 : Diagramme triangulaire de classification des sédiments en fonction de leurs textures (Campy et Meybeck, 1995).

A-1-3 Minéralogie et constituants des sédiments

D'après Ramade (2000), la nature et la composition des sédiments est liée à la fois à la constitution pétrographique des bassins versant, à la structure de leur couvert végétal et à la taille des grains, d'où le fait de la complexité de cette dernière. Il est possible de distinguer une partie dite "*inerte*" constituée essentiellement des minéraux primaires (quartz, feldspaths, micas...) et une partie dite "*active*" constituée d'argiles, de carbonates, de sulfures, d'oxyde et hydroxyde métallique et de matières organiques (Duchaufour, 1997).

a- Fraction minérale

La fraction minérale englobe des minéraux :

- dits "*primaires*" (quartz, feldspaths, micas,...) hérités de la roche mère (plus abondants dans les fractions grossières ou moyennes),
- dits "*secondaires*" (argiles, oxydes libres,...) qui constituent l'essentiel de la fraction fine et résultent de l'altération biogéochimique de certains minéraux primaires. L'ensemble de ces minéraux secondaires constitue "*le complexe d'altération*" (Duchaufour, 1997).

a-1 Sables et limons

Les minéraux de silice sont les composés inorganiques les plus abondants dans les milieux naturels. Ils sont basés sur l'anion silicate qui a une structure tétraédrique. Ils sont généralement constitués de quartz, de feldspaths et de micas (Sposito, 1984), et ils n'interviennent quasiment pas dans les phénomènes d'adsorption des polluants (Dutheil, 2003).

a-2 Argiles

En sédimentologie, les argiles regroupent l'ensemble des minéraux dont les particules n'excèdent pas 4 μ m de diamètre équivalent selon les normes AFNOR (*Tab. 01*) (Chamley, 2000). Alors que par convention les minéraux argileux sont

étudiés principalement dans les fractions inférieures à 2 μm (Sposito, 1984 ; Marot, 1998 ; Chamley, 2000).

En minéralogie, les argiles correspondent à des minéraux spécifiques que l'on ne rencontre jamais en particules plus grosses. Ces minéraux sont des aluminosilicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates, ils présentent une structure microcristalline en feuillets (Marot, 1998) et sont constitués de petites particules dont la partie poreuse est partiellement ou en totalité occupée par une solution chimique.

On distingue deux corps minéraux formant les particules argileuses : la silice tétraédrique (SiO_4) et l'hydroxyde d'aluminium octaédrique ($\text{Al}(\text{OH})_6$) qui constituent les deux structures de bases (feuillets élémentaires) (Fig. 02) à partir desquelles sont construites toutes les argiles (Wakim, 2005 ; Barral, 2008 ; Gautier, 2008).

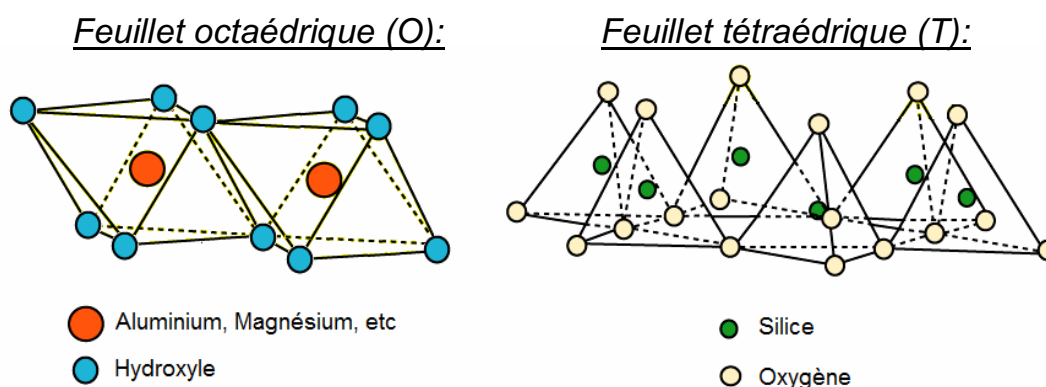


Figure 02 : Les deux types d'arrangement en couche des structures de base formant les minéraux argileux.

Selon la structure chimique des argiles, il est possible de les classer en trois groupes les plus rencontrés dans la nature : la famille de Kaolinite (T-O), la famille d'Illite (T-O-T) et la famille de Smectite (T-O-T) (Coussy, 2002 *in* Barral, 2008)

- Les Kaolinites (*Kaolinite, Bertierine, Dickite, Nacrite, Halloysite*) : où la particule d'argile est formée d'un empilement de plusieurs feuillets. Chaque feuillet a une épaisseur approximative de 7 Å et est composé d'une couche de silice (T) et d'une couche d'alumine (O) (Fig. 03). Le contact entre les feuillets se fait suivant un plan contenant des ions hydroxyles OH^- de l'octaèdre et des ions oxygène O^{2-} du tétraèdre.

Les liaisons interfoliaires, résultant de l'effet combiné de liaisons hydrogène et de la force de Van Der Waals, confèrent un lien assez fort. Les feuillets sont alors soudés les uns aux autres par des forces de liaisons très importantes rendant la kaolinite peu sensible au gonflement.

- *Les Illites* : où leur feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine (O) comprise entre deux couches de silice (T). L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Å (Fig. 03). Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites.

- *Les Smectites (Montmorillonites, Beidellite, Nontronite, Hectonite, Saponite, Sauconite)* : ont un feuillet élémentaire composé, comme pour l'illite, d'une couche d'alumine (O) comprise entre deux couches de silice (T). L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Å (Fig. 3). Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites et des illites.

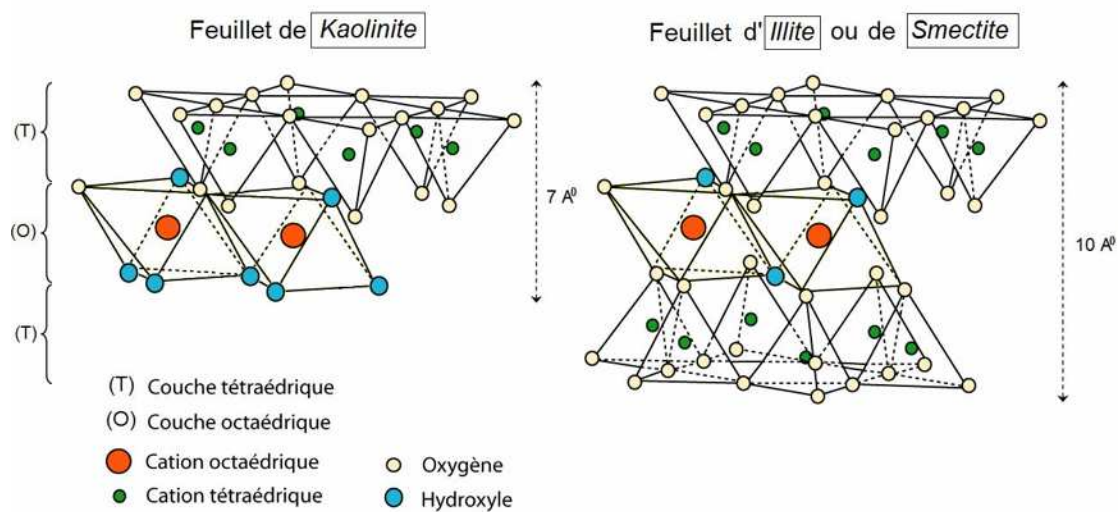


Figure 03 : Représentation schématique de la structure chimique des feuillets des Kaolinites, des Illites et des Smectites (d'après Grim, 1968)

Ces minéraux se caractérisent par les propriétés physiques et chimiques suivantes :

- *Une surface importante pour un volume faible* : les argiles se présentent sous forme de particules hexagonales, en plaques ou en fibres, leur surface spécifique est

composée de la surface externe comprise entre les particules et de la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire (Wakim, 2005). Leur faible taille leur confère une forte réactivité chimique et physique ainsi qu'une importante surface de contact (Blanchard, 2000) allant de 5 jusqu'à 800 m²/g (Marot, 1998). Cette particularité conditionne pour partie bon nombre de propriétés à l'échelle macroscopique telle que la capacité de sorption due à la présence de sites SiOH et AlOH à la surface et en bordure des feuilles (Ramaroson, 2008).

- *La capacité de gonflement en présence d'eau* : certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau en position interfoliaire, modifie la dimension des feuilles en provoquant leur gonflement. Cette capacité d'hydratation et de gonflement peut être réversible ou non selon les argiles, et en fonction de la pression et de la température (Marot, 1998), elle est influencée par les arrangements et la composition minéralogique des feuillets. De même, le gonflement est contrôlé par l'intensité des liaisons interfeuillets qui peuvent se casser lors de l'hydratation et modifier par la suite la microtexture de l'argile, ainsi les Kaolinites sont des argiles peu gonflantes, les Illites sont potentiellement gonflantes, alors que les Smectites sont potentiellement très gonflantes (Gautier, 2008).

- *La capacité d'échange cationique (échange d'éléments avec le milieu)* : Les charges négatives à la surface des minéraux argileux (smectite, illites, vermiculites, saponites) sont neutralisées par des cations compensateurs (Na, Ca, K). Ces cations, entourés d'un nombre variable de molécules d'eau, ont la possibilité de s'échanger avec ceux contenus dans la solution environnante, ceci en fonction de leur degré d'affinité pour la surface de l'argile (Marot, 1998).

Ce phénomène est décrit sous le nom de substitution isomorphe car les dimensions des feuillets restent quasi inchangées (Wakim, 2005), il explique en grande partie les affinités qui existent entre les différentes argiles et certains polluants organiques ou inorganiques (métaux lourds) (Marot, 1998 ; Lin et Chen, 1998). Outre le type d'argile, la capacité d'échange dépend également des dimensions du cation à échanger, elle est d'autant plus importante que le cation est petit (Kribi, 2005). D'autre part, il faut savoir que deux types de charge existent dans les milieux argileux :

- Une *charge permanente ou structurelle* liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique).

- Une *charge de surface* variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux (Wakim, 2005).

a-3 Carbonates

Les sédiments carbonatés sont pour la plupart d'origine marine et surtout issus de processus biologiques et biochimiques résultant principalement de l'activité planctonique. Ils renferment des grains de taille inférieure à $63\mu\text{m}$, des encroûtements et tests biologiques, des débris de squelettes, des pelotes fécales...etc, qui se trouvent liés par le biais d'un ciment calcaire (Chamley, 2000).

Les principaux carbonates de calcium sont la calcite (CaCO_3) et la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), les autres minéraux carbonatés présents dans les sédiments sont la magnésite (MgCO_3), le carbonate de sodium ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) et la sidérite (FeCO_3). Ils sont presque toujours associés dans les sédiments à d'autres minéraux plus ou moins abondants : argile, opale, quartz, pyrite ou phosphate (Cojan et Renard, 1999).

Les carbonates jouent un rôle important dans les sols et sédiments, leur équilibre de dissolution contrôle partiellement le pH et une teneur élevée en carbonates rend le sédiment alcalin et favorise ainsi l'ensemble des modes de fixation. De plus, la surface des carbonates est le siège de phénomène de sorption des ions métalliques (précipitation et adsorption) (Blanchard, 2000).

a-4 Sulfures

Divers composés de soufre se constituent dans les sédiments. Les formes du soufre inorganique incluent le sulfate (SO_4^{2-}), le soufre élémentaire (S), les sulfures métalliques (tel que le FeS) et la pyrite (FeS_2). Quant au soufre organique, il se trouve généralement sous deux formes : soit dans le groupe des esters, soit lié au carbone.

L'essentiel du soufre dans le sédiment est inorganique, dans des conditions anaérobique (condition réductrice) ce soufre se trouve sous forme de sulfure, alors que se trouvant dans un sédiment bien aéré et bien séché (condition oxydante) il s'oxyde sous forme de sulfates (plus mobile), l'oxydation des sulfures peut également donner lieu à des oxydes intermédiaires. La création d'oxydation s'accompagne par une diminution du pH dans le milieu (Tack, 1997 *in* Kribi, 2005). La plupart des sulfates métalliques sont fortement insolubles même dans les milieux très acides (Tack, 1998 *in* Kribi, 2005).

a-5 Oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse

Du fait de leurs grande abondance dans la lithosphère et leurs faibles solubilité dans la gamme de pH des sols (pour des valeurs de pH comprises entre 5 à 8), Les cations de fer, d'aluminium et de manganèse forment les plus important oxyde, (oxy)hydroxyde et hydroxyde dans le sol : la goethite (FeOOH) ; la manganite (MnOOH) et ceux à base d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (Sposito, 1984). Ces éléments sont libérés au cours des différents processus d'altération sédimentaire, sous forme soluble et complexée, et peuvent évoluer plus ou moins vite vers des formes insolubles, amorphes ou cristallisées, ils s'assoient à d'autres éléments du complexe d'altération en particulier les argiles (Duchaufour, 1997).

Ces éléments jouent un rôle prépondérant dans l'adsorption des ions métalliques à cause de leur faible solubilité dans les conditions ordinaires de pH (Sposito, 1984). Les oxydes de fer et d'aluminium sont des colloïdes à charge variable, ils peuvent se protoner et se deprotoner selon la valeur du pH, ils sont donc soit des échangeurs d'anions, soit des échangeurs de cations, soit encore des espèces neutres, au contraire des oxydes de manganèse qui sont principalement des échangeurs de cations (Herbillon, 1994).

b- Fraction organique

Tous les composés organiques naturels simples ou complexes sont susceptibles d'être rencontrés dans les sédiments, cette fraction est constituée de débris organiques d'origine animale ou végétale, plus ou moins décomposés en humus sous l'action des micro-organismes du sol ou des eaux naturels.

Les substances humiques "SH" sont des polymères naturels constitués principalement de carbone et d'oxygène, de masse molaire relativement élevée allant de 2000 à 500 000 g/mol (Bliefert et Perraud, 2001), elles sont élaborées par voie chimique et biochimique et définies par leur solubilité dans différents réactifs (Sarret, 1998), caractérisées par une coloration allant du brun au noir, et une décomposition très lente de l'ordre de plusieurs centaines d'années, elles présentent de fortes propriétés tensioactives et complexantes. Leur rôle est de ce fait prépondérant dans les interactions organo-minérales qui existent dans les sédiments (Marot, 1998).

Les matières humiques peuvent être classées en trois groupes en fonction de leurs caractéristiques de solubilité :

- Les acides humiques "AH" sont uniquement solubles en solution alcaline,
- Les acides fulviques "AF" sont solubles en solution aqueuse pour une large gamme de pH (en milieu alcalin et en milieu acide) et représentent souvent la fraction la plus importante des substances humiques totales.
- Les humines sont insolubles pour toutes condition de pH, et sont très mal connues (Sparks, 1995 ; Sarret, 1998 ; Marot, 1998).

Du côté structure et composition, il est difficile de leur définir une formule chimique générique à cause de leur hétérogénéité. Il est connu que ces "SH" contiennent des composés phénoliques ou benzène carboxyliques et des chaînes peptidiques et polysaccharidiques, cependant il est préférable de donner leur composition élémentaire (*Tab. 02*), qui selon Stevenson est la suivante :

Tableau 02 : Gamme de concentration élémentaire (%) pour les substances humiques (Stevenson, 1994).

<i>Eléments</i>	<i>% acide humique</i>	<i>% acide fulvique</i>
<i>Carbone</i>	53,8 – 58,7	40,7 – 50,6
<i>Oxygène</i>	32,8 – 38,3	39,7 – 49,8
<i>Hydrogène</i>	3,2 – 6,2	3,8 – 7,0
<i>Azote</i>	0,8 – 4,3	0,9 – 3,3
<i>Soufre</i>	0,1 – 1,5	0,1 – 3,6

Ces composants organiques contiennent intérieurement des trous qui leur confèrent une grande surface spécifique, d'où leur forte affinité pour l'eau et les métaux (Bliefert et Perraud, 2001). Cette affinité est principalement due à la présence de nombreux groupements fonctionnels, majoritairement des groupes oxygénés (carboxyles $-\text{COOH}$, alcools $-\text{OH}$, carbonyles $-\text{C}=\text{O}$,... (Tab. 03)) susceptibles de former des complexes d'ions interchangeables (Stevenson, 1994). Ces composants contiennent également des groupes azotés (amines) et soufrés (sulfate, acide sulfonique). (Bliefert et Perraud, 2001).

Tableau 03 : Teneur des groupes fonctionnels principaux pour les substances humiques (Stevenson, 1994)

<i>Groupement</i>	<i>% acide humique</i>	<i>% acide fulvique</i>
<i>Acidité totale</i>	5,6 – 7,7	6,4 – 14,2
<i>COOH</i>	1,5 – 5,7	6,1 – 11,2
<i>OH phénolique</i>	2,1 – 5,7	0,3 – 5,7
<i>OH alcool</i>	0,2 – 4,9	2,6 – 9,5
<i>C=O quinconique</i>	1,4 – 2,6	0,3 – 2,0
<i>C=O cétonique</i>	0,3 – 1,7	1,6 – 2,7
<i>OCH₃</i>	0,3 – 0,8	0,3 – 1,2

A-2 Métaux lourds

Bien que le terme "*métaux lourds*" soit abondamment utilisé, et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue (Deschamps *et al.*, 2006).

Dans un article intitulé "*Heavy metals*"- *a meaningless term?* ("Métaux lourds" - un terme sans signification ?), (Duffus, 2002) recense les diverses utilisations du terme métal lourd : certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimum (de 3,5 à 6 g/cm³) ; d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique. Le terme métal lourd impliquant une notion de toxicité, il est souvent utilisé pour l'arsenic (métalloïde) ou le sélénium (non-métal). Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on retrouve :

le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le sélénium, le plomb, le cadmium, le mercure, ... etc.

D'autre part le terme "*métaux traces*" est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les eaux et les solides (Ramade, 2000). Certains de ces éléments à l'état de traces, sont essentiels pour les organismes vivants tel le Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se et Sn, mais l'augmentation de leur concentration peut aboutir à des phénomènes de toxicité, alors que d'autres ne produisent que des effets néfastes tel le Pb, Hg et Cd (Bonnet, 2000).





La toxicité des métaux lourds vis-à-vis des organismes vivants dépend de leur nature, leur concentration, leur mode d'action, leur spéciation et de leur biodisponibilité (Bonnet, 2000).

Les métaux lourds : Plomb (Pb), Zinc (Zn), Cuivre (Cu) et Cadmium (Cd) sont les contaminants modèles étudiés dans le cadre de ce travail. Ce sont quatre métaux fréquemment rencontrés dans les sédiments pollués, ils ont été sélectionnés parmi les autres pour leur différence de mobilité dans les sols, et pour leur comportement chimique relativement connu.

A-2-1 Propriétés physico-chimiques et atomiques

Tout métal est caractérisé par des propriétés physico-chimiques et atomiques qui le distinguent des autres. Celles des métaux choisis pour cette étude : le plomb, le zinc, le cuivre et le cadmium sont résumés dans le tableau suivant (*Tab. 04*) :

Tableau 04 : Les propriétés physico-chimiques et atomiques du Plomb , Zinc , Cuivre et Cadmium (ww.wikipedia.org).

<i>Informations générales</i>				
<i>Nom, Symbole, Numéro atomique</i>	Plomb , Pb, 82	Zinc , Zn, 30	Cuivre , Cu, 29	Cadmium , Cd, 48
<i>Série chimique</i>	Métal pauvre	Métal de transition	Métal de transition	Métal de transition
<i>Masse volumique</i>	11 340 kg/m ³	7140 kg/m ³	8920 kg/m ³	8650 kg/m ³
<i>Couleur</i>	Blanc-gris	Gris-bleuté	Orange cuivré, métallique	Gris argenté métallique
<i>Groupe, Période, Bloc</i>	14, 6, p	12, 4, d	11, 4, d	12, 5, d
<i>N° CAS</i>	7439-92-1	7440-66-6	7440-50-8	7440-43-9
<i>N° EINECS</i>	231-100-4	231-175-3	231-159-6	231-152-8
<i>Propriétés atomiques</i>				
<i>Masse atomique</i>	207,2 u	65,38 u	63,546 u	112,411 u
<i>Configuration électronique</i>	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
<i>État(s) d'oxydation</i>	4, 2	2	2, 1	2
<i>Structure cristalline</i>	Cubique face centrée 	Hexagonale 	Cubique face centrée 	Hexagonale 
<i>Oxyde</i>	Amphotère	Amphotère	Faiblement basique	Base faible
<i>Propriétés physiques</i>				
<i>État ordinaire</i>	Solide	Solide (diamagnétique)	Solide	Solide
<i>Température de fusion</i>	327,5 °C ; 600,61 K	419,5 °C ; 692,68 K	1 084,4 °C ; 1 357,6 K	321,1 °C ; 594,22 K
<i>Température d'ébullition</i>	1 748,9 °C ; 2022 K	906,9 °C ; 1 180 K	2 566,9 °C ; 2 840 K	766,9 °C ; 1 040 K
<i>Volume molaire</i>	18,26×10 ⁻⁶ m ³ /mol	9,16×10 ⁻⁶ m ³ /mol	7,11×10 ⁻⁶ m ³ /mol	13,00×10 ⁻⁶ m ³ /mol
<i>Isotopes les plus stables</i>				
<i>Isotopes les plus stables</i>	²⁰² Pb ; ²⁰⁴ Pb (1,4 %) ; ²⁰⁵ Pb ; ²⁰⁶ Pb (24,1 %) ; ²⁰⁷ Pb (22,1 %) ; ²⁰⁸ Pb (52,4 %) ; ²¹⁰ Pb.	⁶⁴ Zn (48,6 %) ; ⁶⁵ Zn ; ⁶⁶ Zn (27,9 %) ; ⁶⁷ Zn (4,1 %) ; ⁶⁸ Zn (18,8 %) ; ⁷⁰ Zn (0,6 %).	⁶³ Cu (69,17 %) ; ⁶⁴ Cu ⁶⁵ Cu (30,83 %) ; ⁶⁷ Cu.	¹⁰⁶ Cd (1,25%) ; ¹⁰⁸ Cd (0,89%) ; ¹⁰⁹ Cd (12,49 %) ; ¹¹⁰ Cd ; ¹¹¹ Cd (12,8%) ; ¹¹² Cd (24,13%) ; ¹¹³ Cd (12,26%) ; ¹¹⁴ Cd (28,73%) ; ¹¹⁶ Cd (7,49 %).

A-2-2 Toxicité des métaux lourds

Du fait de leur toxicité, les métaux lourds peuvent constituer un élément perturbateur pour les écosystèmes (Alloway, 1995). Ils peuvent aussi constituer un réel problème de santé publique (Baize, 1997 *in* Lassabatere, 2002), et cela à partir d'un certain seuil de contamination (*Tab. 05*).

Tableau 05 : Teneur critique des sols en métaux lourds pour la croissance des végétaux, des animaux et la consommation humaine.

(Singh, 1994 *in* Pagatto, 1999)

<i>métal</i>	<i>Plomb</i>	<i>Zinc</i>	<i>Cuivre</i>	<i>Cadmium</i>
<i>Teneur critique (mg/kg de matière sèche)</i>	200	400	100	8

Ces contaminants font donc l'objet d'une attention particulière. Et pour cela la toxicité de chacun de ces éléments (Pb, Zn, Cu et Cd) sera abordée séparément.

a- Cas du plomb

Contrairement à d'autres métaux dont la présence en traces est nécessaire au bon fonctionnement de l'organisme (Fe, Mg, Cu, Zn...), le plomb n'intervient apparemment dans aucun mécanisme biologique. C'est un élément toxique cumulatif pour l'homme, la faune et la flore (Colandini, 1997). Les effets toxiques de ce métal se sont fait sentir dès l'antiquité, ils ont même été suggérés comme une des causes de la chute de l'Empire romain causé par une maladie dénommée "*saturnisme*" (Cossa *et al.*, 1993), résultant de l'exposition permanente au plomb à des doses modérées et provoquant une affection pouvant être mortelle caractérisée par une anémie et une atteinte du système nerveux centrale (Ramade, 2000).

La présence de plomb dans l'organisme peut provoquer d'autres troubles tels que des crises d'épilepsie, voire même des troubles psychiques. Pour les personnes les plus exposées (professionnellement par exemple), il existe un risque d'avortement spontané, et d'accroissement du nombre de cancers du poumon ou du tractus gastro-intestinal (Chassard-Bouchaud, 1995). Son mode de fonctionnement dans

l'organisme est le suivant : les ions métalliques se fixent sur les globules rouges et sont alors stockés par le foie, les reins du fait de leur forte irrigation. Ils sont aussi stockés dans les os et les dents, pouvant provoquer une décalcification ou une ostéoporose (Glorennec *et al.*, 2007). Les intoxications plombiques se font par voie respiratoire, par voie alimentaire (ou par ingestions directe de sels plombiques) et par le biais du tabagisme (Ramade, 2000).

Le plomb présente une toxicité aiguë pour l'ensemble des organismes vivants, et notamment les organismes aquatiques (à partir de 0,1 mg/l). De plus cet élément se concentre de manière irréversible tout au long de la chaîne alimentaire (Glorennec *et al.*, 2007). A titre d'exemple, les concentrations létales en plomb concernant les mollusques sont comprises entre 2,5 et 9 mg/l (pour 48h et 105j d'exposition), alors que pour les crustacées elles varient pour un temps de contact de 96h de 0,575 mg/l chez le stade zoé du crabe *Cancer magister*, jusqu'à atteindre les 370 mg/l chez le crabe *Scylla serrata*. En fait, cet effet léthal dépend de la sensibilité des espèces à ce métal (Cossa *et al.*, 1993).

b- Cas du zinc

Bien qu'il s'agisse d'un oligoélément indispensable à de nombreux êtres vivants, il est doté de propriétés homéotiques et devient donc toxique à des concentrations relativement faibles (tout au plus égales à quelque ppm). Ses effets toxicologiques sur l'homme sont mal connus. L'inhalation de fumées d'oxyde de zinc peut conduire à une intoxication aiguë caractérisée par des troubles digestifs, une asthénie accompagnée de fièvre, dénommée de ce fait "*fièvre des fumées métalliques*" (Ramade, 2000).

Le zinc provoque diverses lésions tissulaires, en particulier chez les invertébrés aquatiques et les poissons. Il retarde également la croissance et perturbe la reproduction de ces derniers. Il ralentit la croissance et inhibe la photosynthèse des plantes vertes, du phytoplancton et des algues macrophytes (Ramade, 2000).

c- Cas du cuivre

Le cuivre, à très faible dose, est un oligo-élément indispensable à la vie. A des concentrations extrêmement élevées, le cuivre peut entraîner la nécrose du foie, et étant associé au plomb, il semble pouvoir aggraver le risque de la maladie de Parkinson (Ramade, 2000).

Le cuivre est aussi à dose plus élevée et sous ses formes oxydées (vert-de-gris, oxyde cuivreux) un puissant poison pour l'homme, comme à des doses parfois infimes pour de nombreux organismes (algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques). Ce métal connu depuis l'antiquité pour ses propriétés anti-infectieuses a justifié son utilisation comme pesticide (ex. : bouillie bordelaise) ou comme biocide, notamment dans les antifoulings (www.wikipedia.org).

d- Cas du cadmium

Contrairement à de nombreux métaux (Cu, Zn, Fe...), le cadmium est un élément non essentiel, et se range parmi les métaux les plus toxiques pour l'homme à très faible dose (100 µg/jour). Sa toxicité est aggravée par ses capacité de bioaccumulation. Le phénomène de toxicité aiguë du cadmium est connu depuis 1950 sous le nom de "*syndrome d'Itai-Itai* " qui désigne une insuffisance rénale avec ostéoporose (déméralisation et fragilisation des os) et ostéomalacie (déméralisation et déformation des os) (Martin-Garin et Simon, 2004). Ce métal peut également être à l'origine de pneumopathies cadmique, de troubles dyspnéiques, hématologiques (anémie) et d'atteintes hépato- rénales (Ramade, 2000).

Concernant les organismes vivants, à de très fortes concentrations comprises entre 1 et 10 mg/l, le cadmium provoque à court terme la mort des individus expérimentalement exposés. Les effet sublétaux (qui ne provoque pas la mort des individus mais des dysfonctionnements métaboliques ou physiologiques) sont expérimentalement observables pour des concentrations relativement importantes comprises entre 1 et 50 µg/l selon la durée d'expérimentation, comme l'apparition d'anomalies dans le développement embryonnaire et larvaire chez les mollusque bivalves et les échinodermes, et des retards de croissances, notamment chez les espèces phytoplanctoniques (Chiffolleau *et al.*, 1999).

A-2-3 Origine des métaux lourds à l'état de traces

Les métaux sont ajoutés à l'environnement marin et terrestre soit de manière directe par des pratiques agricoles intensives (pesticides, fertilisants), soit de manière indirecte par transport atmosphérique d'émissions automobiles (combustion des véhicules à moteur) ou industrielles (activités minières, industries métallurgique, dépôts de déchets urbains ou industriels), voir par ruissellement des eaux de pluie sur des surface imperméabilisées chargées (Marot, 1998). Le tableau 06 résume les principales sources anthropiques du plomb, du zinc, du cuivre et du cadmium.

Tableau 06 : Sources de pollution des métaux lourds dans l'environnement (Colandini, 1997 ; Marot, 1998 ; Pagatto, 1999 ; Ramade, 2000 ; Miquel, 2007).

Plomb	Canalisation d'eau ; bacs de batteries : peintures ; additifs pour l'essence ; usure des freins, pneus et carrosseries ; eaux de ruissellement des voies de circulation ; industries métallurgique, pharmaceutiques et sidérurgiques ; incinération de déchets ; ateliers photographiques ; télévisions.
Zinc	Produits pharmaceutiques ou domestiques ; conduites d'eau ; peintures ; piles ; galvanisation ; traitement de surface.
Cuivre	Canalisation d'eau ; industrie céramique, textile et photographie ; fils électrique ; usure des garnitures de freins, radiateurs automobiles ; appareils de chauffage ; traitement de surface ; insecticides contenant des sels de cuivre.
Cadmium	Production métaux non ferreux (Zn ; Cu) ; engrais phosphatés ; industrie de traitement de surfaces des métaux ; industrie de stabilisation de matière plastiques ; fabrication des accumulateurs et des radiateurs automobiles ; combustion d'hydrocarbures ; fabrication de caoutchouc ; colorants ; incinération d'ordures ; eaux de ruissellement des voies de circulation.

Le problème de la pollution des sols par les métaux toxiques a conduit la plupart des pays de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique) à adopter des normes relatives à la teneur maximale des sols en ces éléments (Ramade, 2000). Ces normes sont les suivantes (*Tab. 07*) :

Tableau 07 : Normes relatives aux teneurs maximales dans les sols de quatre métaux toxiques (Pb, Zn, Cu et Cd) édictées par l'Union Européenne et divers pays de l'OCDE (en mg/kg de sol en poids sec) (Ramade, 2000).

<i>Pays</i>	<i>Plomb</i>	<i>Zinc</i>	<i>Cuivre</i>	<i>Cadmium</i>
<i>Union Européenne</i>	300	300	140	3
<i>Canada</i>	375	600	150	3
<i>France</i>	100	300	100	2
<i>Grande-Bretagne</i>	300	300	135	3
<i>Hollande</i>	85	140	36	0.8
<i>Suède</i>	40	75	40	0.4
<i>Suisse</i>	50	200	50	0.8

A-2-4 Spéciation des métaux

A la différence des substances organiques, dont l'état chimique est bien défini, les métaux comme tous les éléments chimiques présentent un polymorphisme chimique dépendant à la fois de leurs niveaux d'oxydation (par exemple chrome bivalent ou hexavalent) et du composé minéral ou organique dans lequel ils sont incorporés (forme organométallique) (Ramade, 2000).

Le terme spéciation fait référence aux formes spécifiques dans lesquelles ces éléments chimiques se trouvent dans une matrice (voir *Fig. 69* en Annexe 01). L'importance de la spéciation repose sur le fait que l'évaluation de la concentration totale n'est pas suffisante pour déterminer l'impact environnemental d'un métal. En effet, l'utilisation de la concentration totale comme critère d'évaluation des effets potentiels des sédiments contaminés sous-entend que toutes les formes d'un élément ont le même impact sur l'environnement, ce qui n'est pas réellement le cas (Tessier, 1979 *in* Kribi, 2005).

La mobilité des métaux à l'état de traces ainsi que leur biodisponibilité, dépendent fortement de leur spéciation chimique dans les sédiments. En réalité, la détermination exacte de la spéciation chimique d'un métal est souvent difficile et dans la plupart des cas impossible à réaliser (Quevauviller *et al.*, 1997 *in* Kribi, 2005). Par conséquent, la détermination des formes plus larges, basées sur des extractions

chimiques, se sont montrées comme un bon compromis pour fournir des informations sur la spéciation des métaux dans les sédiments et donc sur le risque de contamination de l'environnement.

La spéciation des métaux lourds peut être étudiée par :

- Des méthodes spectroscopiques : diffraction des rayons X, Microsonde, spectrométrie infrarouge...etc.
- Des méthodes chimiques : l'extraction séquentielle consiste en la mise en solution des espèces chimiques présentes dans un échantillon de sol sous l'action de plusieurs réactifs qui sont ajoutés successivement au même aliquote de sédiment.

A-2-5 Mobilité des métaux dans les sédiments

Les métaux subissent dans les eaux naturelles comme dans la solution du sol (solution se trouvant au niveau des pores formés par les sédiments constituant les sols) de nombreuses réactions biologiques et chimiques. De ce fait, ils existent sous plusieurs formes d'ions libres (hydratés), sous forme de divers complexes avec des ligands inorganiques, sous forme adsorbée, ou co-précipitée (Evans, 1989).

Les métaux peuvent s'associer aux différents constituants du sédiment par inclusion dans les réseaux cristallins, par adsorption sur les phases hydroxylées du Fe, Mg, Al, par complexation ou inclusion dans les macromolécules organiques, par échange ionique avec les surfaces des minéraux argileux et des matières organiques, ou par leur simple présence sous forme soluble, colloïdale ou particulaire dans la solution du sol (Baize, 1997 *in* Martinelli, 1999).

La plupart des auteurs s'accordent à dire que des facteurs tels que la teneur des sédiments en argile, la teneur et la qualité de l'humus, le pH, le potentiel redox sont des paramètres qui affectent la mobilité des métaux lourds (Bielek, 1998 *in* Martinelli, 1999), en l'augmentant (complexation soluble) ou au contraire en participant à leur rétention (adsorption ou précipitation) par les sédiments (Bourg, 1988 *in* Blanchard, 2000). C'est en cela que leurs variations peuvent représenter un sérieux problème de contamination de l'environnement (Bielek, 1998 *in* Martinelli, 1999).

Afin de résumer l'action de ces quelques paramètres sur la mobilité des métaux lourds dans le sédiment, l'ordre d'affinité de quelques un d'entre eux pour les constituants du sol est présenté par (Elliott *et al.*, 1986) au niveau du tableau 08. Alors que dans le tableau 09, les travaux de (Förstner, 1985 *in* Hlavackova, 2005) résument le degré de mobilité relative de ces quelques éléments traces en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction.

Tableau 08 : Ordre d'affinité des métaux lourds pour les constituants du sol ((Forbes *et al.*, 1974 ; Kinniburgh *et al.*, 1976 ; Murray, 1975 ; Schnitzer, 1969 ; Stevenson, 1977 et Verloo et Cottenie, 1972) *in* Elliott *et al.*, 1986).

<i>Matériau</i>	<i>Affinité relative</i>	<i>Auteurs</i>
<i>Oxydes d'aluminium (amorphes)</i>	Cu > Pb > Zn > Cd	(Kinniburgh <i>et al.</i> , 1976)
<i>Geothite</i>	Cu > Pb > Zn > Cd	(Forbes <i>et al.</i> , 1974)
<i>Oxydes de fer (amorphes)</i>	Pb > Cu > Zn > Cd	(Kinniburgh <i>et al.</i> , 1976)
<i>Oxydes de manganèse</i>	Cu > Zn	(Murray, 1975)
<i>Acide fulfrique (pH 5)</i>	Cu > Pb > Zn	(Schnitzer, 1969)
<i>Acide humique (pH 4-7)</i>	Zn > Cu > Pb	(Verloo et Cottenie, 1972)
<i>Acide humique (pH 4-6)</i>	Cu > Pb >> Cd > Zn	(Stevenson, 1977)

Tableau 09 : Effets du pH et du potentiel redox sur la mobilité des métaux traces du sol (Förstner, 1985 *in* Hlavackova, 2005).

<i>Mobilité relative</i>	<i>pH</i>		<i>Eh (Potentiel redox)</i>	
	<i>Neutre - alcalin</i>	<i>Acide</i>	<i>Oxydant</i>	<i>Réducteur</i>
<i>Très haute</i>	Se, Mo	B	B	-
<i>Haute</i>	As	Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Mn.	Mo, Se	-
<i>Moyenne</i>	Mn	Cu, Al, Pb, Cr.	Cu, Co, Hg, Ni, Zn, Cd.	Mn
<i>Basse</i>	Pn, Fe, Zn, Cd, Tl.	Fe (III), Tl.	Pb, Tl	Fe, Zn, Co, Ni, Tl.
<i>Très basse</i>	Al, Cr, Hg, Cu, Ni, Co.	Mo, Se, As.	Al, Cr, Fe, Mn.	Al, Cr, Hg, Cu, Se, B, Mo, Cd, Pb.

D'après (Colandini, 1997), la proportion de métaux lourds remobilisables lors d'une variation des conditions physico-chimiques se situe entre 80 et 90%. Le risque de relargage du cadmium est plus élevé que celui du zinc. Le plomb et le cuivre présentent un risque de relargage équivalent, un peu plus faible que celui des deux autres métaux.

A-2-6 Facteurs contrôlant la rétention des métaux lourds

La rétention et le relargage des métaux lourds par les particules sédimentaires sont influencés par le pH et l'Eh. Par conséquent leurs variations doivent être corrélées à ces conditions physico-chimiques, qui déterminent la forme chimique (spéciation aqueuse) des éléments métalliques (Sigg *et al.*, 2000).

De ce fait, la mesure du pH en conjonction avec celle de l'Eh peut permettre de déterminer leur répartition entre les fractions dissoutes et particulaires.

a- Influence du pH

La variation du pH du milieu est le facteur dont l'action sur la mobilité des métaux est la plus déterminante. Il correspond à l'intensité d'un équilibre acido-basique (concentration en protons) qui s'établit dans un milieu aqueux (eau libre, eau présente dans les pores du sol).

L'augmentation du pH contribue à la diminution du potentiel de surface, en diminuant la concurrence des protons par rapport aux ions métalliques, elle favorise ainsi leur fixation et/ou leur précipitation (Vukovic et Biscan, 1998). De ce fait, il est important de noter, que les métaux lourds, en milieu naturel, précipitent sous formes de carbonates, de sulfures ou d'hydroxydes. Les substances ayant la plus forte solubilité de précipiter sous forme de carbonates sont Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , et sous forme de sulfures : Ag^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} . La formation d'hydrocomplexes concerne essentiellement Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} (Yaron *et al.*, 1996 *in* Martinelli, 1999).

D'autre part, lorsque les éléments métalliques sont stables sous forme cationique, Cd, Zn, Cu, Pb, Ni, Hg, Cr(III), l'augmentation du pH favorise la déprotonation des complexes aqueux, donc la diminution des charges et des répulsions, par conséquent la solubilité diminue, passe par un minimum, puis augmente lorsque l'élément se trouve sous forme anionique (Bourg et Loch, 1995 *in* Blanchard, 2000). Le minimum de solubilité des hydroxydes est très bas ($<10^{-7}\text{M}$) et

situé à $\text{pH} > 8,5$ dans le cas du Cd, Zn, Cu, Ni, Cr(III), il est nettement plus haut pour Pb ($< 10^{-6}\text{M}$ à $\text{pH} = 9.2$) (Bourg, 1995 *in* Blanchard, 2000).

Les métaux lourds peuvent être remobilisés en cas de modification des conditions environnementales. Il existe un pH en dessous duquel les métaux sont brusquement relargués. Ce pH est différent selon le métal considéré : $\text{pH} = 4$ pour le plomb, $\text{pH} = 5$ pour le cuivre, $\text{pH} = 5,5$ pour le zinc et $\text{pH} = 6$ pour le cadmium (Hornburg et Brunner, 1989 *in* Martinelli, 1999).

Ainsi un pH acide induit la dissolution des sels métalliques et peut même provoquer la destruction de la phase de rétention, l'abaissement du pH fournit également au milieu des protons dont la fixation est fortement compétitive sur les sites d'échange et de sorption (Pickering, 1986 *in* Hlavackova, 2005), c'est ainsi qu'il diminue voir inhibe complètement la rétention des métaux lourds.

b- Influence du potentiel d'oxydo-réduction (Eh)

L'oxydo-réduction n'est pas à proprement parler un processus de dégradation ou de rétention des polluants dans le sédiment, mais elle correspond à un état d'équilibre physico-chimique dans lequel se trouve le milieu, qui lui, a une influence sur les processus de transfert, de rétention ou surtout de transformation chimique, en mettant en jeu des réactions d'oxydation (incorporation d'oxygène ou libération d'électrons) et de réduction (perte d'oxygène ou incorporation d'électrons).

Ces processus d'oxydo-réduction peuvent être considérés comme un transfert d'électrons d'un réducteur vers un oxydant, les transferts sont souvent lents (bien plus lents que le transfert de protons des réactions acido-basiques), et l'équilibre n'est pas souvent atteint (Sigg *et al.*, 1992). Le potentiel d'oxydo-réduction p_e correspond à l'intensité d'un équilibre d'oxydo-réduction. L'intensité d'oxydoréduction p_e est mesurée le plus souvent à l'aide d'un pH-mètre. On parlera alors de potentiel d'oxydo-réduction Eh, exprimé en volt.

En conditions oxydantes, la solubilité des cations métalliques est limitée par la formation de carbonates et de phosphates. A des faibles valeurs d'Eh, la formation de

sulfures est rendue possible avec des valeurs inférieures à $-2v$, entraînant l'immobilisation de Pb, Zn, Cu, Cd et Hg (Connell et Patrick, 1968).

Le potentiel d'oxydoréduction joue un rôle important dans la préservation ou la production de composés organiques qui peuvent former des complexes organométalliques stables. (Sims et Patrick, 1978) montrent ainsi qu'à $Eh = -2.5 v$, Fe, Cu et Zn sont plutôt associés à la matière organique alors qu'à $Eh = +5.0 v$, ceux-ci sont plutôt associés à la fraction inorganique des sédiments.

Le potentiel d'oxydo-réduction et la température influent sur la précipitation des métaux. En effet une augmentation du potentiel d'oxydo-réduction engendre généralement une diminution du pH (Sigg *et al.*, 1992). Ainsi en conditions fortement réductrices et à pH acide, les sulfates sont réduits en sulfures (Bourg, 1995 *in* Blanchard, 2000), la solubilisation (partielle ou complète) des hydrocomplexes de Mn et Fe (phase porteuse de métaux) est provoquée. La dissociation de ces minéraux constitue la voie essentielle de transfert des métaux du solide à la solution du sédiment, ainsi les éléments chalcophiles (Cd, Pb, Zn, Cu, Hg) sont insolubilisés (Alloway, 1995).

A-2-7 Diagramme de stabilité Eh-pH

La figure 70 (Annexe 02) donne les diagrammes de stabilité Eh en fonction de pH, pour le cadmium en solution dans les eaux naturelles (Simpson, 1981 *in* Cossa et Lassus, 1989), et pour les systèmes (Pb, CO₂, H₂O) ; (Zn, CO₂, H₂O) ; (Cu, CO₂, H₂O), et ce dans des conditions particulières. Ils permettent de visualiser et d'identifier les domaines d'existence des différentes formes solides, amorphes ou dissoutes des métaux. Ceci est d'une grande importance car les oxydes métalliques sont très réactifs et jouent un rôle important dans la rétention des métaux lourds par les différentes fractions du sédiment.

Ces diagrammes reposent sur l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique pour l'ensemble des réactions considérées, sans tenir compte de leurs vitesses de réaction. Ils ont été construits pour une concentration totale en métaux (Pb, Zn, Cu) égale à 10 μM et des constantes thermodynamiques à 25°C.

B- Adsorption en phase aqueuse

Dans cette partie, les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds (ou d'autres atomes et molécules) dans les solides, ainsi que les facteurs influençant cette rétention seront décrits, en suite les aspects particuliers de l'adsorption en phase aqueuse seront décrits. Tout d'abord, dans une approche qualitative, le phénomène d'adsorption et les adsorbants seront abordés, puis l'adsorption est approchée quantitativement en ce qui concerne les équilibres et les cinétiques.

B-1 Principaux mécanismes d'interaction entre les éléments métalliques à l'état de traces et le sédiment

La figure 04 (d'après Manceau *et al.* 2002) illustre les principales interactions entre un atome (ou une molécule) et un solide. Les processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide, qui peuvent permettre le piégeage des métaux lourds, sont les suivants :

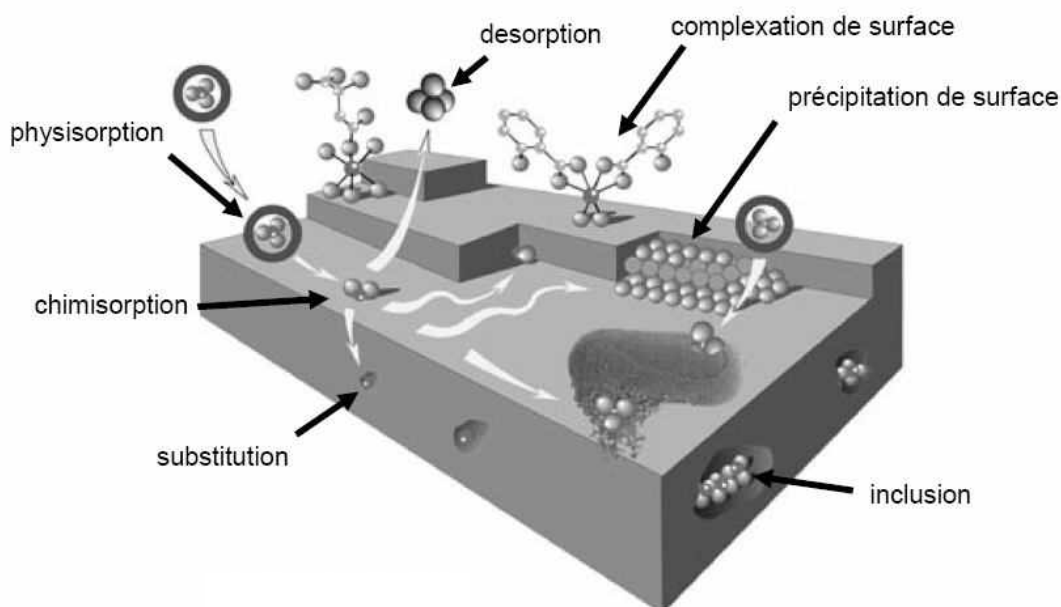


Figure 04 : Principales interactions entre atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (d'après Manceau *et al.*, 2002).

B-1-1 Adsorption

Adsorption et désorption : Phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide "*adsorbant*" à son interface avec l'air, l'eau et tout autre fluide gazeux ou liquide "*adsorbat*" selon divers processus sur des sites appelés "*sites actifs*" (Ramade, 2000). Alors que la désorption est la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

- L'adsorption physique ou "*physisorption*" est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Elle est dite spécifique dans le cas où elle met en jeu des interactions électromagnétiques telles que les forces d'attraction de Van Der Waals, et non spécifique lorsque les ions sont retenus par des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation (liaisons électrostatiques) (Manceau *et al.*, 2002). La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol ce qui est considéré comme faible. Ces interactions physiques sont rapides, peu spécifiques, généralement limitées par les phénomènes de diffusion et réversibles où la désorption peut être totale.

- L'adsorption chimique ou "*chimisorption*" implique la formation de liaisons chimiques qui résultent du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant (liaisons ioniques ou covalentes de coordination). Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mol. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile (Sigg *et al.*, 2000).

Le phénomène d'adsorption peut avoir lieu en monocouche ou en multicouche selon ce qu'on appelle la *théorie de la double couche*, ou des modèles (tels que ceux du type : Helmholtz ; Gouy, 1910 ; Chapman, 1913 et Stern, 1924 *in* Gautier, 2008) permettent de décrire l'interaction de la surface chargée d'un matériau avec des solutions d'électrolytes. Cette théorie explique que lorsqu'un colloïde présentant par exemple une surface électronégative est placé dans une suspension aqueuse, les ions

chargés positivement forment une "*double couche*" (dite de Gouy-Stern) au sein de la couche d'eau de solvatation, entourant le colloïde électronégatif et compensant les charges négatives. Cette double couche est formée d'une "*couche dense*" accolée à la surface électronégative du colloïde, peu mobile et d'une "*couche diffuse*", plus mobile, donc facilement échangeable. A l'extérieur de cette couche d'eau, se trouvent les ions "*libres*", au sein de la solution (*Fig. 05*) (Duchaufour, 1997).

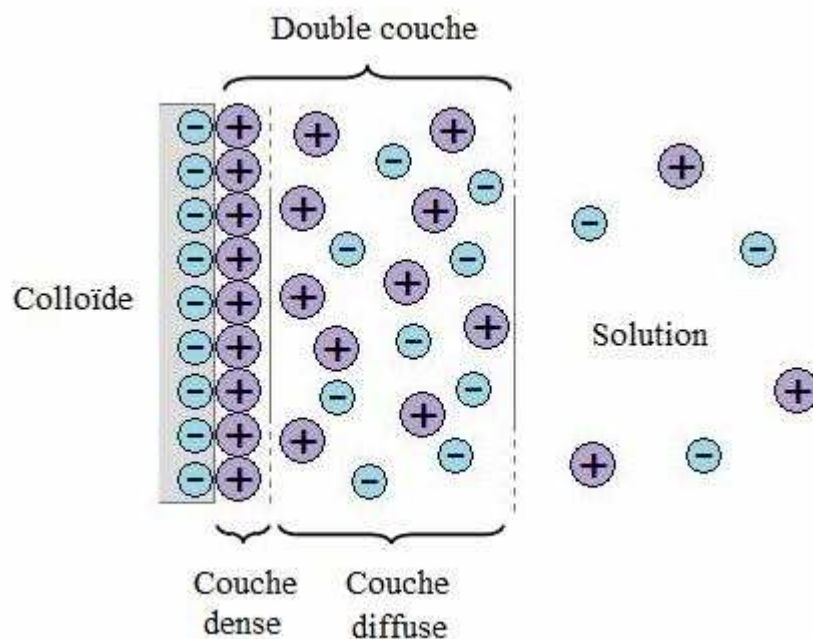


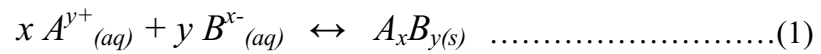
Figure 05 : Représentation schématique de la double couche de Gouy-Stern (d'après Duchaufour, 1997).

Ainsi lorsque les cations (ou anions) sont adsorbés par la surface chargée négativement (ou positivement) des particules du sédiment au niveau de la couche diffuse, les ions sont principalement retenus par physisorption non spécifique. Alors que si ces derniers sont adsorbés au niveau de la couche dense, ils sont retenus par physisorption spécifique et/ou par chimisorption (Espiau, 1994).

B-1-2 Précipitation

Les séquences de dissolution/précipitation sont très importantes pour la rétention des éléments en traces minéraux dans les sédiments, même si elles sont généralement moins rapides que la plupart des réactions d'adsorption/désorption

(Bourg, 1988 *in* Chatain, 2004). La précipitation est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide (inverse de la dissolution) selon l'équilibre :



Où A et B représentent des espèces dans la phase liquide et x et y leurs stoechiométries respectives.

Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les cations métalliques précipitent le plus souvent avec les oxydes, les hydroxydes et les carbonates, et dans une moindre mesure avec les sulfures, les phosphates et les silicates (Evans, 1989). Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (K_S) :

$$K_S = \{A\}^x \cdot \{B\}^y \dots\dots\dots(2)$$

Où {A} et {B} représentent les activités des espèces dans le liquide et x et y leurs stoechiométries respectives. Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé.

B-1-3 Complexation

La formation de complexes conditionne pour une grande partie l'état chimique sous lequel se trouvent les ions en solution et en particulier les cations métalliques. (Bourg, 1988 *in* Chatain, 2004) distingue ainsi la "*complexation de surface*" qui a pour conséquence l'adsorption du métal sur la matrice solide, et la "*complexation en solution*" qui favorise la mobilité du métal.

Les complexes formés sont des entités chimiques comportant au moins une liaison de coordination. Une telle liaison s'établit entre un atome (singulier ou d'une molécule) "*donneur*", appelé ligand, disposant d'au moins une paire d'électrons libres et un atome ou ion métallique "*accepteur*" possédant au moins une orbitale vide. La molécule d'eau elle-même est le ligand le plus rencontré dans les écosystèmes, ainsi

que les anions comme : OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- ... (Stumm et Morgan, 1996 in Lenoble, 2003).

La plupart des ligands inorganiques sont "*mono-dentés*" : ils ne peuvent former qu'une seule liaison de complexation. A l'inverse, un ligand est dit "*multi-denté*" lorsqu'il peut fournir plusieurs doublets électroniques, c'est le cas en particulier des ligands organiques (Evans, 1989). L'opération de complexation avec ces derniers est mieux connue sous le nom de "*chélation*", et se réalise essentiellement au niveau de la fraction organique du sédiment.

La formation de complexe de surface est décrite par (Fig. 06) :

- Des phénomènes d'adsorption non spécifique par échange d'ions de nature purement électrostatique : cas où au moins une molécule d'eau s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, on parle alors de complexes de "*sphère externe*".

- Mais aussi et surtout par des phénomènes d'adsorption spécifique impliquant une réaction chimique par échange de ligands : cas où aucune molécule d'eau ne s'interpose entre eux, le complexe formé est dit de "*sphère interne*" (Herbillon, 1994).

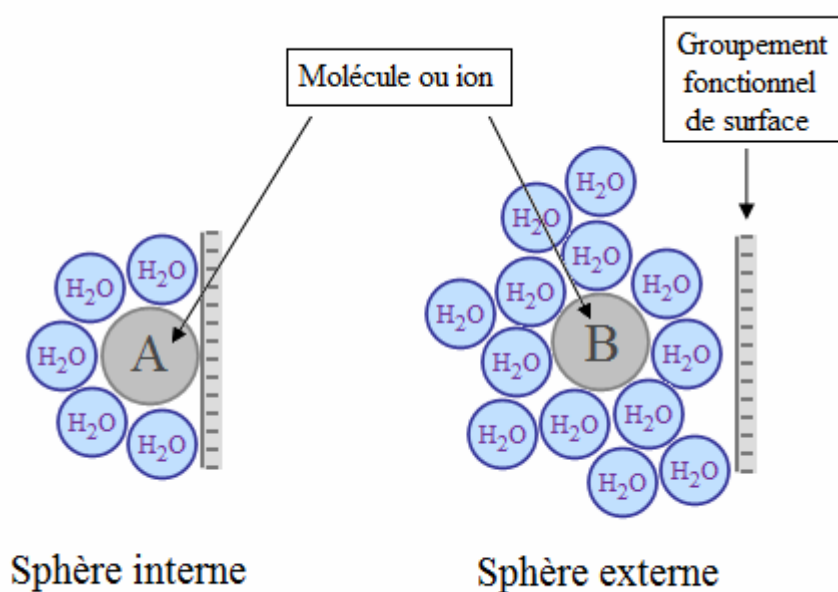


Figure 06 : Schématisation des deux types de formation de complexes de surface : complexes de sphère interne et de sphère externe (d'après Herbillon, 1994).

B-1-4 Substitution

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin ; sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est, par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide (Deschamps *et al.*, 2006).

B-1-5 Inclusion ou piégeage mécanique

Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, chimisorption, complexation, précipitation) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera d'avantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau (Benard, 2003)

B-2 Principaux facteurs influençant la rétention des éléments métalliques à l'état de traces

Il a été montré précédemment que la rétention des éléments en traces minéraux dans les sédiments peut s'expliquer par plusieurs mécanismes physico-chimiques impliquant une grande variété de facteurs. La diversité des mécanismes mis en jeu rend difficile l'étude des facteurs physicochimiques affectant le comportement des éléments dans les sédiments. Les principaux facteurs sont présentés dans les paragraphes suivants au regard des mécanismes d'interaction sédiment/élément en trace minéraux.

B-2-1 pH

Le pH est susceptible d'avoir un effet non seulement sur le soluté "*effet direct*" mais aussi sur l'adsorbant et sur le milieu liquide "*effet non direct*".

- *Effet direct* : le pH joue un rôle très important dans la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions (Lions, 2004). Ceci en modifiant l'équilibre de répartition des métaux entre la phase liquide (élément solubilisé) et solide (précipité). Le pH du milieu influence ainsi leur précipitation et leur mobilité. Lorsque les éléments sont stables sous forme cationique (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , ...), l'augmentation du pH favorise la déprotonation des particules du sédiment et donc augmente la fixation des cations par ce dernier (Alloway, 1995). Au contraire, lorsque les éléments sont stables sous forme anionique ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , ...), la solubilité augmente avec le pH (Bourg et Loch, 1996 *in* Chatain, 2004).

- *Effet indirect* : en condition acide, les sites échangeables sont occupés par les protons H^+ entraînant alors la libération des espèces adsorbées sur la matière organique et les argiles (phénomène de compétition entre les protons et les cations métalliques). Les carbonates tels que la calcite se dissolvent partiellement lorsque le pH augmente, entraînant ainsi la libération des éléments qui leurs sont associés. Le pH influence également fortement les phénomènes d'adsorption entre les particules du sédiment et les éléments en trace minéraux, car il détermine la charge de surface des particules solides. En effet, en présence d'eau les groupes fonctionnels des particules du sédiment ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) acceptent ou libèrent des protons, selon les conditions pH du milieu. L'association de protons à la surface à faible pH lui confère ainsi une charge positive. Tandis que la dissociation de protons, en condition moins acide, lui confère une charge négative (Evans, 1989).

B-2-2 Conditions d'oxydo-réduction

Les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité d'un élément de trois manières différentes :

- *Le changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même* peut influencer directement sa solubilité et sa mobilité, comme l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) nettement plus mobile (effet direct) (Blanchard, 2000),

- *La formation ou la dissolution de phases porteuses de l'élément* : la solubilisation des oxydes, (oxy)hydroxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, en conditions réductrices et à pH acide, est considérée comme la voie essentielle de libération des éléments associés à ces phases porteuses (effet indirect) (Bourrelier et Berthelin, 1998),

- *Le changement de l'état d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément pour former un complexe soluble* (effet indirect) : l'oxydation des sulfures en sulfates, par exemple, permet de solubiliser les éléments associés. Inversement la réduction des sulfates en sulfures en conditions très réductrices, peut conduire à la précipitation de sulfures métalliques dont le produit de solubilité est très faible (Alloway, 1995).

Le pH est également influencé par les conditions oxydo-réduction : des conditions réductrices ont en effet tendance à entraîner généralement une augmentation du pH, alors que des conditions oxydantes le diminuent (Alloway, 1995). La mobilité des éléments en trace minéraux sera donc fortement influencée, directement et indirectement par les effets combinés du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) (Bourg et Loch, 1996 cités Chatain, 2004).

B-2-3 Force ionique

Plus la force ionique est élevée, plus l'adsorption de l'élément par la matrice est faible, car son augmentation a pour effet d'accroître la solubilité des métaux (Alloway, 1995).

La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'adsorption de l'élément par le sédiment, en favorisant la formation de complexe d'une part, et la compétition pour les sites d'adsorption d'autre part. Cependant, l'augmentation de la concentration saline et l'existence de charges électriques peuvent provoquer l'abaissement de l'énergie répulsive d'interaction entre les particules, et ainsi permettre l'adsorption de l'élément (Espiau, 1994).

L'effet de compétition sur les sites de surface existe également entre métaux et peut aussi jouer un rôle important dans leur adsorption (Deschamps *et al.*, 2006).

La présence de matières organiques dissoutes endogènes dans les sédiments telles que les substances humiques et fulviques modifie de façon très significative le comportement des cations métalliques. La concentration totale en un cation augmente avec la formation de complexes organo-métalliques (Salomons *et al.*, 1995)

B-2-4 Température

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption, elle affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Comme l'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant (Manole Creangă, 2007)

D'après (Serpaud *et al.*, 1994) une température entre 10 et 30°C n'a qu'un effet direct négligeable sur la mobilité des métaux. Mais, en présence de matière organique, elle peut avoir un rôle indirect, par exemple en augmentant sa dégradation, ce qui peut produire des substances acides et complexantes (Lions, 2004).

B-3 Adsorption : approche qualitative

B-3-1 Adsorbants

En théorie, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique (Sun et Meunier, 2003). La caractérisation de ces adsorbants se base sur les éléments suivants :

a- Structure des grains

La Figure 07 permet de distinguer deux grandes classes d'adsorbants selon leur structure (Sun et Meunier, 2003) :

- Les adsorbants *homogènes* dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain (tels que les charbons actifs).

- Les adsorbants *hétérogènes* dont les grains sont constitués de microparticules d'adsorbants homogènes agglomérées par un liant (telles que les zéolithes).

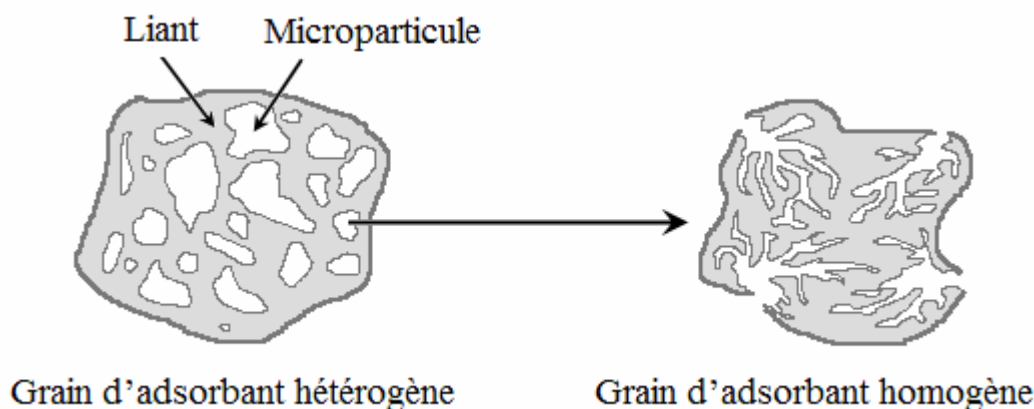


Figure 07 : Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes.

b- Réseau poreux

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores proposée par (Dubinin, 1979 *in* Manole Creangă, 2007) et adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, et selon cette classification il existe trois catégories de pores :

- Les *micropores* dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- Les *mésopores* dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- Les *macropores* dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offert à l'adsorption (*Tab. 10*). Alors que les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau 10 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979 *in* Manole Creangă, 2007)

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 20
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

c- Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en m²/g) d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores (Fig. 08). Cette distinction vient du fait que, en raison de la proximité des parois, de multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant et l'adsorption est donc beaucoup plus forte que sur la surface externe.

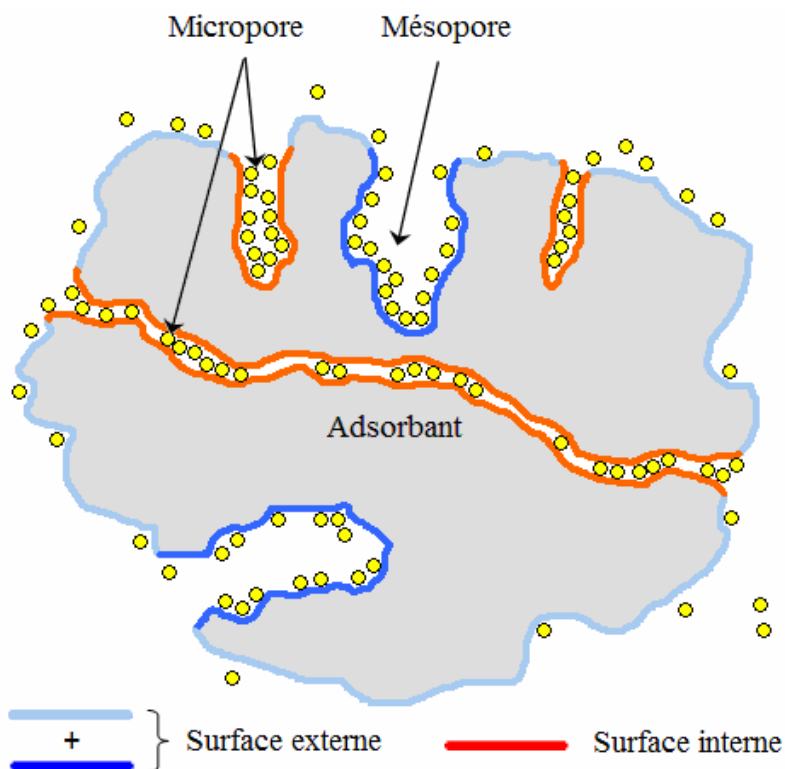


Figure 08 : Représentation schématique des surfaces internes et externes d'un adsorbant.

d- Principaux adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau 11 :

Tableau 11 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels

(Sun et Meunier, 2003)

Adsorbant	Surface spécifique (m^2/g)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 – 2000	1,0 – 4,0	0,4 – 0,8
Zéolites	500 – 800	0,3 – 0,8	0,3 – 0,4
Gels de silice	600 – 800	2,0 – 5,0	0,4 – 0,5
Alumines activées	200 – 400	1,0 – 6,0	0,3 – 0,6

B-3-2 Différents processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Sun et Meunier, 2003) : (Fig. 09).

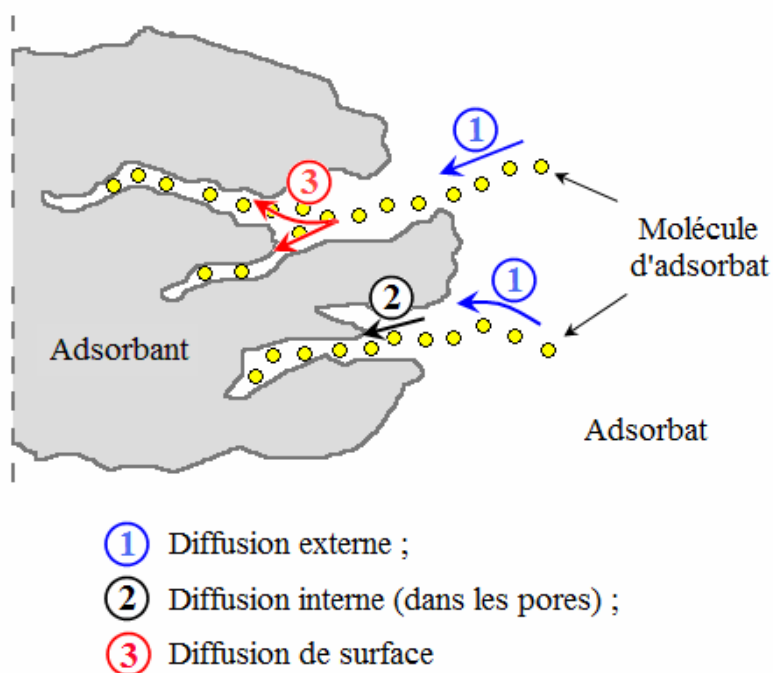


Figure 09 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain

(d'après Sun et Meunier, 2003)

- *La diffusion externe ou transfert de masse externe* qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Ce transfert dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

- *La diffusion interne ou transfert interne macroporeux* où les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les *macropores* formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement dans la phase fluide remplissant les pores.

- *La diffusion de surface ou transfert interne microporeux*, Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut également y avoir une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant, où les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de *micropores* avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption). Cette diffusion est aussi additive par rapport aux flux globaux de matière.

B-4 Adsorption : approche quantitative

B-4-1 Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant/adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

De plus les isothermes d'adsorption n'ont de sens que si l'équilibre est atteint, et leur obtention nécessite donc la détermination préalable de la cinétique d'adsorption. Cette étude dite cinétique d'adsorption, est menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat depuis sa mise en contact avec

l'adsorbant jusqu'à 48 heures d'agitation. Les concentrations en micropolluant, les masses de l'adsorbant, les flacons utilisés et les conditions expérimentales (pH, température, vitesse d'agitation...etc.) sont tous identiques. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis.

a- Représentation graphique d'une cinétique d'adsorption

Les différents résultats obtenus sont illustrés sous forme de courbes, en traçant soit les quantités adsorbées Q_a en (mg/g), soit les rendements de fixation $M\%$ en (%) en fonction du temps de contact avec le sédiment.

La quantité adsorbée Q_a est calculée à l'aide du bilan matière :

$$Q_a = (C_o - C_e) \times \frac{V}{m} \dots\dots\dots(3)$$

Le rendement de fixation est donné par la formule suivante :

$$M\% = (C_o - C_e) \times \frac{100}{C_o} \dots\dots\dots(4)$$

où C_o , est la concentration initiale de la solution en (mg/l) ; C_e , la concentration en phase liquide à l'équilibre en (mg/l) ; m , la masse initiale d'adsorbant en (mg) et V , le volume de solution.

Les courbes obtenues sont le plus souvent de forme ascendante finissant par un plateau correspondant à l'équilibre thermodynamique, ce dernier est généralement atteint au bout d'un nombre d'heures de contact précis.

b- Modélisation des cinétiques d'adsorption

Dans la littérature, deux modèles cinétiques ont été largement utilisés pour décrire des données de sorption obtenues sous des conditions d'équilibre, à savoir le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre, (Lagergren, 1898 ; Ho et McKay, 2000). Dans la plupart des études cinétiques, ces deux modèles ont communément été

employés, il a souvent été démontré que l'un des deux est toujours meilleur que l'autre d'après les coefficients de corrélation respectivement obtenus Rudzinski et Plazinski (2006), mais aucune tentative n'a été faite pour expliquer clairement les origines théoriques de ces deux modèles. Les différentes études qui ont été menées dans ce sens ont plus été axées sur des descriptions théoriques de l'équilibre d'adsorption, et beaucoup moins sur la compréhension des cinétiques d'adsorption (Liu et Liu., 2008).

b-1 Modèle du pseudo-premier ordre

L'équation de Lagergren ou communément appelée équation du modèle cinétique pseudo-premier (Lagergren, 1898) est la suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \dots\dots\dots(5)$$

La linéarisation par changement d'échelle de cette équation conduit à l'équation suivante :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \times t/2.3 \dots\dots\dots(6)$$

Avec k_1 la constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-premier ordre en ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ; q_e et q_t représentent respectivement les quantités d'ions adsorbés à l'équilibre et au temps t en (mg/g).

b-2 Modèle du pseudo-second ordre

L'équation cinétique du modèle pseudo- second ordre a été proposée en premier par Blanchard et al (1984), et employée par la suite pour analyser des données de sorption de plusieurs expériences utilisant différents adsorbats et adsorbants (Ho et McKay, 2000). Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses (Mohan et al., 2007) :

- L'adsorption se produit seulement sur des sites localisés et n'implique aucune interaction entre les ions adsorbés ;
- L'énergie d'adsorption ne dépend pas de la couverture de surface ;

- L'adsorption maximale correspond à une monocouche saturée en ions adsorbés en surface de l'adsorbant ;
- La fixation des ions métalliques sur les sites en surface de l'adsorbant est gouvernée par une cinétique de pseudo-second ordre et est de nature chimique (chimisorption) ;
- Le taux de désorption est négligeable en comparaison du taux d'adsorption.

Dans ces conditions, les cinétiques peuvent être modélisées par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(7)$$

La linéarisation par changement d'échelle de l'équation du pseudo-second ordre conduit à l'équation suivante :

$$t/q_t = 1/k_2 \times q_e^2 + t/q_e \dots\dots\dots(8)$$

Avec k_2 la constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-second ordre en ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ; q_e et q_t représentent respectivement les quantités d'ions adsorbés à l'équilibre et au temps t en (mg/g).

B-4-2 Isothermes d'équilibre d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Elle permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules adsorbées ou non..., et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter.

a- Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbé restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbé présent sur l'adsorbant Q_a (exprimée en mg/g ou en $m \text{ mol/g}$ d'adsorbant) en fonction de la concentration d'adsorbé restant en solution C_e (exprimée en mg/l)

b- Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

Selon la classification de Giles (Giles *et al.*, 1974) dans le cas de l'adsorption en phase liquide pour les solutions de faibles concentrations, quatre classes regroupant différentes formes d'isothermes peuvent être distinguées (*Fig. 10*). Ces types d'isothermes sont généralement associés aux propriétés physiques de l'adsorbant.

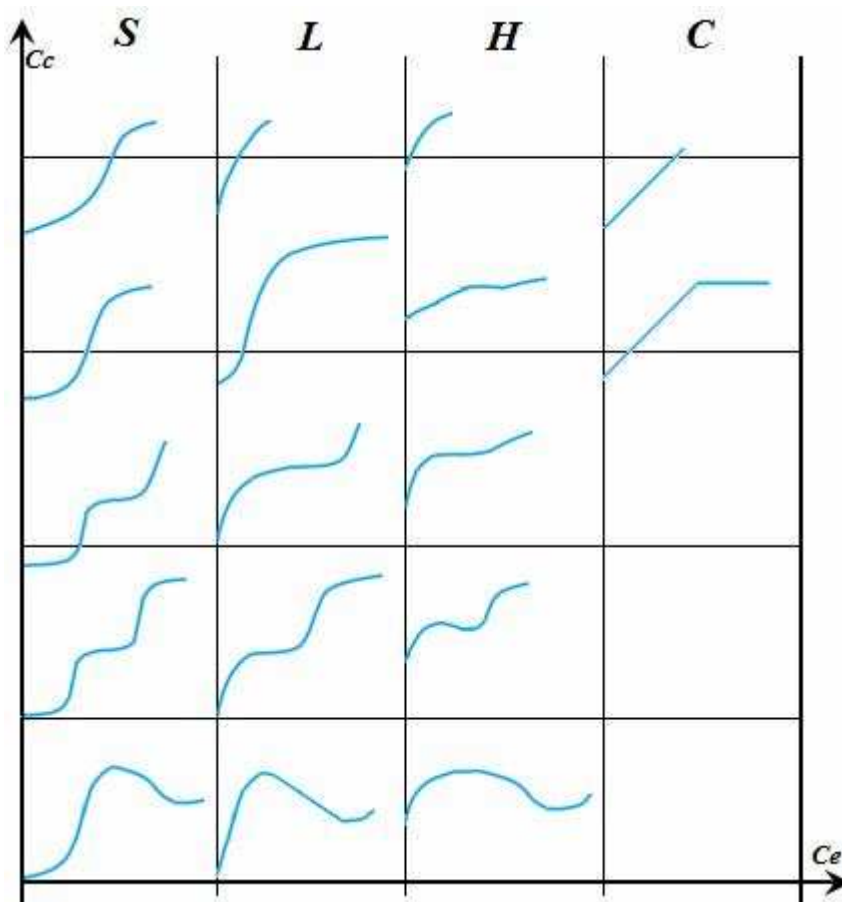


Figure 10 : Classification des isothermes d'adsorption d'après Giles.

C_e : Concentration d'équilibre du soluté dans la solution.

C_c : Concentration d'équilibre (Giles *et al.*, 1974).

Les isothermes de la classe (S) sont obtenues lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable. L'effet « coopératif » explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'attraction latérale entre les molécules adsorbées facilite leur tassement vertical, un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

Les isothermes de la classe (L) : correspondent le plus fréquemment à celles de Langmuir, elles sont obtenues lorsque l'adsorption du solvant est facile et que les molécules adsorbées forment des plages à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile.

Les isothermes de la classe (H) : (Haute affinité), se rencontrent dans le cas où le soluté subit une adsorption chimique. Ce type de courbes est obtenu également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption des macromolécules, et lorsque le soluté s'agglomère en micelles ioniques.

Les isothermes de la classe (C) : Sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution.

Néanmoins, il est important de préciser que la forme de l'isotherme ne donne pas beaucoup d'informations sur le mode d'adsorption, puisque les interactions mises en jeu sont diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant sont complexes. En effet, la nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important (Piscopo, 2002). De ce fait, le désavantage majeur de cette approche est que les isothermes fournissent une description macroscopique de la rétention et ne permettent pas de distinguer le mécanisme chimique associée à cette rétention (mécanismes différents pouvant être représentés par la même isotherme) (Davis et Kent, 1990 *in* Février, 2001). On devrait d'ailleurs parler d'isotherme de "*sorption*" et non pas d'adsorption.

c- Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

c-1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918), initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Sa théorie repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane, où il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place (Do, 1998 *in* Manole Creangă, 2007). Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents "surface d'adsorption homogène";
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche où une seule couche de molécules peut se former ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation suivante :

$$Q_a = Q_o \times \left[\frac{b \times C_e}{1 + b \times C_e} \right] \dots\dots\dots(9)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Langmuir conduit à l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_a} = \frac{1}{Q_o \times b} + \frac{C_e}{Q_o} \dots\dots\dots(10)$$

Avec Q_a ou q_e , la quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ; Q_o ou Q_{MAX} , la quantité maximale adsorbable en (mg/g) ; b : la constante de Langmuir en (l/mg) et C_e , la concentration en phase liquide à l'équilibre en (mg/l).

Q_o est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir b , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

c-2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1926) est un modèle semi empirique qui ne repose sur aucune théorie particulière, il permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption sont énergétiquement différents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations.

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$Q_a = K \times C_e^{1/n} \dots\dots\dots(11)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\ln(Q_a) = \ln(K) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \dots\dots\dots(12)$$

Avec K ou F , la constante de Freundlich en ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{l}^{1/n}/\text{g}$) et n , le coefficient de Freundlich.

K et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

B-4-3 Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques peuvent être déterminés en utilisant la constante d'équilibre K_d (Q_a/C_e) qui dépend de la température. Les variations de l'enthalpie (ΔH_a°) et de l'entropie (ΔS_a°) associées au processus d'adsorption sont calculées à l'aide des équations suivantes :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S_a^\circ}{R} - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT} \dots\dots\dots(13)$$

Où R (8.3145 J/mol K) est la constante des gaz parfaits, et T (K) est la température. L'énergie libre de Gibbs (ΔG_a°) de l'adsorption spécifique est calculée avec l'équation suivante :

$$\Delta G_a^\circ = \Delta H_a^\circ - T\Delta S_a^\circ \dots\dots\dots(14)$$

B-5 Méthodes de quantification

B-5-1 Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

C'est une technique relevant de l'analyse quantitative, qui permet de mesurer la proportion d'un élément au sein d'un échantillon. Ce procédé est basé sur le fait que chaque type d'atome absorbe des radiations dont les fréquences leur sont propres.

Une flamme très chaude, dont la température avoisine 2000°C, permet de vaporiser l'échantillon et de le désagréger sous forme d'atomes à l'état gazeux. Par ailleurs, une lampe spéciale produit un rayonnement dont la longueur d'onde correspond exactement à celle qu'adsorbe l'élément à doser. En mesurant l'absorbance à diverses longueurs d'onde bien précises, il est alors possible de déterminer la quantité de toute une série d'élément qui est contenue dans l'échantillon. Cette technique implique un étalonnage préalable à l'aide d'échantillon de concentration connue.

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode précise et fiable qui permet de doser plus de 60 éléments. En guise d'exemple on citera le dosage des traces de mercure dans l'environnement, du plomb dans le sang, ou encore des métaux lourds dans les effluents industriels (Hunt, 2006).

Chapitre II :

Matériel et méthodes

A- Prélèvement et prétraitements des sédiments

A-1 Choix du site de prélèvement

Afin d'étudier le comportement des polluants métalliques sur des sédiments, il est évidemment, recommandé de choisir un sédiment le moins pollué possible devant contenir des particules fines (limon et argile). Pour ces raisons, le choix du site de prélèvement s'est porté sur l'Oued "Dar el oued" dans la wilaya de Jijel (Algérie).

Ce choix est justifié par la situation géographique de l'oued. Non seulement par le fait qu'il se situe au niveau de la "Réserve de Taza", mais aussi de par son bassin versant se trouvant être une zone montagneuse non accessible à l'homme (*Fig. 11*), l'éloignant ainsi des activités humaines, des agglomérations, des déversements domestiques et industriels et des zones agricoles, ce qui lui confère un degré de propreté élevé. Ceci joint au fait qu'il se déverse en mer au niveau de la plage des "Grottes merveilleuses" qui est elle-même traversée par la route nationale RN 34 (*Fig. 11*), facilite l'accès au site ainsi que le prélèvement des sédiments.

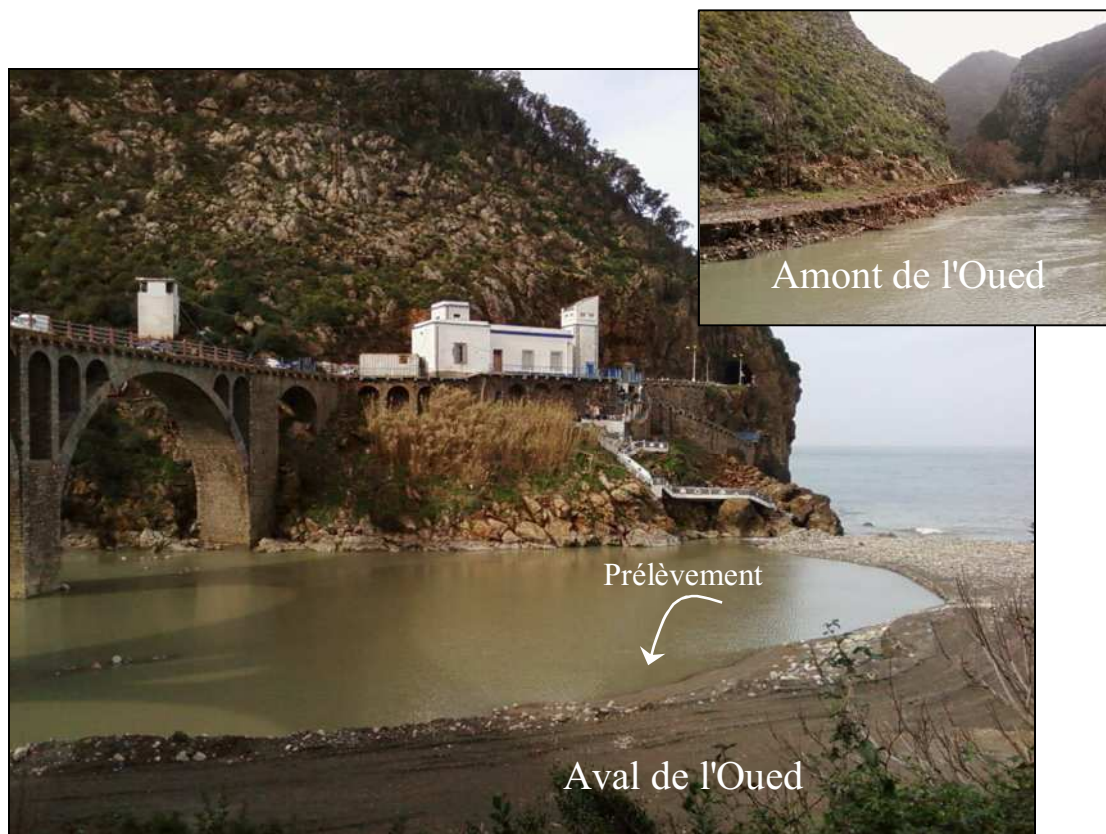


Figure 11 : Site de prélèvement des sédiments : l'Oued "Dar el oued".

A-2 Prélèvement et conservation des échantillons

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de sédiment prélevé en hiver, en matinée du 06/02/2009 en pleine période de crue dans la région (averses de pluie et neige).

Le prélèvement a été effectué manuellement en aval de l'oued dans une zone calme et non perturbée (*Fig. 12*), à l'aide de sachets (zip) en polyéthylène d'une contenance de 4 kg chacun. Seuls les 5 premiers centimètres de la couche superficielle ont été raclés. Au total près de 30 kg de sédiments mouillés ont été prélevés (afin d'obtenir une quantité suffisante de particules fines après tamisage).



Figure 12 : Prélèvement manuel des sédiments.

Les sédiments superficiels ont été récupérés avec beaucoup d'eau (*Fig. 13*) dans laquelle se trouvaient en suspension les particules les plus fines. Les sachets ont ensuite été fermés et conservés dans une glacière jusqu'à l'arrivée au laboratoire.



Figure 13 : a) Prélèvements et b) moyen de conservation des prélèvements.

A-3 Prétraitements des sédiments

A-3-1 Traitements préliminaires

Après réception des prélèvements au laboratoire, 3 kg des 30 kg de sédiments reçus mouillés ont été disposés en couche mince dans des boîtes de pétri (grand format) (Fig. 14) pendant 48h à température ambiante (période suffisante pour éliminer l'eau en excès dans les sédiments), homogénéisés par brassage manuel, puis tamisés sur une maille à 2 mm (réduction des mottes) :

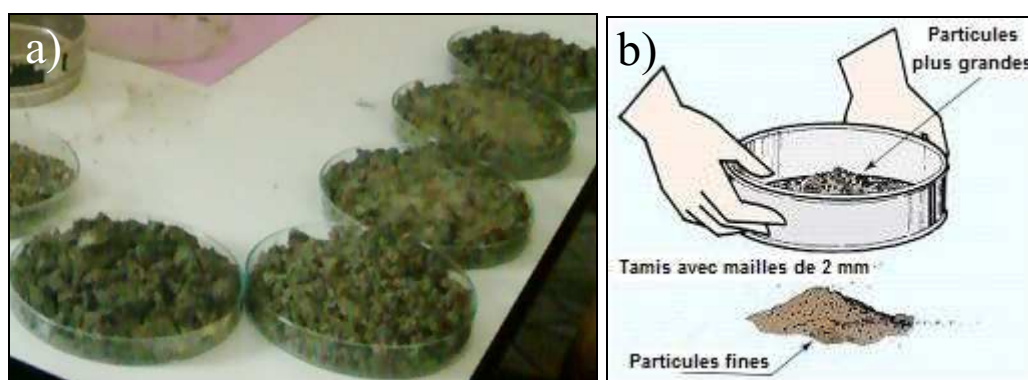


Figure 14 : Traitements préliminaires des sédiments prélevés :

a) séchage à température ambiante, b) tamisage à 2 mm.

Ces sédiments (fraction représentative de l'échantillon global) ont été utilisés dans la caractérisation (Humidité, pH, conductivité...etc.) (voir chapitre II-B).

A-3-2 Traitements secondaires

Les 27 kg restants des sédiments mouillés ont été scindés en deux quotas, et ont subi les traitements secondaires suivants :

- Environ 5 kg de ces sédiments ont été mis de côté pour être lyophilisés et tamisés, par la suite 25 g de la fraction inférieure à 40 μm (obtenue après tamisage) ont subi une pyrolyse et soumis à une attaque acide par HCl.
- Le reste des sédiments a été séché à 105°C en étuve pendant 24 h avant d'être tamisé sur colonne AFNOR (fraction destinée à l'expérimentation).

a- Lyophilisation

La lyophilisation est un procédé permettant l'élimination de l'eau contenue dans les sédiments prélevés, à basse température et à basse pression, sans modifier les caractéristiques physicochimiques des sédiments.

La fraction de sédiments mouillés destinée à la lyophilisation, a été disposé dans des boîtes de pétri (petit format), congelée à -18°C , déposée ensuite dans le lyophilisateur pendant 48h à -40°C et à 10^{-1} bar et finalement homogénéisée par la suite à l'aide d'un mortier en porcelaine (*Fig. 15*).



Figure 15 : Lyophilisation des sédiments : a) remplissage des sédiments mouillés dans les boîtes de pétri, b) lyophilisation et c) homogénéisation.

Ces sédiments lyophilisés ont servi à la réalisation de la caractérisation (DRX, FTIR, densité...etc.) (voir chapitre II-B).

b- Séchage à 105°C

Les sédiments mouillés, ont été récupérés, disposés dans des boîtes de pétri (grand format) et séchés à l'étuve à 105°C pendant 24h (*Fig. 16*) afin d'en éliminer l'humidité.

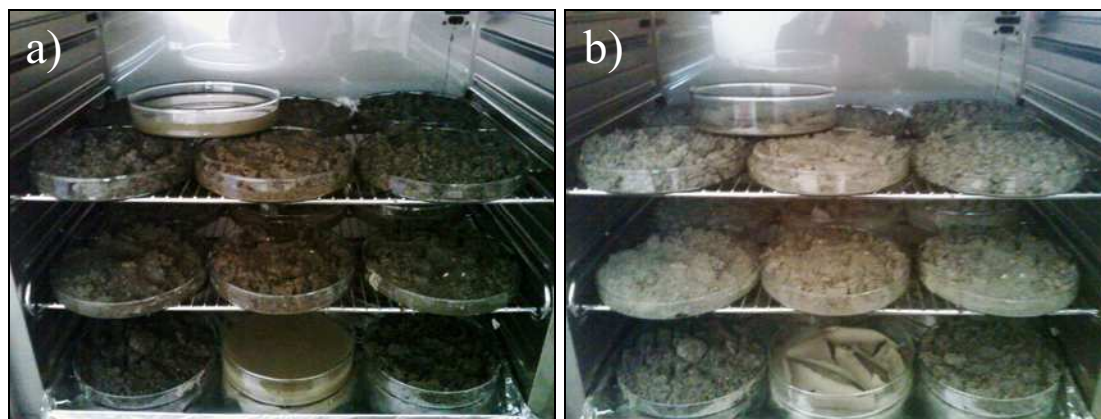


Figure 16 : Séchage à 105°C : a) sédiments mouillés, b) sédiments secs.

L'eau (chargée en particules fines en suspension) récupérée avec les sédiments lors du prélèvement, a été inoculée dans deux boîtes de pétri et laissée au repos pendant plusieurs heures, après décantation de cette dernière l'eau en excès a été évacuée à l'aide d'une seringue (*Fig. 17*), le contenu restant dans les boîtes a été mis à l'étuve avec le reste des sédiments et séché à 105°C.

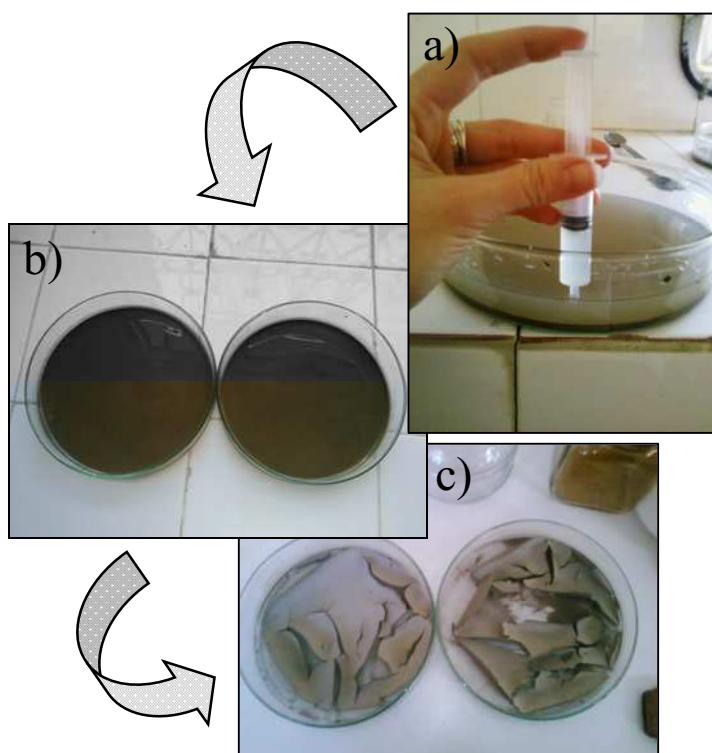


Figure 17 : Récupération de la fraction fine de l'eau prélevée avec les sédiments : a) élimination de l'eau, b) eau chargée en particules fines et c) fraction fine séchée.

Après séchage, Les échantillons ont subi un broyage modéré à la main avec un pilon, dans un mortier en porcelaine (*Fig. 18*), afin d'uniformiser la taille des grains, de supprimer les mottes et amas de particules fines.



Figure 18 : Homogénéisation des sédiments séchés à l'aide d'un mortier en porcelaine.

c- Tamisage

Le tamisage est un procédé simple qui consiste à fractionner un lot de sédiment contenant des particules de différents diamètres, en plusieurs catégories de tailles. Il s'agit d'agiter au moyen d'une colonne vibrante (*Fig. 19.a*) durant 10 à 15 minutes une certaine quantité de sédiment, dans une colonne de tamis de maille décroissante de haut en bas.

Les sédiments séchés à l'air libre, ceux lyophilisés et ceux séchés à 105°C ont tous été tamisés séparément pour les besoins de ce travail.

Le poids à tamiser est d'environ 150 g, cette quantité est suffisante pour éviter le colmatage trop rapide des tamis et toute manifestation de quartage, et de ce fait, réduire les risques d'erreur.

La colonne de tamis utilisées dont les dimensions de maillage sont de type AFNOR, est composée de 15 tamis de maillage suivant (*Fig. 19.b*) : 2000, 1000, 800, 630, 500, 315, 250, 200, 160, 125, 100, 80, 63, 50 et 40 μm en plus du récipient récupérateur de refus.

Après tamisage, les refus (fractions du sédiment récupérées de chaque tamis) sont récupérés, pesés à l'aide d'une balance mécanique et conservés dans des bocaux en verre (*Fig. 19.c*).



Figure 19 : a) Colonne vibrante, b) tamis, c) pesée des fractions granulométriques et d) récupération du reste des grains à l'aide du pinceau.

Pour éviter tout risque d'erreur dans les résultats, le travail doit être fait sur une paillasse bien nettoyée, et la récupération des refus à l'aide d'un pinceau permettant la récupération de la totalité des grains coincés dans le maillage des tamis (*Fig. 19.d*).

d- Pyrolyse et attaque acide

Le but de ce traitement est l'obtention d'un sédiment dépourvu de toute trace de carbone (organique et inorganique), par le biais d'une pyrolyse (calcination) à la suite de laquelle on réalise une attaque acide.

La pyrolyse est la décomposition thermique des matières organiques en l'absence d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène. Il s'agit du premier stade de transformation thermique après la déshydratation. Elle permet l'obtention d'un sédiment carboné, alors que l'attaque acide vient en complément, elle permet l'élimination du carbone inorganique (les carbonates).

Pour cette partie, environ 25 g de la fraction granulométrique inférieure à 40 μm préalablement lyophilisée ont été utilisés, ces sédiments ont subi :

- Une pyrolyse à 500°C pendant 1 heure dans le four à moufle (*Fig. 20.a*).
- Après refroidissement, une attaque à l'acide chlorhydrique (0.1N) avec un ratio Solide/Liquide de 1/25, le mélange a été porté à ébullition (à 100°C) par chauffage à reflux pendant 6 heures (*Fig. 20.b*).
- Un lavage avec de l'eau bi-distillée à plusieurs reprises jusqu'à la disparition des chlores, la séparation des sédiments de l'eau de rinçage s'est faite par centrifugation (*Fig. 20.c*).
- Un séchage en étuve à 105°C pendant 24 heures.
- Une homogénéisation manuelle à l'aide d'un mortier en agate (*Fig. 20.d*).

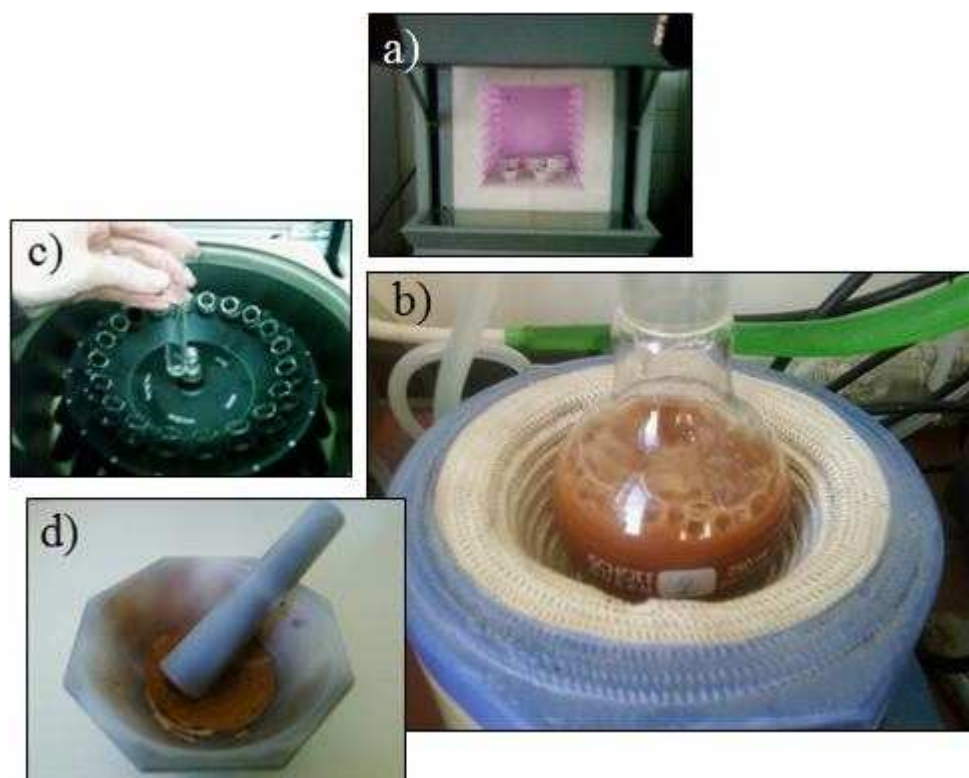


Figure 20 : a) Calcination b) attaque acide, c) centrifugation et d) homogénéisation.

A-4 Conservation des sédiments

Après l'étape des prétraitements, les refus de chaque tamis correspondant à des classes granulométriques bien précises, ont été conservés séparément comme suit :

- Les sédiments séchés à l'air libre et ceux traités : dans des piluliers en verre d'une contenance de 100 g chacun (*Fig. 21.b.1*).
- Les sédiments lyophilisés : dans des flacons en verre teinté d'une contenance de 150 g chacun (*Fig. 21.b.2*).
- Les sédiments séchés à 105°C : dans des bocaux en verre d'une contenance de 1 kg chacun (*Fig. 21.b.3*).

Ces piluliers, flacons et bocaux ont tous été étiquetés, recouverts par du papier aluminium avant d'être fermés avec des couvercles en polyéthylène, ils ont par la suite été conservés dans un placard à température ambiante et à l'abri de la lumière et de l'humidité.



Figure 21: a) Moyens de conservation des sédiments, b.1) piluliers en verre, b.2) flacons en verre teinté et b.3) bocaux en verre.

B- Caractérisation des sédiments

De par les similitudes de composition et de caractéristiques physico-chimiques entre les sols et les sédiments, les normes AFNOR sur la "Qualité des sols" (AFNOR, 1994) ont été adoptées et utilisées par plusieurs auteurs dans la caractérisation de ces derniers (pH, humidité,...) (Marot, 1998 ; Blanchar, 2000 ; Lassabatere, 2002 ; Chatain, 2004 ; Kribi 2005 ; Hlavackova, 2005 ; Ramaroson, 2008). Alors que le reste des protocoles (analyse FTIR, caractérisation de la matière organique...) ont été tirés de la littérature.

Les sédiments seront caractérisés suivant différents protocoles permettant ainsi de décrire la granulométrie, la structure et la texture des solides, les éléments majeurs et micropolluants métalliques, les phases minérales prépondérantes (diffraction des rayons X), les molécules organiques (naturelles et anthropiques). En complément, une étude par analyse thermique sera conduite afin de préciser la qualité de la matière organique des sédiments. Ces différentes informations seront recueillies sur les sédiments étudiés initialement puis après leur évolution dans différents contextes d'étude. Ces éléments descriptifs seront utilisés pour cerner et mieux comprendre les interactions existantes entre les sédiments et les polluants métalliques.

B-1 Caractérisation physico-chimique

La plupart des analyses physico-chimiques seront menées avec des sédiments préparés selon la norme NF X31-101, qui stipule qu'afin d'avoir une fraction représentative de l'échantillon brut pour les différentes expériences à réaliser, il est nécessaire de :

- Sécher l'échantillon à l'air libre pendant près de deux semaines pour éliminer l'humidité (l'eau en excès),
- Sécher de nouveau l'échantillon dans une enceinte climatique à une température de 40°C jusqu'à ce que la masse soit constante,
- Procéder à une réduction des mottes par tamisage de l'échantillon jusqu'à obtenir un diamètre moyen ≤ 2 mm.

B-1-1 Humidité résiduelle

La mesure de l'humidité résiduelle permet de déterminer le poids sec des échantillons de sédiment utilisés lors des différentes expériences. Cette mesure est normalisée par la norme NF X 31-102, elle consiste à sécher des sédiments ayant une masse connue dans une enceinte climatique (étuve modèle Memmert 600 D 06062), à une température de 40°C et à un degré d'humidification proche de zéro jusqu'à ce que la masse soit constante, de faire une pesée et de remettre les sédiments à sécher jusqu'à obtention d'une masse constante, en augmentant la température à 103±2°C, et procéder à une seconde pesée.

La teneur en humidité qui a été éliminée lors du séchage à 40°C est notée (H_{40}), elle est exprimée en pourcentage massique par la relation suivante :

$$H_{40} = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots(15)$$

Avec m_0 , la masse de l'échantillon avant séchage (en gramme) et m_1 , la masse de l'échantillon après séchage à 40°C (en gramme).

L'humidité résiduelle ou (H_r) est calculée de la même manière que celle à 40°C et est également exprimée en pourcentage massique, avec la relation suivante :

$$H_r = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots(16)$$

Avec m_1 , la masse de l'échantillon après séchage à 40°C (en gramme) et m_2 , la masse de l'échantillon après séchage à 103±2°C (en gramme).

Ainsi la somme de l'humidité à 40°C (H_{40}) et l'humidité résiduelle (H_r) donne l'humidité totale (H_t) dans le sédiment.

Il est important de signaler que la perte de masse observée lors du séchage à 103°C ne correspond pas uniquement à la perte d'eau, mais aussi à l'évaporation de certaines matières organiques volatiles susceptible d'intervenir à partir de 60°C.

B-1-2 pH

Le pH du sédiment est une donnée essentielle dans notre étude, car avec l'existence d'une phase minérale, sa spéciation et sa toxicité sont des paramètres liés au pH du milieu, d'autant plus que la mobilité et la spéciation des éléments chimiques peuvent également en dépendre.

La mesure du pH se fait selon la norme NF X 31-103, elle consiste en la mise en équilibre ionique d'une certaine masse de solide avec un volume donné d'eau déminéralisée, dont le ratio de masse / volume utilisé est fixé à 1/2,5.

La méthode consiste à peser dans un bécher 10 g de sédiment, d'y ajouter 25 ml d'eau distillée et d'agiter la solution pendant 60 min en utilisant un agitateur magnétique (*Fig. 22*), ceci dans une pièce dont la température ambiante est de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Cette opération permet de mettre en suspension la totalité de l'échantillon et d'obtenir ainsi un équilibre entre la phase solide et la phase liquide. La suspension obtenue est laissée au repos pendant 2h à l'abri de l'air et le pH est mesuré par la suite avec un pH-mètre (WTW Inolab-Level).



Figure 22: Mesure du pH.

Les valeurs du pH obtenues par cette mesure sont considérées comme les plus proche du pH du milieu utilisé. Elles expriment l'acidité réelle et prennent en compte les ions H_3O^+ libres dans la phase liquide.

B-1-3 Conductivité électrique

La conductivité électrique est une mesure qui donne une approximation de la concentration des sels solubles présents dans l'échantillon, la norme utilisée pour sa mesure est la NF X 31-113 qui est basée sur l'extraction des sels d'un échantillon, soluble dans l'eau, dans des conditions bien définies et dans un rapport sédiment sec / eau égal à 1/5. Deux électrodes en platine maintenues en parallèle dans une colonne d'extrait aqueux de sédiment permettent de mesurer le courant conduit par les ions présents.

La méthode consiste à peser dans un flacon en polyéthylène 10 g de sédiment, d'y ajouter 50 ml d'eau distillée, de fermer et d'agiter la solution pendant 30 min en utilisant un agitateur mécanique à mouvements horizontal, la mesure de la conductivité de la solution obtenue a été faite après filtration de cette dernière à l'aide d'un conductimètre (WTW Cond 315i). L'analyse a été effectuée dans une pièce dont la température ambiante est maintenue à $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

B-2 Caractérisation chimique

B-2-1 Composition chimique par fluorescence X

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qualitative et quantitative non-destructive de l'échantillon. Elle est appliquée à l'analyse de la composition chimique de tout matériau conducteur ou non (céramiques, verres, glaçures, pierres,...etc).

L'appareil utilisé pour l'analyse de la composition chimique des sédiments est de type Fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (Philips Magix) équipée du module PW2540 "*VRC sample changer*" du Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée de l'ENSCM (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, France). La technique d'analyse se base sur la présence d'une "*source d'excitation*" qui provoque l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de la composition de l'objet, et d'un "*détecteur*" et un "*analyseur de rayonnement*" qui identifient les raies composant le spectre.

Avant chaque analyse, l'échantillon subit une homogénéisation par broyage. La sensibilité de l'appareil dépend de la méthode de préparation de l'échantillon et du matériau analysé. Elle varie avec les éléments chimiques. Elle approche le $\mu\text{g/g}$ quand on opère sans dilution sur un prélèvement de l'ordre du gramme. Les conditions dans lesquelles ont été réalisées la composition chimique sont illustrées sur le tableau 12 :

Tableau 12 : Conditions d'analyse par fluorescence X

<i>Conditions opératoires</i>	
RM.S	0.002
Facteur norme	103.9 %
Normalisé à	100.0%
Echantillon	Poudre pressée
Correction applied for medium	Non
Correction du film appliquée pour	Aucun
Liste de composés utilisés	OXIDES
Base de données de résultats	iq+ 10 mm
c:\program files\philips\superq\userdata	

B-2-2 Matière organique

L'analyse élémentaire permet de donner le taux de carbone organique mais ne permet pas de donner le pourcentage exact de matière organique dans les sédiments. Pour cela une méthode est souvent utilisée pour le dosage de la matière organique dans les sédiments.

Cette méthode consiste à calciner un échantillon sec (sédiments préalablement séchés à $103\pm 2^\circ\text{C}$ pendant 24 h afin d'éliminer l'humidité) ayant une masse connue à 600°C pendant 2 h dans un four à moufle (CARBOLITE CWF 1200), le retirer du four et le laisser refroidir, puis procéder à une pesée. La perte de masse observée est attribuée à la matière organique et représente donc le pourcentage massique de matière organique contenue dans le sédiment (Bachelet et Dauvin, 1993).

Le taux en matière organique totale (MO_t) est donné par la relation suivante :

$$MO_t = \left(\frac{m_3 - m_4}{m_3} \right) \times 100 \dots\dots\dots(17)$$

Avec m_3 , la masse de l'échantillon sec (en gramme) et m_4 , la masse de l'échantillon calciné (en gramme).

B-2-3 Capacité d'échange cationique (C.E.C)

La capacité d'échange représente la quantité maximale d'ions susceptible d'être échangée sur un solide en présence d'un excès d'ions en solution. Cela correspond en fait à la charge nécessaire pour atteindre l'électroneutralité du sédiment. Cette capacité d'échange peut être soit cationique (C.E.C), soit anionique (C.E.A), selon que la surface du milieu est chargée positivement ou négativement.

La détermination de la CEC consiste à mesurer un paramètre caractérisant un état d'équilibre du sédiment et un environnement expérimental donné. Les valeurs obtenues sont fonction du milieu (cation saturant, pH...) ainsi que des conditions de réalisation influençant le rendement des réactions d'échange. La méthode la plus utilisée pour cette mesure est la méthode Metson normalisée NF X 31-130,

Néanmoins, Il faut considérer que cette mesure ne fournit pas toujours une valeur absolue directement exploitable, il ne faut pas la confondre avec la CEC effective. En général, la méthode Metson donne une valeur plus élevée que la CEC effective pour les sols et les sédiments acides et moins élevée pour les solides basiques.

En résumé, la détermination de la CEC selon la méthode de Metson comprend trois étapes. L'échantillon est d'abord saturé en ions ammonium (NH_4^+) par percolations successives d'une solution d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$) à 1 mol/l. Le pouvoir tampon de cette dernière permet de ramener le pH du milieu aux environs de 7, ce qui constitue une des caractéristiques essentielles de la méthode. Après avoir éliminé l'excès d'ions ammonium par percolations d'alcool éthylique, on procède ensuite à leur échange par une solution de chlorure de sodium à 1 mol/l.

Les ions ammonium déplacés sont dosés par spectrophotométrie sur la solution précédente, une fois filtrée. Les concentrations trouvées sont converties en cmol^+/kg (centimoles de charges positives par kilogramme d'argile) ou en $\text{meq}/100\text{g}$.

B-2-4 Dosage des métaux à l'état de trace

Le but de cette analyse est de mesurer la concentration globale des éléments faisant l'objet de cette étude, considérés comme polluants, le Pb, Zn, Cu et Cd. Ces données permettent de déterminer les quantités initiales de ces éléments dans le sédiment.

La norme NF X 31-151 est utilisée pour décrire la mise en solution des éléments métalliques à l'état de trace, par attaque aux acides chlorhydrique et nitrique (Communément dite méthode de l'eau régale) ou par attaque à l'acide fluorhydrique. Ces méthodes conduisent à l'obtention d'une solution destinée à des dosages par spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique.

La méthode à l'eau régale ne permet pas la mise en solution des métaux liés à la structure silicatée, alors que celle à l'acide fluorhydrique, permet de dissoudre les composés silicatés. Cette méthode nécessite une calcination préalable à 450°C (afin de détruire la matière organique), suivie d'une mise en solution de l'acide fluorhydrique concentré en présence d'acide perchlorique. Après élimination des acides fluorhydrique et perchlorique par évaporation, le résidu est attaqué par les acides chlorhydrique et nitrique. L'inconvénient de cette méthode est l'éventuelle perte d'éléments sous forme de composés volatils tels que le Hg ou le plomb tétraéthyle lors de la calcination ainsi que l'évaporation de la silice sous forme de SiF_4 .

La méthode choisie pour cette étude est celle de l'acide fluorhydrique, les analyses ont été effectuées par (SAA) spectroscopie d'absorption atomique à atomisation avec correction Zeeman, L'appareil utilisé est de type Varian AA6 du Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, France).

B-3 Caractérisation physique

B-3-1 Distribution granulométrique

L'analyse granulométrique permet de caractériser la distribution de taille des particules d'un solide, et d'identifier les différentes familles granulométriques le composant, afin de les associer à une texture de type sable, limon ou argile. Certaines caractéristiques du sédiment dépendent de la taille des grains qui les compose (réactivité, surface spécifique...) et peuvent avoir une influence sur la spéciation des polluants.

L'analyse granulométrique a été réalisée par tamisage sur une gamme de mesure allant de 40 μm à 2 mm (voir chapitre II-A-3-3).

B-3-2 Masse volumique

La masse volumique (densité sèche ou vraie) est le rapport de la masse par le volume occupé par le solide. L'identification de ce paramètre permet, par l'intermédiaire de la teneur en eau et du degré de saturation, de connaître la porosité du matériau étudié. La mesure de la densité se fait par le pycnomètre, dont le principe de mesure repose sur la détermination de la différence de masse entre le volume du solide étudié et celui d'un fluide inerte (eau bi-distillée) dans le quel il est immergé. Le pycnomètre utilisé pour notre sédiment est le pycnomètre à liquide, appelé aussi pycnomètre à bouchon capillaire (*Fig. 23*).



Figure 23: Mesure de la densité.

B-3-3 Surface spécifique (BET) et porosité

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des matériaux divisés. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à la

température de l'azote liquide (-195°C). La porosité est un indice du volume relatif des pores dans le matériau. Elle est définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total.

La surface spécifique et le volume des pores ont été déterminés en utilisant un appareil volumétrique de type Micromeritics ASAP2010. Les mesures ont été réalisées au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Application à l'Environnement de la Faculté de Chimie de l'USTHB.

La détermination de la surface spécifique implique de laisser entrer un gaz adsorbant extrêmement pur (azote) dans un échantillon de solide divisé de poids connu qui a été au préalable séché, pesé et débarrassé de gaz adsorbés et de vapeurs ramassées dans l'atmosphère ceci par chauffage et mise sous vide. Le gaz est admis par quantité croissante dans un système de tuyauterie de distribution.

L'adsorption de l'azote de pureté N60 (99,9999%) est effectuée à la température de l'azote liquide à -195°C (77K). Une masse connue d'échantillon est placée dans une cellule et raccordé à l'appareil. L'échantillon est dégazé pendant 12 heures au moyen d'une pompe à huile et à diffusion. Un vide de l'ordre de 10^{-6} mmHg est créé. Une fois l'échantillon dégazé, la température de la cellule est menée à 77K au moyen d'un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Le gaz est introduit dans l'échantillon par programmation automatique.

A partir de la quantité d'adsorbat, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller).

B-4 Analyse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

La méthode spectrométrique d'absorption infrarouge est fondée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. Les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées au laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée

(l'ENSC Mulhouse, France) grâce à un spectromètre Nicolet Magna-IR 760 à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en KBr. Le rayonnement infrarouge est fourni par un filament de SiC de type Globar. Deux configurations du spectromètre sont possibles : analyse de l'échantillon sous la forme d'une pastille (quelques mg d'échantillon dans du KBr) ou étude sous microscope (échantillon déposé sur une fenêtre de NaCl). Un balayage d'air sec permet de maintenir une surpression dans l'enceinte du microscope et du spectromètre afin de minimiser les perturbations liées à la présence du CO₂ et de la vapeur d'eau atmosphériques.

Les échantillons sont broyés et la poudre est placée sur la fenêtre de NaCl sous le microscope. La taille des grains analysés est d'environ 30 µm d'épaisseur pour un faisceau de 100 µm de diamètre. L'acquisition des spectres se fait par accumulation de 200 scans d'une seconde, avec une résolution nominale de 2 cm⁻¹ sur une plage de longueur d'onde de 400 à 4000 cm⁻¹.

B-5 Analyse structurale par diffraction des RX

La caractérisation aux rayons X est nécessaire pour l'identification des différentes phases cristallines (calcite, quartz, feldspath...) contenues dans les sédiments.

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD theta/2theta de Philips (à tube radiogène à anticathodes Cu, Cd, détecteur X'Celerator, chambre en température Anton Paar HTK12 de 20°C à 1200°C (sous atmosphère contrôlée), monochromateur avant Ge) du Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, France).

Les échantillons solides finement broyés, sont montés sur des portes échantillons adéquats, sont soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines, en effet il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; celle-ci est régie par la loi de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ (où λ = longueur

d'onde en angströms, d = distance réticulaire en angströms et θ = angle de diffraction ou de réflexion en degrés).

Les diffractogrammes sont enregistrés entre 2° et 70° en 2θ ou en 4θ avec un pas de comptage de 0.02° et un temps de comptage par pas de 0,8 secondes. Les positions et les intensités de pics observés sont comparés aux fichiers de référence "*PDF-ICDD*" (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Et éventuellement l'utilisation de "*RIR*" (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel "*HighScore Plus*" du fichier PDF-ICDD pour l'estimation semi quantitative des phases correspondantes quand celle-ci est requise et/ou possible.

Les informations obtenues par diffractométrie des rayons X ne permettent pas la mise en évidence des métaux lourds, ces derniers ne sont pas détectables par le biais de cette méthode pour deux raisons, d'une part, leur faible concentration dans les échantillons (inférieure aux seuils de détection) et d'autre part, leur présence sous des formes amorphes.

B-6 Caractérisation morphologique par observation en microscopie

B-6-1 Loupe binoculaire et microscope optique

La loupe binoculaire et le microscope optique sont des instruments d'optique, cependant il ne faut pas les confondre. La loupe est constituée d'une lentille convexe permettant d'obtenir d'un objet une image agrandie, alors que le microscope optique est muni de plusieurs lentilles (un objectif et une oculaire), il permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et de séparer les détails de cette image afin qu'il soit observable par l'œil humain. Le premier instrument est utilisé pour effectuer des examens macroscopiques révélateurs, et le deuxième est utilisé pour observer, reconnaître et examiner la structure des roches et/ou minéraux.

B-6-2 Microscope électronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage couplé avec un système de microanalyse par dispersion d'énergie (M.E.B/EDS) est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors d'étude ou d'expertise des matériaux. Il permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage (Philips XL30 FEG) muni d'une sonde aux RX de type SiLi Oxford ISIS Energy du Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, France).

Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide un faisceau d'électrons produit par une sonde électronique. Au contact avec le faisceau incident, l'échantillon réémet un certain nombre de signaux d'énergie différente permettant de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois.

Dans le cas du microscope électronique à balayage seul, les signaux récupérés sont composés d'électrons dits "secondaires" de faible énergie (inférieure à 50 électrons-volts) provenant de couches peu profondes de l'échantillon (environ une dizaine de nanomètres) et fournissant des renseignements sur la topographie, ainsi que d'électrons dits "rétrodiffusés" d'énergie cinétique élevée (supérieure à 50 électrons-volts) issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nanomètres fournissant des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.

Parmi les autres signaux réémis de couches plus ou moins profondes de l'échantillon, on peut citer les électrons Auger donnant des renseignements sur les premières couches atomiques de la surface, les photons X qui donnent la composition élémentaire de l'échantillon au point d'impact avec le faisceau et qui proviennent

d'une profondeur de plusieurs microns, les paires électrons-trous et la cathodoluminescence.

En combinant au microscope électronique à balayage un détecteur spécifique, on obtient des renseignements supplémentaires sur le matériau analysé. Actuellement, la quasi-totalité des microscopes électroniques à balayage est équipée en version de base d'un détecteur de rayons X car cet ensemble permet de compléter une imagerie électronique par une composition élémentaire.

Les fractions de sédiment de granulométrie inférieure à 200 μm , 100 μm et à 40 μm sont dispersées dans de l'acétone. Une goutte de cette suspension est déposée sur un porte-échantillon pour séchage. L'acétone est préférée à l'eau pour faciliter justement le séchage. L'ensemble est métallisé par une couche (Au/Pd) pour le rendre conducteur avant l'observation.

C- Etude de l'adsorption des métaux lourds sur les sédiments

C-1 Essais en batch

Les expériences en batch sont fréquemment utilisées dans le domaine des sédiments pollués. Elles sont utilisées pour étudier le comportement des polluants (organiques et inorganiques) dans les sols (sédiments) afin de déterminer les facteurs (température, pH, composition et granulométrie du sédiment...etc.) qui contrôlent les équilibres de leur fixation (Agbenin et Olojo, 2004).

Le principe des expériences en batch est la mise en contact d'une phase solide avec une phase liquide dans un dispositif où les particules solides sont complètement dispersées dans la solution, ceci sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Par ailleurs, la température du système est souvent suivie et considérée constante.

Les principales variables à définir dans ces expériences sont le rapport Liquide/Solide (L/S), le temps de contact et les conditions d'agitation (type d'agitation, intensité d'agitation) pour assurer une homogénéisation correcte de la suspension. Cependant cette agitation ne doit pas être trop rapide afin d'éviter le relargage des polluants adsorbés. A ces variables s'ajoutent la composition du liquide, la force ionique et la séparation Liquide/Solide (centrifugation, filtration, décantation...etc.).

Parmi les avantages des expériences en batch on peut citer : leur simplicité, la facilité de leur mise en œuvre, leur rapidité et leur coût relativement faible. Par contre, le fait que l'hydraulique du système soit très loin des conditions réelles sur site apparaît être comme un inconvénient.

C-1-1 Solutions métalliques utilisées

Cinq solutions métalliques ont été utilisées dans les essais en batch. Chacune d'entre elles se compose de quantités égales en $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, selon les besoins de l'expérience à réaliser :

- La solution "Pb" contient de 2 mg/l jusqu'à 20 mg/l de Pb.
- La solution "Zn" contient de 2 mg/l jusqu'à 20 mg/l de Zn.
- La solution "Cu" contient de 2 mg/l jusqu'à 20 mg/l de Cu.
- La solution "Cd" contient de 2 mg/l jusqu'à 20 mg/l de Cd.
- La solution "4M" contient une même concentration en Pb, Zn, Cu et Cd allant de 2 mg/l jusqu'à 20 mg/l.

Toutes les solutions métalliques utilisées lors des expériences sont de qualité "analytique", elles ont été préparées à partir de dilutions faites dans de l'eau désionisée ultra-pure (bi-distillée) sur des solutions commerciales (standards SAA) de Plomb (Aldrich), Zinc (Fluka), Cuivre (Fluka) et de Cadmium (Fluka) de 1g/l chacune.

C-1-2 Mode opératoire des essais en batch

Les études en batch sont réalisées dans une série de petits erlenmeyers en verre de 50 ml, où des masses (m) d'adsorbant sont introduites et auxquelles est ajouté un même volume (V) de solution micropolluante de concentration initiale (C_0) connue (*Fig. 24.a*). Ces erlenmeyers fermés avec du papier aluminium afin d'éviter une éventuelle contamination externe, et/ou l'évaporation de la solution sous l'effet de la température et de l'agitation, sont placés sur une plaque multiposte d'un agitateur (modèle Memmert SV 1422) avec une oscillation horizontale réglée à 164 coups par minute (cps/min), à l'intérieur d'un bain thermostaté programmé à l'avance à température voulue ($T^{\circ}\text{C}$) (*Fig. 24.b*), ceci pendant un temps de contact précis.

En fin d'expérience, le contenu des batchs (erlenmeyers) est filtré sous vide à l'aide d'une membrane à $0,45\mu\text{m}$ (*Fig.24.c*), récupéré et préparé en vue des analyses chimiques par SAA. Pour l'ensemble des essais, les analyses sont triplées pour chaque contenu de batch, les valeurs moyennes sont par la suite enregistrées et considérées comme étant les concentrations à l'équilibre (C_e). Les mesures ont été réalisées au laboratoire de l'ENSSMAL sur un SAA (HITACHI Z5000) et au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Application à l'Environnement de la Faculté de Chimie de l'USTHB sur un SAA de type Varian.

Le rapport Liquide/Solide choisi a été fixé à 1/2 pour favoriser les échanges, les interactions, et l'effet des solutions sur le solide. Le reste des conditions

expérimentales (la température, le pH, la force ionique, la granulométrie...etc.) sont fixées selon les besoins de l'expérience à réaliser.

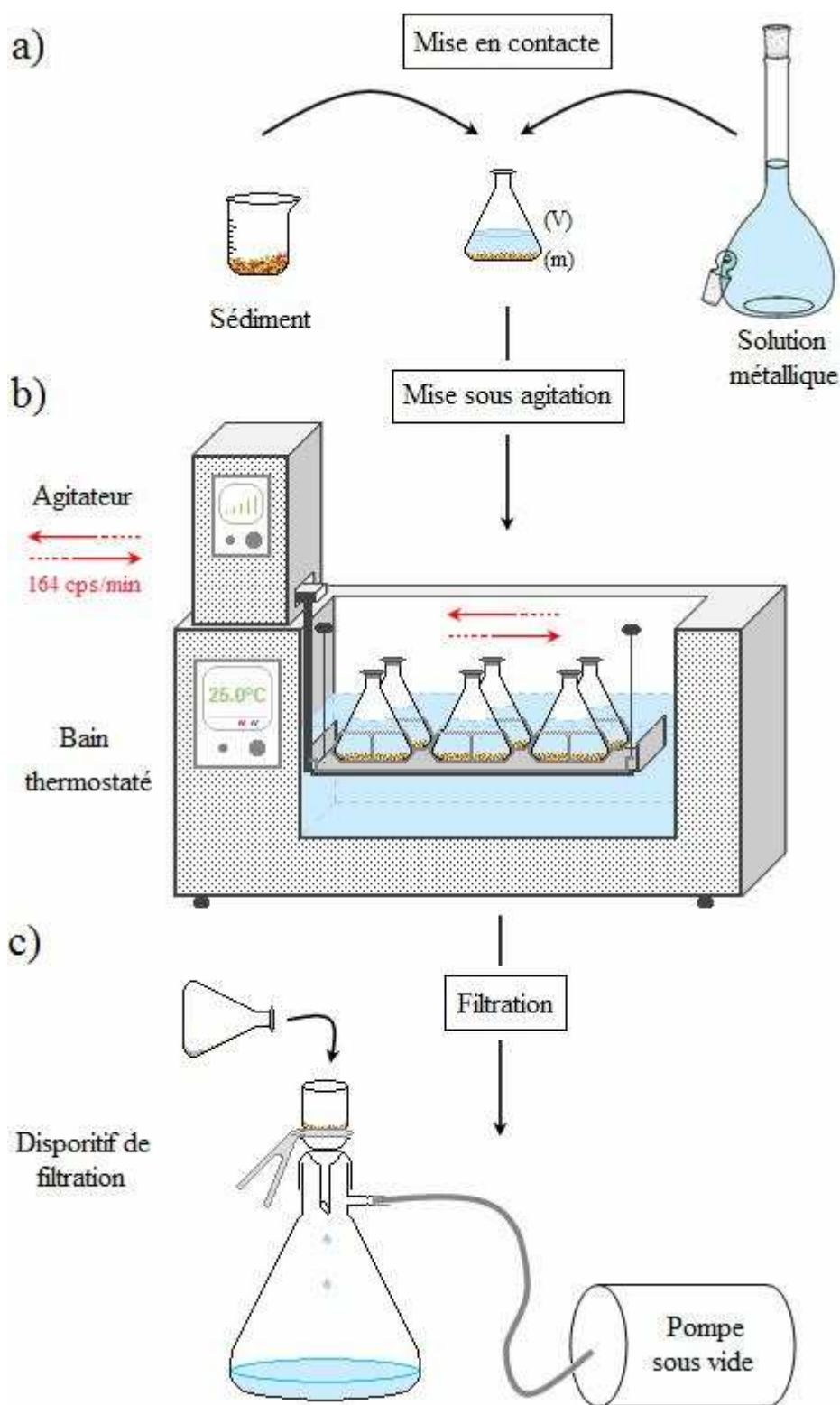


Figure 24 : Mode opératoire des études en batch.

C-2 Protocoles expérimentaux

C-2-1 Effet de la durée de contact sur la fixation des métaux lourds

Les études cinétiques en batch sont menées de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbant choisi (plomb, zinc, cuivre et cadmium) depuis sa mise en contact jusqu'à un temps précis d'agitation (Hamdi *et al.*, 2004). Les concentrations en micropolluant, les masses de l'adsorbant (sédiment) sont toutes identiques, un erlenmeyer témoin sans adsorbant a servi de référence dans cette expérience. Les échantillons sont prélevés à intervalle de temps bien défini.

Plusieurs durées de contact ont été utilisées de manière à pouvoir suivre la cinétique des réactions sur une période de 2 jours. Les différents temps d'essais sont : 3h, 6h, 9h, 12h, 18h, 24h et 48h. Les essais ont été répétés pour quatre solutions métalliques différentes, et dans les conditions expérimentales suivantes (*Tab. 13*) :

Tableau 13 : Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique d'adsorption.

<i>Conditions expérimentales</i>	
Fraction granulométrique (μm)	< 40
Masse du sédiment (mg)	100
Solution métallique	Pb, Zn, Cu, Cd
Concentration métallique initiale (mg/l)	5
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	$3 \pm 0,3$
Température ($^{\circ}\text{C}$)	20
Durée des expériences (heure)	3 ; 6 ; 9 ; 12 ; 18 ; 24 et 48

C-2-2 Isotherme d'adsorption et influence de la température sur la rétention des métaux lourds

Pour obtenir les isothermes d'adsorption du Pb, Zn, Cu et Cd sur les grains du sédiment, l'adsorption de chacune des molécules métalliques étudiées est réalisée

pendant un temps de contact au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint (Hamdi *et al.*, 2007), et ce pour différentes concentrations initiales, des masses de sédiment et des volumes de solutions identiques ont été utilisées pour la totalité des expériences menées.

La gamme des concentrations initiales C_0 utilisées est la suivante : 2 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 ; 13 ; 16 et 20 mg/l. Les essais ont été répétés pour les quatre métaux étudiés, dans les conditions expérimentales citées dans le (Tab. 14).

Tableau 14 : Conditions expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'étude de l'effet de la température sur la rétention des métaux lourds.

<i>Conditions expérimentales</i>	
Fraction granulométrique (μm)	< 40
Masse du sédiment (mg)	100
Solution métallique	Pb, Zn, Cu et Cd
Concentration métallique initiale (mg/l)	2 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 ; 13 ; 16 et 20
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	$3 \pm 0,3$
Température ($^{\circ}\text{C}$)	20 ; 30 et 40
Durée des expériences (heure)	24

Ces isothermes d'adsorption ont été réalisées à trois différentes températures : 20°C ; 30°C et 40°C et ce pour chacun des métaux étudiés, afin de mettre en évidence l'effet que pourrait avoir ce paramètre sur l'adsorption.

C-2-3 Influence de la concentration métallique initiale sur la rétention des métaux lourds

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration métallique initiale du Pb, Zn, Cu et Cd sur leur adsorption par les grains du sédiment, des expériences d'adsorption ont été réalisées pour différentes concentrations initiales en plomb, zinc, cuivre et en cadmium égales à 2 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 ; 13 ; 16 et 20 mg/l, et dans les conditions expérimentales suivantes (Tab. 15) :

Tableau 15 : Conditions expérimentales concernant l'influence de la concentration métallique initiale sur la rétention des métaux lourds.

<i>Conditions expérimentales</i>	
Fraction granulométrique (μm)	< 40
Masse du sédiment (mg)	100
Solution métallique	Pb, Zn, Cu et Cd
Concentration métallique initiale (mg/l)	2 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 ; 13 ; 16 et 20
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	$3 \pm 0,3$
Température ($^{\circ}\text{C}$)	20
Durée des expériences (heure)	24

C-2-4 Influence de la granulométrie du sédiment sur la rétention des métaux lourds

Lorsque l'on fait allusion aux tailles granulométriques du sédiment, on sous entend une différence dans la composition minéralogique et physico-chimique de celui ci (voir chapitre I-A). A ce titre, l'étude de ce paramètre physique permet de suivre l'effet des propriétés structurales et texturales dans la fixation des polluants métalliques. Pour ce faire, toutes les conditions expérimentales (*Tab. 16*) sont maintenues les mêmes pour les différents essais, le seul paramètre qu'on a fait varier est la taille des grains utilisée (de 200 à 100 μm , de 100 à 40 μm et inférieure à 40 μm).

Tableau 16 : Conditions expérimentales concernant l'effet de la granulométrie du sédiment sur la rétention du plomb.

<i>Conditions expérimentales</i>	
Fraction granulométrique (μm)	200 à 100 ; 100 à 40 ; < 40
Masse du sédiment (mg)	100
Solution métallique	Pb
Concentration métallique initiale (mg/l)	2 ; 3 ; 5 ; 7 et 10
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	$3 \pm 0,3$
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25
Durée des expériences (heure)	24

C-2-5 Influence de la masse du sédiment sur la rétention des métaux lourds

Ces essais ont été réalisés sur trois adsorbants de différentes tailles granulométriques : $100\mu\text{m} < \emptyset < 200\mu\text{m}$; $40\mu\text{m} < \emptyset < 100\mu\text{m}$ et $\emptyset < 40\mu\text{m}$, où la seule variable considérée a été la masse de l'adsorbant utilisée. Les conditions expérimentales sont précisées dans le tableau 17 :

Tableau 17 : Conditions expérimentales concernant l'influence de la masse du sédiment sur la rétention du plomb.

<i>Conditions expérimentales</i>	
Fraction granulométrique (μm)	200 à 100 ; 100 à 40 ; < 40
Masse du sédiment (mg)	50 ; 100 ; 200 ; 300 et 400
Solution métallique	Pb
Concentration métallique initiale (mg/l)	5
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	$3 \pm 0,3$
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25
Durée des expériences (heure)	24

C-2-6 Influence de la phase argileuse sur la rétention des métaux lourds

Afin de mettre en évidence le rôle que peuvent posséder les argiles contenues dans les sédiments sur l'adsorption métallique, deux sédiments ont été comparés. L'étude consiste à comparer deux sédiments à différentes températures et pH :

- Sédiment de granulométrie ($< 40 \mu\text{m}$).
- Sédiment de même granulométrie ayant été débarrassé du carbone organique et inorganique et de l'oxyde de fer par traitement chimique par attaque par l'acide chlorhydrique suivi d'un traitement thermique à 500°C (voir chapitre II-A-3-4).

Les conditions expérimentales mises en place pour réaliser l'expérience sont décrites dans le tableau 18 :

Tableau 18 : Conditions expérimentales concernant l'influence des argiles sur la rétention du plomb.

<i>Conditions expérimentales</i>	<i>Approche d'étude</i>	
	<i>Isotherme</i>	<i>Variation du pH</i>
Fraction granulométrique (μm)	< 40 et < 40 traité	< 40 et < 40 traité
Masse du sédiment (mg)	100	100
Solution métallique	Pb	Pb
Concentration métallique initiale (mg/l)	$\left(\begin{array}{l} 2 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 ; \\ 13 ; 16 \text{ et } 20 \end{array} \right)$	2 et 5
Volume de la solution (ml)	50	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164	164
pH solution	$3 \pm 0,3$	$\left(\begin{array}{l} 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; \\ 5 ; 6 ; 7 \text{ et } 8 \end{array} \right)$
Température ($^{\circ}\text{C}$)	20 ; 30 et 40	20
Durée des expériences (heure)	24	24

C-2-7 Influence du pH sur la rétention des métaux lourds.

Le pH joue un rôle important sur la fixation des métaux et sur leur cinétique. L'étude de la rétention des différents solutés sur la matrice sédimentaire en fonction du pH a été réalisée entre 1 et 8. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes à différents pH. Il est à noter qu'au delà de 8, le phénomène de précipitation prédomine l'adsorption.

Le pH a été ajusté à l'aide d'un pH mètre portatif (HANNA instruments HI 9025) en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium 27% (Merck) ou de l'acide chlorhydrique 10% (Biochem) afin de jouer sur la basicité et l'acidité des solutions, son évolution a été contrôlée en fin de l'expérience. Le reste des conditions expérimentales est précisé dans le tableau 19 :

Tableau 19 : Conditions expérimentales concernant l'influence du pH sur la rétention des métaux lourds.

<i>Conditions expérimentales</i>	
Fraction granulométrique (μm)	< 40
Masse du sédiment (mg)	100
Solution métallique	Pb, Zn, Cu et Cd
Concentration métallique initiale (mg/l)	2 et 5
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	(1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 et 8) \pm 0,1
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25
Durée des expériences (heure)	24

C-2-8 Compétition des ions métalliques

Dans cette étude, la compétition métallique a été abordée et approchée de deux manières : la première en effectuant des études cinétiques en batch, en faisant varier la durée de contact de manière à pouvoir suivre la cinétique des réactions. La seconde en étudiant leurs isothermes d'adsorption.

Ces deux expériences ont été réalisées pour des solutions métalliques (monoélément) contenant un seul métal à la fois, et pour des solutions métalliques (multiélément) contenant les quatre métaux étudiés dans les mêmes conditions.

La comparaison des quantités adsorbées en monoélément et en multiélément est un bon indicateur de l'existence ou non de la compétition des ions en surface de sédiment.

Les conditions expérimentales sont toutes précisées au niveau du tableau suivant (*Tab. 20*) :

Tableau 20 : Conditions expérimentales concernant l'étude de la compétition des ions métallique dans l'adsorption.

<i>Conditions expérimentales</i>	<i>Approche d'étude</i>	
	<i>Cinétique</i>	<i>Isotherme</i>
Fraction granulométrique (μm)	< 40	< 40
Masse du sédiment (mg)	100	100
Solution métallique	Pb, Zn, Cu, Cd et 4M	Pb, Zn, Cu, Cd et 4M
Concentration métallique initiale (mg/l)	5	2 ; 3 ; 5 ; 7 et 10
Volume de la solution (ml)	50	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164	164
pH solution	$3 \pm 0,3$	$3 \pm 0,3$
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25	25
Durée des expériences (heure)	(3 ; 6 ; 9 ; 12 ; 18 ; 24 et 48)	24

C-2-9 Influence de la force ionique sur la rétention des ions métalliques.

Cette étude a pour but de déterminer l'effet que peuvent avoir les sels (anions et cations) présents dans l'eau sur l'adsorption métallique par les sédiments en milieu naturel, elle consiste à exercer différentes forces ioniques au niveau de la solution d'adsorbat, en additionnant différents sels aux solutions micropolluantes utilisées qui initialement ne contenaient que le métal ciblé. Les sels utilisés sont les chlorures de potassium (Biochem) ; les chlorures de sodium (Biochem) et les nitrates de sodium (Fluka).

Pour ce faire, une série de concentration en sels ont été fixées, allant de 0,2 à 4 mg/l. Les autres conditions expérimentales sont synthétisées dans le tableau 21 :

Tableau 21 : Conditions expérimentales concernant l'influence de la force ionique sur la rétention des métaux lourds.

<i>Conditions expérimentales</i>	
Fraction granulométrique (μm)	< 40
Masse du sédiment (mg)	100
Solution métallique	Pb
Concentration métallique initiale (mg/l)	5
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	4 ± 1
Ions	$(\text{K}^+ \text{Cl}^-)$; $(\text{Na}^+ \text{Cl}^-)$ et $(\text{Na}^+ \text{NO}_3^-)$
Concentration ionique (mg/l)	$\left[\begin{array}{l} 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 1 ; 1,5 ; \\ 2 ; 2,5 ; 3 ; 3,5 \text{ et } 4 \end{array} \right]$
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25
Durée des expériences (heure)	24

D- Matériel utilisé au laboratoire

Pour mener à terme les expérimentations citées dans le chapitre II-A, II-B et II-C, cette étude a nécessité du consommable, de la verrerie de précision, du matériel de laboratoire et des appareils et des systèmes de mesure de pointe. Pour cela, nous avons jugé utile d'exposer dans cette partie le matériel qui a servi aux différentes expériences réalisées.

D-1 Matériel consommable

Les produits chimiques qui ont été utilisés lors des manipulations sont les suivants (Tab. 22) :

Tableau 22 : Liste des produits chimiques utilisés dans ce travail.

<i>Produits chimiques</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Pureté</i>	<i>Marque</i>	<i>Contenance</i>
Nitrate de plomb	Pb(NO ₃) ₂	99,8 %	Aldrich	100 ml
Nitrate de zinc	Zn(NO ₃) ₂	99,6 %	Fluka	250 ml
Nitrate de cuivre	Cu(NO ₃) ₂	99,6 %	Fluka	250 ml
Nitrate de cadmium	Cd(NO ₃) ₂	99,6 %	Fluka	250 ml
Acide chlorhydrique	HCl	37 %	Biochem	1000 ml
Hydroxyde de sodium	NaOH	27 %	Merck	1000 ml
Chlorure de potassium	KCl	-	Biochem	250 g
Chlorure de sodium	NaCl	-	Biochem	1000 g
Nitrate de sodium	Na(NO ₃) ₂	99,5 %	Fluka	1000 g

Le reste des produits consommables ayant servi au cours des manipulations est le suivant :

- Des sachets zip en polyéthylène d'une contenance de 4 kg.
- Des filtres (Whatman GF/C) en fibres de verre de 0,45 µm de diamètre des pores.
- Du papier aluminium et des mouchoirs en papier.

D-2 Verrerie

L'ensemble de verrerie qui a servit dans les manipulations est le suivant :

- Des béchers d'une contenance de 50 ml (*Fig. 25.1*).
- Des erlenmeyers d'une contenance de 50 ml (*Fig. 25.6*).
- Des tubes à essais (*Fig. 25.5*) (stockage des solutions à doser par SAA).
- Des fioles d'une contenance de 50 ml, 100 ml, 500 ml et 1000 ml (*Fig. 25.10*).
- Des ballons à reflux de 250 ml (*Fig. 25.8*).
- Des boîtes de pétri petit format (10 cm de diamètre) et grand format (20 cm de diamètre) (*Fig. 25.11*).
- Une rampe à filtration monoposte (*Fig. 25.3*).
- Des creusés (*Fig. 25.2*).
- Un mortier en porcelaine (*Fig. 25.9*) et un mortier en agate (*Fig. 25.4*).
- Un pycnomètre (*Fig. 25.7*).
- Des lames et lamelles de microscope.



Figure 25 : Verrerie utilisée lors des manipulations au laboratoire.

Avant toute utilisation, la verrerie a été lavée avec du détergent, rincée plusieurs fois avec de l'eau désionisée ultra-pure, en suite laissée dans un bain d'acide chlorhydrique HCl 10% pendant 24h, puis rincée soigneusement avec de l'eau désionisée et séchée.

D-3 Appareils et système de mesure

Afin de réaliser les différentes expériences et analyses, une batterie technique expérimentale a été utilisée.

D-3-1 Petit matériel de laboratoire

- Deux balances électroniques à précision, l'une à trois chiffres (KERN EW220-3NM) et l'autre à cinq chiffres après la virgule (Denver Instrument M-220D) (*Fig. 26.1;2*).
- Une balance mécanique à deux chiffres après la virgule (Mettler P/210) (*Fig. 26.3*).
- Un pH mètre portatif (HANNA instruments HI 9025) (*Fig. 26.4*).
- Un pH mètre de laboratoire (WTW Inolab-Level) (*Fig. 26.5*).
- Un conductimètre portatif (WTW Cond 315i) (*Fig. 26.6*).
- Une loupe binoculaire (OPTECH LFZ) (*Fig. 26.7*).
- Un microscope optique (OPTECH B3) (*Fig. 26.8*).
- Deux tamiseuses mécaniques (HAVER & BOECKER EML 200) (*Fig. 26.9*).
- Une série de tamis de différents maillages (AFNOR) (*Fig. 26.10*).
- Des micropipettes allant de 40 à 200 μm et de 200 à 1000 μm (Labsystems 4027) (*Fig. 26.11*).
- Un agitateur magnétique avec plaque chauffante (STUART heat-stir CB 162) (*Fig. 26.12*).
- Une pompe sous vide (Knf D-79112) (*Fig. 26.13*).
- Un chauffe ballon (THERMOSI UM 0500 TB/C) (*Fig. 26.14*).
- Un thermomètre à mercure.



Figure 26 : Photos du matériel utilisé dans le laboratoire.

D-3-1 Gros matériel de laboratoire

- Un bain thermostaté (Mettler WNB 22) muni d'un agitateur mécanique à vitesse variable (Mettler SV 1422) (Fig. 27).
- Une centrifugeuse (SIGMA 2-16) (Fig. 28).
- Un four à moufle (Carbolite CFW 1200) (Fig. 29).
- Un lyophilisateur (CHRIST Beta 1-8) (Fig. 30).
- Un bi distillateur (Aquatron A 4000 D) couplé à un déminéralisateur (déminéralisateur TD 400) (Fig. 31).
- Une étuve (Mettler 600 D 06062) (Fig. 32).
- Un SAA (HITACHI Z5000) (Fig. 33).
- Un SAA (Varian AA6).
- Un SAA (Varian).
- Une hotte (OUALDMER) (Fig. 34).
- Un Appareil volumétrique de mesure de surfaces spécifiques (Micromeritics ASAP2010) (Fig. 35).
- Une fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (Philips Magix PW2540) (Fig. 36).
- Un microscope électronique à balayage (Philips XL30 FEG) muni d'une sonde aux RX (SiLi Oxford ISIS Energy).
- Un diffractomètre à rayons X (Philips Panalytical X'Pert Pro MPD).
- Un spectromètre (Nicolet Magna-IR 760) à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en KBr.



Figure 27 : Bain thermostaté muni d'un agitateur.



Figure 28 : Centrifugeuse.



Figure 29 : Four
à moufle



Figure 30 : Lyophilisateur.

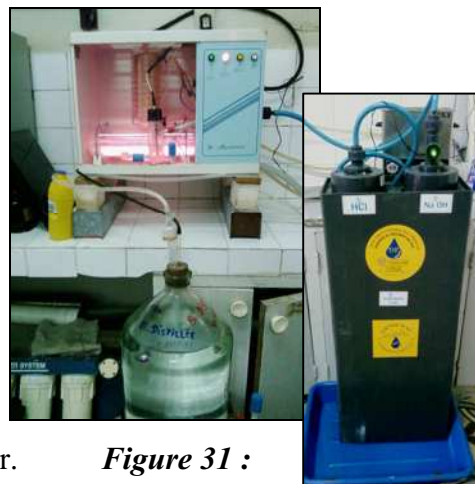


Figure 31 :
Distillateur couplé à
un déminéralisateur.



Figure 32 : Etuve.



Figure 33 : Spectrophotométrie d'Absorption
Atomique (SAA).



Figure 34 : Hotte.



Figure 35 : Appareil
volumétrique de mesure
de surfaces spécifiques.



Figure 36 : Fluorescence X
à dispersion de
longueur d'onde.

Chapitre III :

Résultats et discussions

A- Caractérisation des sédiments

L'étude du comportement des métaux lourds en surface du sédiment passe obligatoirement par la détermination des propriétés chimiques, physico-chimiques, structurales, texturales et morphologiques des sédiments. En effet, la connaissance des caractéristiques de surface des sédiments comme la nature et la distribution de la granulométrie, la porosité, la composition chimique et minéralogique, les paramètres physico-chimiques tels que le pH, la force ionique, la densité et les impuretés sont nécessaires pour comprendre et prévenir leurs comportements lorsque ces matériaux divisés se trouvent en contact d'un environnement pollué en métaux lourds.

Cette partie est consacrée à la caractérisation des sédiments prélevés par utilisation de plusieurs techniques expérimentales telles que : la Fluorescence X, la Diffraction des RX (DRX), la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (SIRTF), la Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA), la Porosimétrie par Adsorption de gaz, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), les paramètres physico-chimiques...etc.

A-1 Caractérisation physico-chimique

A-1-1 Humidité résiduelle

Le tableau 23 récapitule les différentes humidités du sédiment étudié obtenues pour deux fractions dont le diamètre des grains est inférieur à 2000 μm et 200 μm .

Tableau 23 : Humidité à 40°C, humidité résiduelle et humidité totale des sédiments.

<i>Humidité</i>	$\varnothing < 2000 \mu\text{m}$		$\varnothing < 200 \mu\text{m}$	
	<i>(%)</i>	<i>Ecart type</i>	<i>(%)</i>	<i>Ecart type</i>
Humidité à 40°C	0,52	0,02	1,48	0,04
Humidité résiduelle	0,40	0,03	1,03	0,01
Humidité totale	0,92	0,04	2,51	0,05

Les taux d'humidité résiduelle obtenus pour les deux fractions sont de l'ordre de 0,4% pour la fraction la plus grossière et de 1% pour la fraction inférieure à 200 μm .

Cette différence peut être expliquée par la présence d'une plus grande portion de particules fines pouvant contenir des argiles connues par leurs propriétés hydrophiles.

Néanmoins ces valeurs restent faibles. Il semblerait donc que le sédiment étudié soit faiblement argileux. En effet, l'humidité résiduelle est directement proportionnelle au taux d'argile et au taux de matière organique (Baize, 1988 *in* Chatain 2004).

A-1-2 pH

Le tableau 24 montre que le pH obtenu pour la fraction la plus grossière est légèrement plus basique comparé à l'autre fraction, cette basicité peut être attribuée à la présence de carbonates.

Tableau 24 : pH du sédiment à 20°C

<i>Fraction sédimentaire</i>	<i>pH</i>	<i>Ecart type</i>
$\varnothing < 2000 \mu\text{m}$	8,17	0,03
$\varnothing < 200 \mu\text{m}$	8,08	0,01

A-1-3 Conductivité électrique

Les mesures présentées dans le tableau 25 révèlent un taux plus important de sels solubles dans la fraction sédimentaire allant de 40 à 100 μm , de plus de deux fois la quantité susceptible d'exister dans la fraction inférieure à 40 μm . Alors que pour la fraction la plus grossière des trois, une conductivité moyenne de 0,237 mS/cm (valeur se situant entre les deux précédentes) a été obtenue.

Tableau 25 : conductivités des différentes fractions sédimentaires étudiées à 20°C

<i>Fractions sédimentaires</i>	<i>Conductivité électrique (mS/cm)</i>	<i>Ecart type</i>
$100 < \varnothing < 200 \mu\text{m}$	0,237	15,31
$40 < \varnothing < 100 \mu\text{m}$	0,372	6,24
$\varnothing < 40 \mu\text{m}$	0,176	8,89

A-2 Caractérisation chimique

A-2-1 Composition chimique par fluorescence X

Les résultats de la composition chimique des trois fractions granulométriques et ceux du sédiment traité thermiquement et chimiquement sont rassemblés dans les tableaux 26 et 27. A la lumière de ces résultats, quelques conclusions ont pu être faites :

- Les sédiments prélevés sont formés en grande partie des alumino-silicatés SiO_2 , Al_2O_3 (78% en moyenne). Rappelons que ces deux oxydes forment la charpente tridimensionnelle de la silice quartzuse et de la silice cristobalite ainsi que celle des différentes argiles (montmorillonite, Kaolinite, Illite, chlorite, attapulгите, speiolite...). Ces structures feront l'objet de la caractérisation minéralogique de nos échantillons par Diffraction des rayons X ;

- Les taux d'alumino-silicatés sont inversement proportionnelles à la dimension des grains. En effet, la fraction la plus fine est caractérisée par le taux d'oxyde de silicium le plus faible ce qui confirme la faible présence du quartz libre. A l'opposé, le taux élevé en SiO_2 dans la fraction la plus grossière démontre la forte présence de la silice libre qui caractérise les sédiments sableux.

- L'oxyde de fer est plus élevé dans la fraction fine (de l'ordre de 13%) lié probablement à sa densité relativement élevée.

- L'oxyde de calcium est caractérisé par une forte teneur de l'ordre de 10% pour la fraction fine et de 7% pour les autres fractions. Ces taux sont évidemment liés à la présence des carbonates de calcium dans le milieu aqueux.

- Le traitement thermique suivi d'un traitement chimique par HCl ont permis non seulement d'extraire les matières organiques, les carbonates mais aussi une deférisation poussée du sédiment (élimination des Fe_2O_3) accompagnée d'une production de MnO_2 (8%). De ce fait, les alumino-silicatés représentent la presque totalité (85%) des minéraux restants dans les sédiments traités après la décarbonatation, la décalcification et la deférisation.

Tableau 26 : Composition élémentaire des quatre échantillons de sédiments utilisés

Eléments	Sédiment traité	Composition élémentaire en (%)		
		$\varnothing < 40\mu\text{m}$	$40 < \varnothing < 100\mu\text{m}$	$100 < \varnothing < 200\mu\text{m}$
O	48,50000	45,5000	47,4400	47,10000
Na	0,82100	0,7640	0,8060	0,74000
Mg	1,28000	1,7000	1,4600	1,59000
Al	9,93000	7,4500	9,2900	9,25000
Si	30,70000	26,2000	28,8000	28,20000
P	0,15700	0,0970	0,1260	0,12600
S	0,01880	0,0861	0,0825	0,09800
Cl	1,84000	0,0593	-	-
K	0,80700	45,5000	1,6400	-
Ca	0,47300	1,5000	4,4500	5,24000
Ti	5,39000	7,0100	0,4350	0,43600
Mn	0,00836	0,4960	0,1080	0,09900
Fe	0,00804	0,1370	5,4100	5,28000
Rb	0,02230	8,9600	0,0102	0,00783
Sr	1,84000	0,0259	0,0260	0,02700
Zr	0,80700	0,0421	0,0197	0,01660

Tableau 27 : Composition chimique des quatre échantillons de sédiments utilisés

M _x O _y	Sédiment traité	Composition chimique en (%)		
		$\varnothing < 40\mu\text{m}$	$40 < \varnothing < 100\mu\text{m}$	$100 < \varnothing < 200\mu\text{m}$
Na ₂ O	1,106	1,029	1,087	0,997
MgO	2,126	2,817	2,427	2,635
Al ₂ O ₃	18,760	14,083	17,549	17,483
SiO ₂	65,708	56,006	61,535	60,347
P ₂ O ₅	0,361	0,223	0,289	0,288
SO ₃	0,047	0,215	0,206	0,244
K ₂ O	2,218	1,804	1,977	2,187
CaO	1,130	9,801	6,224	7,329
TiO ₂	0,789	0,827	0,725	0,728
MnO ₂	7,707	0,217	0,171	0,156
Fe ₂ O ₃	0,009	12,815	7,742	7,543
Rb ₂ O	0,010	0,028	0,011	0,009
SrO	0,030	0,050	0,031	0,032
ZrO ₂	1,106	0,026	0,027	0,022
Cl	2,126	0,059	1,087	0,997

A-2-2 Matière organique

Dans le tableau 28 sont mentionnés les résultats obtenus pour le taux en matières organiques contenues dans les sédiments étudiés :

Tableau 28 : Taux en matières organiques présentes dans les sédiments.

<i>Fractions sédimentaires</i>	<i>Matière organique (%)</i>	<i>Ecart type</i>
$\varnothing < 2000 \mu\text{m}$	3,95	0,08
$\varnothing < 40 \mu\text{m}$	7,38	0,07

Les valeurs obtenues indiquent que l'échantillon contenant majoritairement des particules grossières tel que les sables et limons ($\varnothing < 2000 \mu\text{m}$), semble être constitué de près de 4% de matières organiques, alors que le deuxième échantillon avoisine 7,4%, ce qui représente près du double de la fraction $\varnothing < 2000 \mu\text{m}$. Ce résultat est consolidé par le fait que la matière organique se trouve généralement associée à la partie argileuse dans les fractions fines.

A-2-3 Capacité d'échange cationique (C.E.C)

Les résultats obtenus pour la C.E.C des sédiments étudiés sont donnés dans le tableau 29 :

Tableau 29 : Capacité d'échange cationique des sédiments utilisés

<i>Fractions sédimentaires</i>	<i>CEC (Még/100g)</i>
$100 < \varnothing < 200 \mu\text{m}$	1,98
$40 < \varnothing < 100 \mu\text{m}$	2,75
$\varnothing < 40 \mu\text{m}$	5,01
$\varnothing < 40 \mu\text{m}$ (traité)	7,45

D'après les C.E.C obtenues, il semblerait que la capacité d'échange cationique est liée à la fraction granulométrique. En effet, la CEC augmente avec la diminution de la taille des grains, elle peut varier de 10 még/100 g de sédiment pour les matrices sableuses à plus de 60 még/100 g pour les argiles (Chamayou et Legros, 1989), cette tendance est liée à la présence des matériaux échangeurs de cations comme les argiles. Ces dernières se concentrent plutôt dans la partie fine des sédiments.

Par ailleurs, on constate que la CEC de la fraction fine soumise à un traitement thermique et chimique est plus grande par rapport à la fraction fine non traitée. Cette tendance peut être expliquée par l'élimination de la phase organique et inorganique se trouvant sur la fraction fine du sédiment non traité non concernée par le phénomène d'échange cationique.

A-2-4 Dosage des métaux à l'état de trace.

La concentration en ions métalliques à l'état de trace tels que Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique après minéralisation en utilisant l'acide fluorhydrique ; Les résultats sont rassemblés dans le tableau 30 :

Tableau 30 : Concentration des ions métalliques sur les échantillons de sédiments.

Fractions sédimentaires	Concentration en ions métalliques ($\mu\text{g/g}$)			
	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
$\varnothing < 40 \mu\text{m}$	34,23	117,77	124	4,76
$40 < \varnothing < 100 \mu\text{m}$	27,45	110,23	131	3,11
$100 < \varnothing < 200 \mu\text{m}$	21,56	95,89	125	2,89

Ces résultats indiquent clairement que les concentrations en ions métalliques se trouvent à l'état de trace correspondant à leur état d'abondance naturelle. Ce résultat confirme que les sédiments utilisés ne sont pas contaminés par la pollution.

A-3 Caractérisation physique

A-3-1 Distribution granulométrique

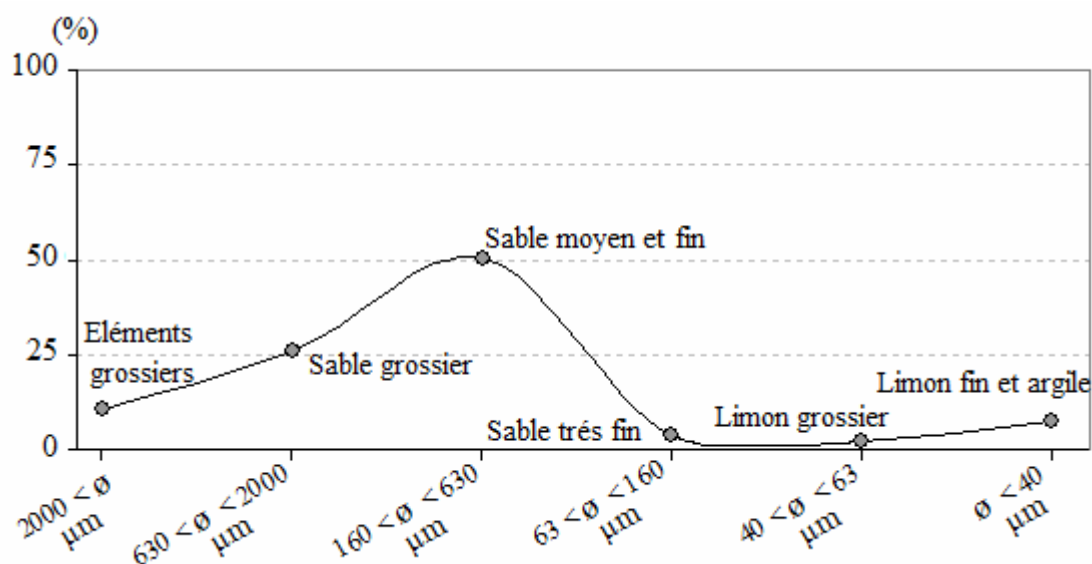
Le tableau 31 présente la répartition granulométrique obtenue par tamisage mécanique du sédiment. La proportion de ce dernier dans chacune des fractions obtenues (éléments grossiers, sables, limons et argiles) est exprimée en pourcentage massique.

Tableau 31 : Distribution granulométrique des sédiments.

Fractions granulométriques	Taille des grains (μm)	(%)
Eléments grossiers	$2000 < \emptyset$	10,43
Sables grossiers	$630 < \emptyset < 2000$	25,83
Sables moyens et fins	$160 < \emptyset < 630$	50,50
Sables très fins	$63 < \emptyset < 160$	3,56
Limons grossiers	$40 < \emptyset < 63$	2,34
Limons fins et argiles	$\emptyset < 40$	7,34

Le sédiment dont il est question est riche en particules comprises entre 630 et 160 μm (sables moyens et fins) avec un pourcentage de 50%, les limons notamment ceux grossiers sont à l'inverse des sables peu représentés avec un peu plus de 2% de la totalité du sédiment (Fig. 37). Du fait que le tamisage mécanique au delà d'un certain diamètre (40 μm) devient impossible à réaliser, on ne peut se prononcer sur la composition de cette matrice sédimentaire en argiles.

Néanmoins, et malgré cette donnée manquante, on peut constater que cette fraction étant associée aux limons fins ne dépasse en aucun cas les 7%, ce qui est relativement faible comme pourcentage comparé aux sables.

**Figure 37** : Répartition granulométrique de la matrice sédimentaire étudiée.

Cependant, si on comptabilise l'ensemble des catégories sableuses (sables grossiers, moyens, fins et très fins) dont le diamètre des grains est compris entre 63 et 2000 μm , ce pourcentage frôle alors les 80% de la totalité du sédiment. Ce résultat

permet de conclure en tenant compte de la classification pédologique triangulaire des sédiments en fonction de leur texture (Campy et Meybeck, 1995) (voir chapitre I), que le sédiment dont il est question est de texture sableuse.

A-3-2 Masse volumique

Les résultats présentés dans le tableau 32 regroupent les densités obtenues pour les fractions sédimentaires dont le diamètre des grains est compris entre 100 et 200 μm , 40 et 100 μm , et la fraction inférieure à 40 μm ayant subi une calcination et un traitement acide.

Tableau 32 : Masses volumiques des différentes fractions sédimentaires étudiées.

<i>Fractions sédimentaires</i>	<i>Densité (g/cm^3)</i>	<i>Ecart type</i>
100 < \varnothing < 200 μm	2,33	0,01
40 < \varnothing < 100 μm	2,45	0,02
\varnothing < 40 μm	2,59	0,02
\varnothing < 40 μm (traité)	2,66	0,04

Ces résultats révèlent une différence de densité de 4% entre la fraction la plus grossière et celle comprise entre 40 et 100 μm , ainsi qu'une différence de 5% entre cette dernière et celle inférieure à 40 μm . Ce gradient de différence indique que la densité a tendance à augmenter avec la baisse de la granulométrie.

Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation de l'espace intergranulaire avec l'augmentation de la taille des particules, faussant ainsi le réel volume occupé par la matrice sédimentaire, plus les grains sont fins plus ils deviennent compacts, ce qui minimise la présence d'air entre ces particules.

Une différence de densité de 3% entre les deux échantillons de même granulométrie (inférieure à 40 μm) est significative. Sachant que la présence de la matière organique a pour effet d'abaisser la densité, et que le sédiment traité a subi une suppression de la matière organique par calcination, l'obtention de la plus grande densité (2,66 g/cm^3) pour l'échantillon calciné par rapport à celui non calciné est ainsi expliquée.

A-3-3 Surface spécifique (BET) et porosité

Les résultats présentés dans le tableau 33, indiquent que la surface spécifique et le volume des pores augmentent avec la diminution de la granulométrie, plus la granulométrie est fine plus la surface de contact est élevée. Ce résultat est en accord avec les études sur l'évolution de la surface spécifique avec le broyage des matériaux divisés. En effet, il a été démontré que le broyage d'un matériau divisé fait augmenter sa surface spécifique. En revanche, le traitement thermique des matériaux contenant de l'argile peut engendrer un colmatage des pores suivi d'une forte diminution de leurs surfaces spécifiques, ceci explique le fait que les plus faibles valeurs ont été obtenues pour le sédiment traité (Hamdi, 1998).

Tableau 33 : Surface spécifique et volume des pores des sédiments utilisés.

<i>Paramètres</i>	$\varnothing < 40\mu m$	$40 < \varnothing < 100\mu m$	$100 < \varnothing < 200\mu m$	<i>Sédiment traité</i>
$S_{BET}, m^2/g$	10,22	7,45	5,23	4,44
$V_p, cm^3/g$	0,213	0,153	0,137	0,09

A-4 Analyse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier a été utilisée pour caractériser les différentes liaisons chimiques superficielles des matrices sédimentaires utilisées. La spectroscopie infrarouge en décelant la présence des groupements OH, est précieuse car les propriétés des argiles sont intimement liées à la présence de groupement hydroxyle structuraux et de molécules d'eau adsorbées. Ces éléments sont difficilement mis en évidence par les études de la diffraction des RX.

D'une manière générale, les spectres infrarouges des systèmes phyllosilicatés montrent la présence des bandes d'absorption situées aux environs de 3400 cm^{-1} et de 1630 cm^{-1} qui caractérisent l'état hydraté de ces argiles.

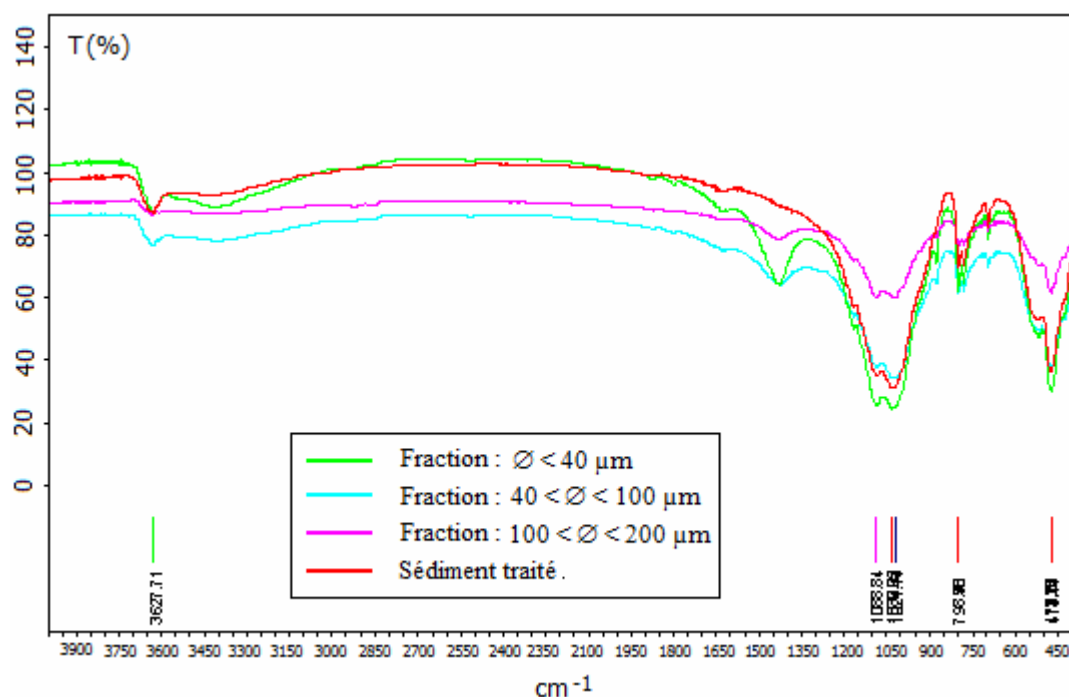


Figure 38 : Spectre infra rouge des matrices sédimentaires utilisées.

En observant la figure 38, il apparaît clairement que les spectres infrarouges des trois fractions granulométriques étudiées présentent, d'une manière générale, des spectres similaires avec des bandes de vibrations se situant dans le même domaine. Toutefois, les intensités des pics sont différentes. L'identification de ces bandes s'est faite comme suite :

- Groupements hydroxyles OH⁻ à 3623, 3449 cm⁻¹
- Liaison Al-OH à 913 cm⁻¹
- Liaison Si-O à 1034, 463 cm⁻¹
- Liaison Si-O-Al^{IV} à 794 cm⁻¹
- Liaison Si-O-Al^{VI} à 520 cm⁻¹
- H₂O à 1639 cm⁻¹
- Carbonates (CO₃²⁻) 1425 cm⁻¹, 875 cm⁻¹

Les bandes caractéristiques des carbonates obtenues sur le spectre infrarouge de la fraction fine (*Fig. 38*), sont plus intenses comparées aux autres fractions granulométriques étudiées, ceci est la caractéristique d'une forte présence du carbone inorganique sur cette matrice. Par ailleurs, il est remarquable que ces bandes n'existent

pas sur le spectre du sédiment traité thermiquement et chimiquement, ce qui conforte les résultats de la composition chimique déterminée par fluorescence X.

D'autres bandes non identifiées caractéristiques de la matière organique apparaissent sur le spectre de la fraction fine à 3400 cm^{-1} et à 1630 cm^{-1} .

A-5 Analyse structurale par diffraction des RX

Les sédiments contiennent plusieurs types de minéraux différents, issus d'origines variées. Ces minéraux sont des résidus de la source géologique primaire du dépôt, appelée matériel parent. La majeure partie de ces minéraux est en général du quartz, auquel viennent s'ajouter d'autres particules plus spécifiques qui caractérisent le milieu originel du matériel parent notamment les argiles.

L'étude du comportement des espèces métalliques à l'état de trace en surface de sédiment nécessite la connaissance des différentes phases cristallines notamment celles qui sont liées aux phyllosilicatés. En effet, dans les sédiments les transferts d'éléments sont contrôlés par des réactions aux interfaces entre les constituants minéraux, organiques et biologiques. Les minéraux argileux, de par leurs propriétés, régissent en grande partie ces réactions. Possédant une capacité d'échange cationique (CEC), ils jouent un grand rôle en contrôlant les flux de cations. Ils permettent également de neutraliser l'acidification naturelle du sédiment par saturation de la CEC par les protons libérés lors des interactions sédiments-espèces ioniques.

Les diffractogrammes qui ont été obtenus pour les différentes fractions sédimentaires ainsi que pour le sédiment traité sont regroupés sur la figure 39. Ils révèlent la présence de plusieurs minéraux. Ces minéraux présents dans les différentes matrices sédimentaires sont représentés sur le tableau 34. D'une manière générale, les résultats obtenus à l'aide des rayons X recourent ceux de l'analyse chimique

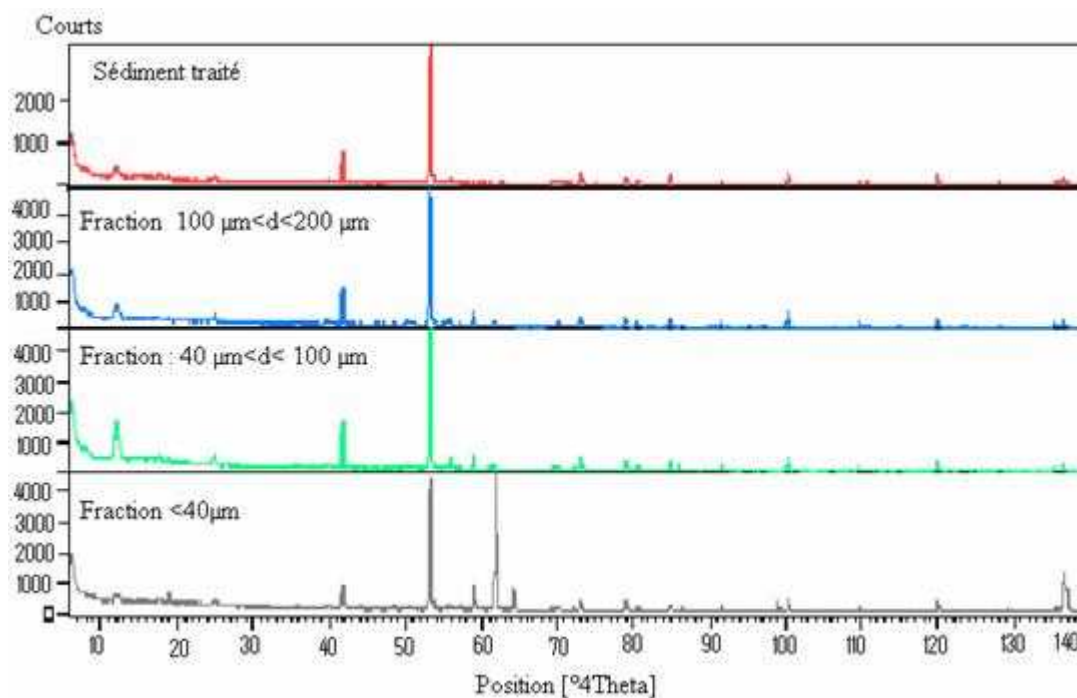


Figure 39 : Diffractogrammes des différentes matrices sédimentaires utilisées

Tableau 34 : Minéraux formant les matrices sédimentaires utilisés

<i>Minéraux</i>	<i>Formule chimique</i>
Quartz	SiO ₂
Calcite	CaCO ₃
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂
Ferroan	CaFe(CO ₃) ₂
Sidérite	FeCO ₃
Juabite	CaCu ₁₀ (TeO ₃) ₄ (AsO ₄) ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₄
Albite	NaAlSi ₃ O ₈
Illite	KA ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Montmorillonite	2Al ₂ O ₃ 8SiO ₂ , 2H ₂ O
Chlorite	Mg ₅ (Al, Fe) (OH) ₈ (Al Si) ₄ O ₁₀

Notons que la fraction fine du sédiment présente une proportion élevée en argile sous différentes structures (Illite, Kaolinite, Montmorillonite et Chlorite) et en carbonate (calcite et dolomite). En revanche, la phase quartzreuse est dominante dans les fractions grossières du sédiment (caractéristique des sédiments sableux). Cependant, cette liste reste exhaustive, puisque la spectrométrie de diffraction X ne permet pas de détecter les structures non cristallines telles que les oxydes de fer ou de manganèses amorphes.

Par ailleurs, nous avons représenté sur la figure 40 le diffractogramme du sédiment traité par HCl et carbonisé à 500°C. Nous constatons que les phases cristallines dolomite et calcite ont été extraites du sédiment initial et le matériau est un mélange de phyllosilicate et du silicate quartzeux.

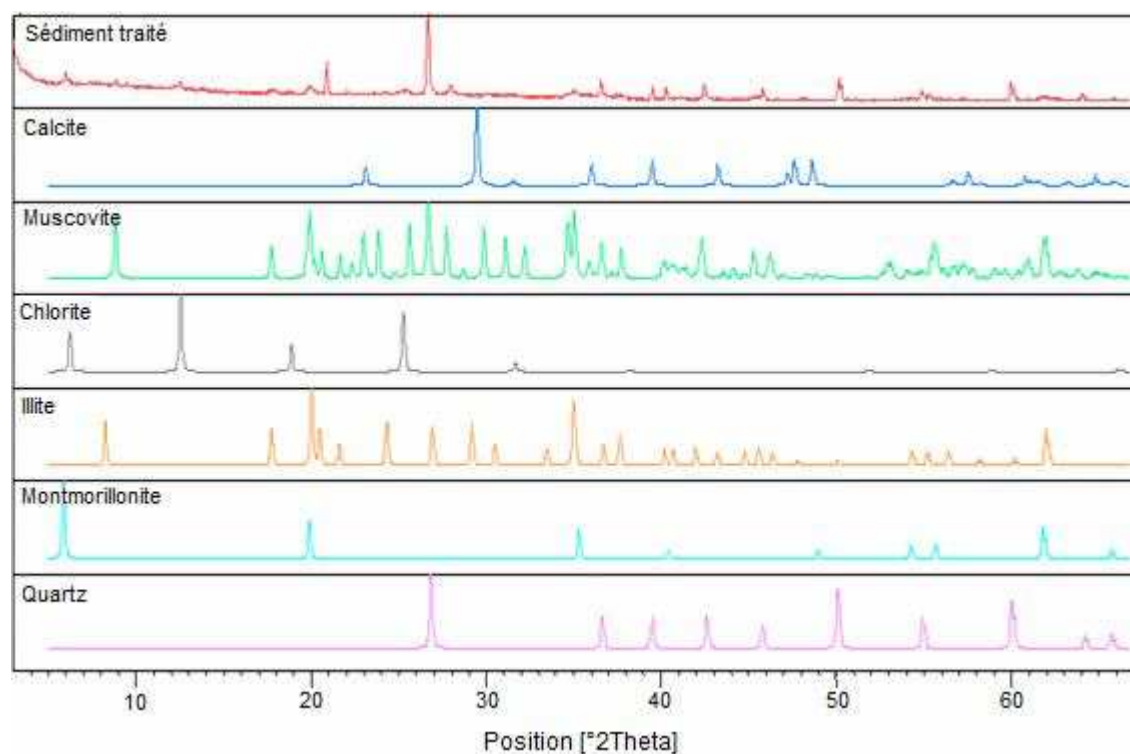


Figure 40 : Identification des phases argileuses sur le sédiment traité.

A-6 Caractérisation morphologique par observation en microscopie

A-6-1 Loupe binoculaire et microscope optique

Sur la figure 41, on a regroupé plusieurs figures obtenues sous loupe binoculaire et sous microscope optique des trois fractions granulométriques étudiées.

Sur la colonne de gauche, sont présentées les figures obtenues sous loupe binoculaire à un grossissement ($\times 10$), qui montrent bien la présence d'un gradient de taille des grains constitutifs de chaque fraction, confirmant ainsi la bonne séparation des classes de taille sédimentaire par la méthode de tamisage.

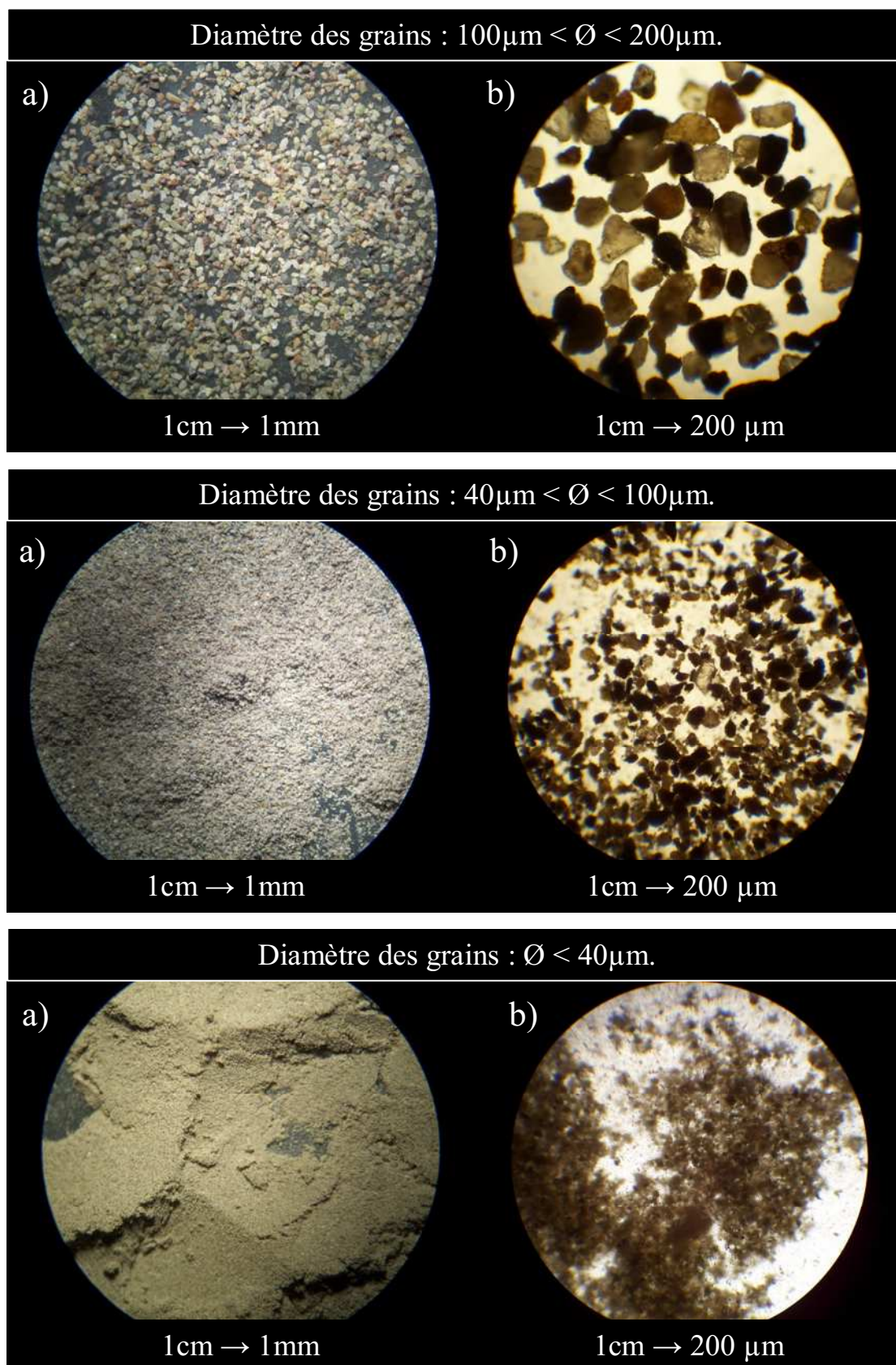


Figure 41 : Images montrant les trois fractions granulométriques, obtenues en :

- a) sous loupe binoculaire (grossissement $\times 10$) ;
- b) sous microscope optique (grossissement $\times 50$).

Les images sur la colonne de droite ont été prises sous microscope optique avec un grossissement ($\times 50$). Elles permettent de voir clairement une hétérogénéité dans l'aspect des grains des deux fractions grossières, ces derniers se présentent sous des formes plus ou moins sphériques, plutôt anguleuses et loin d'être arrondis. En variant l'intensité lumineuse on arrive à percevoir différentes colorations qui varient d'un grain à l'autre. Dans l'ensemble, on distingue des grains opaques d'une couleur noirâtre, d'autres hyalins (transparents) d'une couleur blanchâtre et certains colorés, ces colorations se traduisent par une diversité dans la composition minéralogique des sédiments étudiés.



Figure 42 : Images montrant en a) des sédiments dont le diamètre des grains entre 100 et 200 μm sous microscope optique (grossissement $\times 50$);
b) différents minéraux.

L'examen sous binoculaire et au microscope optique (*Fig. 42*) des échantillons a montré que les fractions grossières (de 40 à 100 μm et de 100 à 200 μm) des sédiments de Oued "Dar el oued" sont principalement constituées par du quartz, des calcites, des dolomites et accessoirement par des fragments de végétaux morts et d'autre minéraux. Ces identifications vont dans le sens des résultats obtenus pour la composition minéralogique déterminée par diffractométrie des RX.

Néanmoins, en observant les figures obtenues sous microscope optique, il apparaît clair que cet examen ne permet pas de collecter des informations sur la morphologie et/ou la constitution de la fraction fine. Il faudra donc passer à des résolutions plus grandes sous microscope électronique à balayage.

A-6- 2 Microscope électronique à Balayage (MEB)

La microstructure des trois fractions sédimentaires a été observée par microscope électronique à balayage (MEB).

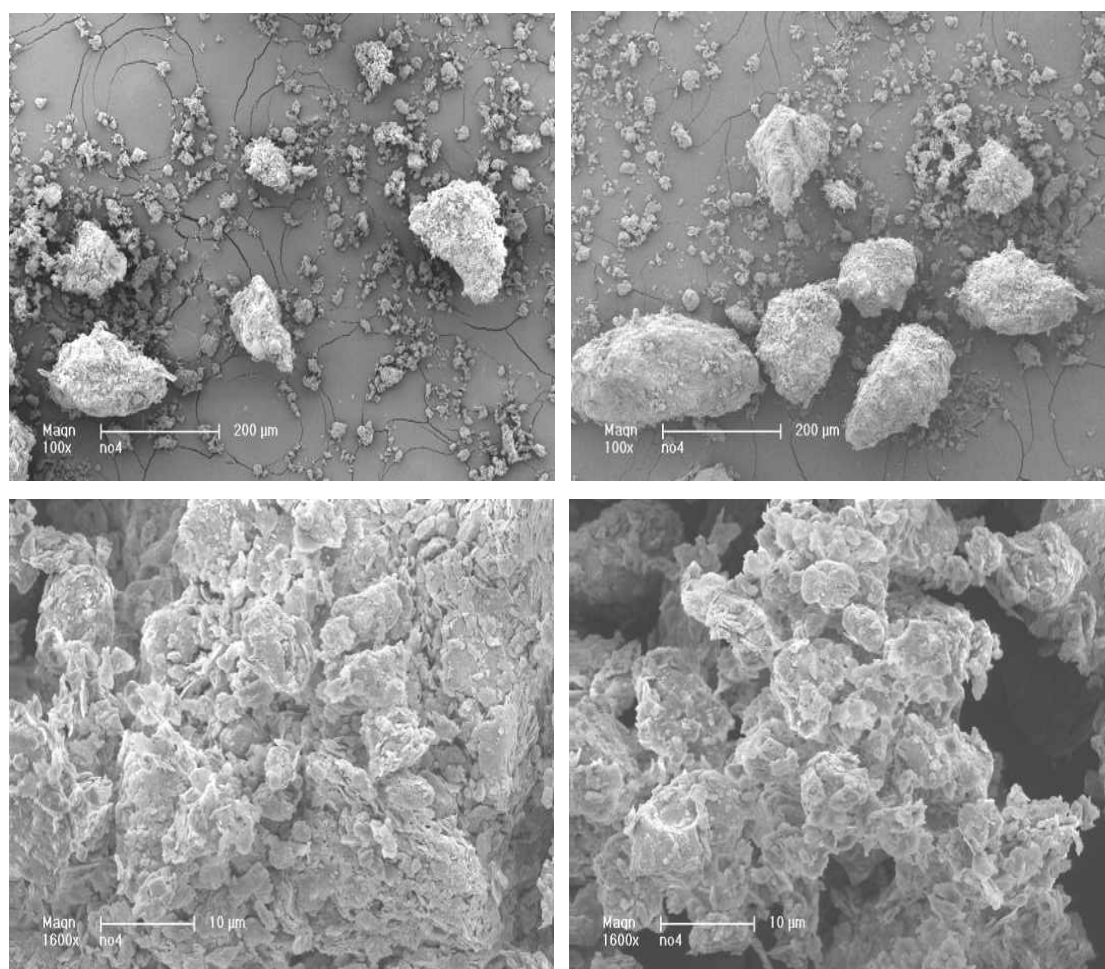


Figure 43 : Images MEB de la fraction grossière de 100 à 200µm.

Les images MEB de la première ligne (*Fig. 43*) avec un grossissement ($\times 100$) montrent une hétérogénéité dans la granulométrie et la forme des grains, de même que les images de la deuxième ligne agrandies 1600 fois, laissent apparaître une hétérogénéité dans la morphologie de cette fraction grossière du sédiment.

Ces sédiments sont caractérisés par une texture de surface rudimentaire qui se traduit par une importante macroporosité distribuée de façon hétérogène.

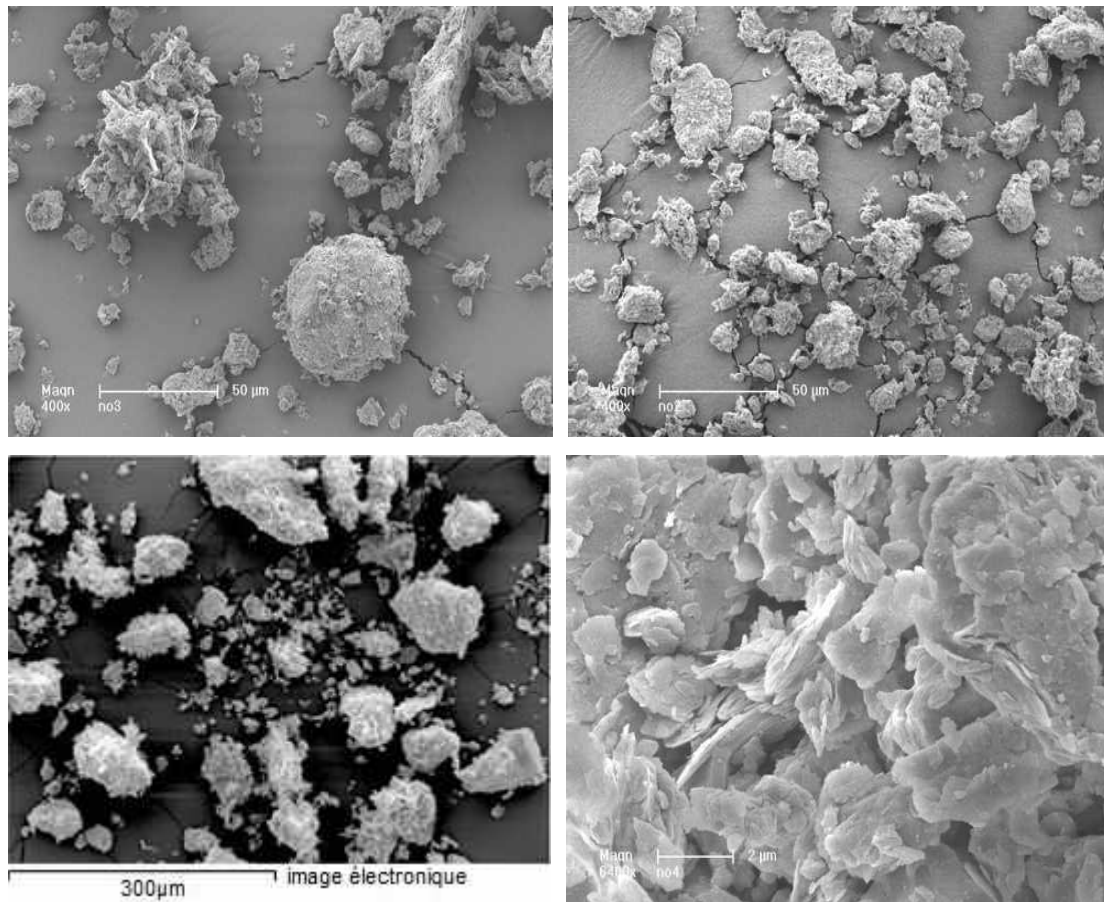


Figure 44 : Images MEB de la fraction moyenne de 40 à 100 μm .

Ces images montrent que la forme des grains sédimentaires est hétérogène, on arrive à distinguer des formes sphériques, d'autre aplaties et certaines difficiles à décrire, ces grains sont caractérisés par une texture de surface rudimentaire.

Les observations microscopiques montrent que cette fraction du sédiment présente une importante porosité. En effet, sur les images de la deuxième ligne (*Fig. 44*) apparaissent de nombreuses macroporosités de formes irrégulières et de taille approchant les 2 μm .

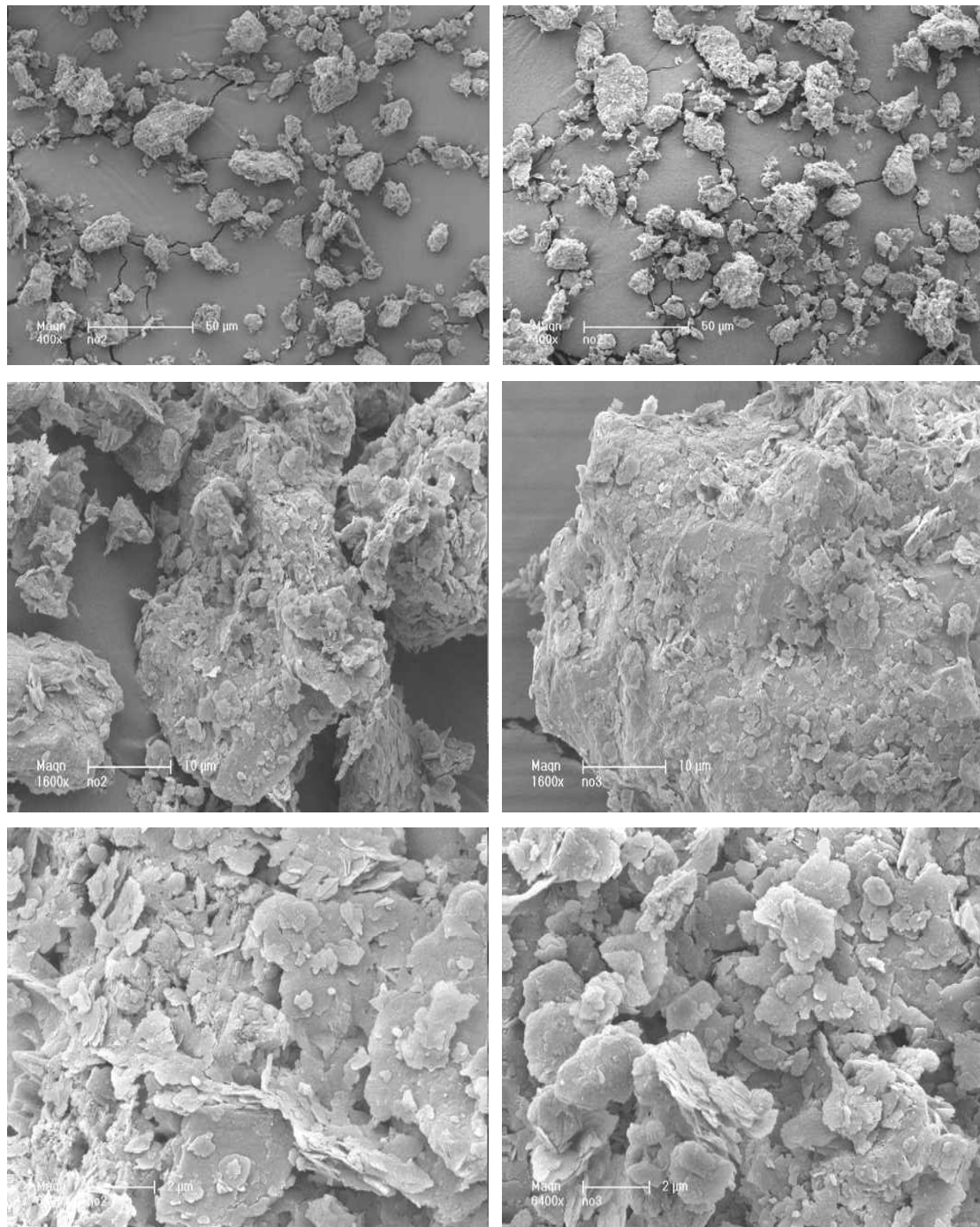


Figure 45 : Images MEB de la fraction fine (inférieure à 40 μm).

Sur la dernière ligne (*Fig. 45*), un grossissement ($\times 6400$) met en évidence une importante microporosité de surface caractérisant cette matrice par une taille des pores visiblement inférieure à 2 μm , les sédiments de cette fraction fine paraissent présenter une structure en feuillets, caractéristique des produits alumino-silicatés et silicatés. Ces observations confortent la composition chimique déterminée par fluorescence X et la composition minéralogique obtenue par diffractométrie des RX.

Par ailleurs, sont présentés sur La figure 46 les résultats de l'analyse qualitative des éléments chimiques se trouvant sur la surface des fractions sédimentaires étudiées, respectivement la fraction fine du sédiment, la fraction dont le diamètre des grains varie entre 40 et 100 μm et celle allant de 100 à 200 μm .

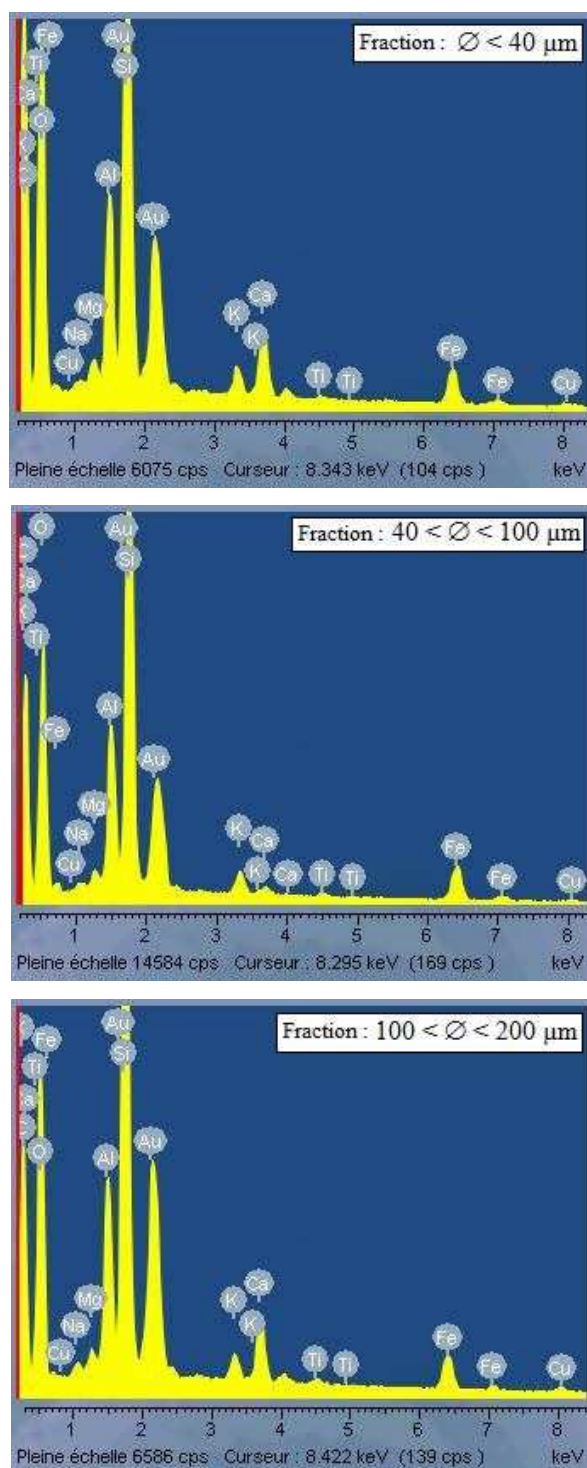


Figure 46: Analyse des éléments chimiques superficiels sur les trois fractions sédimentaires étudiées par la sonde aux RX.

Les résultats obtenus lors de cette analyse qualitative des trois fractions granulométriques, confirment la présence des mêmes éléments sur la surface du sédiment étudié, qu'il soit fin, moyen ou grossier. Les éléments dominants sont les suivants: O, Si, Al, Ca, Fe, Na, K, Mg. Alors que la concentration du pic en carbone a notablement diminuée, ce qui confirme la nature minérale du sédiment.

En effet, la figure 47 montre le degré de population atomique des éléments chimiques superficiels sur la fraction fine du sédiment.

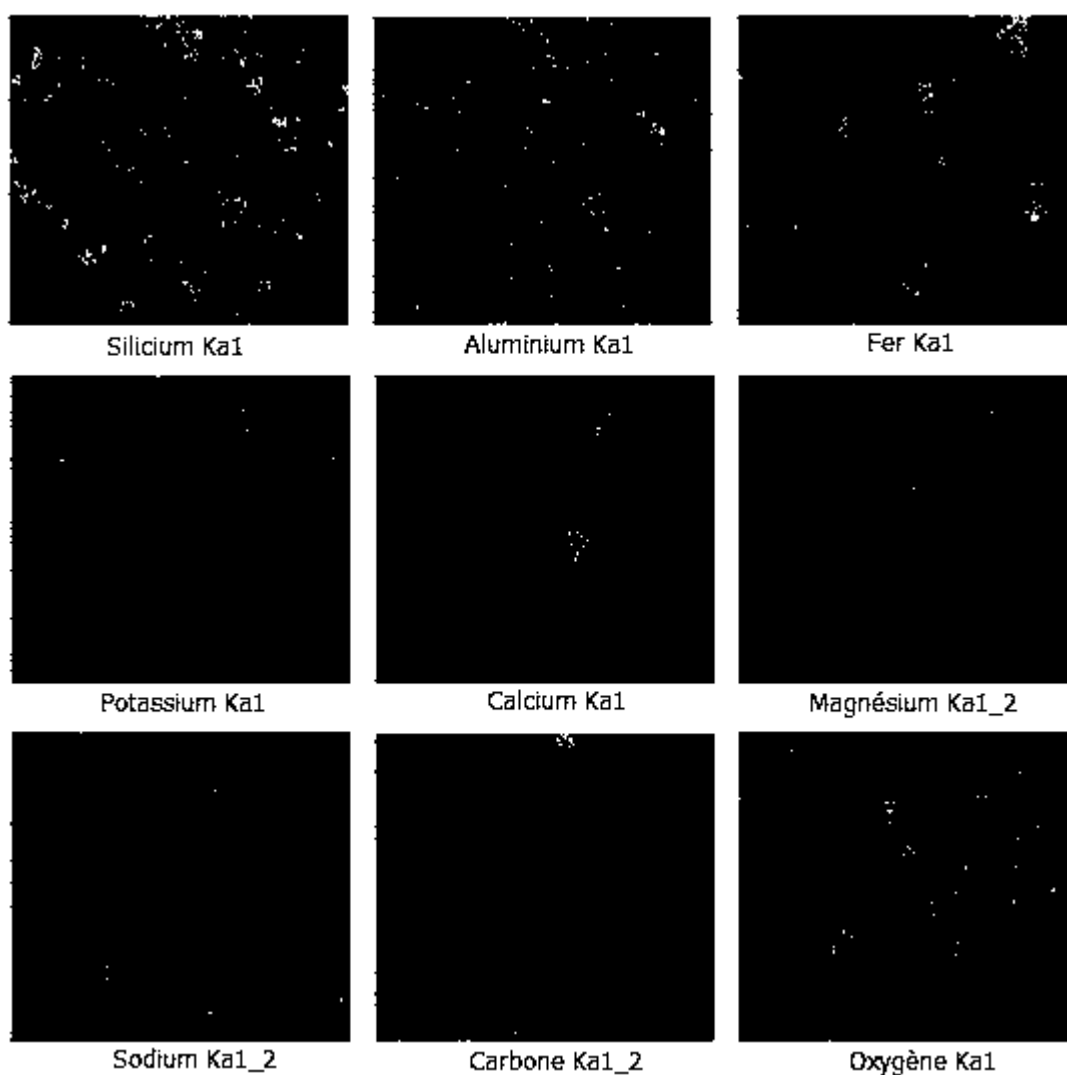


Figure 47 : Concentration qualitative des espèces chimiques superficielles sur la fraction fine du sédiment.

Les images de la figure 47 montrant le degré de population atomique du Si et Al sont superposables, elles indiquent que ces phases sont probablement des aluminosilicatés (illite, kaolinite, montmorillonite et chlorite), et le fait qu'il y a peu de calcium indique que cette fraction est moins riche en carbonate qu'elle ne l'est en argile.

B- Etude de l'adsorption des métaux lourds sur les sédiments

Cette partie du travail est consacrée à l'étude du comportement du plomb, du zinc, du cuivre et du cadmium en surface du sédiment, elle a été réalisée par une mise en œuvre de plusieurs et différentes expériences de type « batch » bien maîtrisées à l'échelle du laboratoire, elle consiste en une étude des cinétiques et des isothermes d'adsorption, ainsi qu'en une mise en évidence du rôle que pourraient jouer plusieurs facteurs sur l'adsorption de ces métaux lourds par les grains du sédiment fluvial choisi. Les quelques paramètres étudiés sont : la granulométrie, la variation de la concentration métallique initiale et celle la de masse du sédiment, les alumino-silicatés, la température, le pH, la compétition métallique et la force ionique.

L'étude des propriétés chimique, physico-chimique, structurale, texturales et morphologiques des sédiments menée ultérieurement et dont les résultats sont présentés dans les paragraphes précédents, servira à expliquer et à comprendre une grande partie des résultats obtenus lors de ces expériences.

B-1 Effet de la durée de contact sur la fixation des métaux lourds

La figure 48 représente les cinétiques d'adsorption du Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} à $20^{\circ}C$. Les courbes ainsi obtenues présentent une même allure caractérisée par une forte adsorption des métaux lors des premiers temps de contact solution/sédiment, pour atteindre enfin un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est d'environ 24 h.

Ce temps de contact de 24h visiblement nécessaire afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption entre l'adsorbat et l'adsorbant, a également été obtenu lors d'autres études faites sur des sédiments (Blanchard, 2000), par contre le temps obtenu par Serpaud (Serpaud *et al.*, 1994) est un peu plus lent, il est d'environ 30h. Ce temps est qualifié de lent en comparaison à d'autres temps de contact obtenus pour d'autres sorbants tel que 21h pour l'adsorption du Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} sur de la diatomite modifiée (Khraisheh *et al.*, 2004), 90min pour celle du Pb^{2+} et Zn^{2+} sur des zéolites et de la bentonite ((Purna Chandra Rao *et al.*, 2006), 20min pour celle du Pb^{2+} sur de la Kaolinite (Jiang *et al.*,

2009) et un temps de 3 min pour l'adsorption du Pb^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+} sur des phosphates calcinés (Aklil *et al.*, 2004). Cette lenteur dans les processus d'adsorption est due à la complexité de la composition chimique et minéralogique des sédiments utilisés, et du comportement individuel (différents temps de contact résultant de différents processus d'adsorption) des phases qui les composent (matières organiques, argiles, carbonates, oxydes de fer) en présence de ces métaux, qui comparativement à d'autres matrices (sorbant) composées d'un seul matériaux (kaolinite, bentonite...etc) nécessitent des périodes plus longues afin d'atteindre l'équilibre.

Les résultats montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre est le même pour les quatre métaux (24h). La cinétique d'adsorption semble donc peu ou pas influencée par la masse molaire de la molécule adsorbée. En revanche, la quantité adsorbée dépend de la nature du métal ; la capacité d'adsorption est plus grande d'autant plus que la masse molaire est plus élevée, exception faite pour le cadmium.

Comparativement, la quantité du plomb adsorbée (55%) est supérieure à celle du zinc (37%) qui est elle-même supérieure à celle du cuivre (28%), le cadmium semble être le métal le moins adsorbé des quatre avec 25% de taux d'adsorption. Ces résultats montrent une sélectivité préférentielle du sédiment utilisé vis-à-vis des métaux qui suit l'ordre suivant : $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$.

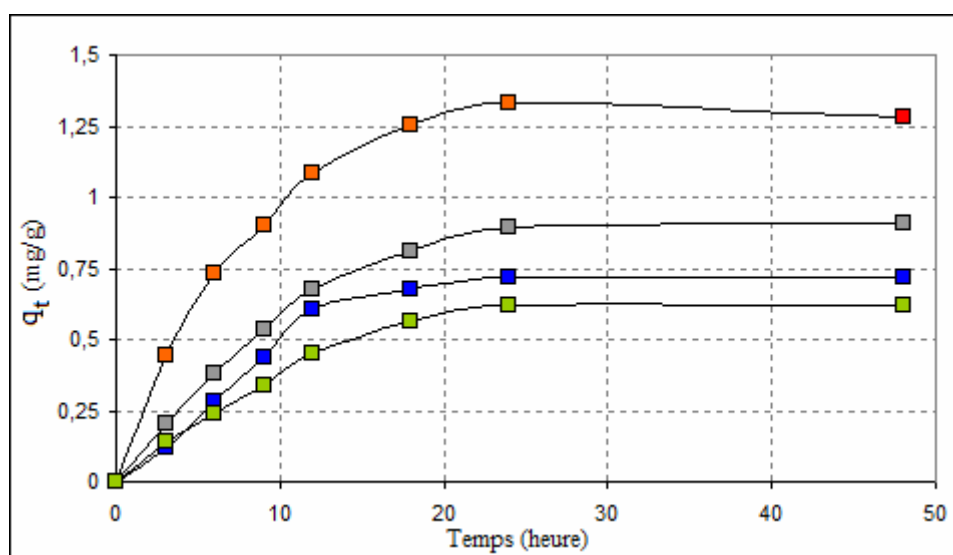


Figure 48 : Cinétique d'adsorption du (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd sur la fraction sédimentaire dont le diamètre des grains est inférieur à 40 μm .

Pour la modélisation de cette étude cinétique, deux modèles ont été testés afin de décrire les phénomènes d'adsorption de ces métaux sur les sédiments : celui du pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898) et le modèle du pseudo-second ordre (Ho et McKay, 2000), initialement développé pour décrire la cinétique de sorption des ions métalliques divalents.

Les constantes issues des différents essais de linéarisation (Annexe 03) des données de cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et du Cd^{2+} par la fraction fine du sédiment (inférieur à $40\ \mu m$) sont indiquées dans le tableau 35.

Tableau 35 : Constantes de vitesse des différents modèles utilisés pour l'adsorption du Pb, Zn, Cu et Cd par la fraction fine du sédiment à $20^{\circ}C$.

Métaux	M.mol. (g/mol)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		q_e (mg/g)	$k_1 \cdot 10^{-3}$ ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2	q_e (mg/g)	$k_2 \cdot 10^{-3}$ ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2
Pb	207,2	0,567	0,69	0,20	1,44	12,01	0,98
Zn	65,38	0,821	1,15	0,58	1,17	2,55	0,95
Cu	63,546	0,601	1,38	0,48	0,99	1,23	0,86
Cd	112,41	0,554	1,15	0,44	0,80	0,79	0,94

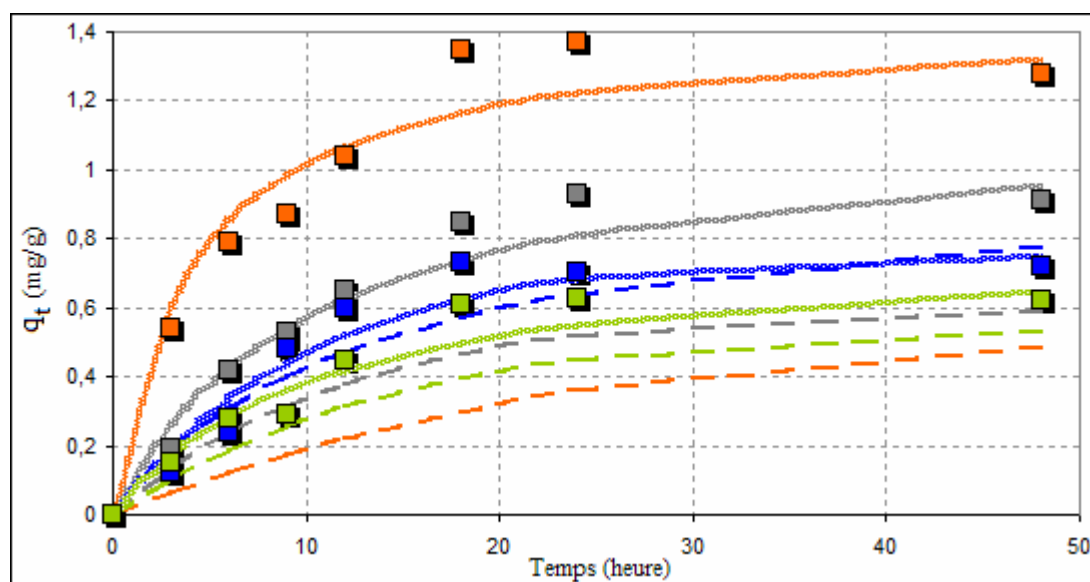


Figure 49 : Cinétique d'adsorption des métaux sur le sédiment ($< 40\ \mu m$) à $20^{\circ}C$: points expérimentaux (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd, modèle pseudo-premier ordre (---) et modèle pseudo-second ordre (.....).

Comme le montrent les différentes représentations graphiques des résultats (Fig. 49), les cinétiques d'adsorption des différents métaux sont correctement décrites par le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec des coefficients de détermination tous supérieurs à 0,86 (Tab. 35). L'autre modèle cinétique étudié (pseudo-premier ordre) n'est pas validé pour cette étude car il présente des coefficients de détermination très faibles qui ne dépassent pas les 0,58.

Les résultats montrent que la valeur de la constante de vitesse k_2 est d'autant plus élevée que la masse molaire du métal est grande (excepté pour le cadmium). Lors de l'adsorption seul le Cd s'adsorbe moins que les métaux possédant des masses molaires plus faibles (Zn et Cu).

Selon Ho et McKay (2000), l'adsorption se fait avec formation de liaison de valence entre les fonctions de surface du sédiment et les différents métaux étudiés.

B-2 Isothermes d'adsorption

La figure 50 présente les isothermes d'adsorption des molécules de Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et de Cd^{2+} , réalisées à 20, 30 et 40°C pour des temps d'équilibre qui ont été choisis conformément aux résultats présentés dans le paragraphe B-1.

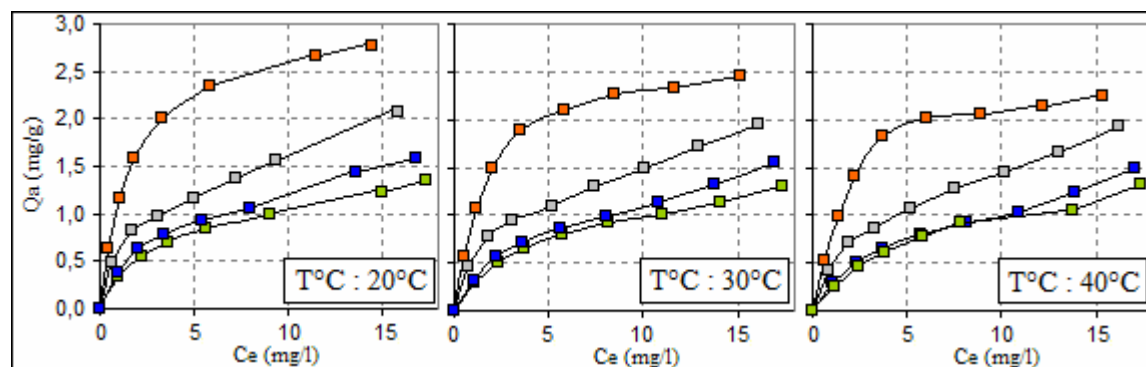


Figure 50 : Isothermes d'adsorption du (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd sur le sédiment (< 40 μ m) à : 20°C ; 30°C et 40°C.

Comme le montre la figure 50, les isothermes obtenues sont de type L d'après la classification de Giles (Giles *et al.*, 1974) (chapitre I.B.4.2). Leur allure ressemble à celle de type I et II rencontrée dans l'adsorption gaz-solide d'après la classification de l'UICPA (Annexe 06). Celles obtenues pour le Pb^{2+} sont de type I, caractérisées par une forte augmentation dans la quantité adsorbée pour les faibles concentrations en métaux à

l'équilibre, suivie d'un état stationnaire. La seconde allure qui se distingue est celle rencontrée dans le cas de l'adsorption du Zn^{2+} , Cu^{2+} et du Cd^{2+} , cette allure s'apparente plus aux isothermes de type II, caractérisée par une forte augmentation dans la quantité adsorbée pour les faibles concentrations en métaux à l'équilibre, à la suite de laquelle une augmentation modérée est enregistrée d'autant plus que les concentrations initiales en métaux sont plus grandes.

Ayant obtenu des isothermes d'adsorption semblables au type I et au type II, deux modèles couramment utilisés dans la littérature ont été appliqués : ceux de Langmuir et Freundlich (Unuabonah et Adebawale, 2008 ; Jiang, *et al.*, 2009), respectivement pour décrire les résultats de l'adsorption des métaux sur les sédiments utilisés. Comme le montrent les différentes représentations graphiques des résultats (Fig. 51, 52 et 53), et le montrent ici (Tab. 36) les valeurs des constantes ainsi déduites des deux modèles par linéarisation de leurs relations (Annexe 04), les isothermes d'adsorption des métaux étudiés sont correctement décrites par les deux modèles, il apparaît cependant, que le modèle de Langmuir est plus acceptable pour décrire les résultats d'équilibre d'adsorption du plomb (coefficients de détermination supérieurs à 0,994), et celui de Freundlich pour décrire ceux du zinc, cuivre et cadmium (coefficients de détermination supérieurs à 0,92).

Tableau 36 : Paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes d'adsorption du Pb, Zn, Cu et Cd à : 20°C ; 30°C et 40°C.

Modèles	Variables						
	Langmuir	Freundlich					
Métaux	T°C (°C)	Q_o (mg/g)	b (l/mg)	R^2	K	n	R^2
Pb	20	3,112	0,645	0,9961	1,198	2,755	0,9522
	30	2,696	0,645	0,9939	1,030	2,690	0,8948
	40	2,455	0,583	0,9758	0,896	2,579	0,8165
Zn	20	2,313	0,281	0,9335	0,702	2,818	0,9713
	30	2,200	0,267	0,9426	0,639	2,675	0,9753
	40	2,197	0,231	0,9457	0,560	2,411	0,9800
Cu	20	1,725	0,249	0,8571	0,489	2,632	0,9198
	30	1,827	0,189	0,9329	0,401	2,213	0,9852
	40	1,787	0,164	0,9151	0,354	2,111	0,9808
Cd	20	1,492	0,269	0,962	0,423	2,578	0,9802
	30	1,519	0,217	0,9697	0,361	2,274	0,9815
	40	1,666	0,161	0,9597	0,299	1,938	0,9788

L'examen de ce tableau montre des différences notables au niveau des capacités potentielles maximales d'adsorption (Q_0 de Langmuir) susceptibles de se fixer sur le sédiment, puisque les plus fortes valeurs sont obtenues pour le plomb dont le taux d'adsorption dépasse de 25% celui du zinc, et de 50% celui du cuivre et du cadmium. La même tendance est notable pour le coefficient K de Freundlich.

La modélisation des isothermes d'adsorption des quatre métaux, donne des coefficients d'adsorption " n " de différent ordre de grandeur (variant de 2,58 à 2,82), révélant ainsi des affinités différentes pour le sédiment. Les valeurs du rapport $1/n$ sont toutes comprises entre $0,1 < 1/n < 1$, ce qui signifie une bonne adsorption des cations métalliques sur les sédiments utilisés (McKay *et al.*, 1982), également que l'adsorption est plus importante pour de faibles concentrations (Dwivedi *et al.*, 2008), mais aussi que la rétention du soluté modifie quelque peu la capacité d'adsorption de la matrice sédimentaire à travers la création de nouveaux sites d'adsorption.

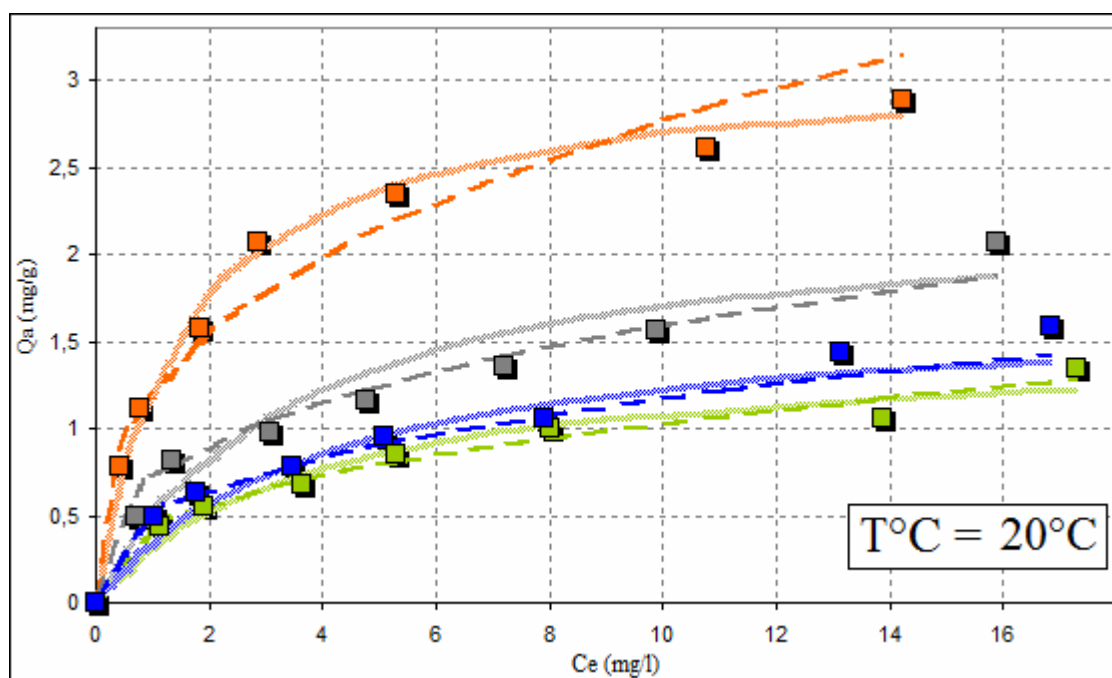


Figure 51 : Isothermes d'adsorption des métaux sur le sédiment (< 40 μ m) à 20°C: points expérimentaux (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd, modèle de Langmuir (.....) et modèle de Freundlich (---).

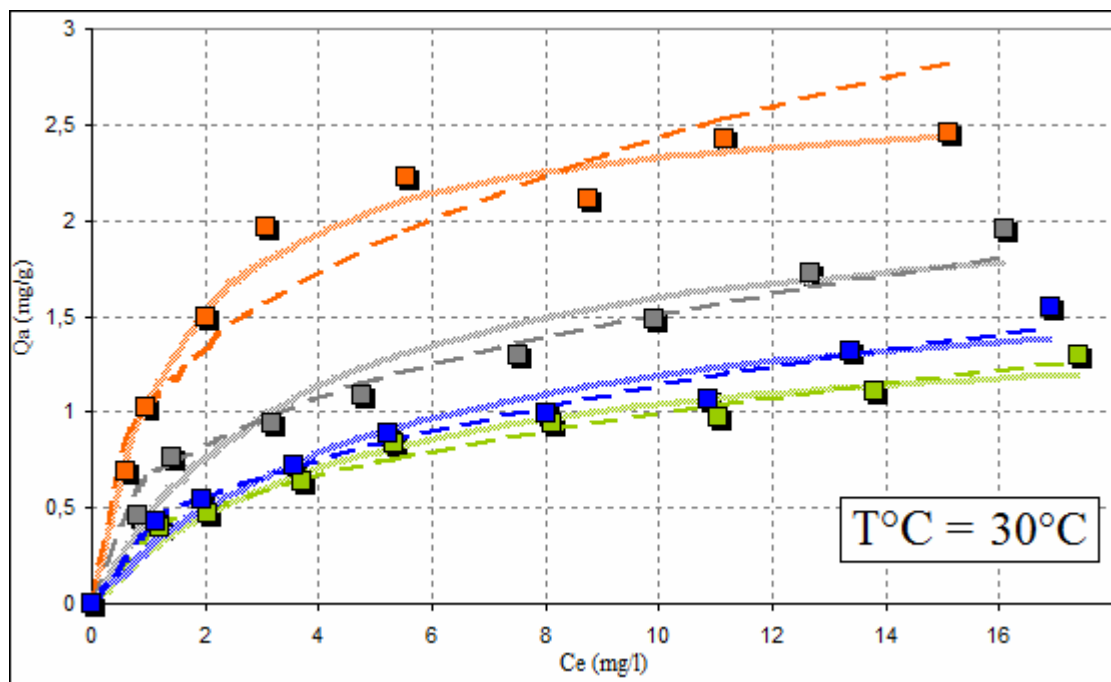


Figure 52 : Isothermes d'adsorption des métaux sur le sédiment (< 40 μm) à 30°C: points expérimentaux (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd, modèle de Langmuir (.....) et modèle de Freundlich (---).

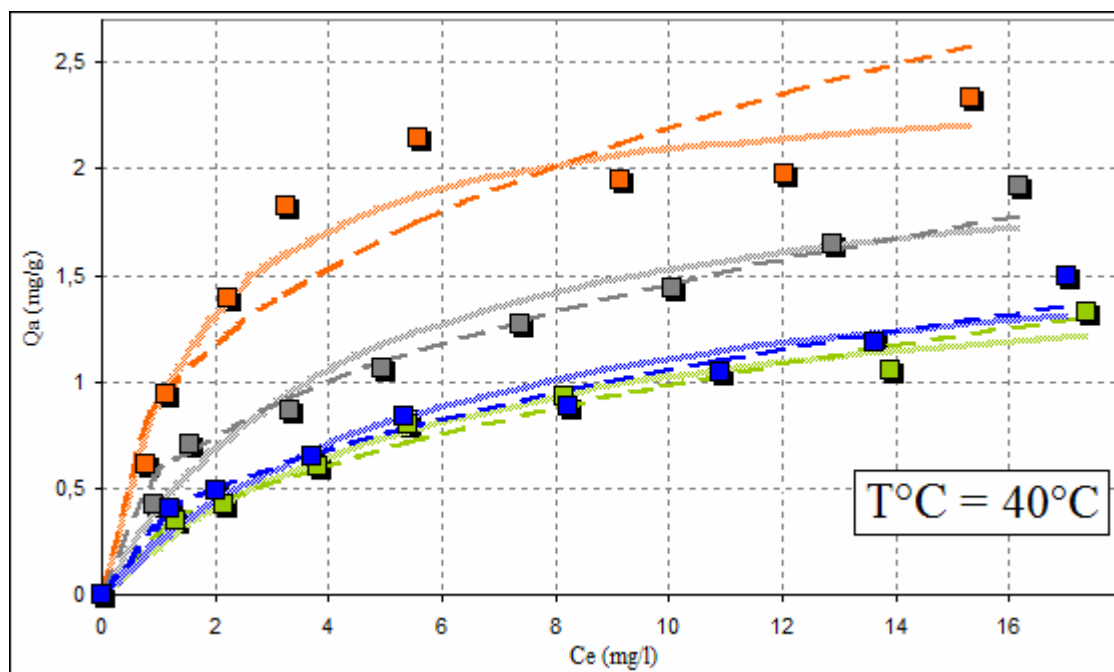


Figure 53 : Isothermes d'adsorption des métaux sur le sédiment (< 40 μm) à 40°C: points expérimentaux (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd, modèle de Langmuir (.....) et modèle de Freundlich (---).

Ces résultats indiquent que l'adsorption du plomb est régie par le modèle de Langmuir caractéristique d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interactions entre les molécules adsorbées. Alors que l'adsorption du zinc, cuivre et celle du cadmium semble se faire d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

Les tendances de sorption observées précédemment dans l'étude cinétique sont confirmées, à savoir que la capacité maximale d'adsorption a été enregistrée pour le plomb. Ainsi l'affinité du sédiment utilisé vis-à-vis des métaux étudiés, se fait dans l'ordre suivant : $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$. Ce résultat a également été obtenu en utilisant d'autres matrices tel que des zéolites modifiés (Apiratikul et Pavasant, 2008), des déchets ménagers (Suna Erses *et al.*, 2005). Cette différence observée dans leur adsorption par les grains du sédiment peut être attribuée à des différences d'accessibilité des métaux aux sites de fixation présents sur la surface des grains, et/ou aux différences d'énergie de liaisons site sédimentaire-métal quand évidemment les paramètres pH, température et force ionique sont fixés (Serpaud *et al.*, 1994).

B-3 Influence de la concentration métallique initiale sur la rétention des métaux lourds

Les concentrations initiales en Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} , ont été ajustées sur une gamme allant de 2 à 20 mg/l à 20°C. Comme le montre la figure 54, l'augmentation de l'adsorption du Pb, Zn, Cu et Cd résulte de l'accroissement des concentrations initiales en ions métalliques. Le rendement d'élimination de ces cations par les sédiments fins, diminue rapidement avec l'augmentation des concentrations initiales (C_0) dans l'intervalle de concentration allant de 2 à 10 mg/g, alors qu'entre 10 et 20 mg/l cette diminution semble être plus modérée et a tendance à s'approcher de l'équilibre quand ces concentrations atteignent les 16 mg/l.

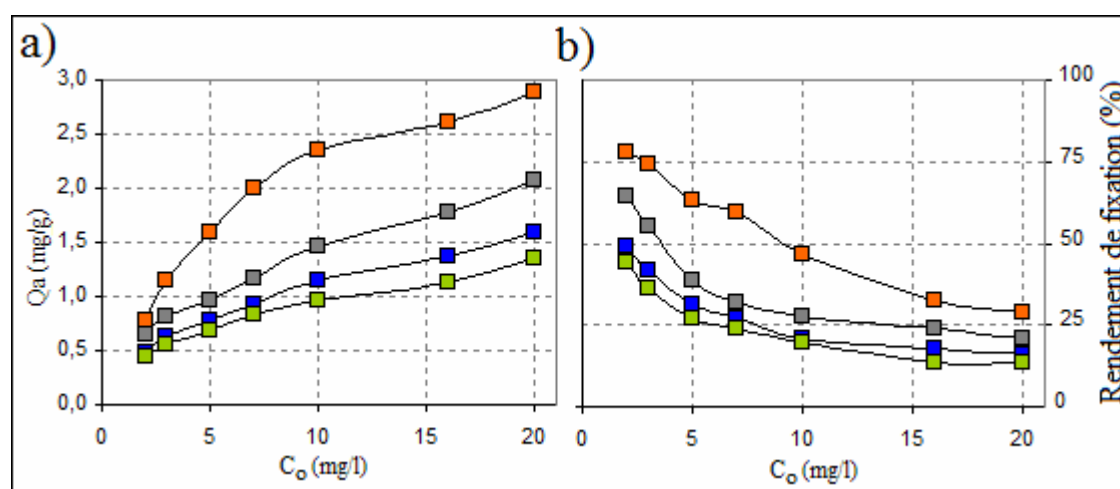


Figure 54 : Evolution des a) quantités adsorbées et b) rendements de fixation du (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd sur le sédiment ($< 40 \mu\text{m}$) en fonction de la concentration métallique initiale à 20°C .

A faible concentration les cations Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} en solution aqueuse réagissent réciproquement avec les sites de fixations obligatoires présents en surface des grains, ce qui facilite leur adsorption sur les sédiments. Dans ce cas, les rendements de fixation respectifs de ces métaux sont de 78, 65, 49 et 44%. Avec l'accroissement des concentrations initiales de ces ions métalliques, il y a une augmentation des quantités adsorbées, qui serait dû à l'accroissement de la force motrice de ces ions, les conduisant ainsi vers les sites actifs de la surface des sédiments (Adebowale *et al.*, 2006). Avec l'augmentation des concentrations initiales en métaux, les quantités en Pb, Zn, Cu et Cd non adsorbés devenaient plus grandes, ce qui explique l'obtention de plus bas rendements de fixation, respectivement égales à 29, 21, 16 et 13% pour des concentrations de 20 mg/l. Ce phénomène est vraisemblablement dû à la saturation des sites de fixation, avec laquelle il y a une baisse dans le nombre de ces sites actifs en surface de l'adsorbant d'autant plus que les ions sont fixés.

L'évolution des quantités adsorbées et celle des rendements de fixation en fonction des concentrations initiales en Pb^{2+} , sont négativement corrélées (Fig. 54). En effet, plus la concentration en polluants augmente plus les quantités adsorbées croissent et plus les rendements d'adsorption sont de plus en plus bas. Cette tendance d'adsorption observée est constatée lors de cette expérience, conforte l'hypothèse émise en fonction des coefficients d'adsorption "n" obtenus lors de la modélisation des isothermes

d'adsorption par le modèle de Freundlich, stipulant que l'adsorption serait plus importante pour de faibles concentrations.

B-4 Influence de la granulométrie du sédiment sur la rétention des métaux lourds

La Figure 55 présente les histogrammes obtenus lors d'expériences réalisées à 25°C pour la mise en évidence de l'influence de la granulométrie du sédiment sur l'adsorption des métaux lourds sur trois sédiments possédant les tailles granulométriques suivantes : $\emptyset < 40\mu\text{m}$; $40 < \emptyset < 100\mu\text{m}$ et $100 < \emptyset < 200\mu\text{m}$. A la lumière des résultats précédents, le plomb a été sélectionné pour la réalisation de ces expériences.

Les quantités adsorbées Q_a (mg/g) et les rendements de fixation (%) obtenus pour chaque matrice sédimentaire en fonction des concentrations initiales en Pb utilisées lors de ces expériences, sont données dans le tableau 37 et illustrées sur la figure 55 sous forme d'histogramme.

Tableau 37 : Quantités adsorbées (Q_a) en (mg/g) et rendements de fixation en (%) du Pb^{2+} par les trois fractions sédimentaires étudiées en fonction des concentrations initiales en Pb (C_o) en (mg/l).

C_o (mg/l)	\emptyset (μm)	Rendement de fixation (%)			Q_a (mg/g)		
		< 40	40-100	100-200	< 40	40-100	100-200
2		74,5	52	51	0,75	0,52	0,51
3		71,3	55	53,7	1,07	0,83	0,81
5		61,4	53	50,6	1,54	1,33	1,27
7		58,3	51,4	49,3	2,04	1,80	1,73
10		49,1	42,8	41,9	2,46	2,14	2,10

Ces résultats révèlent que, quelque soit, la concentration initiale en ion métallique, la fraction qui adsorbe le plus reste celle possédant la granulométrie la plus fine ($< 40 \mu\text{m}$), avec un taux d'adsorption de 25% de plus que les deux autres fractions en présence de 2mg/l de plomb dans la solution contaminante, et de 8% de plus en utilisant une concentration initiale 5 fois plus importante. Il ressort également de cette expérience, que l'adsorption métallique des deux autres fractions sédimentaires donne des résultats équivalents (Tab. 37) quelque soit la taille des grains.

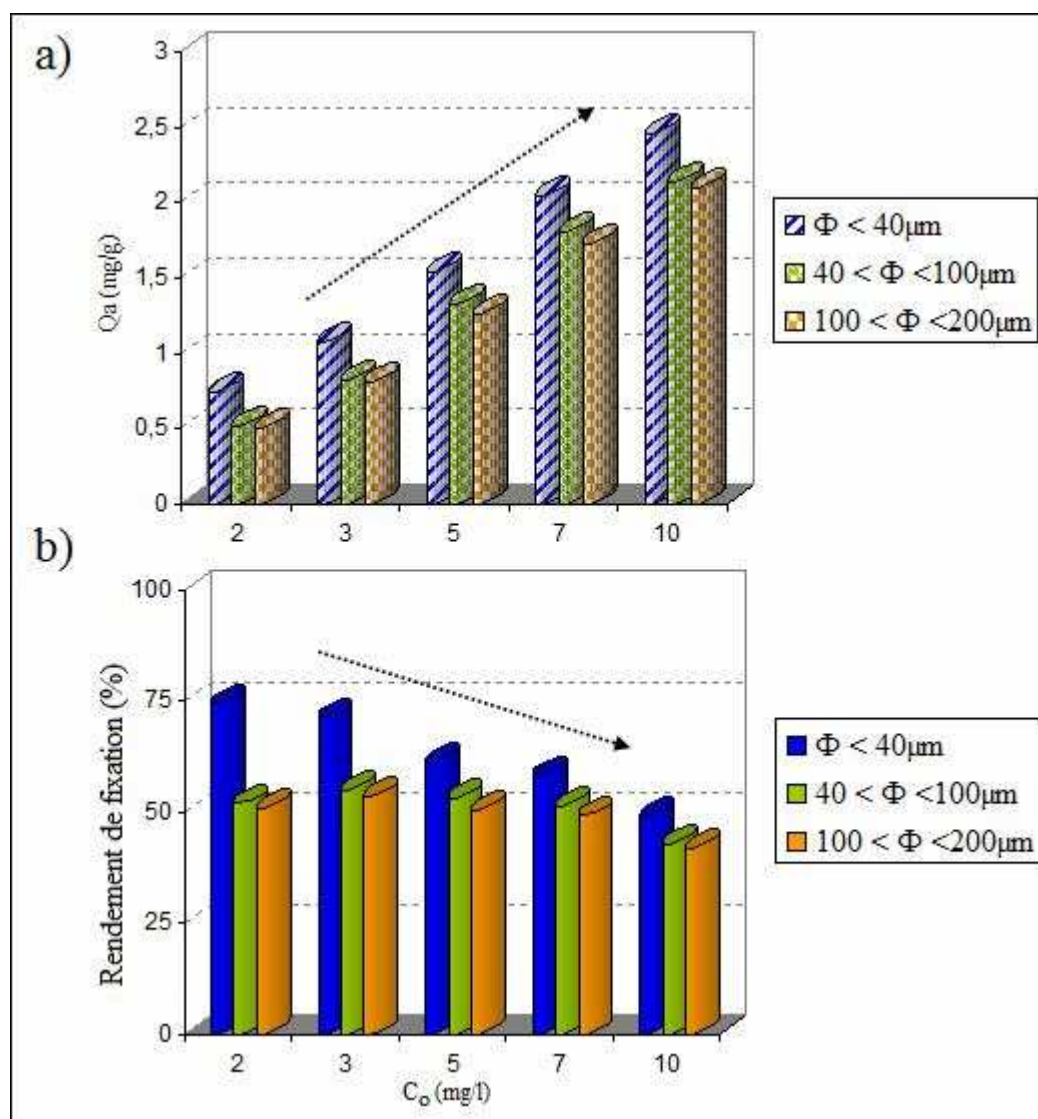


Figure 55 : Evolution des a) quantités adsorbées et b) rendements de fixations du Pb en fonction de la concentration métallique initiale pour trois granulométries différentes : $< 40\mu\text{m}$; 40 à $100\mu\text{m}$ et 100 à $200\mu\text{m}$.

Cette différence dans les taux d'adsorption enregistrés entre la fraction fine et les deux autres fractions atteignant $200\mu\text{m}$ de diamètre, peut être expliquée par les paramètres suivants :

- La nature et la quantité de la matière organique présente dans les sédiments,
- La composition chimique et minéralogique des différentes matrices sédimentaires (quartz, carbonate, argile, oxydes de fer et de manganèse) (Salomon et Forstner, 1980 ; Garcia-Sanchez *et al.*, 1999),
- Les propriétés physico-chimiques de ces sédiments (surface spécifique, porosité).

Le rôle de la matière organique semble important dans la rétention des métaux dans les sédiments (Coquery et Welbourn, 1995 ; Lin et Chen, 1998), car les liaisons créées (complexation) mettent en jeu des énergies fortes (Serpaud *et al.*, 1994). Les substances humiques, acides fulviques et humiques, qui constituent la fraction stable de la matière organique, peuvent en effet former des complexes et participer ainsi à la fixation des métaux sur les sédiments (Godfrin et Bladel, 1990). Cette adsorption est dite spécifique, car elle se fait par la formation de complexes métalliques de surface par la mise en jeu de liaisons covalentes entre le métal et certaines espèces des sites de surface (Serpaud *et al.*, 1994). Il a été démontré que l'affinité des substances humiques vis-à-vis des cations métalliques se faisait dans cet ordre : $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$, et que la très grande majorité du Pb^{2+} et Cu^{2+} est complexé par les acides fulviques (Coquery et Welbourn, 1995 ; Lin et Chen, 1998 ; Du *et al.*, 2008). Alors qu'Adriano (Adriano *et al.*, 2004) stipule que le cadmium s'adsorberait plus que le plomb et le zinc sur ces composés organiques. En réalité il n'y a pas de règle générale d'affinité des métaux par rapport à la matière organique, cela dépend fortement de la composition du sédiment, des métaux présents et des conditions physico-chimiques.

La composition minéralogique d'un sédiment est l'indication clef sur sa capacité d'adsorption. En effet, la fixation des ions métalliques en surface d'un quelconque sédiment est fonction de sa composition en phases cristallines, plus précisément en phyllosilicatés (minéraux argileux). Ces minéraux sont connus pour leur capacité d'échanger des cations (CEC) avec le milieu aqueux, ils jouent un grand rôle dans la rétention des métaux lourds (Cadena *et al.*, 1990). Sachant que la fraction fine se compose d'une proportion élevée en argile (Illite, Kaolinite, Montmorillonite et Chlorite) au contraire des deux autres fractions qui se composent essentiellement de quartz, mais également de carbonates (calcite et dolomite), il est alors justifiable de trouver des capacités d'échange cationique (CEC) plus grandes pour les sédiments fins, expliquant ainsi l'obtention d'un taux d'adsorption plus important en utilisant la fraction la plus fine comme adsorbant (matrice dont la CEC équivaut à 5,01 méq/100g) (Tab. 37), comparée aux résultats obtenus par la fraction dont la taille des grains varie de 40 à 100 μm et dont la CEC = 2,75 méq/100g, et à celle allant de 100 à 200 μm et présentant une CEC encore plus faible égalant les 1,98 méq/100g.

Néanmoins, même si la fraction fine est celle qui adsorbe le plus, il est clair que les deux autres fractions sédimentaires ont aussi éliminé une certaine quantité de plomb atteignant les 40 à 50% de rendement d'élimination (selon les concentrations métalliques initiales). Bien que ces matrices soient pauvres en minéraux argileux, cette adsorption est en partie expliquée par la présence de calcite au sein des sédiments qu'ils soient fins ou grossiers, respectivement avec des taux avoisinant les 10% et 7% de la totalité des minéraux. En effet, les grains de la calcite peuvent induire l'adsorption des métaux lourds (Sturchio *et al.*, 1997) ou leur précipitation sous forme de phases carbonatées ou hydroxylées en s'associent plus avec les ligands CO_3^{2-} et OH^- de la phase aqueuse (Harter, 1983 ; Butcher *et al.*, 1996 ; Maskall et Thornton, 1998).

Fervier (2002) considère comme prépondérant ces mécanismes de précipitation dans la rétention des métaux au sein des sédiments. Et d'après (Serpaud *et al.*, 1994 ; Fevrier, 2001 ; Lassabatere, 2002), une grande partie du zinc et du cadmium adsorbés par les sédiments se trouve liée aux carbonates, alors que le cuivre présente une affinité moindre vis-à-vis de ces minéraux. Le plomb par contre se trouve majoritairement lié aux oxydes de fer (Lundtorp *et al.*, 2002) et de manganèse et aux composés aluminosilicatés, sur lesquels il devrait former à la surface des complexes stables par échange de protons (Balistrieri et Murray, 1984 ; Oliveira *et al.*, 2003). Ce qui explique l'obtention des plus forts taux d'adsorption pour le plomb comparativement aux quatre autres métaux, en sachant que 13% du sédiment fin est constitué d'oxyde de fer.

Cette notable variation dans les quantités adsorbées en plomb sur les trois fractions granulométriques est vraisemblablement due à la différence de leurs compositions minéralogiques et organiques respectives, qui se traduit par une variation quantitative dans l'ensemble des groupements fonctionnels existants au sein des surfaces des trois adsorbants utilisés (Toles *et al.*, 1999 ; Qiu *et al.*, 2008).

La surface spécifique et le volume des pores se rangent parmi les facteurs régissant l'adsorption des métaux sur les sédiments, ces deux éléments sont d'autant plus grands que la granulométrie est fine, ce qui se traduit par une surface de contact adsorbat/adsorbant plus élevée, ainsi un plus grand nombre de sites de fixation sont accessibles aux ions métalliques et par conséquent un taux d'adsorption plus important sur les sédiments. La surface spécifique de la fraction fine étant quantifiée à 10,22 m²/g,

ainsi que le volume des pores approchant les $0,213 \text{ cm}^3/\text{g}$, sont deux fois plus important que ceux rencontrés lors de l'examen de la fraction la plus grossière. Ces valeurs calquent les taux d'adsorption obtenus pour les trois matrices sédimentaires, indiquant une adsorption plus forte sur les sédiments présentant la plus grande surface spécifique et le plus grand volume des pores. Ces résultats confortent une fois de plus la tendance d'adsorption qui ressort de cette expérience, affirmant que l'intensité d'adsorption est fonction de la granulométrie et qu'elle se fait dans l'ordre suivant : fraction ($< 40\mu\text{m}$) $>$ ($40 \text{ à } 100\mu\text{m}$) \geq ($100 \text{ à } 200\mu\text{m}$).

B-5 Influence de la masse du sédiment sur la rétention des métaux lourds

La figure 56 présente les histogrammes obtenus lors d'expériences réalisées à 25°C pour la mise en évidence de l'effet de la masse du sédiment sur l'adsorption des ions métalliques du plomb en solution. Cette étude a été réalisée pour une gamme de masse allant de 50 à 400 mg et un volume de solution polluée constant (50ml), correspondant aux rapports Liquide/Solide, L/S = 1 ; 1/2 ; 1/4 ; 1/6 et 1/8.

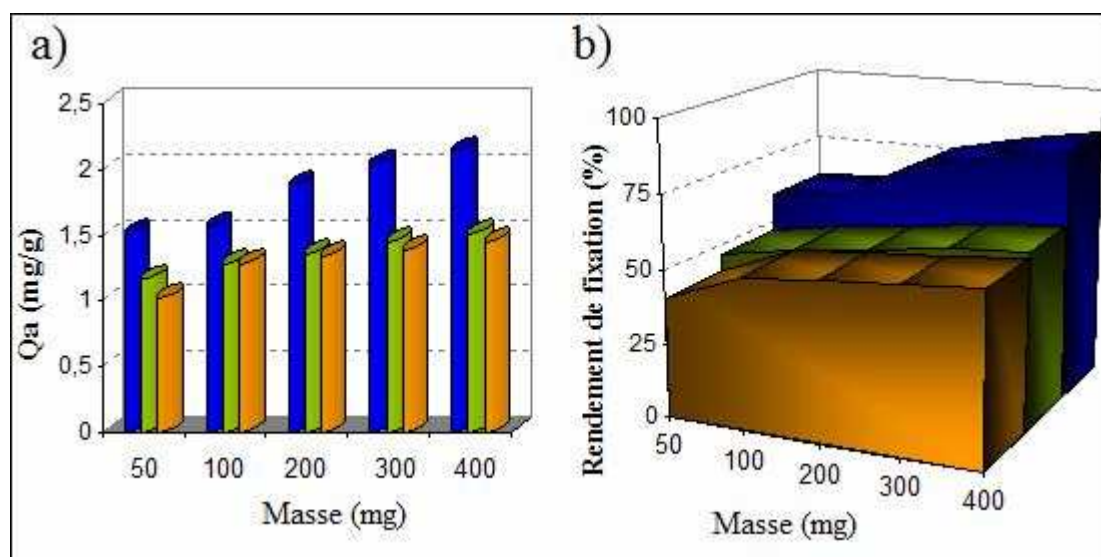


Figure 56 : Evolution des a) quantités adsorbées et b) rendements de fixations du Pb en fonction de la masse du sédiment pour trois granulométries différentes :
 (■) $< 40\mu\text{m}$; (■) $40\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$ et (■) $100\mu\text{m}$ à $200\mu\text{m}$.

L'influence de ce paramètre est ressentie au niveau de la concentration de saturation dans les sédiments qu'ils soient fins ou plus grossiers. Le rapport le plus faible

semble favoriser la fixation du Pb sur les sédiments, avec un rendement moyen à saturation sur la fraction inférieure à 40 μm de 85,8% contre 60,6% pour le rapport L/S = 1. L'allure des histogrammes et des aires empilées (*Fig. 56*) est similaire pour les trois fractions sédimentaires utilisées. Cependant, l'accroissement de l'adsorption en fonction de l'augmentation de la masse utilisée, est nettement ressenti sur le sédiment le plus fin.

D'après les résultats obtenus, il semble clair qu'en utilisant des masses de sédiments plus importantes, il y a une nette augmentation dans l'adsorption métallique. Cette tendance peut être expliquée par le fait que plus il y a de sédiment et plus il y a de sites de fixations sur lesquels vont se fixer les cations métalliques. Par conséquent, une augmentation dans les quantités adsorbées est prévisible. Ce qui indique que l'adsorption dépend de l'utilisation des sites actifs de fixation des ions (Pb^{2+}).

B-6 Influence de la phase argileuse sur la rétention des métaux lourds

Les alumino-silicatés sont des argiles qui composent la matrice sédimentaire. La connaissance de la capacité de rétention de ces éléments alumino-silicatés est une approche qualitative et quantitative d'une spéciation partielle des ions métalliques dans la matrice sédimentaire.

Pour mieux estimer la contribution de la phase argileuse dans la rétention du plomb ionique, nous avons mené une étude comparative d'adsorption de ce métal sur la fraction fine avant et après extraction de la phase organique, de la calcite et de la dolomite (CaCO_3 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ainsi que de l'hématite (Fe_2O_3) à pH constant en faisant varier les concentrations contaminantes initiales et en fonction de la variation de pH.

La figure 57 représente les isothermes d'adsorption obtenues à l'issus de la première expérience, alors que les rendements de fixation (%) sont regroupés dans le tableau 37.

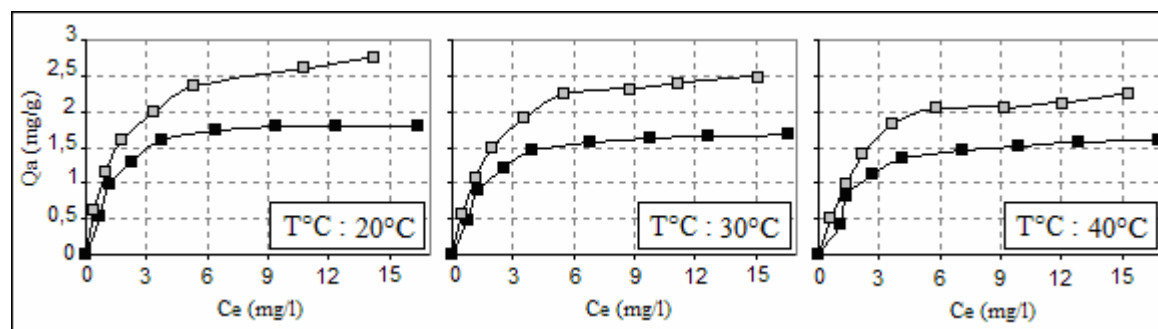


Figure 57 : Isothermes d'adsorption montrant l'influence de phase argileuse sur l'adsorption du Pb sur (—□—) le sédiment < 40µm et (—■—) le sédiment < 40µm traité à : 20°C ; 30°C et 40°C.

Les isothermes obtenues montrent bien l'existence d'un écart d'adsorption entre les deux matrices testées (Fig. 57). Il est visible que les sédiments traités adsorbent moins que les sédiments naturels. Dans cette situation, la diminution des quantités adsorbées en plomb ionique est évidemment liée à l'élimination de la calcite, de la dolomite, des oxydes de fer et de la matière organique. La quantité adsorbée restante est attribuée en sa grande majorité aux alumino-silicatés étant donné que les silices libres (SiO₂) n'adsorbent pas. Ces résultats ont mis en évidence le rôle des alumino-silicatés dans la rétention de ce métal.

Tableau 38 : Rendements de fixations en (%) du Pb sur le sédiment traité et la fraction inférieure à 40 µm à : 20°C ; 30°C et 40°C.

C_o (mg/l)	Rendement de fixation (%)	Sédiment traité			Sédiment non traité		
		20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
2		64,00	59,50	47,50	78,00	69,50	61,00
3		61,67	56,33	52,67	74,00	68,00	62,67
5		53,80	49,00	47,40	63,00	59,60	55,60
7		46,86	43,14	40,29	59,29	56,14	53,86
10		35,70	32,10	28,80	46,90	44,60	44,10
13		27,46	24,54	23,69	27,31	32,54	29,62
16		22,63	20,94	19,63	32,63	30,31	24,69
20		18,05	16,85	15,95	28,90	24,55	23,35

La différence existant entre les quantités adsorbées par le sédiment traité et celui non traité (Tab. 38), est estimée en moyenne à 11,43% ; 10,36% et 9,87% pour toutes les concentrations polluantes utilisées allant de 2 à 20 mg/l dans des conditions

thermiques entre 20, 30 et 40°C. Ces écarts d'adsorption représentent les taux de plomb qui auraient dûs s'adsorber sur la matière organique, les carbonates et les oxydes de fer s'ils n'avaient pas été éliminés des sédiments. En conséquence, quelque soit la température utilisée, une moyenne de 90% de la totalité du plomb adsorbée est fixée par les argiles, alors que le reste du plomb retenu, se trouve réparti sur les autres phases (minérales et organiques).

Cependant, il serait faux de tirer des conclusions hâtives et d'avancer que les alumino-silicatés adsorbent 9 fois plus que les autres phases à la fois, sans connaître la composition minéralogique exacte de ces sédiments. Pour ce faire, on combine les résultats obtenus pour la constitution en matières organiques et ceux de la composition chimique des sédiments. Il s'avère que la fraction la plus fine des sédiments étudiée est constituée de 65% d'argile, de 12% d'oxydes de fer, de 9% de carbonates et de 7% de matières organiques. A la lumière de ces résultats, il ressort clairement que les rendements de fixation élevés obtenus par les alumino-silicatés sont étroitement liés à la forte proportion en argile (plus de 2/3) contenue dans la matrice adsorbante.

Néanmoins, il apparaît qu'en faisant un rapport : taux d'adsorption du plomb (par phase) / taux de présence de cette même phase au sein du sédiment utilisé, on obtient pour les argiles une valeur égale à 1,38 (90% / 65%) qui se trouve être largement supérieure à celle déduite à l'issue de l'expérience pour la fraction éliminée des sédiments, constituée d'oxydes de fer, de carbonates et de la matière organique avoisinant les 0,36 (10% / 28%). Ces chiffres révèlent que les alumino-silicatés (illite, montmorillonite, kaolinite et chlorite) présents dans les sédiments fins de Oued "Dar el oued", adsorbent dans les conditions expérimentales fixées lors de l'expérience (chapitre II.C.2.5) 4 fois plus que ce qu'adsorbent la fraction carbonatée, les oxydes de fer et les substances humiques tous combinés.

Par conséquent, il est plus judicieux de dire que la capacité d'adsorption d'un sédiment est fonction de sa composition chimique et minéralogique. Il s'est avéré que les alumino-silicatés sont les principaux minéraux induisant l'adsorption des métaux lourds au sein des sédiments à cause de l'existence de plusieurs types de sites actifs sur leur surface incluant les sites acides de Brönsted et Lewis, les sites d'échange ionique

(substitution) et les groupes hydroxyle des bords qui sont particulièrement actifs pour plusieurs types d'interactions (Bhattacharyya et Gupta, 2008).

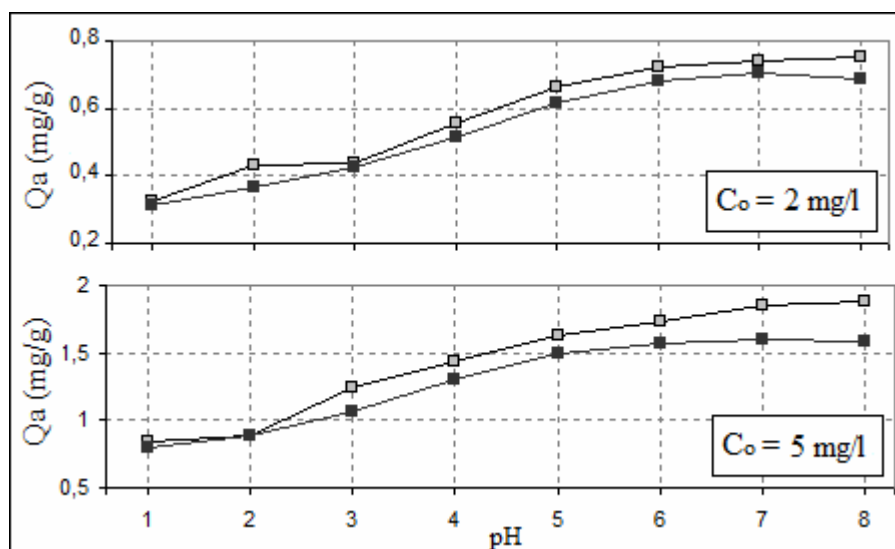


Figure 58 : Quantités adsorbées en plomb à 25°C en fonction du pH, sur (—□—) le sédiment < 40µm et (—■—) le sédiment < 40µm traité, pour des concentrations initiales $C_o = 2$ et 5 mg/l.

La même tendance a été observée en figure 58. En effet, les quantités adsorbées en cations métalliques (Pb^{2+}) sont semblables pour les deux sédiments testés, indiquant que les variations du pH semblent agir d'une manière similaire sur l'adsorption du plomb, que ce soit sur les argiles ou sur les carbonates, les oxydes de fer ou sur les matières organiques, en défavorisant l'adsorption par minimisation de leur capacité de fixation à pH acide et en l'augmentant au fur et à mesure que le pH croît (cette partie sera traitée dans le paragraphe B-8).

Pour les argiles, ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'à pH faible, le nombre en ions H_3O^+ dépasse largement celui du Pb^{2+} , entourant de ce fait la majeure partie de la surface des argiles, au détriment des cations métalliques, ce qui se traduit par une très faible adsorption. Lorsque le pH croît il y a de moins en moins d'ions H_3O^+ à proximité des argiles, ce qui rend disponible un bon nombre de sites de fixation au profit des ions métalliques (Pb^{2+}), expliquant ainsi l'accroissement de l'adsorption (Jiang, *et al.*, 2009).

B-7 Influence de la température sur la rétention des métaux lourds

La figure 59, illustre les isothermes d'adsorption des ions du plomb, du zinc, du cuivre et celles du cadmium à trois températures différentes (20 °C, 30°C et 40 °C) pour les mêmes sédiments (fraction fine). Les courbes obtenues présentent des allures identiques pour chaque température. Néanmoins, il est remarquable que la capacité d'élimination des ions métalliques augmente légèrement avec la baisse de la température.

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption reste fragmentaire par rapport aux autres paramètres. Suivant la nature du sédiment et du soluté, les résultats sont très variables d'une étude à l'autre. Par exemple, (Serpaud *et al.*, 1994) ont montré dans leur étude que l'effet de la température sur la capacité d'adsorption des sédiments n'était pas très significatif entre 10°C et 30°C concernant le Zn, Cu et Cd, par contre, entre 30°C et 40°C la diminution de l'adsorption de ces trois cations était plus importante, et que ce facteur n'affecte en rien l'adsorption du plomb. Alors qu'Argun dans son étude sur l'adsorption du Pb et du Cd sur des cônes de pin activés, confirme que la variation de la température de 20 à 40°C fait baisser le taux d'adsorption (Argun *et al.*, 2008).

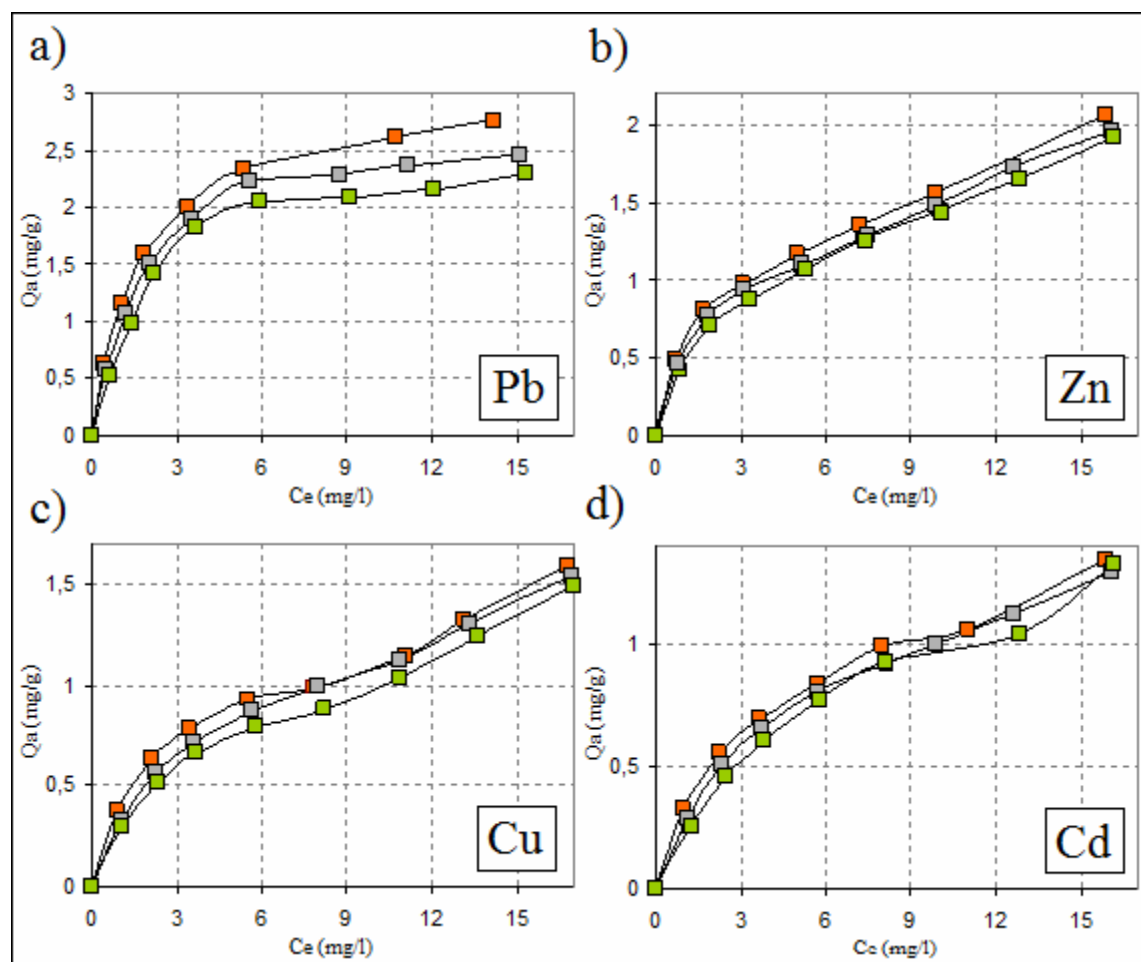


Figure 59 : Isothermes d'adsorption du Pb, Zn, Cu et Cd à : 20°C(—■—); 30°C(—■—) et 40°C(—■—).

L'ensemble des réactions chimiques et/ou physico-chimiques engendrant la rétention des métaux au sein des sédiments, sont sous l'influence de la température. Elle est en effet associée à l'agitation moléculaire qui détermine le nombre de contacts entre la solution et les surfaces actives (Martinelle, 1999). En augmentant, la température fait diminuer le taux de diffusion des molécules de l'adsorbant à travers la couche externe et dans les pores internes des particules de l'adsorbant, du fait de la diminution de la viscosité liquide. De plus, elle affecte la capacité de l'équilibre de l'adsorbant en fonction du temps d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant, ce qui se traduit par un caractère exothermique ou endothermique (Al-Qodah, 2006). Compte tenu du caractère exothermique du phénomène d'adsorption une augmentation de la température entraînera donc une diminution de l'adsorption (Weber, 1972).

Au cours de l'adsorption des métaux dans chacune des expériences réalisées (chaque système contenant une solution métallique contaminante et du sédiment), l'enthalpie libre d'adsorption reste constante, ce qui se traduit par une diminution simultanée des termes enthalpique (ΔH_a°) et entropique (ΔS_a°). Ainsi ΔH_a° diminue puisque les sites de plus grande énergie sont occupés les premiers, et ΔS° diminue avec la mobilité des espèces adsorbées qui augmente avec l'occupation des sites (Serpaud *et al.*, 1994). Les ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° finaux obtenus lors des expériences menées dans ce travail, sont donnés dans les tableaux suivants :

Tableau 39 : Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour le Pb à : 20°C ; 30°C et 40°C.

C_o (mg/l)	ΔH_a° (kJ/mol)	ΔS_a° (J/mol)	ΔG_a° (kJ/mol)		
			à 20°C	à 30°C	à 40°C
2	-31,27	-101,96	-1,38	-0,36	0,66
3	-20,17	-65,91	-0,84	-0,18	0,47
5	-11,70	-41,22	0,38	0,79	1,20
7	-8,48	-31,61	0,78	1,10	1,42
10	-4,34	-21,69	2,02	2,24	2,45
13	4,47	1,87	3,92	3,91	3,89
16	-14,80	-62,04	3,38	4,00	4,62
20	-11,09	-51,27	3,94	4,45	4,97

Tableau 40 : Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour le Zn à : 20°C ; 30°C et 40°C.

C_o (mg/l)	ΔH_a° (kJ/mol)	ΔS_a° (J/mol)	ΔG_a° (kJ/mol)		
			à 20°C	à 30°C	à 40°C
2	-16,40	-56,74	0,23	0,80	1,37
3	-9,89	-37,73	1,17	1,54	1,92
5	-7,99	-36,82	2,80	3,17	3,54
7	-4,92	-28,63	3,47	3,76	4,05
10	-3,53	-25,98	4,09	4,35	4,61
13	-3,26	-26,38	4,47	4,73	5,00
16	-24,15	-95,30	3,79	4,75	5,70
20	-3,60	-29,30	4,99	5,28	5,57

Tableau 41 : Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour le Cu à : 20°C ; 30°C et 40°C.

C_o (mg/l)	ΔH_a° (kJ/mol)	ΔS_a° (J/mol)	ΔG_a° (kJ/mol)		
			à 20°C	à 30°C	à 40°C
2	-14,92	-57,05	1,81	2,38	2,95
3	-14,92	-59,60	2,55	3,14	3,74
5	-9,91	-46,15	3,62	4,08	4,54
7	-6,49	-36,11	4,10	4,46	4,82
10	-8,74	-46,44	4,87	5,33	5,80
13	4,15	-60650,63	17783,88	18390,39	18996,89
16	-8,73	-48,13	5,38	5,86	6,34
20	-2,78	-29,09	5,75	6,04	6,33

Tableau 42 : Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour le Cd à : 20°C ; 30°C et 40°C.

C_o (mg/l)	ΔH_a° (kJ/mol)	ΔS_a° (J/mol)	ΔG_a° (kJ/mol)		
			à 20°C	à 30°C	à 40°C
2	-15,25	-59,71	2,25	2,85	3,45
3	-15,28	-62,59	3,06	3,69	4,32
5	-6,47	-36,08	4,10	4,47	4,83
7	-3,03	-25,54	4,46	4,72	4,97
10	-3,08	-27,95	5,12	5,40	5,68
13	/	/	/	/	/
16	-0,60	-23,28	6,22	6,46	6,69
20	-0,68	-23,65	6,25	6,49	6,73

Cases vides : Valeurs manquantes.

Les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° qui ont été calculées pour l'adsorption du plomb, zinc, cuivre et cadmium, sont toutes négatives, elles sont d'autant plus grandes que les concentrations initiales en métaux sont plus importantes (Tab. 39, 40, 41 et 42). Les valeurs en gras sont des résultats aberrants probablement dus à des erreurs commises lors des manipulations.

Il est bien connu que ces paramètres thermodynamiques peuvent évaluer l'orientation et la faisabilité des réactions (physico-chimique) d'adsorption (Li *et al.*, 2005). En effet, les enthalpies (ΔH_a°) négatives obtenues pour toutes les températures expérimentales, indiquent que l'adsorption du Pb, Zn, Cu et Cd sur le sédiment fin, est un processus exothermique (Karaa *et al.*, 2003). Les valeurs obtenues pour les termes entropiques (ΔS_a°) sont toutes inférieures au zéro, ces chiffres s'accordent avec le fait

que la mobilité des molécules de l'adsorbant sur la surface de l'adsorbant devient plus restreinte et comparable avec celle des cations présents dans la solution contaminante (Li et Wanga, 2009).

Sur la figure 60, nous avons suivi l'évolution de l'enthalpie d'adsorption en fonction de la concentration. Nous remarquons qu'une diminution brutale de ΔH_a° est observée entre les concentrations 2 et 5 mg/l suivi d'une forme de palier aux concentrations élevées. En effet, aux faibles concentrations, les sites actifs les plus énergétiques vont interagir brutalement avec les ions métalliques ce qui va engendrer un dégagement de chaleur relativement élevé. En revanche, aux concentrations élevées, ces sites sont immédiatement saturés et l'énergie dégagée peut être compensée par le phénomène de compétition exercée par la population des ions métalliques sur un site actif donnée. Par ailleurs, nous pouvons affirmer que l'adsorption des ions métalliques est de type physique car les valeurs de ΔH_a° sont inférieures à 80kJ/mol.

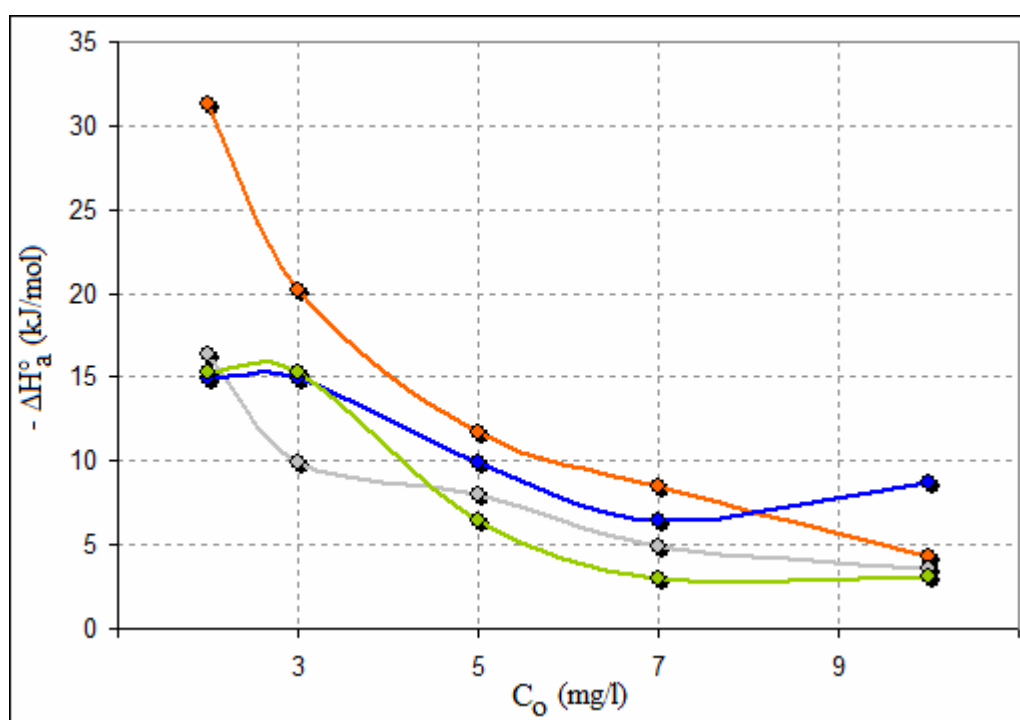


Figure 60 : Variation de l'enthalpie d'adsorption ΔH_a° (kJ/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) du (—●—) Pb, (—●—) Zn, (—●—) Cu et (—●—) Cd en surface de la fraction fine du sédiment.

Sur la figure 61, nous avons porté l'évolution de la fonction entropique en fonction de la concentration initiale des ions métalliques sur la fraction fine du sédiment. A l'instar de la fonction enthalpique, il y a une forte diminution de l'entropie entre les concentrations 2 et 5 mg/l notamment pour le plomb suivi d'une baisse légère aux concentrations relativement élevées. Aux faibles concentrations, il y a une forte perturbation du système liée à la réaction exothermique de l'adsorption entre les ions métalliques et la matrice sédimentaire qui provoque, par voie de conséquence, une augmentation de désordre du système. A l'opposé, aux concentrations élevées, le système a tendance à gagner en ordre liée probablement à la fixation de ces molécules par les sites actifs.

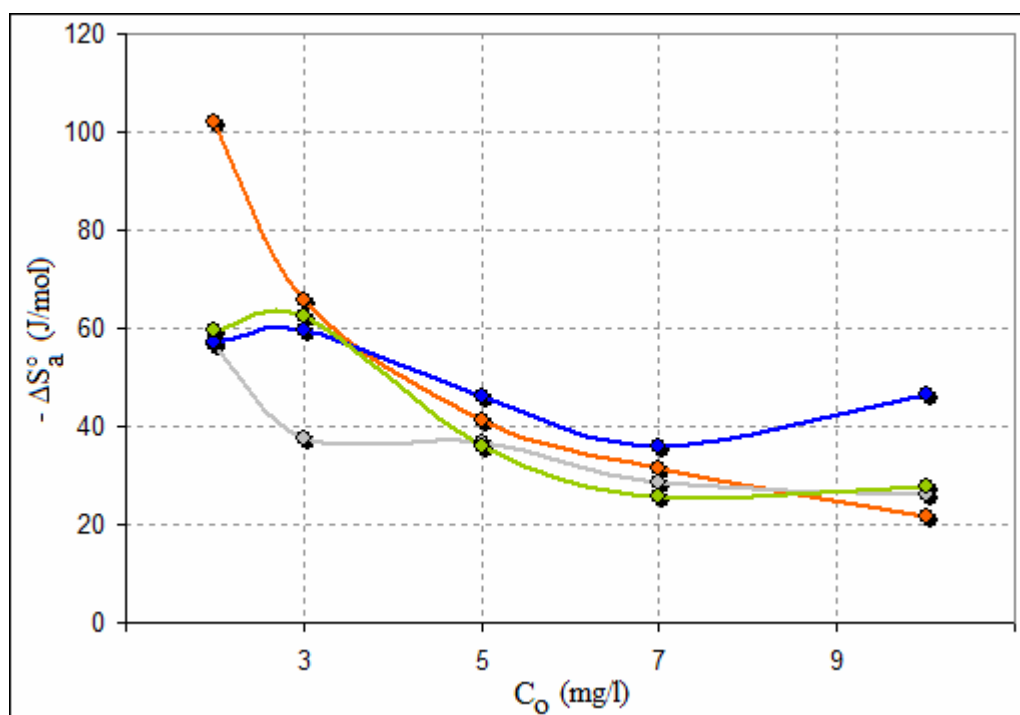


Figure 61 : Variation de l'entropie d'adsorption ΔS_a° (J/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) du (—●—) Pb, (—●—) Zn, (—●—) Cu et (—●—) Cd en surface de la fraction fine du sédiment.

Sur la figure 62 sont illustrées la variation de l'enthalpie libre ΔG_a° obtenus pour chaque température expérimentale fixée pour les différentes expériences réalisées, respectivement 20, 30 et 40°C concernant la thermodynamique d'adsorption du Pb, Zn, Cu et Cd.

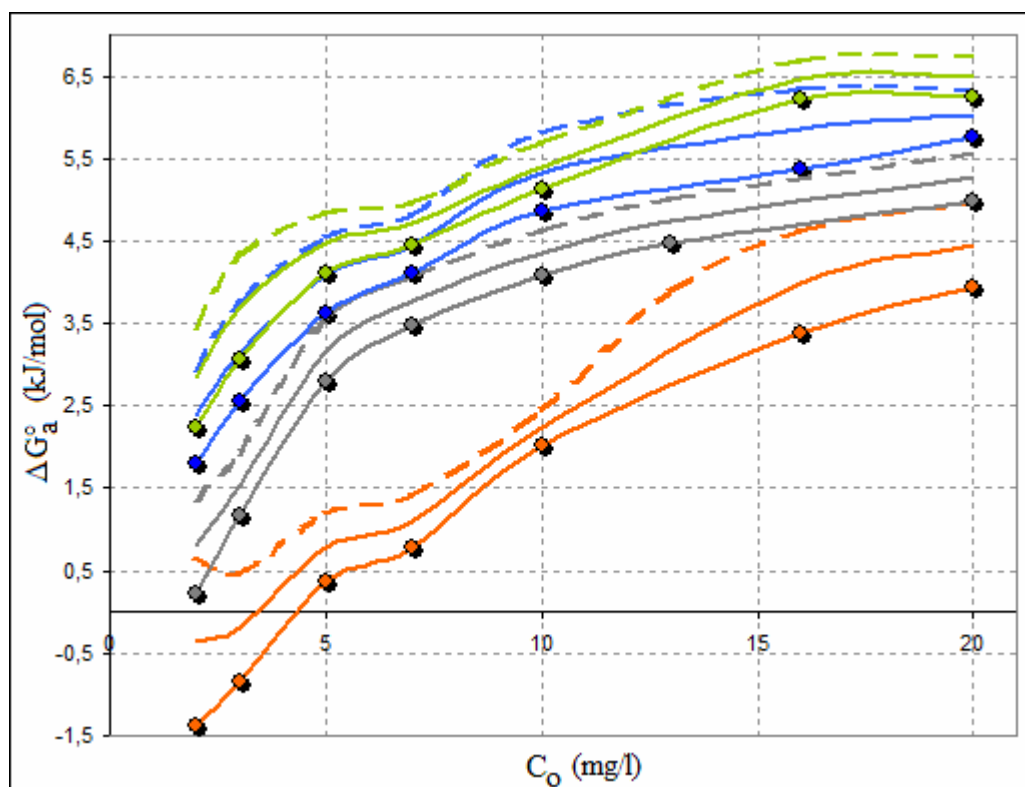


Figure 62 : Variation de l'enthalpie libre ΔG_a° (kJ/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) du (■) Pb, (□) Zn, (■) Cu et (■) Cd obtenus pour trois températures : (---○---) 20°C ; (—■—) 30°C et (---▲---) 40°C.

Nous constatons clairement que le métal (plomb) le plus adsorbé sur le sédiment présente les plus faibles valeurs en ΔG_a° (enthalpie libre). Cela peut s'expliquer par les interactions spécifiques entre ce métal et la matrice sédimentaire.

B-8 Influence du pH sur la rétention des métaux lourds

La figure 63 montre l'évolution des quantités adsorbées en métaux par le sédiment de diamètre $< 40\mu\text{m}$ en fonction de la variation du pH, et ce pour deux concentrations initiales C_0 (2 et 5 mg/l) à 25°C. Alors que les rendements de fixation sont donnés dans le tableau 42.

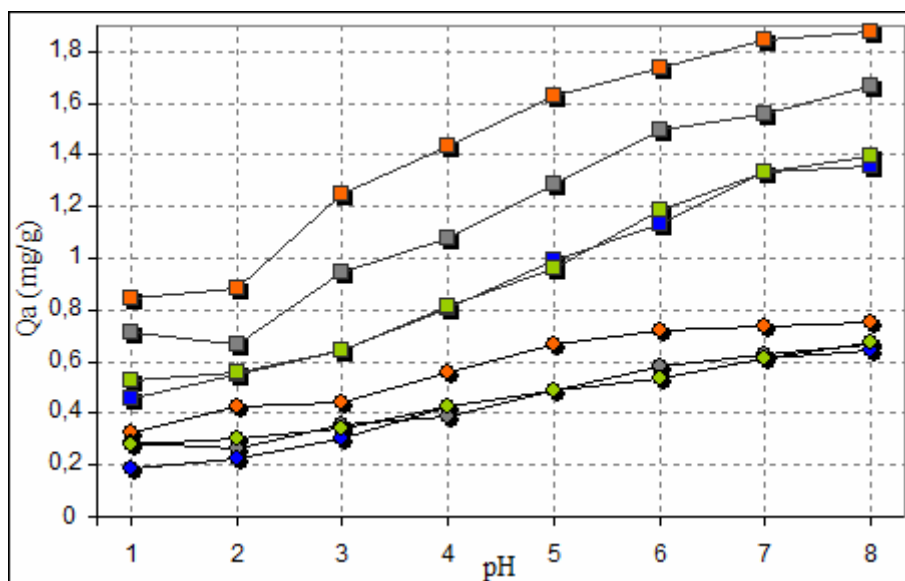


Figure 63 : Quantités adsorbées en métaux sur le sédiment ($< 40 \mu\text{m}>$) à 25°C en fonction du pH: points expérimentaux (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd, et les concentrations initiales en métaux utilisées: (—○—) $C_o = 2 \text{ mg/l}$ et (—■—) $C_o = 5 \text{ mg/l}$.

Tableau 43 : Rendements de fixations en (%) du Pb, Zn, Cu et Cd par la fraction fine en fonction du pH pour des concentrations initiales C_o (2 et 5 mg/l).

pH	Rendement de fixation (%)	$C_o = 2 \text{ mg/l}$				$C_o = 5 \text{ mg/l}$			
		Pb	Zn	Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd
1		32,5	28,5	19,0	28,0	33,8	28,6	18,2	21,2
2		43,0	26,5	22,5	30,5	35,4	26,6	22,0	22,4
3		44,0	35,5	30,5	34,0	49,8	37,8	25,8	25,8
4		55,5	38,5	42,5	42,5	57,4	43,0	32,2	32,6
5		66,5	48,5	48,5	48,5	65,2	51,4	39,8	38,6
6		72,5	58,0	53,5	53,5	69,6	59,8	45,4	47,6
7		74,0	63,0	61,0	61,0	73,8	62,2	53,4	53,4
8		75,0	66,5	64,5	67,5	75,0	66,8	54,4	55,8

Au vu de ces résultats, il y'a lieu de penser que le pH peut représenter un paramètre fondamental dans le déroulement de la fixation des métaux lourds sur les sédiments. Les expériences à pH 1 et 2 montrent une fixation plus faible dans les conditions acides, ces mêmes résultats mettent en évidence que l'adsorption est améliorée à chaque fois que le pH croît (Fig. 63). Les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique (Tab. 43).

Cette constatation est conforme aux résultats de la littérature (Lee et Davis, 2001). En effet, l'augmentation du pH pourrait améliorer l'adsorption de certains cations métalliques sur de nombreuses matrices sédimentaires (Abdelouahab *et al.*, 1987 ; Serpaud *et al.*, 1994), tel que la fixation du Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} sur un sédiment fluviale (Serpaud *et al.*, 1994) ; celle du plomb, cuivre, cadmium et zinc sur la montmorillonite (Steger, 1973 ; Cousin, 1980 ; Abdelouahab *et al.*, 1987 ; Altin *et al.*, 1999 ; Barbier *et al.*, 2000 ; Abollino *et al.*, 2003), celle du plomb, zinc et cadmium sur la bentonite (Breen *et al.*, 1999 ; Naseem et Tahir, 2001 ; Kaya et Ören, 2005 ; Ayari *et al.*, 2007), ainsi que celle du plomb sur du charbon actif (Macias-Garcia *et al.*, 2004 ; Kobya *et al.*, 2005 ; Issabayeva *et al.*, 2006 ; Gerçel et Gerçel, 2007) et même sur de la sidérite (Erdem et Zverdi, 2005).

En effet, l'évolution des quantités en métaux adsorbés en fonction du pH, peut être interprétée de la sorte :

Aux faibles pH ($pH < 6$), il y'a compétition entre les ions H^+ en solution et les ions Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} . Ce sont les H^+ qui sont préférentiellement fixés sur les sites d'adsorption en surface des argiles (Gupta et Bhattacharyya, 2008). Il y a également une dissolution de ces composés alumino-silicatés qui fait diminuer la surface effective d'adsorption (Gould et Genetelli, 1978), ce phénomène se traduit par une compétition entre les ions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} relargués par les argiles en solution acide (Cousin, 1980).

Les ligands CO_3^{2-} et OH^- sont produits par la dissolution de la calcite (Sigg *et al.*, 1992) qui se trouve être conditionnée par un apport d'acidité (Van Cappellen *et al.*, 1993). Les métaux lourds en présence de ces ligands et avec l'élévation du pH se précipitent sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydroxycarbonates, ce qui favorise leur adsorption sur ces phases en suspension (Tessier *et al.*, 1990 ; Balistrieri et Murray, 1984) et/ou leur rétention au sein du sédiment (Scheidegger et Sparks, 1996).

Aux pH élevés ($pH > 6$), les ions H^+ entrent moins en compétition avec les espèces cationiques M^{++} et MOH^+ sur les sites de sédiment (Balistrieri et Murray, 1984 ; Calvet et Msaky, 1990 ; Bermond et Malenfant, 1990 ; Kobya *et al.*, 2005 ; Gupta and Rastogi, 2008), et il y'aurait accroissement du nombre de sites tels que les groupements carboxyles de la matière organique, les hydroxydes et oxydes de fer et de manganèse et

les minéraux argileux (Serpaud *et al.*, 1994). Dans cette zone de pH, les composés humiques des sédiments passeraient d'une configuration d'agrégats à une structure plus étirée où les sites complexant sont plus accessibles (Bizri *et al.*, 1985).

D'autres mécanismes de fixation des métaux peuvent se superposer à ceux-ci. Ainsi, d'après Cousin (1980), les groupements hydroxyles de l'eau pourraient également s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets. Ces groupements ont tendance à s'ioniser aux pH élevés. Ceci aura pour conséquence d'accroître le nombre de charges négatives, et les cations métalliques pourraient alors jouer le rôle d'ions compensateurs d'un excès de charges négatives à l'intérieur de la structure des feuillets par un mécanisme d'échange de proton (Serpaud *et al.*, 1994).

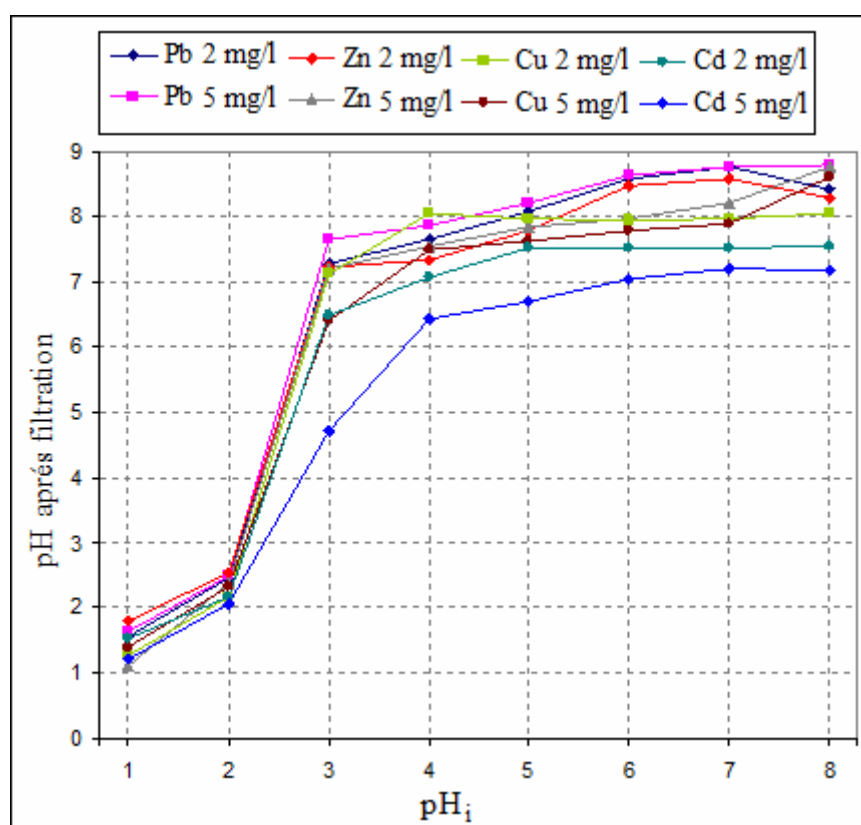


Figure 64 : Evolution des pH après filtration en fonction des pH_i, dans le cas du Pb, Zn, Cu et Cd, pour les concentrations initiales C₀ = 2 et 5 mg/l.

La figure 64 représente l'évolution des pH mesurés une fois les solutions filtrées (après 24h de contact solutions métalliques/sédiments), en fonction des pH_i (pH initial) ajustés en début d'expérience à 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 et à 8, respectivement pour le Pb, Zn, Cu et le Cd.

En observant l'allure des courbes présentées en figure 63 et 64, il semblerait que la variation des pH pris après la filtration en fonction des pH_i évolue de manière similaire à celles des quantités adsorbées en fonction des pH_i . Pour cela, des coefficients de corrélations entre les (Q_a) et les pH finaux ont été calculés (Tab. 44) et confirmés par le test d'indépendance (Annexe 05). Ces corrélations ont pour objectif la mise en évidence d'une relation potentielle existant entre l'augmentation du pH final et l'adsorption métallique.

Tableau 44 : Résultats des tests d'indépendance obtenus entre les pH après filtration et les Quantités adsorbées (Q_a) en (mg/g) correspondants pour les quatre métaux utilisés

Métal	C_o (mg/l)	r	$t_{calculé}$	α %	Test	Conclusion	
Pb^{2+}	2	0,8558	4,0518	1 et 5	$ t > 3,707$; $ t > 2,447$	DS	Corrélation
	5	0,9217	5,8207	1 et 5	$ t > 3,707$; $ t > 2,447$	DS	Corrélation
Zn^{2+}	2	0,8193	3,5002	1 5	$ t < 3,707$ $ t > 2,447$	DNS DS	Pas de corrélation Corrélation
	5	0,8522	3,9894	1 et 5	$ t > 3,707$; $ t > 2,447$	DS	Corrélation
Cu^{2+}	2	0,8336	3,6973	1 5	$ t < 3,707$ $ t > 2,447$	DNS DS	Pas de corrélation Corrélation
	5	0,8408	3,8044	1 et 5	$ t > 3,707$; $ t > 2,447$	DS	Corrélation
Cd^{2+}	2	0,7798	3,0510	1 5	$ t < 3,707$ $ t > 2,447$	DNS DS	Pas de corrélation Corrélation
	5	0,8558	4,0529	1 et 5	$ t > 3,707$; $ t > 2,447$	DS	Corrélation

DNS : différence non significative ; DS : différence significative.

Ces résultats indiquent que pour un risque de 1% et 5%, la plupart des corrélations proposées et calculées sont confirmées par le test d'indépendance. Les confirmations obtenues à 5% pour toutes les expériences réalisées impliquant des corrélations positives entre l'augmentation des pH finaux et les quantités de métaux adsorbées, sont largement suffisantes pour déduire l'existence d'une relation entre ces deux phénomènes.

En admettant que le pH final du liquide surnageant a augmenté par rapport à sa valeur initiale. Les corrélations positives obtenues pourraient indiquer que l'adsorption des protons de la solution métallique par échange avec les cations de l'argile, est très élevée, ou que cette élévation du pH serait due à la rétention de H^+ par l'argile. Ce qui entraînerait la complexation des métaux ou leur précipitation (Ayari *et al.*, 2004) expliquant ainsi la baisse des concentrations initiales en métaux au bout de 24h de

contact avec les sédiments. Ces quantités d'ions disparues ont été considérées comme étant adsorbées et non pas précipitées car les conditions du pH ne le permettent pas vu qu'il n'atteint pas 8,5 (valeur à partir de laquelle ces quatre métaux se précipitent) (Bourg, 1995 *in* Blanchard, 2000).

Selon Fevrier (2001), cette diminution dans la concentration en métaux dans la solution s'accompagne non seulement d'une augmentation de pH, mais également par l'augmentation de l'alcalinité et de la concentration en calcium, ce qui s'explique par le fait que l'acidité initiale des solutions métalliques entraîne une dissolution des grains de calcite, dont le corollaire est une hausse du pH (car elle consomme des protons).

Par ailleurs, ces résultats indiquent encore une fois que l'adsorption sur des sédiments est accentuée en présence des plus faibles concentrations métalliques. Ils confirment également que le plomb reste le métal le plus adsorbé parmi les quatre métaux testés avec un taux maximal atteignant les 75% à pH avoisinant 8.

Ce phénomène peut être lié à la très faible solubilité des carbonates et des hydroxycarbonates de plomb pouvant expliquer sa forte réactivité et donc sa rétention au détriment des trois autres métaux (Sigg *et al.*, 1992). D'une autre manière, en ce référant au diagramme Eh-pH de ces quatre cations (Annexe 02), le zinc, le cuivre et le cadmium semblent s'adsorbés sous la forme bivalente (Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+}) alors que le plomb pourrait apparaître sous la forme monovalente $Pb(OH)^+$ et sous sa forme bivalente Pb^{2+} (Machida *et al.*, 2005). Ce qui permet d'expliquer les quantités élevées de plomb adsorbées par rapport à celles des autres cations.

B-9 Compétition des ions métalliques

La Figure 65 représente l'évolution de la capacité d'adsorption des grains de sédiment inférieur à 40 μm pour chaque métal individuel (système monoélément) et en mélange (système multiélément) en fonction de la durée de contact à 20°C.

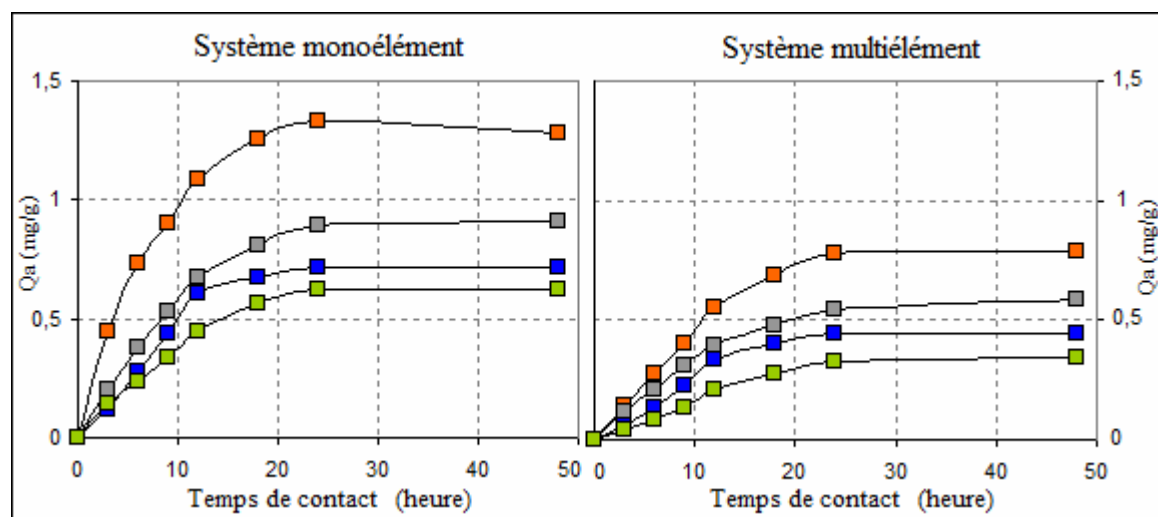


Figure 65 : Cinétique d'adsorption du (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd sur la fraction sédimentaire inférieure à 40 μ m en système (mono et multi) élément.

La même tendance est observée sur les courbes cinétiques provenant des expériences réalisées en mono et en multiélément. Les temps d'équilibre sont dans les deux cas atteints au bout de 24h, la sélectivité préférentielle du sédiment utilisé vis-à-vis des métaux reste la même pour le système multiélément : $Pb > Zn > Cu > Cd$. Alors que la capacité d'adsorption en mélange diminue fortement pour chaque molécule comparée à celle obtenue pour chaque métal individuel (Fig. 66), avec des quantités adsorbées au bout de 24h de contact équivalentes à 33% pour le plomb, à 22% pour le zinc, à 17% pour le cuivre et à 13% pour le cadmium, ce qui est vraisemblablement dû à une compétition sur les sites d'adsorption entre les différentes molécules au sein du mélange.

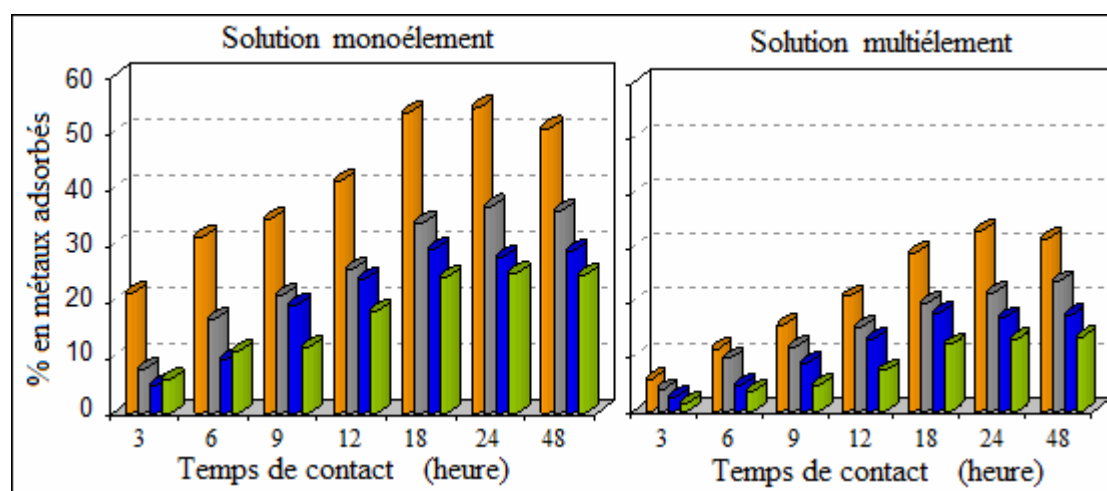


Figure 66 : Capacité d'adsorption du (■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd par la fraction sédimentaire inférieure à 40 μ m en système (mono et multi) élément.

Comparativement, le facteur de diminution des quantités adsorbées en plomb, zinc et en cuivre est de 2/5 (40%), alors que pour le cadmium (le métal le moins adsorbé) il est de moitié (50%), ce qui laisse croire encore une fois à une sélectivité préférentielle des sédiments vis-à-vis des métaux, et plus particulièrement dans le cas du cadmium, qui semble être totalement défavorisé sur tous les plans.

Ce caractère de l'adsorption compétitive entre cations métalliques, entraîne une diminution de la rétention des métaux lorsqu'ils sont en présence d'autres polluants (Mesquita *et al.*, 1998). La rétention de Cd^{2+} est inhibée par la présence de Zn^{2+} (Merrington et Alloway, 1997), le zinc semble être retenu sur les phases oxyhydroxydes de fer au détriment du cadmium, qui s'adsorbe alors sur les carbonates. Le plomb et le cadmium interagissent également entre eux. Ainsi, en présence de plomb, le cadmium est à saturation dans les sédiments, selon Richter (1987), il serait 80 fois moins adsorbé qu'en absence de plomb. De même, le cuivre et le zinc sont en compétition pour les sites d'adsorption. Le cuivre est généralement plus fortement adsorbé par la matière organique que le zinc (Mesquita *et al.*, 1998). Blanchard (2000) avance que la rétention du zinc sur les argiles est préférentielle à celle du plomb, en raison du faible rayon ionique du Zn^{2+} par rapport à celui de Pb^{2+} (respectivement 0,74 Å et 1,2 Å). En revanche, cet effet de compétition ne semble pas altérer l'adsorption du plomb, qui est retenu indifféremment par les oxydes de fer au détriments du reste des métaux présents dans la solution contaminante (Serpaud *et al.*, 1994 ; Caroll *et al.*, 1998 ; Blanchard, 2000). Mais le plus souvent l'inhibition de la rétention touche chacun des métaux du mélange (Plassard, 1999).

Cette compétition métallique est d'autant plus accentuée que les concentrations contaminantes sont plus grandes. Cet effet a été mis en évidence à travers la conception d'isothermes d'adsorption en systèmes mono et multiéléments. En effet, sur la figure 67 les isothermes d'adsorption montrent clairement que plus les concentrations métalliques initiales augmentent plus l'écart d'adsorption de chaque métal en système monoélément et en système "multiéléments" est ressenti.

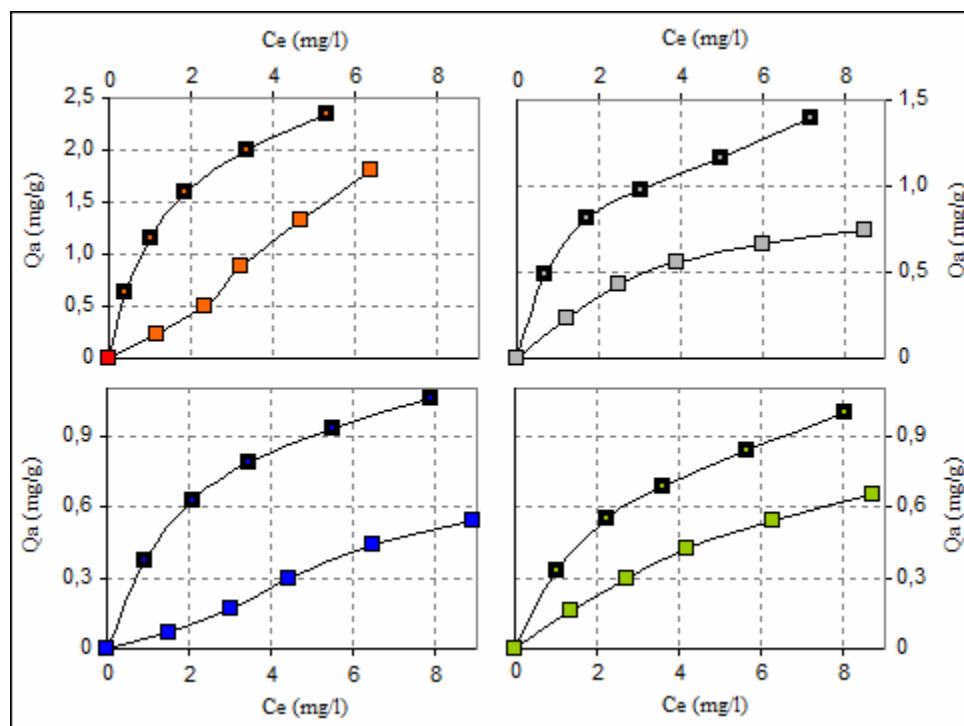


Figure 67 : Isothermes d'adsorption du (■) Pb, (□) Zn, (■) Cu et (■) Cd sur le sédiment (< 40 μm) à 25°C en solutions (—■—) monoéléments et (—□—) multiéléments.

La comparaison des données d'adsorption entre les systèmes mono éléments et les systèmes multiéléments laisse également apparaître une compétition entre les cations métalliques. Le taux de saturation des sédiments en métaux lourds est inversement proportionnel aux concentrations. Cette différence peut s'expliquer par une plus forte pression d'adsorption exercée par les cations sur les différents sites de fixation en surfaces des grains de sédiment.

B-10 Influence de la force ionique sur la rétention des métaux lourds

Les forces ioniques de 0,2 à 4 mg/l en KCl, NaCl et NaNO₃, ont été utilisées pour tester leur influence sur l'adsorption du Pb²⁺ par le sédiment fin à 25°C. Comme le montre la figure 68, l'adsorption du Pb²⁺ sur les grains de sédiment a diminué avec l'augmentation de la concentration des électrolytes. A titre d'illustration, quand la concentration de NaNO₃ a varié de 0,2 à 4 mg/l, l'adsorption du Pb²⁺ sur la matrice sédimentaire utilisée a été réduite de 1,03 à 0,57 mg/g, ainsi que de 0,97 à 0,61 mg/g et de 0,94 à 0,44 mg/g, respectivement en présence de NaCl et de KCl. Cependant, la baisse

dans l'adsorption maximale de Pb^{2+} est plus évidente au contact de KCl qu'en présence de $NaNO_3$. Ces résultats font ressortir l'influence directe qu'exercent les sels sur la rétention des ions Pb^{2+} par les sédiments, et mettent en évidence l'existence d'une compétition entre ces sels et le plomb vis-à-vis des sites de fixation.

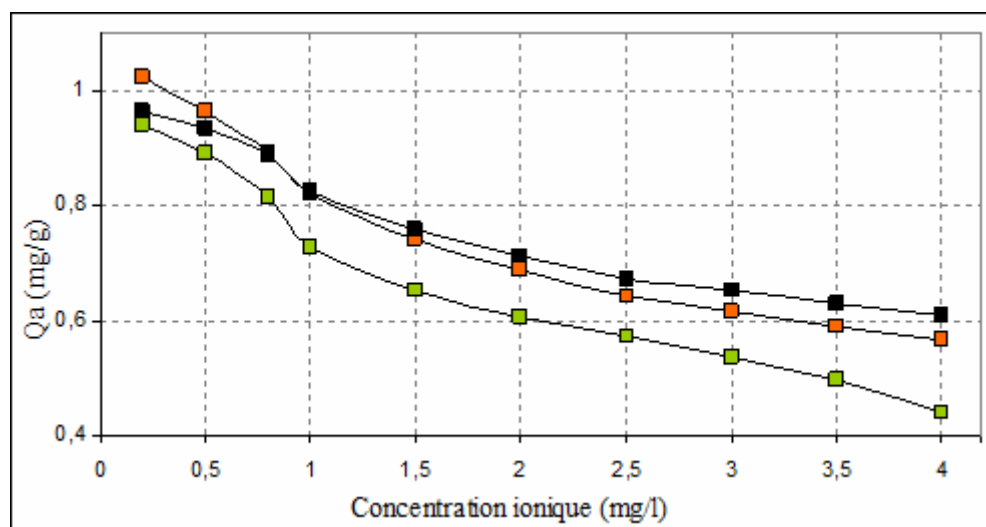


Figure 68 : Evolution des quantités adsorbées en Pb^{2+} en fonction de la concentration ionique du (■) $NaNO_3$, (■) $NaCl$ et du (■) KCl à $25^\circ C$.

Les ions Cl^- et NO_3^- largués lors de la dissolution de ces sels, sont considérés comme inactifs vis-à-vis des surfaces des sédiments, ils sont de ce fait considérés comme inertes vis-à-vis des processus de rétentions des cations métalliques par les sédiments (Maréchal, 1996). Par contre, il a été démontré que la présence du chlore freine la rétention des cations métalliques bivalents par une procédure de formation de complexes solubles entre Cl^- et Pb^{2+} . Cette observation a également été constatée lors d'autres études concernant le comportement du zinc et du cadmium en présence de sels (Hébrard-Labit, 1998). Cette baisse dans les taux d'adsorptions du plomb au fur et à mesure que la concentration saline croît, peut également être attribuée au fait que l'ion Pb^{2+} soit en compétition directe avec les ions K^+ et Na^+ pour les sites d'adsorption. Ce pendant, il semblerait d'après les résultats obtenus (Fig. 68) que les ions de potassium sont de forts compétiteurs comparés aux ions de sodium, puisque les quantités retenues en plomb sont moindres en présence des chlorures de potassium qu'ils ne le sont en présence de chlorure de sodium ou de nitrate de sodium (Martinelli, 1999).

La dépendance de l'élimination des ions métalliques de la solution par les minéraux et plus particulièrement par les alumino-silicatés vis-à-vis de la force ionique est utilisée pour distinguer entre l'adsorption non-spécifique et spécifique. D'où, la probabilité d'une rétention des ions Pb^{2+} à travers une adsorption en sphère externe et une complexation de sphère interne (Tiwari *et al.*, 2007).

Ce phénomène peut être attribué à deux facteurs (Li *et al.*, 2003). En premier, le Pb^{2+} forme des complexes en double couche électrique avec l'adsorbant, favorisant ainsi l'adsorption quand la concentration des sels compétiteurs décroît. Cela pourrait indiquer que les interactions d'adsorption entre les groupements fonctionnels de l'adsorbant et les cations métalliques sont principalement de nature ionique, ce qui correspond logiquement à un mécanisme d'échange ions. Le deuxième facteur est l'influence directe de la force ionique sur l'activité des ions plombiques, ce qui limite vraisemblablement leur transfert vers la surface du sédiment. L'adsorption du plomb par les argiles est considérée comme étant essentiellement dû aux attractions coulombiennes du Pb^{2+} par les charges négatives permanentes sur ces minéraux (Eren, 2008 ; Pehlivan *et al.*, 2008). Pour cette raison, l'adsorption du Pb^{2+} est fortement influencé par la force ionique de la solution.

Cette influence à également été mise en évidence par (Jiang, *et al.*, 2009) dans leur étude sur l'adsorption du plomb en présence du $NaNO_3$ sur la kaolinite. Dans un autre contexte, il a été démontré que la présence de sels pouvait même engendrer une remobilisation des métaux lourds qui auraient été préalablement immobilisées par précipitation ou sorption sur la matrice solide (Colandini, 1997).

Conclusion

Conclusion

Les facteurs influençant les interactions entre les polluants métalliques et les sédiments sont si nombreux et complexes qu'ils n'ont pas tous été mis en évidence ou fait l'objet d'études systématiques antérieures. Il a paru nécessaire de caractériser la pollution, ses modes de liaison et d'identifier et d'évaluer les conditions physico-chimiques susceptibles d'influencer significativement les interactions métal-sédiment. L'objectif de notre travail s'inscrit dans cette thématique et se veut une contribution pour mieux élucider le comportement des polluants métalliques (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) sur une matrice sédimentaire réelle dans des conditions cinétiques, physico-chimiques et thermodynamiques diverses.

La démarche adoptée pour réaliser cette étude consiste en une caractérisation approfondie des sédiments suivi par une évaluation de leur capacité de rétention vis-à-vis de quatre espèces métalliques : plomb, zinc, cuivre et cadmium, en fonction de plusieurs paramètres tels que : la température, le pH, la force ionique, la composition minéralogique...etc.

La caractérisation physico-chimique des sédiments avant d'entamer les expériences d'adsorption a été une étape fondamentale. Cette étape nous a permis de connaître la composition et les caractéristiques propres du sédiment utilisé. Ainsi, la connaissance de leurs propriétés a été d'un grand apport pour une meilleure interprétation des résultats expérimentaux et la compréhension des phénomènes associés.

La caractérisation physico-chimique des sédiments s'est faite en se basant essentiellement sur les normes AFNOR. Les différentes caractérisations physico-chimiques des sédiments (à savoir : la concentration en métaux lourds, la composition chimique, le taux en matières organiques, la CEC...etc.) ont permis de mettre l'accent sur les principales différences entre les trois fractions granulométriques utilisées ($< 40 \mu m$, $40 \text{ à } 100 \mu m$ et $100 \text{ à } 200 \mu m$). Le tableau 45 résume les caractéristiques essentielles des sédiments utilisés.

L'évaluation de la capacité de rétention des polluants métalliques en surface de sédiment a été réalisée à l'échelle du laboratoire dans des systèmes en batch contenant des sédiments fluviaux prétraités, prélevés en aval de l'Oued "Dar el oued", possédant différentes granulométries ($< 40 \mu m$, $40 \text{ à } 100 \mu m$ et $100 \text{ à } 200 \mu m$). Cette réduction de l'échelle

d'observation permet de travailler dans des conditions contrôlées, nécessaires pour identifier de manière précise l'influence des différents paramètres sur les mécanismes physiques et/ou chimiques mis en jeu lors des processus de rétention des métaux.

Les expériences en batch ont permis d'appréhender la complexité des interactions entre les sédiments et les espèces métalliques. D'une part, par des études de cinétiques d'adsorption des ions métalliques (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}), et d'autre part, par des études mettant en avant le rôle et l'effet de la granulométrie, de la masse du sédiment, de la composition minéralogique, du pH, de la température, de la concentration initiale en polluants, de la force ionique et de la compétition métallique sur la rétention de ces éléments métalliques par les sédiments.

L'étude de la cinétique a permis d'apprécier les phénomènes d'adsorption qui semblent se produire de manière plutôt lente, mais aussi la mise en évidence d'une certaine affinité du sédiment utilisé vis-à-vis des métaux étudiés, suivant cet ordre : $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. D'autre part, la modélisation des isothermes nous a permis de déterminer le cas échéant la teneur à saturation des sédiments (isotherme de Langmuir) et de déduire l'intensité de la rétention (isotherme de Freundlich). Le coefficient de partage K constitue un indicateur des interactions des éléments avec le sédiment. Il s'est avéré que l'adsorption du plomb semble s'effectuer sans interactions entre les molécules adsorbées, alors que celle du zinc, cuivre et celle du cadmium semblent se faire en présence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

Ce travail a montré que de nombreux paramètres interviennent dans la rétention des polluants métalliques en surfaces des sédiments. L'intensité de la rétention est fonction des liaisons intermoléculaires créées par réaction entre l'espèce métallique et la phase solide. De ce fait, les constituants du sédiment tant du point de vue qualitatif que quantitatif (matière organique, hydroxydes métalliques, alumino-silicatés...etc.) jouent un rôle particulièrement important dans les mécanismes de rétention des ions métalliques. Les argiles avec leur capacité d'échange cationique élevée et leur réseau poreux très développé adsorbent nettement plus que la fraction carbonatée, les oxydes de fer et les substances humiques tous combinés.

Il a également été démontré que la rétention des ions métalliques dépend étroitement de la granulométrie des sédiments. En effet, les propriétés minéralogiques, chimiques et physico-chimiques de la granulométrie fine du sédiment sont plus favorables à l'adsorption des ions métalliques que les grosses granulométries.

Il a été confirmé que la compétition des ions métalliques sur les sites actifs du sédiment lors de l'adsorption multiélément des cations bivalent (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) et en présence des cations des sels alcalins (K^+ , Na^+) a comme rôle d'inhiber l'adsorption.

La comparaison des résultats de rétention des ions métalliques, obtenus à trois températures différentes 20°C, 30°C et 40°C révèle des écarts peu importants suggérant que l'augmentation de la température entraînerait une légère diminution de l'adsorption. La variation de la température nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques fondamentaux (ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a°). L'évolution de ces paramètres a montré que l'adsorption des ions métalliques sur cette matrice sédimentaire s'effectue de manière exothermique et non spontanée avec une diminution du désordre.

Par ailleurs, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus montre que le paramètre principal qui contrôle la rétention du plomb, zinc, cuivre et du cadmium en surface des sédiments est le pH. Pour des pH suffisamment acides (pH = 4), la rétention est minimale et semble se faire essentiellement par échange d'ions. Pour des pH plus alcalins (pH > 7), l'élévation de la rétention des ions métalliques serait liée à l'accroissement du nombre de sites tels que les groupements carboxyles de la matière organique, les hydroxydes et les oxydes de fer et de manganèse et les minéraux argileux. Mais la précipitation de ces ions sous forme de carbonates paraît plus prépondérante.

Enfin, nous estimons que cette étude a permis d'identifier et d'évaluer les paramètres influençant la rétention de quelques ions métalliques sur une matrice sédimentaire réelle. Il serait intéressant de poursuivre cette étude à court terme par l'adsorption en mode dynamique pour élucider l'aspect hydrodynamique et les phénomènes associés.

Tableau 45 : Récapitulatif des caractéristiques physicochimiques des sédiments.**Caractérisation physico-chimique**

Caractéristiques	Fractions sédimentaires		
	$\varnothing < 200 \mu\text{m}$		$\varnothing < 2000 \mu\text{m}$
Humidité (%)	Humidité à 40°C : 1,48 Humidité résiduelle : 1,03 Humidité totale : 2,51		Humidité à 40°C : 0,52 Humidité résiduelle : 0,40 Humidité totale : 0,92
pH	8,08		8,17
Conductivité électrique (mS/cm)	$\varnothing < 40 \mu\text{m}$	$40 < \varnothing < 100 \mu\text{m}$	$100 < \varnothing < 200 \mu\text{m}$
	0,176	0,372	0,237

Caractérisation chimique

Caractéristiques	Fractions sédimentaires			
	Sédiment traité	$\varnothing < 40 \mu\text{m}$	40 - 100 μm	100 - 200 μm
Composition chimique (%)	Al ₂ O ₃ : 18,76	Al ₂ O ₃ : 14,08	Al ₂ O ₃ : 17,55	Al ₂ O ₃ : 17,48
	SiO ₂ : 65,71	SiO ₂ : 56,01	SiO ₂ : 61,54	SiO ₂ : 60,35
	CaO : 1,13	CaO : 9,80	CaO : 6,22	CaO : 7,33
	MnO ₂ : 7,71	MnO ₂ : 0,22	MnO ₂ : 0,17	MnO ₂ : 0,16
	Fe ₂ O ₃ : 0,01	Fe ₂ O ₃ : 12,82	Fe ₂ O ₃ : 7,74	Fe ₂ O ₃ : 7,54
CEC (Meq/100g)	7,45	5,01	2,75	1,98
Métaux à l'état de trace ($\mu\text{g/g}$)	/	Pb ²⁺ : 34,23 Zn ²⁺ : 117,77 Cu ²⁺ : 124 Cd ²⁺ : 4,76	Pb ²⁺ : 27,45 Zn ²⁺ : 110,23 Cu ²⁺ : 131 Cd ²⁺ : 3,11	Pb ²⁺ : 21,56 Zn ²⁺ : 95,89 Cu ²⁺ : 125 Cd ²⁺ : 2,89
	MO _t (%)	0	7,38	3,95 ($\varnothing < 2000 \mu\text{m}$)

Caractérisation physique

Caractéristiques	Fractions sédimentaires			
	Sédiment traité	$\varnothing < 40 \mu\text{m}$	40 - 100 μm	100 - 200 μm
Densité (g/cm ³)	2,66	2,59	2,45	2,33
S _{BET} (m ² /g)	4,44	10,22	7,45	5,23
V _p (cm ³ /g)	0,09	0,213	0,153	0,137
Distribution granulométrique du sédiment brut (%)	Eléments grossiers : 10,43 Sables : 79,83 Limons et argiles : 9,68 <u>Texture</u> : Sédiment sableux			
FTIR	<u>Mise en évidence de</u> :			
	Groupements hydroxyles OH ⁻ Carbonates (CO ₃ ²⁻)* Matière organique* H ₂ O	Liaison Si-O-Al ^{VI} Liaison Al-OH Liaison Si-O Liaison Si-O-Al ^{IV}		
DRX	<u>Mise en évidence de</u> :			
	Quartz, Juabite, Albite ; Carbonates (Calcite, Dolomite, Ferroan, Sidérite)* ; Argiles (Illite, Kaolinite, Montmorillonite, Chlorite).			
Analyse MEB et éléments chimiques superficiels	/	Structure en feuillets	Hétérogénéité dans la forme et la morphologie des grains ; Texture rudimentaire.	
		O, Si, Al, Ca, Fe, Na, K, Mg		

(*) : Absent du sédiment traité

Références bibliographiques

A :

Abdelouahab, C., Aït Ammar, H., Obretenov, T.Z. et Gaïd, A., 1987 : Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles – Ces du Cd et du Zn, *Rev. Int. Sci. Eau*, 3 : 33 – 40.

Abollino, O., Acetob, M., Malandrino, M., Sarzaninia, C. et Mentastia, E., 2003 : Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Research*, 37 : 1619–1627.

Adebowale, K.O., Unuabonah, I.E. et Olu-Owolabi, B.I., 2006 : The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay, *J. Hazard. Mater*, B 134 : 130–139.

Adriano, D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld, J. et Bolan, N.S., 2004 : Role of assisted natural remediation in environmental cleanup, *Geoderma*, 122 : 121-142.

AFNOR., 1994 : Qualité des sols. Recueil des Normes Française : 250p.

Agbenin, J.O. et Olojo, L.A., 2004 : Competitive adsorption of copper and zinc by Bt horizon of savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter, *Geoderma*, 119 : 85-95.

Aklil, A., Mouflih, M. et Sebti, S., 2004 : Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent, *J. Hazard. Mater*, A 112 : 183–190.

Alloway, B.J., 1995 : The mobilisation of trace elements in soils. Biogeochemistry of trace elements : Contaminated soils, 3rd., Paris. R. Prost Ed : 133-145.

Altin, O., Ozbelge, O.H. et Dogre, T., 1999 : Effect of pH flow rate and concentration on the sorption of Pb and Cd on montmorillonite. I. Experimental, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 74 : 1131-1138.

Al-Qodah, Z., 2006 : Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge, *Desalination*, 196 : 164–176.

Apiratikul, R. et Pavasant, P., 2008 : Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash, *Chemical Engineering Journal*, 144 : 245–258.

Argun, M.E., Dursun, S., Karatas, M. et Gürü, M., 2008 : Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal, *Bioresource Technology*, 99 : 8691–8698.

Ayari, F., Sasra, E. et Trabelsi-Ayadi, M., 2004 : Application des modèles de Langmuir et freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée, *J. Phys. IV. France*, 122 : 229-234.

Ayari, F., Srasra, E. et Trabelsi-Ayadi, M., 2007 : Retention of lead from an aqueous solution by use bentonite as adsorbent for reducing leaching from industrial effluents, *ELSEVIER Desalination*, 206 : 270-278.

B :

Bachelet, G. et Dauvin, J.C., 1993 : Distribution quantitative de la macrofaune benthique des sables intertidaux du bassin d'Arcachon. Ed : Estuarine, Coastal and Shelf Science (42) : 391p.

Balistrieri, L.S. et Murray, J.W., 1984 : Marine scavenging : Trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP site H, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 : 921-929.

Barbier, F., Duc, G. et Ramel, M.P., 2000 : Adsorption of Pb and Cd ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface, *Colloids Surf A : Physicochem. Eng. Asp*, 166 : 153– 159.

Barral, c., 2008 : Etude des transferts d'eau et de gaz dans les géomatériaux argileux utilisés dans les couvertures des installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND), *Thèse de Doctorat INSA Lyon* : 285p.

Benard, A., 2003 : Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation, *Thèse de Doctorat*, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France : 296p

Bermond, A. et Malenfant, C., 1990 : Estimation des cations métalliques liés à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques : approche cinétique, *Sci. Du Sol*, 28 (1) : 43-51.

Bhattacharyya, K.G. et Gupta, S.S., 2008 : Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite : *A review Advances in Colloid and Interface Science* 140 : 114–131.

Bizri, Y., Cromer, M., Lamy, I. et Scharff, J.P., 1985 : Complexation dans les systèmes organo-minéraux modèles (acide caféique et tiron) et naturels (substances humiques), *Analisis*, 13(3) : 128-133.

Blanchard, C., 2000 : Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, *Thèse de Doctorat INSA Lyon* : 241p.

Blanchard, G., Maunaye, M. et Martin, G., 1984 : Removal of heavy metals by means of natural zeolites, *Water Res*, 18 (12) : 1501-1507.

Bliefert, R. et Perraud, R., 2001 : Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets, Ed : de boeck : 477p.

Bonnet, C., 2000 : Développement de bioessais sur sédiments et applications de l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. *Thèse de Doctorat*, Université de Metz : 326p.

Bourrellet, P.H. et Berthelin, J., 1998 : Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leurs gestion. Rapport n°42 à l'Académie des Sciences. Paris, France : Lavoisier Tec & Doc : 440p.

Breen, C., Bejarano-Bravo, C.M., Madrid, L., Thompson, G. et Mann, B.E., 1999 : Na/Pb, Na/Cd and Pb/Cd exchange on a low iron Texas bentonite in the presence of competing H⁺ ion, *Colloids Surf A : Physicochem. Eng. Asp*, 155 : 211– 219.

Butcher, B., Hinz, C., Gfeller, M. et Flühler, H., 1996 : Cadmium transport in an unsaturated stony subsoil monolith, *Soil Science Society of America Journal*, 60 : 716-721.

C :

Cadena, F., Rizvi, R. et Peter, R.W., 1990 : Feasibility studies for the removal of heavy metal from solution using tailored bentonite, hazardous and industrial wastes. Proceedings 22nd Midi Atlantic Industrial Waste Conference, Drexel University : 77p.

Calvet, R. et Msaky, J.J., 1990 : Facteurs influençant la détermination expérimentale des quantités de cations métalliques traces adsorbées par un matériau terreux, *Sci. Du Sol*, 28 (1) : 1-14.

Campy, M. et Meybeck, M., 1995 : Les sédiments lacustre. Limnologie générale. Paris Ed : Masson : 185-226.

Caroll, S.A., O'Day, P.A. et Piechowski, M., 1998 : Rock-water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sédiments, U.S. Tri-state mining district. 2. Geochemical interpretation. *Environ. Sci. Technol*, 32 (7) : 956-965.

Chamayou, H. et Legros, J.P., 1989 : Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. Paris : presses universitaires de France Agence de coopération culturelle et technique : 593p.

Chamley, H., 2000 : Bases de Sédimentologie 2^e édition, Ed : Dunod : 178p.

Chassard-Bouchaud, C., 1995 : L'écotoxicologie. Que sais-je ? Paris : PUF : 128p.

Chatain, V., 2004 : Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère, *Thèse de Doctorat INSA Lyon* : 187p.

Chiffolleau, J.F., Gonzalez, J.L., Miramand, P. et Thouvenin, B., 1999 : Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire, Rapports scientifiques et techniques de l'Ifremer, Ifremer : 3-31.

Cojan, I. et Renard, M., 1999 : Sédimentologie, Ed : Dunod : 418p.

Colandini, V., 1997 : Effets des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux de ruissellement pluviales : qualité des eaux et devenir des métaux lourds, *Thèse de Doctorat*, Université de Pau et des pays de l'Adour : 161p + annexes.

Connell, W.E. et Patrick, W.H., 1968 : Sulfate reduction in soil effects of redox potential and pH. *Science* : 159p.

Coquery, M. et Welbourn, P.M., 1995 : The relationship between metal concentration and organic matter in sédiment and metal concentration in aquatic macrophyte *Eriocaulon septangulare*, *Water Res*, 29 (9) : 2094-2102.

Cossa, D., Elbaz-Poulichet, F., Gnassia-Barelli, M. et Romeo, M., 1993 : Le plomb en milieu marin : Biogéochimie et Ecotoxicologie, Rapports scientifiques et techniques de l'Ifremer, Ifremer (3) : 76p.

Cossa, D. et Lassus, P., 1989 : Le cadmium en milieu marin : Biogéochimie et Ecotoxicologie, Rapports scientifiques et techniques de l'Ifremer, Ifremer (16) : 111p.

Cousin, S., 1980 : Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation – décantation, *Thèse de Doctorat* 3ème Cycle, Université Paris V, France.

D :

Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T. et Mbonimpa, M., 2006 : Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, *VertigO*, Vol 7 (2) : 11p.

Du, P., Xue, N., Liu, L. et Li, F.; 2008 : Distribution of Cd, Pb, Zn and Cu and their chemical speciations in soils from a peri-smelter area in northeast China, *Environ. Geol*, 55 : 205–213.

Duchaufour, P., 1997 : Abrégé de pédologie : Sol. Végétation. Environnement. 5^{ème} Ed. Paris. France : Masson. SA : 291p.

Duffus, J.H., 2002 : "Heavy metals"-A meaningless term? *Pure and applied chemistry*, 74 : 793-807.

Dutheil, C., 2003 : Dépollution des sols par extraction sous pression réduite : étude de quelques paramètres, *Thèse de Doctorat* INSA Lyon : 243p.

Dwivedi, C.P., Sahu, J.N., Mohanty, C.R., Mohan, B.R. et Meikap, B.C., 2008 : Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal. *J. Hazard. Mater*, 156 : 596–603.

E :

Elliott, H.A., Liberati, M.R. et Huang, C.P., 1986 : Competitive dsorption of heavy metals by soils, *Journal of Environmental Quality* (15) : 214-219.

Erdem, M. et Ozverdi, A., 2005 : Lead adsorption from aqueous solution onto siderite, *Sep. Purif. Technol*, 42 : 259–264.

Eren, E., 2008 : Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *J. Hazard. Mater*, 151 : 682–691.

Espiau, P., 1994 . Le complexe absorbant *in* Bonneau et Souchier B (Eds), Pédologie, tomr II, Constituant et propriétés du Sol. Paris, France : Masson : 489-510.

Evans, J.L., 1989 : Chemistry of metal retention by soil. *Eviron Sci Technol* (23) : 1046-1056.

F :

Fevrier, L., 2001 : Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un depot fluvio-glaciaire carbonaté : Approche en colonnes de laboratoire, *Thèse de Doctorat INSA Lyon* : 297p.

Freundlich, H., 1926 : *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London.

G :

Garcia-Sancheza, A., Alastuey, U.A. et Querolb, X., 1999 : Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils, *The Science of the Total Environment*, 242 : 179-188.

Gautier, M., 2008 : Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, *Thèse de Doctorat*, Université d'Orléans : 274p.

Gerçel, O. et Gercel, H.F., 2007 : Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chemical Engineering Journal*, 132 : 289–297.

Giles, O.H., D'Silva, A.P. et Easton, A., 1974 : General treatment and classification of the solute adsorption isotherm, *J. Colloid inters Sci*, (1) : 147, 755.

Glorennec, F., Laperche, V. et Guyonnet, G., 2007 : Plomb et santé : importance de la spéciation. *Géosciences*. (5) : 40-45.

Godfrin, J.M. et Bladel, R.V., 1990 : Influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc par les sols, *Sci. Du Sol*, 28 (1) : 15-26.

Gould, M.S. et Genetelli E.J., 1978 : Heavy metal complexation behavior in anaerobically digested sludges. *Water Res*, 12 (2) : 505-512.

Grim, R.E 1968 : Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill, New York, 2nd Edition : 596p.

Gupta, S.S. et Bhattacharyya, K.G 2008 : Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium, *J. Environ. Manage*, 87 : 46–58.

Gupta, V.K. et Rastogi, A., 2008 : Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater*, 152 : 407–414.

H :

Hamdi, B., 1998 : Etude physico-chimique d'un Kieselgühr Algérien, *Thèse de Doctorat*, USTHB : 184p.

Hamdi, B., Hadjar, H. et Kessaissia, Z., 2004 : Adsorption of heavy metal ions on composite materials prepared by modification of natural silica, *Desalination Journal*, 167 : 165-174.

Hamdi, B., Houari, M., Brendle, J., Bouras, O., Bollinger, J.C. et Baudu, M., 2007 : Dynamic sorption of ionizable organic compounds (IOC_s) and xylène from water using geometrical-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, 147 : 738-745.

Harter, R.D., 1983 : Effect of soil pH on adsorption of leau, copper, zink and nickel. *Soil Science Cociety of America Journal*, 47 : 47-51.

Herbillon, A.J., 1994 : Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques *in* Bonneau et Souchier B (Eds), *Pédologie*, tome II, Constituant et propriétés du Sol. Paris, France : Masson : 17-45.

Herbrard-Labit, C., 1998 : Influence du comportement bactérien sur le transfert du zinc en milieu poreux non saturé. Expérience et modélisation, *Thèse de Doctorat* INSA Lyon : 306p.

Hlavackova, P., 2005 : Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies, *Thèse de Doctorat INSA Lyon* : 207p.

Ho, Y.S. et McKay, G., 2000 : The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, 34(3) : 735-742.

Hunt, A., 2006 : La chimie de A à Z : 1200 mots pour comprendre, Ed : Dunod: 467p.

I ; J :

Issabayeva, G., Aroua, M.K., Nik, M. et Nik, S., 2006 : Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon, *Bioresource Technology*, 97 : 2350–2355.

Jiang, M.Q., Wang, K.P., Jin, X.Y. et Chen, Z.L., 2009 : Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *J. Hazard. Mater.*, 9916 : 8p.

K :

Karaa, M., Yuzera, H. et Sabah, E., 2003 : Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Res*, 37 : 224–232.

Kaya, A. et Ören, A.H., 2005 : Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, *J. Hazard. Mater.*, B 125 : 183- 189.

Khraisheh, M.A.M., Al-degs, Y.S. et McMinn, W.A.M., 2004 : Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite, *Chemical Engineering Journal*, 99 : 177–184.

Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E. et Ince, M., 2005 : Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource Technology*, 96 : 1518–1521.

Kribi, S., 2005 : Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage, *Thèse de Doctorat INSA Lyon* : 220p.

L :

Lagergren, S., 1898 : About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenka Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24(4) : 1-39.

Langmuir, I., 1918 : The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc* (40) : 1361-1403.

Lassabatere, L., 2002 : Modification du transfert de trois métaux lourds (Zn, Pb et Cd) dans un sol issu d'un dépôt fluvio-glaciaire carbonate par l'introduction de geotextiles, *Thèse de Doctorat Philosophiae INSA Lyon* : 224p.

Lee, S.M. et Davis, A.P., 2001 : Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge, *Water Res*, 35 : 534–540.

Lenoble V., 2003 : Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, *Thèse de Doctorat Université de Limoges* : 153p.

Li, K. et Wanga, X., 2009 : Adsorptive removal of Pb(II) by activated carbon prepared from *Spartina alterniflora*: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Bioresource Technology*, 100 : 2810–2815.

Li, Y.H., Di, Z.C., Ding, J., Wu, D.H., Luan, Z.K. et Zhu, Y.Q., 2005 : Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes, *Water Res*, 39 : 605–609.

Li, Y.K., Ding, J. et Luan, Z.K., 2003 : Competitive adsorption of Pb, Cu and Cd ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 41 : 2787–2792.

Lin, J.G. et Chen, S.Y., 1998 : the relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment international*. vol 24 (3) : 345-352.

Lions, J., 2004 : Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation, *Thèse de Doctorat ÉNSM Paris* : 248p.

Liu. Y. et Liu, Y.J., 2008 : Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Separation and Purification Technology* 61 : 229–242.

Lundtorp, K., Jensen, D.L., Sorensen, M.A., Mogensen, E.P.B. et Christensen, T.H., 2002 : Treatment of waste incinerator air-pollution-control residues with FeSO₄: Concept and product characterization, *Waste Manage. Res*, 20 : 69– 79.

M :

- Machida, M., Yamazaki, R., Aikawa, M. et Tatsumoto, H., 2005** : Role of minerals in carbonaceous adsorbents for removal of Pb(II) ions from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 46 : 88–94.
- Macias-Garcia, A., Valenzuela-Calahorro, C., Espinosa-Mansilla, A., Bernalte-Garc, A. et Gomez-Serrano, V., 2004** : Adsorption of Pb (II) in aqueous solution by SO₂-treated activated carbon, *Carbon*, 42 : 1755–1764.
- Manceau, A., Marcus, M.A. et Tamura, N., 2002** : Quantitative speciation of heavy metals 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.
- Manole Creangă, C., 2007** : Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), *Thèse de Doctorat INP Toulouse* : 201p + annexes.
- Maréchal, A., 1996** : Transport colloïdal dans les sols. LTHE INPG. Grenoble. Rapport de DEA : 60p + annexes.
- Marot, F., 1998** : Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. *Thèse de Doctorat BRGM Paris* : 330p.
- Martinelli, I., 1999** : Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol urbain, vers une approche globale et pluridisciplinaire, *Thèse de Doctorat INSA Lyon* : 207p.
- Martin-Garin, A. et Simon, O., 2004** : Fiche radionucléide : Cadmium 109 et environnement, IRSN : 14p.
- Maskall, J.E. et Thornton, I., 1998** : Chemical partitioning of heavy metals in soils, clays and rocks at historical lead smelting, *Water. Air. Soil Pollut.*, 108 : 391-409.
- McKay, G., Blair, H.S. et Gardner, J.R., 1982** : Adsorption of dyes on chitin.1. Equilibrium studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27 : 3043–3057.
- Merrington, G. et Alloway, B.J., 1997** : Determination of the residual metal binding characteristics of soils polluted by Cd and Pb, *Water. Air. Soil Pollut.*, 100 : 49-62.
- Mesquita, M.E., Vieira Silva, J.M. et Domingues, H., 1998** : Competitive sorption of Cu and Zn by sludge amended acid soils. *Compte rendu du 16ème congrès mondial de science du sol. Montpellier* : 2p.
- Miquel, G., 2001** : Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, *Office Parlementaire d'Évaluation des Choix Scientifiques et Technologiques, SÉNAT (261)* : 366p.
- Mohan, D., Pittman, C.U.Jr., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V. et Gong, H., 2007** :

Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, *Journal of Colloid and Interface Science* 310 : 57–73.

N ; O :

Naseem, R. et Tahir, S.S., 2001 : Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Res*, 35 (16) : 3982–3986.

Oliveiraa, L.C.A., Riosa, R.V.R.A., Fabrisa, J.D., Sapag, K., Vijayendra., Gargc, K. et Lagoa, R.M., 2003 : Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Applied Clay Science*, 22 : 169–177.

P :

Pagatto, C., 1999 : Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et dans les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers : 252p + annexes.

Pehlivan , E., Yanık, B.H., Ahmetli, B. et Pehlivan, M., 2008 : Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology*, 99 : 3520–3527.

Piscopo, A., 2002 : Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés, *Thèse de Doctorat* Université de Metz (France) : 245p.

Plassard, F., 1999 : Influence de la complexation sur la rétention de trois cations métalliques par un sol alcalin. Application à un bassin d'infiltration d'eaux pluviales. *Thèse de Doctorat*, Université Claude Bernard-Lyon 1 : 141p.

Purna Chandra Raa, G., Satyavenia, S., Ramesha, A., Seshaiaha, K., Murthyb, K.S.N. et Choudaryc, N.V., 2006 : Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite, *J. Environ. Manage*, 81 : 265–272.

Q ; R :

Qiu, Y.P., Cheng, H.Y., Xua, C. et Sheng, G.D., 2008 : Surface characteristics of cropresidue-derived black carbon and lead(II) adsorption, *Water Res*, 42 : 567–574.

Ramade, F., 2000 : dictionnaire encyclopedique des pollutions, les polluants de l'environnement à l'homme. Ed : Ediscience International : 690p.

Ramaroson, J., 2008 : Calcination des sédiments de dragage contaminés. Etude des propriétés physico-chimiques, *Thèse de Doctorat* INSA Lyon : 180p.

Richter, J., 1987 : The soil as a reactor. Modelling processes in the soil. Hannover Allemagne. Catena : 192p.

Rudzinski, W. et Plazinski, W., 2006 : kinetics of solute adsorption at solide/solution interfaces, a theoretical development of the empirical Pseudo-first et Pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical transport of interfacial transport, *J. Phys. Chem, B* 110 (33) : 16514-16525.

S :

Salomon, W. et Forstner, U., 1980 : Trace metal analysis on polluted sediments. Part 2. Evaluation of environmental impact, *Environ Technol Lett*, 1 : 506-517.

Salomons, W., Forstner, U. et Mader, P., 1995 : Heavy Metals : problems and solutions. Berlin, Germany, Springer-Verlag : 430p.

Sarret, G., 1998 : Biogéochimie structurale du zinc et du plomb par spectroscopie EXAES : Interaction avec des acides humiques, des parois cellulaires de champignon, et de lichens, *Thèse de Doctorat*. Grenoble 1 : Université Joseph Fourier : 189p.

Scheidegger, A.M. et Sparks, D.L., 1996: A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface, *Soil Sci*, 161 (12) : 813-831.

Schneider, G., 2001 : Boues de curage des cours d'eau. Le courrier de l'Environnements de l'INRA (43) : 146-147.

Serpaud, B., Al-Shukry, M., Casteigneau, M. et Matejka, G., 1994 : Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau* (7) : 343-365.

Sigg, L., Stumm, W. et Behra, P., 1992 : Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. (3ème ed.). Dunod. France : 567p.

Sigg, L., Behra, P. et Stumm, W., 2000 : Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Paris. Masson : 391p.

Sims, J.L. et Patrick, W.H., 1978 : The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH, *Soil Science Society of America Journal* (42) : 258-261.

Sparks, D.L., 1995 : Environmental soil chemistry. Londres, UK: Academic Press : 267p.

Sposito, G., 1984 : The chemistry of soils. New York. Oxford : Oxford university press : 277p.

Steger, H.F., 1973 : On the mechanism of the adsorption of trace copper by bentonite, *Clays and Clays minerals*, 21 : 429 – 436.

Stevenson, F.J., 1994 : Humus Chemistry, genesis, composition, reactions. Second ed. New York : J. Wiley & Sons : 496p.

Sturchio, N.C., Chiarello, R.P., Cheng, L., Lyman, P.F., Bedzyk, M.J., Qian, Y., You, H., Yee, D., Geissbuhler, P., Sorensen, L.B., Liang, Y. et Baer, D.R., 1997 : Lead adsorption at the calcite-water : Synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 (2) : 251-263.

Sun, L.M. et Meunier, F., 2003 : Adsorption. Aspects théoriques, *Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés*, J 2 730 : 16p.

Suna Erses, A., Fazal, M.A., Onay, T.T. et Craig, W.H., 2005 : Determination of solid waste sorption capacity for selected heavy metals in landfills, *J. Hazard. Mater* : 10p.

T :

Tessier, A., Campbell, P.G.C. et Carignan, R., 1990 : Influence du Ph sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux. *T.S.M-L'EAU*, (2) : 69-73.

Tiwari, D., Kim, H.U. et Le, S.M., 2007 : Removal behavior of sericite for Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies, *Sep. Purif. Technol*, 57 : 11–16.

Toles, C.A., Marshall, W.E. et Johns, M.M., 1999 : Surface functional groups on acidactivated nutshell carbons, *Carbon*, 37 : 1207–1214.

U ; V :

Unuabonah, E.I. et Adebawale, K.O., 2008 : Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies, *Hydrometallurgy*, 93 : 1–9.

Van Cappellen, P., Charlet, L., Stumm, W. et Wersin, P., 1993 : A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57 : 3505-3518.

Vukovic, M. et Biscan, J., 1998 : A contribution to environmental risk assessment for transport of cadmium through groundwater layers. A case study of the Sava River (near Zqarebm Croqtiq) region. *Wat. Res*, vol 32 (12) : 3765-3771.

W ; Z :

Wakim, J., 2005 : Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses, *Thèse de Doctorat ENSMP Paris* : 154p.

Weber, W.J., 1972 : Adsorption in physico-chemical processes for water quality control, Ed. By Metcalf R.L., Pitts J.N., Wiley interscience, New-York, chap 5 : 199-259.

Sites Web :

www.schools-wikipedia.org

www.wikipedia.org

www.zurbaran.ujf-grenoble.fr (cours de chimie : Barral, 2004)

Annexes

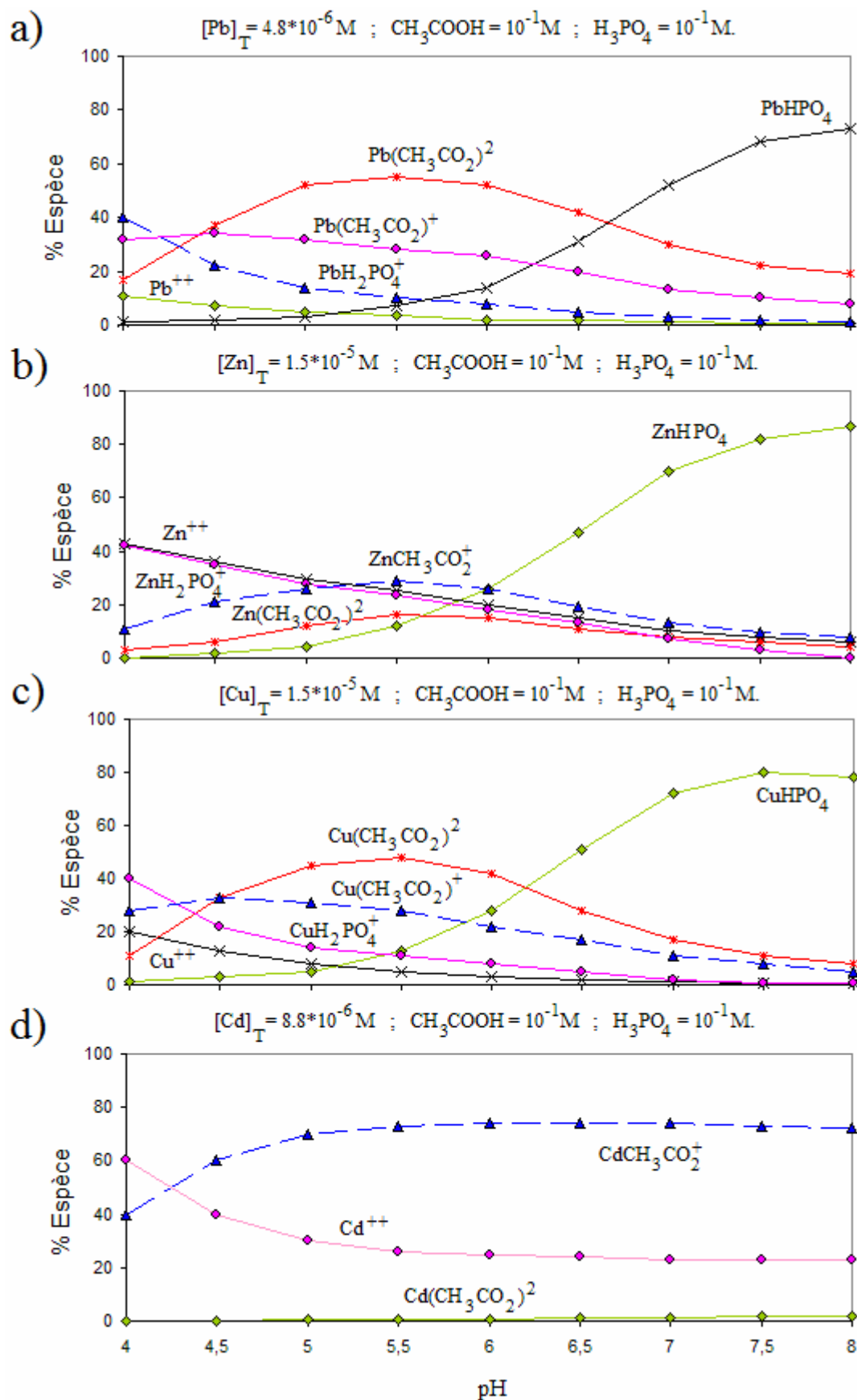


Figure 69 : Digramme de spéciation chimique en a) du plomb ; b) zinc ; c) cuivre et en d) du cadmium en fonction du pH (Serpaud *et al.*, 1994).

Diagramme de spéciation chimique du plomb, zinc, cuivre et du cadmium en fonction du pH

Exemple de spéciation chimique concernant le Pb, Zn, Cu et Cd selon la matrice dans la quelle ils se trouvent :

Il est intéressant de déterminer pour chaque métal la répartition d'espèces dissoutes en tenant compte des complexes éventuels avec les ions phosphates, acétate et hydroxyde. C'est pourquoi le diagramme de distribution d'espèces à été tracé pour chaque métal (*Fig. 69*) à partir des constantes de formation des complexes (Martell et Smith, 1974 cités par Serpaud *et al.*, 1994).

a- Plomb

Si le diagramme de spéciation (*Fig. 69.a*) montre les complexes acétate $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ et $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^+$ sont prédominants en milieu acide (pH = 5-6), et que l'espèce PbHPO_4 est devenue prédominante en milieu basique (pH = 7-8), les calculs des isothermes de saturation des complexes prévus (hydroxylés et phosphatés) du plomb, indiquent que dans cet intervalle de pH, compte tenu des concentrations en PO_4^{3-} et en Pb^{2+} , le produit de solubilité de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, ($K_s = 10^{-43,3}$ à $T_e = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,1$) est largement dépassé ($PI = 4,4 \times 10^{-36} - 1,2 \times 10^{-27}$ entre pH 5-8).

Cette sursaturation favorise la précipitation chimique de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ surtout en présence de sédiments dont les particules en suspension initient la nucléation étape indispensable à la précipitation chimique de préférence à une éventuelle formation d'une pyromorphite ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$; X = OH^- , Cl^- , Br^- et F^-) (Al-Shukry, 1993 *in* Serpaud *et al.*, 1994) et explique la forte disparition du plomb. Dans le cas du plomb il ne s'agit pas par conséquent d'un phénomène d'adsorption mais de précipitation.

b- Zinc

En milieu acide il se trouve sous formes, libre Zn^{++} , $ZnH_2PO_4^+$ et $Zn(CH_3CO_2)^+$ et à partir du pH 7, il apparaît majoritairement sous la forme $ZnHPO_4$. Les autres complexes, $Zn(OH)^+$, $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^-$, $Zn_2(OH)^{3+}$, $Zn(CH_3CO_2)_2$, $Zn(CH_3CO_2)_3^-$ sont négligeables (*Fig. 69.b*).

c- Cuivre

Le diagramme du cuivre révèle que les ions libres (Cu^{++}) sont minoritaires par rapport aux complexes acétate, $Cu(CH_3CO_2)_2$ et $Cu(CH_3CO_2)^+$ en milieu acide et phosphate, $CuHPO_4$ en milieu basique. Les complexes hydroxyle et carbonate, $CuOH^+$, $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^-$, $Cu_2(OH)_2^{++}$, $CuCO_3$ et $Cu(CO_3)^{2-}$ sont négligeables (*Fig. 69.c*).

d- Cadmium

Il existe essentiellement sous formes, Cd^{++} et $Cd(CH_3CO_2)^+$. Les autres complexes, $Cd(OH)^+$, $Cd(OH)_2$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^-$, $Cd_2(OH)^{3+}$, $Cd(CH_3CO_2)_2$, $Cd(CH_3CO_2)_3^-$ et $Cd(CH_3CO_2)_4^-$ sont négligeables (*Fig. 69.d*).

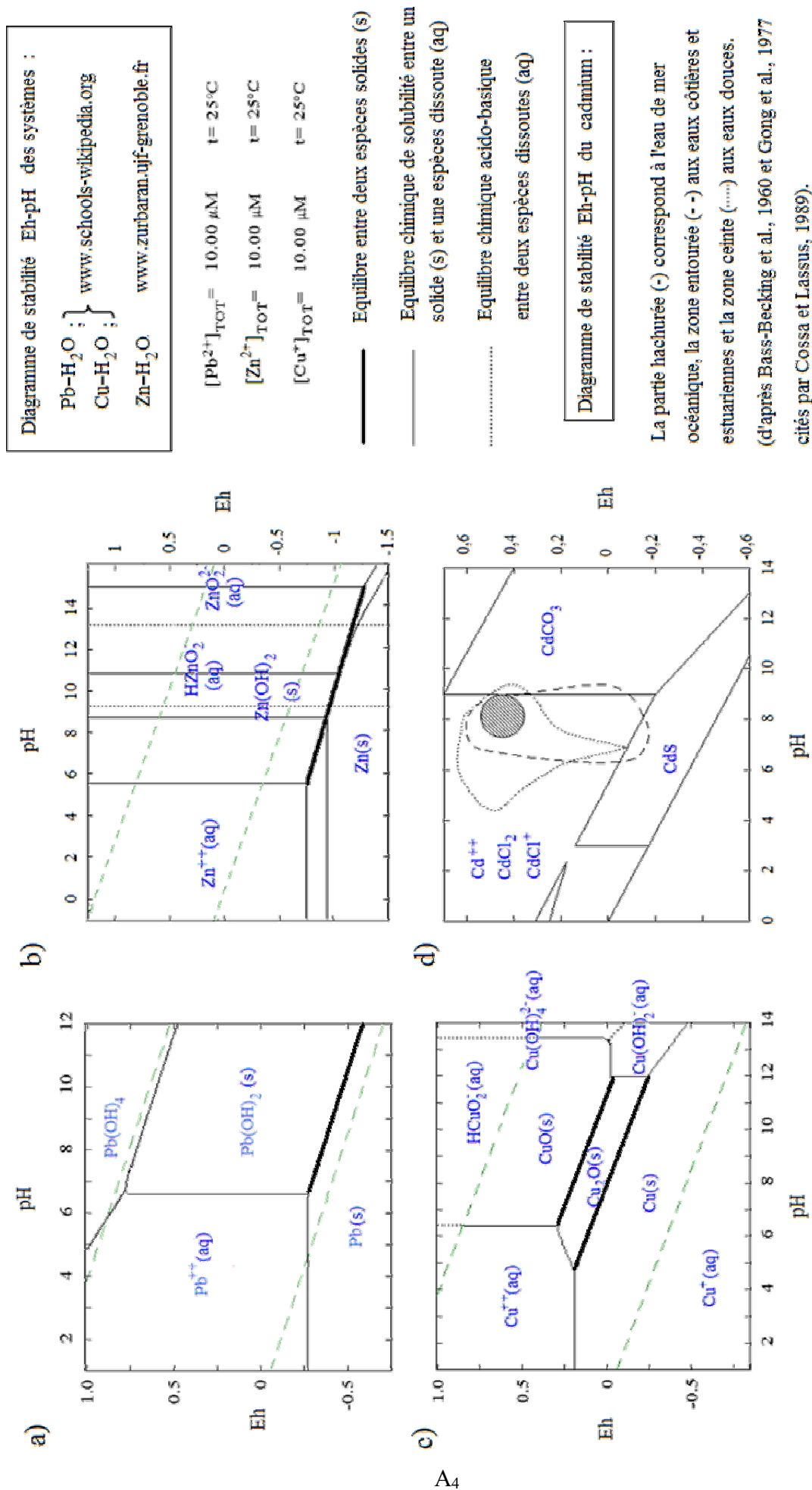


Figure 70 : Diagrammes de stabilité Eh-pH (diagramme de Pourbaix) du : a) plomb ; b) zinc ; c) cuivre et du d) cadmium.

Modélisation des cinétiques d'adsorption

Dans le cadre de la détermination des cinétiques d'adsorption du Pb, Zn, Cu et Cd à 20°C (293,15K), des expériences d'adsorption ont été réalisées au laboratoire en utilisant différents temps de contact (sédiment/solution métallique) : 3 ; 6 ; 9 ; 12 ; 18 ; 24 et 48 heures (voir paragraphe II.C.2.1).

Pour chaque temps de contact utilisé, une concentration restante non adsorbée a été déterminée (par SAA), et une quantité adsorbée au bout de chaque temps de contact a été calculée avec la formule (3). Ainsi pour chaque expérience une série de couples de données (t ; q_t) a été obtenue, pour laquelle a été tracée une courbe expérimentale de cinétique d'adsorption (*Fig. 48*) et deux courbes théoriques issus de deux modélisations utilisant les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

Afin de pouvoir tracer ces courbes théoriques, un traitement statistique a préalablement été réalisé :

- A partir de chaque série (t ; q_t), d'autres séries de données ont été calculées pour le besoin de la modélisation, l'une composée de couples de données (t ; $\log[q_e - q_t]$) pour le modèle du pseudo-premier ordre, où la valeur de q_e correspond à la quantité en ions métalliques adsorbés une fois l'équilibre éteint (à 24h) et l'autre série regroupant des couples de données (t ; t/q_t) pour le modèle du pseudo-second ordre.

- Avec ces nouvelles séries de données des droites de corrélation ont été tracées (*Fig. 71*), dont les équations respectives par superposition aux équations linéaires des deux modèles cinétique : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre (respectivement les formules (6) et (8)), ont permis la détermination des paramètres de chacun des deux modèles (*Tab. 35*).

- Ces paramètres une fois intégrés dans les équations des deux modèles, respectivement les formules (5) et (7), ont permis de calculer les quantités théoriques adsorbées en chaque temps de contact utilisé, avec les quelles ont été tracées les courbes cinétiques théoriques en adition à celles expérimentales.

Au totale, 4 séries de sept couples de données ($t ; q_t$) ont été obtenues, avec les quelles ont été tracées 4 courbes cinétiques expérimentales, 4 courbes cinétiques théoriques du modèle pseudo-premier ordre et 4 autres théoriques du modèle pseudo-second ordre (*Fig. 49*), correspondant respectivement à l'adsorption du Pb, Zn, Cu et du Cd à 20°C.

Ci après sont illustrées les droites de corrélation issus de la linéarisation des deux modèles cinétiques (modèle du pseudo-premier ordre et modèle du pseudo-second ordre).

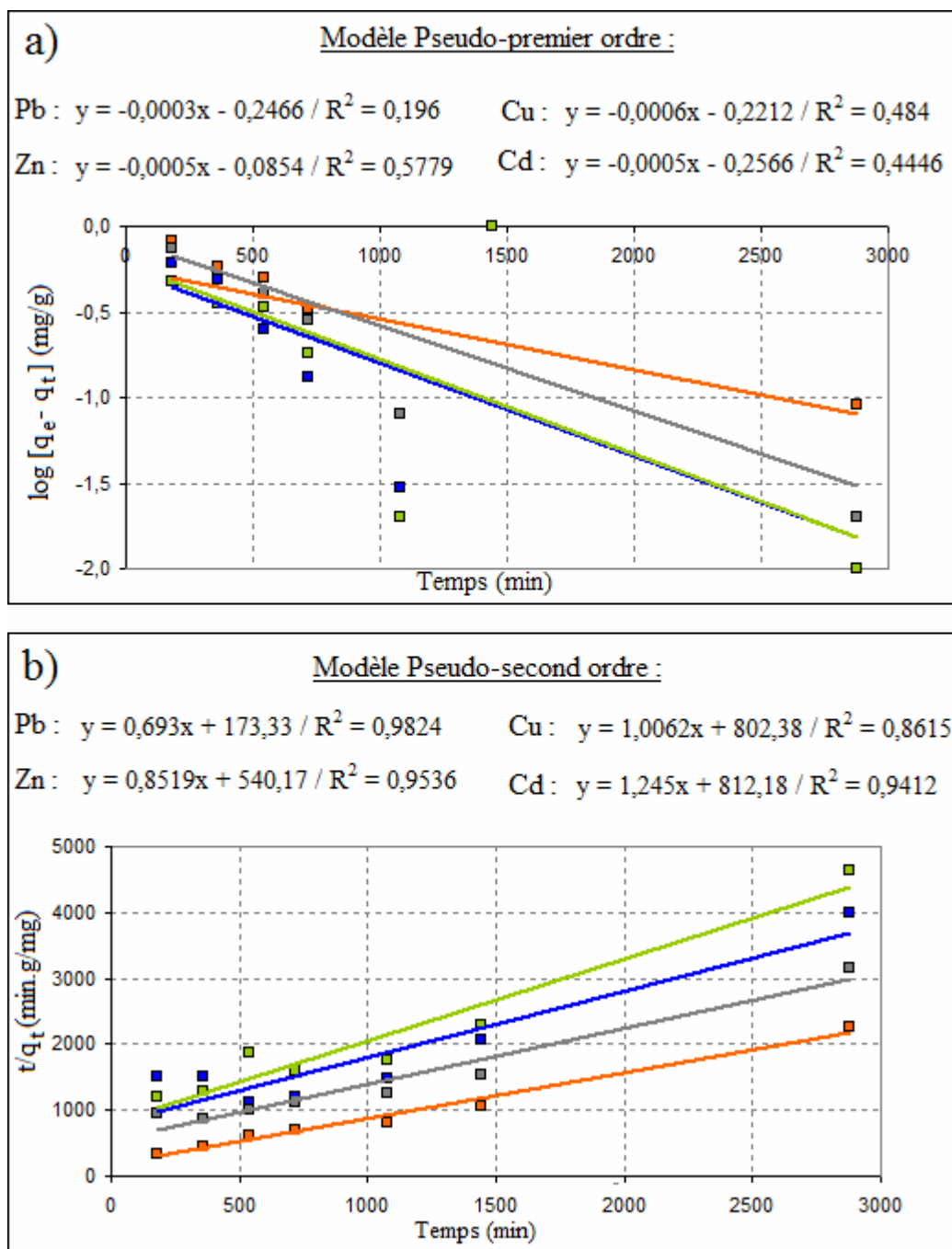


Figure 71 : Droites de corrélation des modèles cinétiques (—) :

a) pseudo-premier ordre et b) pseudo-second ordre : points expérimentaux

(■) Pb, (■) Zn, (■) Cu et (■) Cd.

Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans le cadre de la détermination des isothermes d'adsorption du Pb, Zn, Cu et Cd à T°C : 20°C (293,15K), 30°C (303,15K) et 40°C (313,15K), des expériences d'adsorption ont été réalisées au laboratoire en utilisant des concentrations initiales C_0 de l'ordre suivant : 2 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 ; 13 ; 16 et 20 mg/l (voir paragraphe II.C.2.2).

Pour chaque concentration initiale utilisée, une concentration à l'équilibre a été dosée par SAA au bout de 24h de contact (*sédiment/solution métallique*), et une quantité adsorbée a été calculée avec la formule (3). Ainsi pour chaque expérience une série de couple de données (C_e ; Q_a) a été obtenue, pour laquelle a été tracée une isotherme d'adsorption expérimentale (*Fig. 50*) et deux isothermes d'adsorption théoriques issues de deux modélisations utilisant les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Afin de pouvoir tracer ces isothermes dites théoriques, un traitement statistique a préalablement été réalisé :

- A partir de chaque série (C_e ; Q_a), d'autres séries de données ont été calculées pour le besoin de la modélisation, l'une composée de couples de données (C_e ; C_e/Q_a) pour le modèle de Langmuir et l'autre de couples de données ($\ln[C_e]$; $\ln[Q_a]$) pour le modèle de Freundlich.

- Avec ces nouvelles séries de données des droites de corrélation ont été tracées (*Fig. 72, 73, 74 et 75*), dont les équations respectives par superposition aux équations linéaires des deux modèles : Langmuir et Freundlich (respectivement les formules (10) et (12)), ont permis la détermination des paramètres de chacun des deux modèles (*Tab. 36*).

- Ces paramètres une fois intégrés dans les équations des deux modèles, respectivement les formules (9) et (10), ont servis au calcul des quantités théoriques adsorbées, avec les quelles ont été tracées les isothermes théoriques en addition à celles expérimentales.

Au total 12 séries de huit couples de données (C_e ; Q_a) ont été obtenues, avec les quelles ont été tracées 12 isothermes expérimentales, 12 isothermes théoriques de Langmuir et 12 autres théoriques de Freundlich (*Fig. 51, 52 et 53*), correspondant à l'adsorption d'un métal (Pb, Zn, Cu ou Cd) en une température connue (20°C ; 30°C ou 40°C).

Néanmoins, il faut préciser que sur les 96 couples de données (C_e ; Q_a) obtenus, uniquement 5 d'entre eux ont été considérés comme résultats aberrants pouvant être dus à des erreurs de manipulation. Ces valeurs n'ont pas été prises en considération dans le traitement statistique réalisé. Elles correspondent aux résultats obtenus lors des expériences suivantes :

- Adsorption du Pb à 20°C avec une concentration initiale $C_o = 13$ mg/l.
- Adsorption du Zn à 20°C avec une concentration initiale $C_o = 16$ mg/l.
- Adsorption du Cu à 20°C avec une concentration initiale $C_o = 13$ mg/l.
- Adsorption du Cd à 20°C avec une concentration initiale $C_o = 13$ mg/l.
- Adsorption du Cd à 40°C avec une concentration initiale $C_o = 13$ mg/l.

Ci après sont illustrées les droites de corrélations issus de la linéarisation des deux modèles d'isotherme (modèle de Langmuir, modèle de Freundlich) pour chacune des 12 séries de données d'adsorption étudiées.

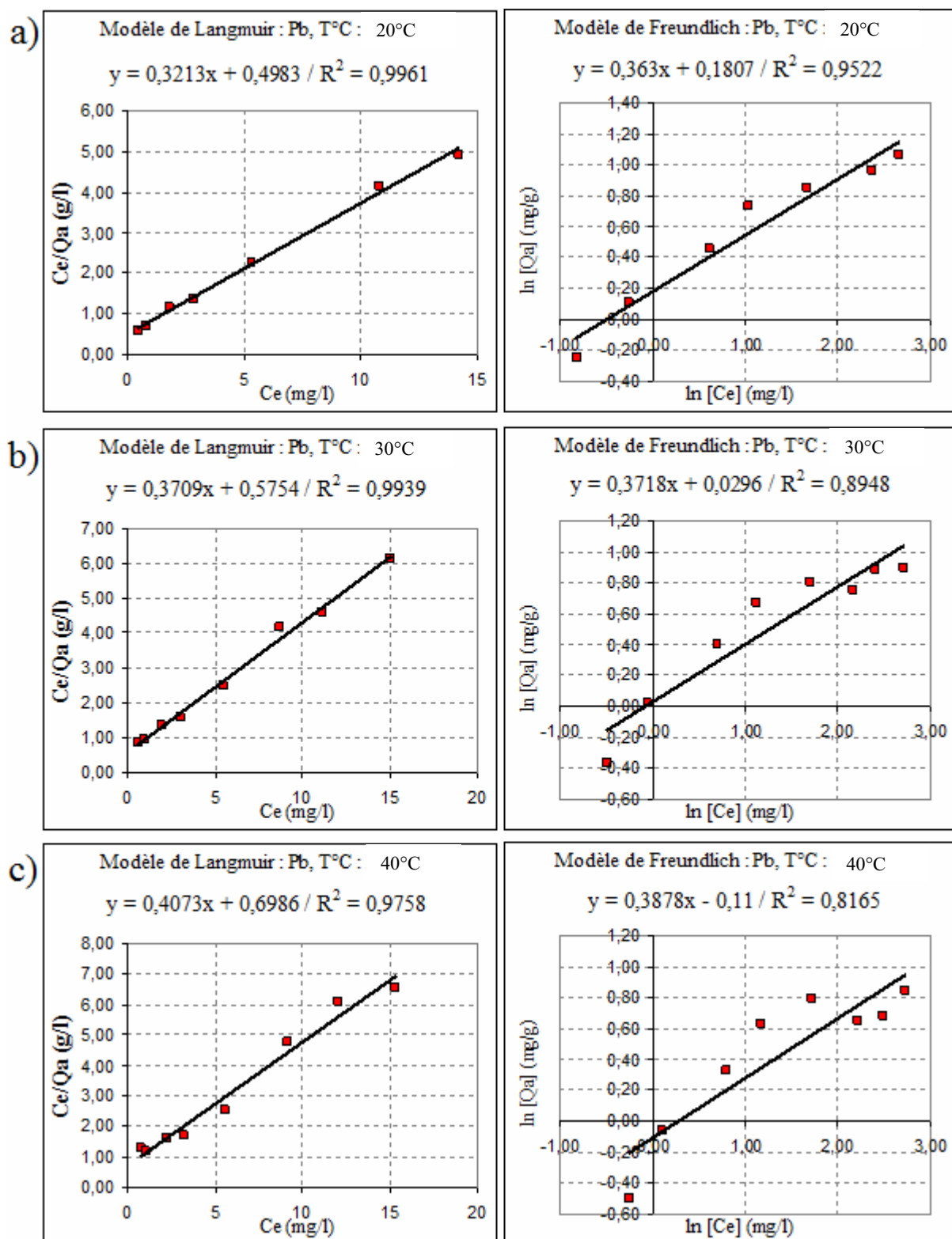


Figure 72 : Droites de corrélation (—) : des modèles de Langmuir (à gauche) et Freundlich (à droite) pour le (■) Pb à : a) 20°C ; b) 30°C et c) 40°C.

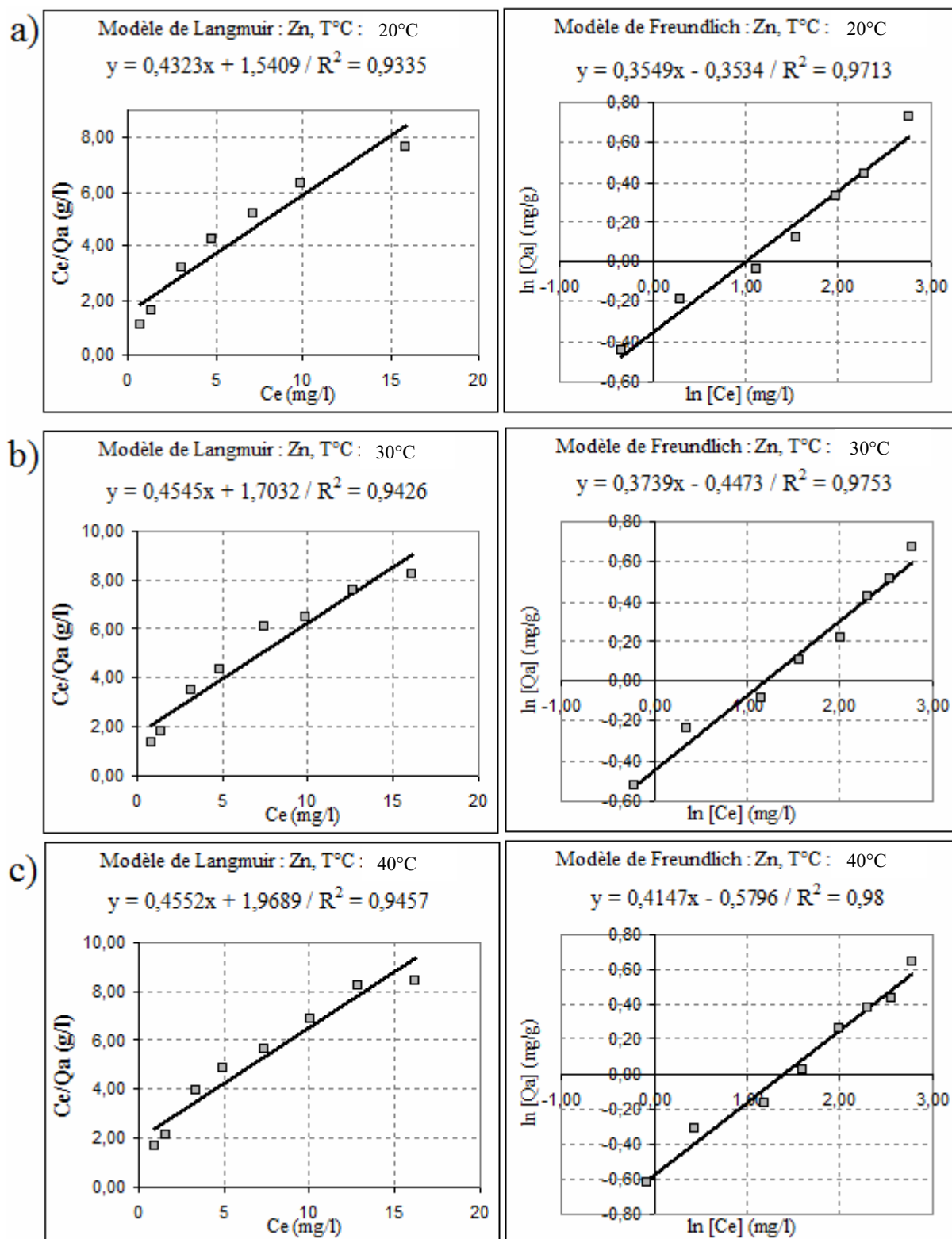


Figure 73 : Droites de corrélation (—) : des modèles de Langmuir (à gauche) et Freundlich (à droite) pour le (■) Zn à : a) 20°C ; b) 30°C et c) 40°C.

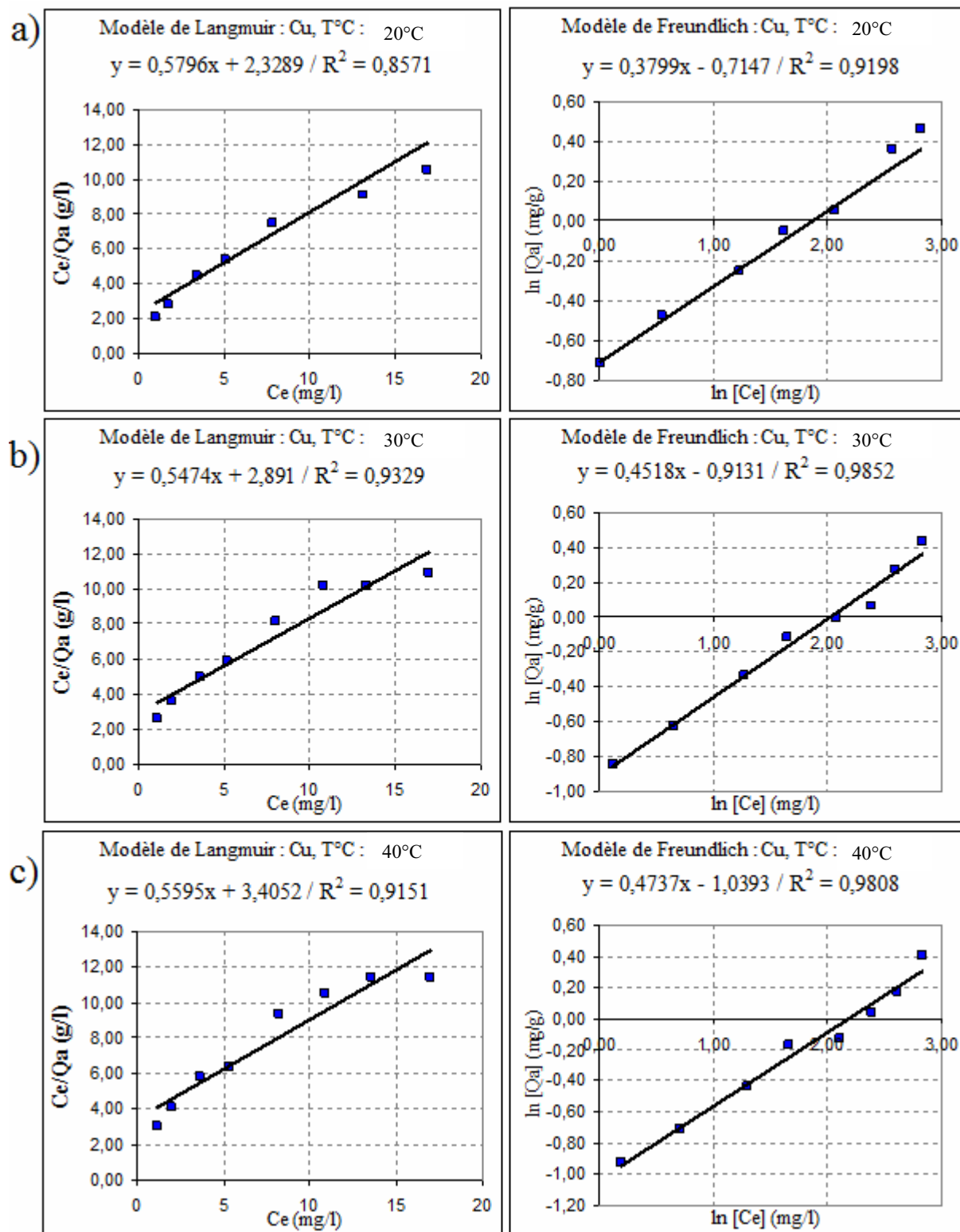


Figure 74 : Droites de corrélation (—) : des modèles de Langmuir (à gauche) et Freundlich (à droite) pour le (■) Cu à : a) 20°C ; b) 30°C et c) 40°C.

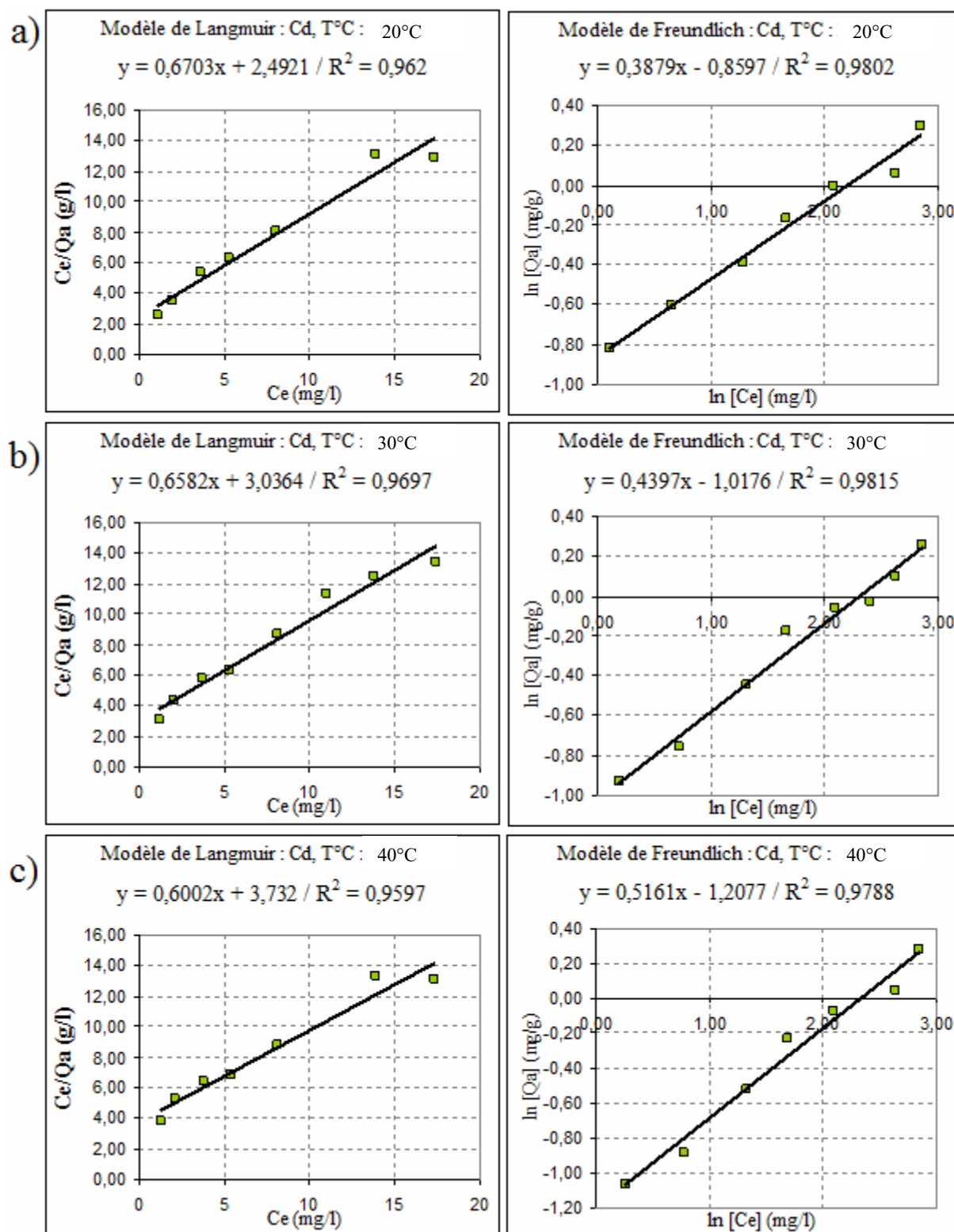


Figure 75 : Droites de corrélation (—) : des modèles de Langmuir (à gauche) et Freundlich (à droite) pour le (■) Cd à : a) 20°C ; b) 30°C et c) 40°C.

Coefficient de corrélation et test d'indépendance

L'existence et la nature d'une relation entre la modification du pH des solutions contenant le métal 24h après leur mise en contact avec le sédiment, et les quantités adsorbées Q_a (mg/g) du même métal par le sédiment, est prouvée par le calcul du coefficient de corrélation (r) (Schwartz, 1983) et se voit confirmé ou affirmé par l'application du test d'indépendance $|t|$ entre les deux variables X et Y .

Où :

X : représente les valeurs du pH des solutions après 24h de mise en contact avec le sédiments.

Y : représente les quantités adsorbées Q_a en (mg/g) du métal par le sédiment.

N : effectif ou nombre des couples de valeurs ($X ; Y$).

$$r = \frac{\sum XY - \frac{(\sum X)(\sum Y)}{N}}{\sqrt{\left[\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{N}\right] \times \left[\sum Y^2 - \frac{(\sum Y)^2}{N}\right]}} \dots\dots\dots(18)$$

Si : $|r| < 0.5 \rightarrow$ il n'y a pas de corrélation.

Si : $|r| > 0.5 \rightarrow$ il y a corrélation.

Pour confirmer si il y a réellement corrélation dans le cas où $|r|$ excède la valeur de 0.5, il est indispensable de calculer le test d'indépendance $|t|_{cal}$:

$$|t|_{cal} = \frac{r}{\sqrt{1-r^2}} \times \sqrt{N-2} \dots\dots\dots(19)$$

$|t|_{cal}$: $|t|$ calculé (test d'indépendance).

r : coefficient de corrélation.

N : effectif ou nombre des couples de valeurs ($X ; Y$).

En supposant l'hypothèse nulle H_0 : « il n'y a pas de corrélation entre X et Y »

Si : $|t|_{\text{cal}} < t_{\text{table}} \rightarrow$ la Différence est Non Significative (DNS) : l'hypothèse H_0 est acceptée \rightarrow Donc il n'y a pas de corrélation.

Si : $|t|_{\text{cal}} > t_{\text{table}} \rightarrow$ la Différence est Significative (DS) : l'hypothèse H_0 est rejetée \rightarrow Donc il y a corrélation.

Avec :

Le t_{table} qui correspond à la valeur de la distribution de Student, prise pour deux risques $\alpha_1 = 1\%$ et $\alpha_2 = 5\%$, et un degré de liberté d.d.l = $(n - 2)$.

Si la corrélation est confirmée par le test d'indépendance, elle est considérée positive si le coefficient de corrélation (r) prend un signe (+), et négative si (r) prend un signe (-).

Classification des isothermes d'adsorption en phase gazeuse

Selon la classification de l'UICPA dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse, cinq formes d'isothermes peuvent être distinguées (*Fig. 11*). Ces types d'isothermes se rencontrent également dans le cas de l'adsorption en phase liquide, et la majorité des isothermes rencontrées sont de type de type I et II.

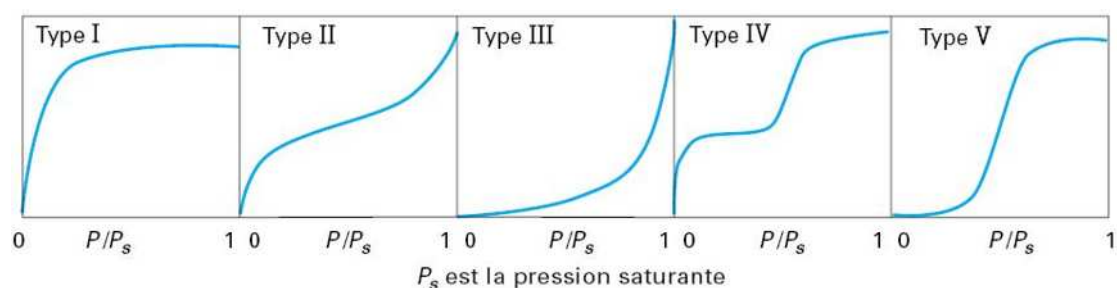


Figure 76 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux
(Sun et Meunier, 2003).

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches.

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.

Résumé

Ce travail consiste à étudier le comportement de quelques métaux lourds plomb, zinc, cadmium et cuivre à l'interface eau sédiment dans le but de contribuer à mieux comprendre le mécanisme de rétention de ces polluants dans le milieu naturel. Dans un premier temps, les échantillons de sédiments superficiels prélevés ont fait l'objet d'une étude systématique de caractérisation chimique, physico-chimique, texturale et structurale et ce par emploi de plusieurs techniques d'investigation (DRX, IRTF, Microscopie, Fluorescence X, granulométrie, CEC, porosité...). Les résultats obtenus nous ont permis de mieux connaître l'état physique, chimique et physico-chimique des sédiments prélevés ce qui nous a aidé, ultérieurement, d'expliquer et d'interpréter les interactions des ions métalliques avec les échantillons de sédiments.

Par ailleurs, Les échantillons prélevés de différentes fractions granulométriques ont fait l'objet d'une étude systématique d'adsorption en régime statique vis-à-vis des ions métalliques (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+}) en mono et multiéléments. Ainsi, l'influence de certains paramètres tels que la durée de contact et concentration en polluants, le pH, la force ionique, la matière organique, la taille de particules, la et la température du milieu ont été examinés. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que la sorption des métaux lourds dépend non seulement des conditions thermodynamiques et cinétique du milieu mais aussi des propriétés intrinsèques du couple sédiment-ion métallique.

Mots clés : *sediment-métaux lourds-sorption-adsorption en batch - propriétés- interface*

Summary

This work consists in studying the behavior of some heavy metals lead, zinc, cadmium and copper at interface water sediment in an objective of contributing to better understanding the retention mechanism of these pollutants in the natural environment. Initially, the sediment samples were characterized in manner systematic (chemical, physicochemical, textural and structural) by several techniques of investigation (XRD, FTIR, Microscopy, X-ray fluorescence, granulometry, CEC, porosity...). The results obtained enabled us to better know the physical, chemical and physicochemical state of the sediments. The knowledge of the properties of the sediments has to facilitate the explanation and the interpretation of the interactions between metal ions with the sediments. In addition, the study of the behavior of heavy metal (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+}) was carried out under static conditions from single- and multicomponent aqueous solutions by the taken samples of various particle shapes. Thus, the influence of some parameters such as the contact time, pollutant concentrations, pH, ionic force, organic matter, sediment particle sizes and the medium temperature was examined. The results obtained enabled us to conclude that the sorption of heavy metals depends not only on the thermodynamic and kinetic conditions of medium but also on the intrinsic properties of the sediment-metal couple.

Keywords: *sediment-heavy metals-sorption-batch adsorption- propriety- interface*

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تصرفات بعض المعادن الثقيلة مثل الرصاص (Pb)، الزنك (Zn)، النحاس (Cu) والكاديوم (Cd) على المستوى السطحي (للماء و الراسب) من أجل المساهمة في فهم أفضل لميكانيزم احتباس هذه الملوثات في محيطها الطبيعي.

تمت دراسة عينات الرواسب من شتى الجوانب الكيميائية، الفيزيائية و الشكل الهندسي و البلوري و ذلك باستعمال عدة تقنيات منها FTIR، DRX، Microscopie، granulométrie، Fluorescence X، porosité، CEC. مكنتنا النتائج المحصل عليها من حسن معرفة الحالة الفيزيائية و الكيميائية للراسب المأخوذ، مما ساعدنا فيما بعد لشرح و ترجمة التفاعلات بين الأيونات المعدنية و عينات الراسب من جهة.

قد تمت من جهة أخرى دراسة بطريقة نظامية للإدمصاص في حالة توازي العينات المأخوذة للأجزاء الحبيبية مع الأيونات المعدنية في الحالة الإنفرادية و التعددية. من أجل هذا، قد تم تعيين تأثير بعض العوامل مثل زمن التماس، تركيز الملوث، قوة التآين، المادة العضوية، حجم الجزيئات الحبيبية و درجة حرارة المحيط. النتائج المحصل عليها قد مكنتنا من استنتاج أن إدمصاص المعادن الثقيلة يتعلق بالشروط الترموديناميكية و الحركية للمحيط وأيضا بالخواص الأساسية للثنائي راسب / أيون معدني.

الكلمات الرئيسية : الرواسب، المعادن الثقيلة، الإمتزاز، الإدمصاص الدفعي، الخصائص، الواجهة.