

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 تهيئة الساحل
Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



Thèse en vue de l'obtention du

Diplôme de Magister

Option : Climatologie - Océanologie

Thème

**Comportement des éléments traces
métalliques dans une matrice
sédimentaire par des études d'extraction
séquentielle et par adsorption**

Présenté par :

M^{lle} Madani Laalia Nawel

Soutenu le : 23/12/2014

devant le jury :

M. BELKESSA R.
M. BOULAHIDID M.
Mme. HOUMA F.
Mme. GHAZI K.
M. HAMDI B.

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

Président
Examinateur
Examinateur
Membre Invité
Promoteur

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 تهيئة الساحل
Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



Thèse en vue de l'obtention du

Diplôme de Magister

Option : Climatologie - Océanologie

Thème

**Comportement des éléments traces
métalliques dans une matrice
sédimentaire par des études d'extraction
séquentielle et par adsorption**

Présenté par :

M^{lle} Madani Laalia Nawel

Soutenu le : 23/12/2014

devant le jury :

M. BELKESSA R.
M. BOULAHIDJ M.
Mme. HOUMA F.
Mme. GHAZI K.
M. HAMDI B.

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

Président
Examinateur
Examinateur
Membre Invité
Promoteur

Remerciements

Tout d'abord, j'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury : Monsieur BELKESSA Rabah Professeur à l'E.N.S.S.M.A.L ; Monsieur BOULAHIDID Mostefa, Professeur à l'E.N.S.S.M.A.L, Madame HOUMA BACHARI Fouzia, Professeur à l'E.N.S.S.M.A.L, qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail. Je suis certaine que leurs apports en connaissances, leurs critiques et observations constructives me seront d'une aide précieuse afin de mieux comprendre et améliorer certains points de ce travail.

Je voudrais ensuite remercier Monsieur le Professeur HAMDY Boualem pour avoir dirigé cette thèse de magistère. Je lui adresse ma sincère gratitude pour la bienveillance avec laquelle il a guidé mes travaux, ainsi pour son soutien et ses orientations tout au long de ce travail de mémoire.

Je tiens à remercier la petite équipe du laboratoire de chimie, plus particulièrement Mekki pour son aide précieuse et ses orientations lors mes expériences menées au laboratoire et aussi pour sa disponibilité tout au long de ce travail.

Mes remerciements les plus chaleureux vont tout particulièrement à mes parents qui ont été à mes côtés tout au long de ces années de mon travail, dans les moments difficiles et de joie. Je leur suis pleinement grée de leur soutien moral et matériel qui m'a été indispensable durant tout ce temps de labeur. J'espère que ce travail leurs témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

Je dédie également ce travail à mes chers amies *Meriem, Wissam et Moufida*, tout en les remerciant aussi pour leur soutien moral au cours de cette période de travail, et toute autre personne m'ayant soutenue de loin ou de près.

Une dernière pensée pour ma grand-mère *Djedda fatma*, qui même si n'était pas toujours présente à mes côtés, elle a toujours été dans mon cœur.

Sommaire

Liste des tableaux.....	I
Liste des figures.....	II
Liste des symboles.....	V
Liste des abréviations.....	VI
Introduction Générale.....	11

Chapitre I : Rappels bibliographiques

A. Géochimie environnementale

A. 1. Les sédiments	15
A. 1.1. Origine et nature des sédiments.....	15
A. 1.2. Classification granulométrique des sédiments	15
A. 1.3. Minéralogie des sédiments	17
a. Fraction minérale	17
a.1. Sables et limons	18
a.2. Argiles	18
a.3. Carbonates	21
a.4. Sulfures.....	21
a. 5. Oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse.....	21
b. Fraction organique.....	22
A. 2. Les métaux lourds	23
A. 2.1. Propriétés physico-chimique et atomique	24
A. 2.2. Toxicité.....	26
a. Le plomb	26
A. 2.3. Origine des métaux lourds à l'état de traces.....	27
A. 2.4. Spéciation des métaux	28
A. 2.5. Extraction séquentielle	28
a. La fraction échangeable.....	28
b. La fraction réductible.....	29
c. La fraction oxydable.....	29

d. La fraction résiduelle ou digestion à l'eau régale	29
e. Schéma du Bureau Communautaire de Référence (BCR).....	30
A. 2.6. Mobilité des métaux dans les sédiments	30
A. 2.7. Facteurs contrôlant la rétention des métaux lourds	32
a. Influence du pH	32
b. Influence du potentiel d'oxydoréduction.....	33
A. 2.8. Diagramme de stabilité Eh-pH	33
B. Adsorption en phase aqueuse	
B. 1. Principaux mécanismes d'interaction entre les éléments métallique à l'état de traces et le sédiment	34
B.1.1. Adsorption	35
B.1.2. Précipitation.....	36
B.1.3. Complexation.....	37
B.1.4. Substitution.....	38
B.1.5. Inclusion ou piégeage mécanique.....	38
B.2. Principaux facteurs influençant la rétention des éléments métallique à l'état de traces ...	38
B.2.1. pH	39
B.2.2. Condition d'oxydoréduction.....	39
B.2.3. Force ionique	40
B.2.4. Température.....	40
B.3. Adsorption : approche qualitative	41
B.3.1. Adsorbants	41
a. Réseau poreux	41
b. Structure des grains	42
c. Surface spécifique	42
d. Principaux adsorbants	43
B.3.2. Différents processus de transport dans les adsorbants.....	43
B.4. Adsorption : approche quantitative.....	44
B.4.1. Cinétique d'adsorption	44
a. Représentation graphique d'une cinétique d'adsorption.....	45
b. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	45
B.4.2. Isothermes d'équilibres d'adsorption	46

a. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	46
b. Types d'équilibre d'adsorption	47
c. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	48
c.1. Modèle de Langmuir	48
c.2. Modèle de Freundlich.....	49
B.4.3. Thermodynamique d'adsorption.....	49
B.5. Méthodes de quantification.....	50
B.5.1. Spectroscopie d'absorption atomique.....	50

Chapitre II : Matériels et méthodes

A. Extraction séquentielle

A.1. Mode opératoire de l'extraction séquentielle	52
---	----

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

B.1. Essais en batch	54
B.1.1. Solutions métalliques utilisées.....	54
B.1.2. Mode opératoire des essais en batch.....	55
B.1.3. Mode opératoire de l'extraction du Pb^{2+} adsorbé sur les différentes fractions du sédiment	57
B.2. Protocoles expérimentaux	58
B.2.1. Effet de la durée de contact sur la relargation des métaux lourds	58
B.2.2. Isothermes d'adsorption et influence de la température sur la rétention des métaux lourds.....	58
B.2.3. Influence de la concentration métallique initiale sur la rétention des métaux lourds....	59

C. Matériel utilisé au laboratoire

C.1. Matériel consommable.....	59
C.2. Verrerie	60
C.3. Appareils et système de mesure	61
C.3.1. Petit matériel de Laboratoire	61
C.3.2. Gros matériel de Laboratoire	61

Chapitre III : Résultats et discussions**A. Caractérisation des sédiments utilisés**

A.1. Caractéristiques physico-chimiques	66
A.2. Caractéristiques chimiques	66
A.3. Caractéristiques physiques	66

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

B.1. Influence du temps de contact sur la relargation des métaux lourds	67
B.2. Isothermes d'adsorption	71
B.3. Influence de la concentration métallique initiale sur la rétention des métaux lourds	74
B.4. Influence de la température sur la rétention des métaux lourds	75

Conclusion.....	83
-----------------	----

Références bibliographiques.....	86
----------------------------------	----

Annexes

Annexe 1.....	99
Annexe 2.....	101
Annexe 3.....	104

Liste des tableaux

Tableau 1 - Echelle et dénomination granulométriques (AFNOR) (Chamley, 2000)	16
Tableau 2 - Gamme de concentration élémentaire (%) pour les substances humiques (Stevenson, 1994).....	23
Tableau 3 - Teneur des groupes fonctionnels principaux pour les substances humiques (Stevenson, 1994).....	23
Tableau 4 - Les propriétés physico-chimiques et atomiques du Plomb, Zinc, et Cuivre (Lahmar, 2010)	25
Tableau 5 - Teneur critique des sols en métaux lourds pour la croissance des végétaux, des animaux et la consommation humaine. (Singh, 1994 in Pagatto, 1999).....	26
Tableau 6 - Sources de pollution des métaux lourds dans l'environnement (Colandini, 1997 ; Marot, 1998 ; Pagatto, 1999 ; Ramade, 2000 ; Miquel, 2007)	27
Tableau 7 - Normes relatives aux teneurs maximales dans les sols de trois métaux toxiques (Pb, Zn, et le Cu) édictées par l'Union Européenne et divers pays de l'OCDE (en mg/kg de sol en poids sec) (Ramade, 2000)	27
Tableau 8 - Réactifs utilisés pour la minéralisation de la fraction résiduelle (Durand, 2003).	29
Tableau 9 - Schéma d'extraction séquentielle du Bureau Communautaire de Référence.	30
Tableau 10 - Ordre d'affinité des métaux lourds pour les constituants du sol ((Forbes et <i>al.</i> , 1974 ; Kinniburgh et <i>al.</i> , 1976 ; Murray, 1975 ; Schnitzer, 1969 ; Stevenson, 1977 et Verloo et Cottenie, 1972) in Elliott et <i>al.</i> , 1986)	31
Tableau 11 - Effets du pH et du potentiel redox sur la mobilité des métaux traces du sol (Förstner, 1985 in Hlavackova, 2005)	31
Tableau 12 - Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979 <i>in</i> Manole Creangă, 2007).	41
Tableau 13 - Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	43
Tableau 14 - Les modèles de cinétique utilisées dans la littérature (Lahmar, 2010).....	46
Tableau 15 - Volumes prélevés de la solution mère pour la préparation des solutions filles.....	54
Tableau 16 - Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique lors des expériences de lixiviation.....	58
Tableau 17 - Conditions expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'étude de l'effet de la température sur la rétention des métaux lourds.....	58
Tableau 18 - Conditions expérimentales concernant l'influence de la concentration métallique initiale sur la rétention des métaux lourds.....	59
Tableau 19 - Liste des produits chimiques utilisés.....	60
Tableau 20 - Résultats des caractéristiques physicochimiques obtenus des sédiments utilisés.....	67
Tableau 21 - Constantes de vitesse des différents modèles utilisés pour l'adsorption du Pb par les fractions du sédiment à 20°C.....	70
Tableau 22 - Paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes d'adsorption du Pb sur les fractions du sédiment à : 20°C, 30°C et 40°C.....	72
Tableau 23 - Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour la fraction 1 à : 20°C ; 30°C et 40°C.....	77

Tableau 24 - Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour la fraction 2 à : 20°C ; 30°C et 40°C.....77

Tableau 25 - Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour la fraction 3 à : 20°C ; 30°C et 40°C.....78

Tableau 26 - Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour la fraction 4 à : 20°C ; 30°C et 40°C.....78

Liste des figures

Figure 1- Diagramme triangulaire de classification des sédiments en fonction de leur textures (Campy et Meyback, 1995).....17

Figure 2- Les deux étapes d'arrangement en couche des structures de base formant les minéraux argileux.....18

Figure 3- Représentation schématique de la structure chimique des feuillets des Kaolinites, des Illites et des Smectites (d'après Grim, 1968).....19

Figure 4- Diagramme de stabilité pH-Eh (Diagramme de Pourbaix) du plomb.....34

Figure 5- Principales interactions entre atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (d'après Manceau *et al.*, 2002).....35

Figure 6- Représentation schématique de la double couche de Gouy-Stem (d'après Duhaufour, 1997).....36

Figure 7- Schématisation des deux types de formation de complexes de surface : complexes de sphère interne et de sphère externe (d'après Herbillon, 1994).....38

Figure 8- Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes (Benamraoui, 2014).....42

Figure 9- Représentation schématique des surfaces internes et externes d'un adsorbant (Benamraoui, 2014).....43

Figure 10- Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (d'après Sun et Meunier, 2003).....44

Figure 11- 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).....47

Figure 12- Mode opératoire des essais en batch (Lahmar, 2010).....56

Figure 13- Agitateur rotatif à mouvements verticaux lors des expériences de lixiviation.....57

Figure 14- Verrerie utilisée lors des manipulations au laboratoire.....60

Figure 15- Photos du petit matériel utilisé au laboratoire.....61

Figure 16- Bain thermostaté muni d'un agitateur.....62

Figure 17- Centrifugeuse.....62

Figure 18- Distillateur couplé à un déminéralisateur.....62

Figure 19- Etuve.....62

Figure 20- Spectrophotométrie d'Adsorption Atomique (SAA).....62

Figure 21- Hotte.....62

Figure 22- Agitateur rotatif à mouvements verticaux.....63

Figure 23- Images montrant les trois fractions granulométriques, obtenues en : a) sous microscope optique (grossissement $\times 50$) ; b) sous microscope électronique à Balayage (Lahmar, 2010).....65

Figure 24- Effet du temps de contact sur quantité résiduelle du Pb^{2+} sur les différentes fractions du sédiment pendant un intervalle de temps d' 1h et 1h30.....69

Figure 25- Cinétiques de relargation du plomb sur les fractions du sédiment modèle du Pseudo-premier ordre.....70

Figure 26- Cinétiques de relargation du plomb sur les fractions du sédiment modèle du Pseudo-second ordre70

Figure 27- Isothermes d'adsorption du Pb sur les fractions (\blacklozenge) F1, (\blacksquare) F2, (\blacktriangle) F3, (\blackcross) F4 à : 20°C ; 30°C ; 40°C71

Figure 28- Isothermes d'adsorption du Pb sur les fractions (\rightarrow F1, (\rightarrow F2, (\rightarrow F3, (\rightarrow F4 à : 20°C. (à gauche) modèle de Langmuir ; (à droite) modèle de Freundlich73

Figure 29- Isothermes d'adsorption du Pb sur les fractions (\rightarrow F1, (\rightarrow F2, (\rightarrow F3, (\rightarrow F4 à : 30°C. (à gauche) modèle de Langmuir ; (à droite) modèle de Freundlich.....73

Figure 30- Isothermes d'adsorption du Pb sur les fractions (\rightarrow F1, (\rightarrow F2, (\rightarrow F3, (\rightarrow F4 à : 40°C. (à gauche) modèle de Langmuir ; (à droite) modèle de Freundlich.....73

Figure 31- Evolution des a) quantités adsorbées et des b) rendements de fixation du Pb sur les fractions (\blacklozenge) F1, (\blacksquare) F2, (\blacktriangle) F3, (\blackcross) F4 du sédiment en fonction de la concentration métallique initiale à 20°C.....74

Figure 32- Isothermes d'adsorption du Pb sur F1, F2, F3, F4 à : 20°C (\rightarrow) ; 30°C (\rightarrow) ; 40°C (\rightarrow) ..76

Figure 33- Variation de l'enthalpie d'adsorption ΔH_a° (kJ/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) du Pb en surface des fractions (\rightarrow) F1, (\rightarrow) F2, (\rightarrow) F3, (\rightarrow) F4 du sédiment ... 80

Figure 34- Variation de l'entropie d'adsorption ΔS_a° (kJ/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) du Pb en surface des fractions (\rightarrow) F1, (\rightarrow) F2, (\rightarrow) F3, (\rightarrow) F4 du sédiment 81

Figure 35- Variation de l'entropie d'adsorption ΔG_a° (kJ/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) du Pb en surface des fractions (\rightarrow) F1, (\rightarrow) F2, (\rightarrow) F3, (\rightarrow) F4 du sédiment à : 20°C ; 30°C et 40°C.....82

Figure 36- Droites de corrélation des modèles cinétiques (\rightarrow) : a) pseudo-premier ordre et b) pseudo-second ordre des fractions (\blacklozenge) F1, (\blacksquare) F2, (\blacktriangle) F3, (\blackcross) F4.....100

Figure 37- Droites de corrélation (\rightarrow) : des modèles de Langmuir (à gauche) et Freundlich (à droite) du Pb pour les fractions (\blacklozenge) F1, (\blacksquare) F2, (\blacktriangle) F3, (\blackcross) F4 à : a) 20°C ; b) 30°C ; c) 40°C103

Figure 38- Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux (Sun et Meunier, 2003).....104

Liste des symboles

<u>Symbole</u>	<u>Définition</u>	<u>Dimension</u>
ΔG_a°	Energie libre de Gibbs	kJ/mol
ΔH_a°	Variation de l'enthalpie	kJ/mol
ΔS_a°	Variation de l'entropie	J/mol
b	Constante de Langmuir	l/mg
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
K ou F	Constante de Freundlich	$\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{l}^{1/n}/\text{g}$
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%	Rendements de fixation	%
M.mol	Masse molaire	g/mol
n	Coefficient de Freundlich	
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	
t	Temps	heure
T ou T°C	Température	K ou °C
V	Volume de la solution métallique	l ou ml
Ø	Diamètre	µm

Liste des abréviations

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>
(aq)	Aqueux
(s)	Solide
F1	Fraction échangeable et carbonée
F2	Fraction réductrice (oxyde de fer et de magnésium)
F3	Fraction organique ou oxydable
F4	Fraction résiduelle (digestion à l'eau régale)
AF	Acides Fulviques
AFNOR	Agence Française de NORmalisation
AH	Acides Humiques
DRX	Diffraction des Rayons X
Eh ou pe	Potentiel d'oxydoréduction ou potentiel de l'électron libre
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
M.E.B/EDS	Microscope Electronique à Balayage couplé avec un Système de microanalyse par Dispersion d'Energie
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
NF	Norme AFNOR
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economique
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 Générale

La distribution, mobilité, biodisponibilité, toxicité, bio-accumulation, et la biodégradation des éléments chimiques, ne dépendent pas seulement de leurs concentrations, mais aussi de leurs états dans les systèmes naturels [Zolotov et *al.*, 1990 ; Zirino et *al.*, 1972]. La mobilité d'un métal est également un paramètre de première importance, qui influence sa distribution dans les différents compartiments (sédiments, eaux ou atmosphère) et sa vitesse de transport [Wells et *al.*, 2000]. Pour de nombreux métaux (ex.: Cd, Cu, Pb, Zn), la réponse biologique provoquée par le métal dissous dépend de la concentration de l'ion métallique libre Mn^{+} [Voelker et *al.*, 2001]. Pour un organisme aquatique donné, les effets biologiques d'un métal dissous vont également dépendre de divers autres facteurs environnementaux (ex: pH, dureté [Ca], alcalinité, concentration et nature de la matière organique dissoute). Ces facteurs peuvent en principe agir de deux manières : directement sur l'organisme, en influant sur sa physiologie et donc sa sensibilité au métal, ou indirectement, en influençant notamment la spéciation du métal dans le milieu [Tipping et *al.*, 1998 ; Pesavento et *al.*, 2001].

Les métaux présents dans le milieu aquatique peuvent subir des changements de phase, passant par exemple de la phase dissoute à la phase solide par adsorption sur les particules en suspension. Ils peuvent également subir des changements d'état d'oxydation soit par le biais de processus chimiques (e.g. par photo réduction) ou de processus biologiques (e.g. par l'action d'enzymes provenant du phytoplancton ou des microorganismes). Donc la spéciation des éléments occupe une bonne place dans la chimie de l'environnement [Pérez-Bendito et *al.*, 1999].

De façon générale, l'étude de la spéciation est basée sur: 1) la détermination des différentes formes chimiques d'un métal dans son milieu (aqueux, solide,...). 2) La méthode analytique mise en œuvre pour la détermination des formes chimiques du métal. Ces déterminations nécessitent souvent un prétraitement très soigné et une étape de séparation et de pré-concentration plus importante.

Ainsi les chimistes qui travaillent sur les éléments métalliques essaient actuellement de répondre aux deux questions suivantes :

-Quelles sont les formes chimiques dans lesquelles les métaux se trouvent dans les échantillons ?

-Quelle est la concentration de chaque forme du métal et son effet sur les différents milieux naturels?

La répartition du métal en ses différentes formes chimiques en phase dissoute peut être déterminée par calcul. Ces calculs sont basés sur l'utilisation des constantes d'équilibres des complexes susceptibles d'être présents dans le milieu étudié, ainsi que les concentrations totales des espèces considérées [Nolting et *al.*, 1992 ; Mackey et *al.*, 1990]. Mais ces constantes de stabilité dépendent des conditions dans lesquelles les métaux se trouvent dans leurs milieux naturels, comme par exemple la température, la salinité et la force ionique. De plus, certains complexes sont à des concentrations extrêmement faibles, et ils se trouvent souvent instables, ce qui empêche la détermination des concentrations réelles de ces complexes, et rend cette méthode de calcul moins représentative et plus délicate à mettre en œuvre.

Le but de ce travail est de savoir que les métaux se trouvent dans l'eau de mer en plusieurs teneurs selon la composition de l'eau de mer, et cela est très important au niveau de l'accumulation des ions métalliques dans les organismes vivants. De plus, nous allons étudier la répartition des métaux en forme organique et inorganique, car l'accumulation des ions métalliques dépend de la forme chimique surtout la forme inorganique et la forme mobile.

L'objectif de cette étude vise à mieux comprendre l'ensemble des interactions entre le métal et les différentes fractions du sédiment ainsi que la capacité et la durabilité de rétention des métaux lourds par ces différentes fractions. Ceci servira de base pour une meilleure contribution et gestion à la valorisation des sédiments marins pollués.

Bien que seuls les sédiments fluviaux aient fait l'objet de cette thèse, ceci devrait permettre de s'intéresser dans une optique future aux mécanismes de valorisation des sédiments pollués.

Ainsi pour mener à terme ce travail, nous avons réalisé une étude des différents mécanismes d'échanges d'un seul élément métallique (Pb^{2+}) à l'interface eau-fractions du sédiment (carbonée et échangeable, réductrice, oxydable et résiduelle) en fonction du temps de contact et de la température, de la granulométrie et de la structure du sédiment. La quantité fixée du sédiment a été appréciée en réalisant des isothermes de sorption en régime statique en mono élément. Nous nous sommes intéressés en particulier, dans cette étude, aux phénomènes d'adsorption, où la modélisation cinétique, 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'interactions sédiment-ion métallique.

Aussi, nous nous sommes axés sur le phénomène de lixiviation pour mieux comprendre le comportement de relargage des métaux lourds au sein de la matrice sédimentaire. Et ce afin de nous permettre de tirer des conclusions sur la possibilité ou non de la réutiliser les sédiments pollués à des fins d'aménagements sans avoir des répercussions néfastes sur l'environnement (remise en suspension des métaux lourds)

Ce manuscrit comporte trois grands chapitres :

- La chapitre I fait l'objet de '*Rappels bibliographiques*' ayant pour but de mettre en exergue la géochimie environnementale par la description des différentes caractéristiques minéralogiques, physiques et chimiques de ces sédiments pouvant avoir une influence sur les phénomènes d'adsorption qui se déroulent en surface de ces derniers. Sur l'évaluation de la toxicité des métaux, la description de leurs propriétés physico-chimiques, l'extraction séquentielle du sédiment ainsi que de leur spéciation et des facteurs contrôlant leur rétention par les sédiments. Et enfin, l'étude des différents phénomènes de transfert de matière, plus précisément le phénomène d'adsorption qui fera l'objet d'une approche qualitative et quantitative (cinétique, isotherme, thermodynamique), ainsi que la description des principaux facteurs influençant la rétention des métaux lourds par les différentes fractions du sédiment.
- Le chapitre II '*Matériels et méthodes*' expose une description des différents protocoles, manipulations et procédures méthodologiques des expérimentations

réalisées au cours de ce travail, à savoir : la caractérisation des sédiments utilisés, les étapes d'extraction séquentielle (carboné et échangeable, réductrice, oxydable et résiduelle), les expériences d'adsorption en batch ainsi que celles de lixiviation réalisées au laboratoire dans les conditions opératoires données.

- Le chapitre III '*Résultats et discussions*' présente l'étude des isothermes d'adsorption ainsi que celle des cinétiques de relégation du Pb^{2+} par les différentes fractions du sédiment en fonction du temps de contact.

Chapitre I :

Rappels bibliographiques

A. Géochimie environnementale

A. 1. Les sédiments

Les sédiments sont constitués de phase minérale ou organique. Dans le dictionnaire de géologie [Faucoult et Raoult, 1980], les sédiments sont définis comme « un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou matières précipitées ayant, séparément, subi un certain transport ». Ce sont des matériaux issus de l'attaque physique de la force éolienne des sols et de force alluviale des bassins versants, transportés sous l'action de l'eau, la température, l'humidité, l'activité biologique, ... (Chamley, 2000), et par l'attaque chimique telle que la réaction d'hydrolyse, de dissolution minérale, d'oxydation et d'hydratation/déshydratation (Cojan et Renard, 1999). Ces sédiments transportés sont ensuite déposés dès que le débit du cours d'eau faiblit, dans des bassins de sédimentation et forment des roches sédimentaires (Schneider, 2001).

A. 1.1. Origine et nature des sédiments

Les particules solides qui constituent les dépôts de sédiment ont principalement deux origines.

- *Les sédiments d'origine endogène* : proviennent de la production autochtone du milieu, sont principalement constitués de matières organiques (débris de plantes aquatiques, cadavres de microphytes ou d'animaux) [Schneider, 2000].
- *Les sédiments d'origine exogène* : sont constitués suite à un apport de matières allochtones. Ils sont issus des particules minérales provenant d'une part de l'érosion éolienne des sols et d'autre part de l'érosion hydrique du 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).

Le lieu où se déposent les particules et leur taille dépendent principalement de la force du courant et de l'environnement géologique. Ainsi, dans les ports où le courant est faible, la sédimentation est favorisée [L'Yavanc, 1999].

A.1.2. Classification 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. La granulométrie a pour objectif de mesurer les dimensions et les variations de tailles d'un grain sédimentaire et de connaître la fréquence statistique des différentes classes granulométriques constituant cette formation. Bien que de formes très variées, les particules sont assimilées à des sphères de volume équivalent lors d'une analyse granulométrique (Chamley, 2000).

Cette analyse fait souvent appel à une échelle des classes granulométriques faisant ainsi apparaître plusieurs catégories tels que 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 taille

selon le système français de normalisation granulométrique (AFNOR) sont les suivantes (Tab.1):

<i>Dénomination</i>	<i>Diamètre des grains (mm)</i>	<i>Méthode d'étude</i>
Rudites	Blocs	250
	Gros cailloux	80
	Graviers	25
	Petits cailloux	4
	Granules	2
Sablé	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	

Tableau 1. Echelle et dénomination 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, ...). Dans tous les cas, ce sont les fractions fines et en particulier les argiles, qui sont considérées comme des éléments influençant le comportement d'un sol, en raison de leur caractère et structure en feuillets (Cojan et Renard, 1999).

Les sédiments peuvent être classés 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.1) (Campy et Meyback, 1995).

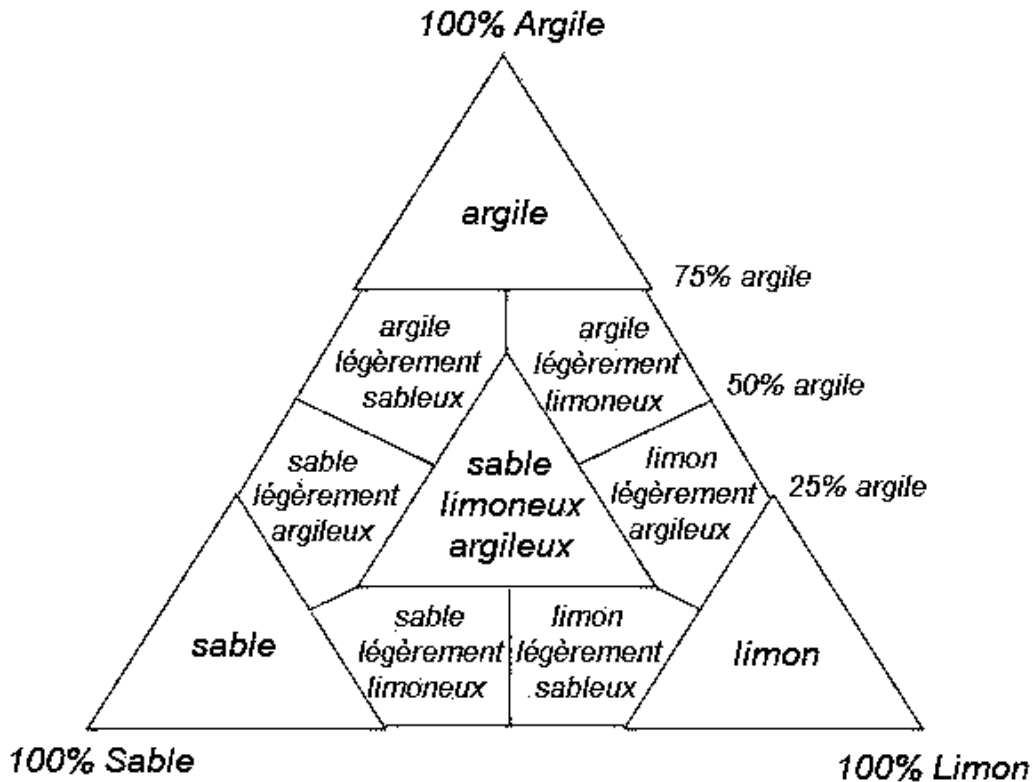


Figure 1. Diagramme triangulaire de classification des sédiments en fonction de leurs textures (Campy et Meyback, 1995).

A.1.3. Minéralogie des sédiments

La composition minérale des sédiments diffère selon la constitution pétrographique des bassins versants, la structure de leur couvert végétal et 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 métalliques et de matières organiques (Duchaufour, 1997).

a. Fraction minérale

Elle provient de la désagrégation et de l'altération des roches sous-jacentes : elle consiste en des fragments de roches et des grains minéraux de taille et de nature variée.

La fraction minérale englobe des minéraux :

- '*Primaires*' (quartz, feldspaths, micas, ...) hérités de la roche mère, formant ainsi ce qu'on appelle le squelette du sol (abondants dans les fractions grossières ou moyennes).
- '*Secondaires*' (argiles, oxydes libres, ...), ce sont des constituants qui ont la plus grande réactivité chimique, du fait des surfaces qu'ils développent et de leurs charges.

Ils résultent de l'altération chimique 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, feldspaths et de micas (Sposito, 1984), et ils interviennent quasiment pas dans les phénomènes d'adsorption des polluants (Dutheil, 2003).

a.2. Argiles

Les argiles sont les produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique (Amirouche, 2011).

En sédimentologie, les argiles sont constituées de minéraux dont les particules n'excédant pas 4µm de diamètre équivalent selon les normes AFNOR (Tab.1) (Chamley, 2000). Alors que par convention les minéraux argileux sont décrits comme les particules, du sol dont le diamètre est inférieur à 2µm (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 silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, appartenant le plus souvent à la famille des phyllosilicatés, microcristallins, à structure en feuillets (phylolithes) (Duchaufour, 1997) et sont constitués de petites particules dont la partie poreuse est partiellement ou totalement occupée par une solution chimique. La structure cristalline des argiles correspond à une superposition de feuillets constitués de (Fig.2):

- Couches tétraédriques à base de silice (Si-O) (combinaison de tétraèdres, à noyau de silicium encadré par des atomes d'oxygènes, formant des mailles hexagones) et,
- Couches octaédriques à base d'Al-Ou Mg-OH (combinaison d'octaèdres, à noyau d'aluminium ou magnésium encadré par des groupements -OH), entre lesquels se placent divers cations tels que K^+ , Na^+ et Ca^{2+} (Alloway, 1995).

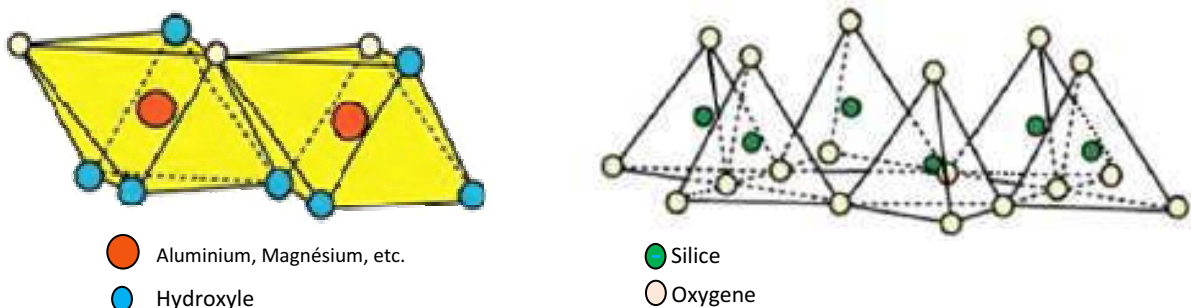


Figure 2. Les deux types d'arrangement en couche des structures de base formant les minéraux argileux.

Suivant la nature du feuillet et la valeur de la charge, on distingue trois principaux groupes d'argiles (Gaboriau 1997, Coussy 2002) : les kaolinites (T-O), l'illite (T-O-T) et les smectites (T-O-T).

- **Les kaolinites** (*kaolinite, Bertierine, Dickite, Nacrite, Halloysite*) : sont constituées par une couche tétraédrique (silice) et une couche octaédrique (alumine). Elles se présentent sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de nombreux feuillets. Chaque feuillet a une épaisseur de 7\AA . 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 (Fig.3). Les feuillets sont fortement liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes et des forces de *Van Der Waals*. Les kaolinites sont dites argiles non-gonflantes car elles ont des faibles propriétés d'hydratation, les espaces inter-foliaires ne sont notamment pas hydratables.
- **Les Illites** : leur feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine (O) comprise entre deux couches de silice (T). l'épaisseur du feuillet est d'environ 10\AA (Fig.3). Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites. Les illites sont des argiles non-gonflantes.
- **Les Smectites** (*Montmorillonites, Beidellite, Nontronite, Hectonite, Saponite, Sauconite*) : sont constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. A l'inverse de la kaolinite, l'espace inter-foliaire des smectites est hydratable. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10\AA (Fig.3). Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites et des illites.

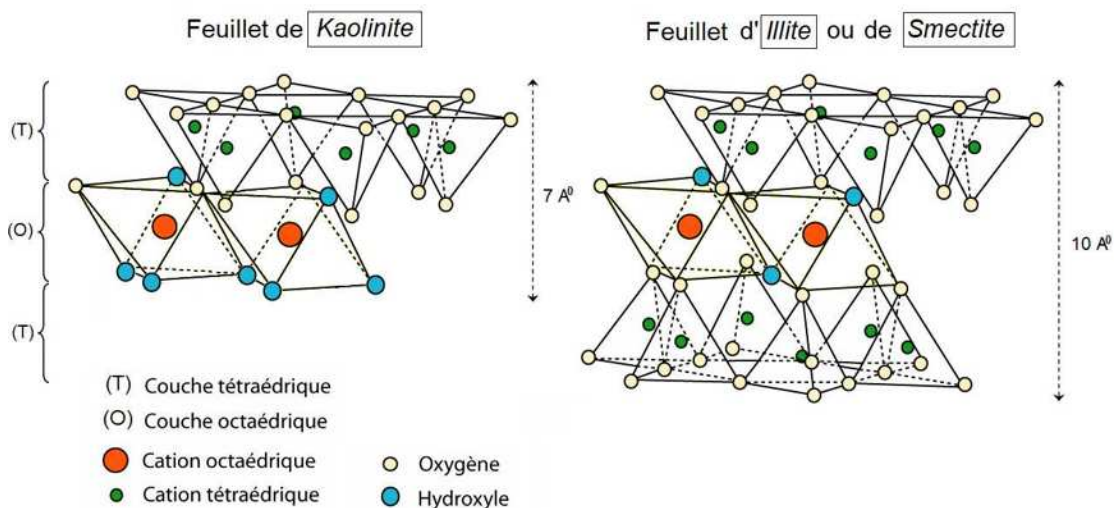


Figure 3. Représentation schématique de la structure chimique des feuillets des Kaolinites, des Illites et des Smectites (d'après Grim, 1968).

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 inter-foliaire (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 800m²/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 (Ramarrions, 2008).
- **La capacité de gonflement en présence d'eau** : elle correspond à la capacité de laisser pénétrer des molécules d'eau dans l'espace inter-foliaire et à la formation d'états hydratés existants sur des domaines précis de pression relative. Cette capacité d'hydratation 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 la cohésion entre feuillets qui peut se rompre lors de l'hydratation et modifier par la suite la micro-texture des argiles (Gautier, 2008).
- **La capacité d'échange cationique (échange d'élément avec le milieu)** : l'électroneutralité des charges négatives à la surface des minéraux argileux (smectites, illites, vermiculites, saponites) est assurée par la présence de cations, compensateurs (K⁺, Na⁺, Ca⁺), hydratés ou non qui prennent place dans l'espace inter-foliaire. Ces cations ont la possibilité d'échanger avec ceux contenus dans la solution environnante, ceci en fonction de leur degré d'affinité pour la surface de l'argile (Marot, 1998). Ainsi, la capacité d'échange de cations est définie comme le nombre de cations monovalents ou équivalents qu'il est possible de subsister aux cations échangeables pour compenser la charge électrique d'un minéral (Gautier, 2008).

Ce phénomène est décrit sous le nom de substitution isomorphe car les dimensions des feuillets restent quasi-inchangées. (Wakim, 2005), 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 des cations à échanger, elle est d'autant plus importante que le cation est petit (Kribi, 2005). D'autre part, il faut noter qu'il existe deux types de charges dans les milieux argileux :

- **Une charge permanente ou structurelle** liée aux substitutions ioniques (Al³⁺ pour Si⁴⁺ dans les couches tétraédriques ; Mg²⁺ ou Fe³⁺ dans les couches octaédriques).
- **Une charge de surface variable** selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux (Wakim, 2005).

Ainsi, du fait de leur structure en feuillets, de leur grande surface spécifique et de leurs propriétés de charge, les argiles sont des agents importants de rétention des métaux dans le

milieu (Alloway, 1995) ou (Chatain, 2004). Elles adsorbent majoritairement les cations métalliques et dans une moindre mesure les anions.

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 μm , des encrustements et tests biologiques, des débris de squelettes, des pelotes fécales, ..., qui se trouvent liés par le biais d'un ciment calcaire (Chamley, 2000).

Les minéraux carbonatés les plus courants dans les milieux géo-pédologiques sont la calcite (CaCO_3) et la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) en plus des autres minéraux présents dans les sédiments tels 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 à d'autres minéraux plus ou moins abondants dans les sédiments : argile, quartz, opale, pyrite ou phosphate (Cojan et Renard, 1999). Les carbonates possèdent un double rôle dans les sédiments d'une part, leurs équilibres de dissolution contrôlent partiellement le pH, une teneur élevée rendant le sol alcalin et favorisent certains modes de fixation (Duchaufour, 1997). D'autre part, leur surface peut être le siège de phénomène de rétention des métaux principalement selon deux mécanismes : la précipitation conduisant à une croissance de la phase solide (Brunner et *al.*, 1986) et l'adsorption répondant à une accumulation de matière entre les phase solide et liquide.

a.4. Sulfures

Divers composés de soufre se constituent dans les sédiments. Les formes du soufre inorganique incluent le sulfate dissout (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 anaérobiques (conditions réductrices) ce soufre se trouve sous forme de sulfure, alors que se trouvant dans un sédiment bien aéré et bien séché (conditions oxydantes) 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 leur grande abondance dans la lithosphère, les cations de fer, d'aluminium et de manganèse donnent aux pH les plus fréquents des sols (c'est-à-dire, pour des valeurs de pH comprises entre 5 à 8) les plus importants oxyde, (oxy)hydroxyde et hydroxyde dans le sédiment : 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, sous forme soluble et complexée, et peuvent évoluer plus ou moins vite vers des

formes insolubles, amorphes ou cristallisés. Ils s'associent aux autres éléments du complexe d'altération en particulier les argiles (Duchaufour, 1997). Ces dernières composent avec les (oxy) hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse une fraction importante du complexe d'altération. Sont présents en abondance dans de nombreux sols et jouent un rôle prépondérant dans l'adsorption des ions métalliques compte tenu de leur faible solubilité dans les conditions ordinaires de pH (Sposito, 1989). Les oxydes de fer et d'aluminium sont des colloïdes à charge variable c'est-à-dire que leur charge de surface est déterminée par les paramètres de la solution (Herbillion, 1994, Stumm et Sulzberger, 1992), ils peuvent donc se protoner et se déprotoner et selon la valeur du pH, ils seront soit des échangeurs d'anions, soit des échangeurs de cations, soit encore des espèces neutres (Herbillion, 1994 ; Stumm et Sulzberger, 1992). Les oxydes de manganèse diffèrent des oxydes de fer et d'aluminium car ce sont principalement des échangeurs de cations (Herbillion, 1994).

b. Fraction organique

La fraction organique résulte de l'activité biologique animale et végétale du sol. Elle englobe ainsi toute une série de substances diverses, vivantes ou mortes, fraîches ou décomposées, simples ou complexes, de nature chimique différente.

Selon les études antérieures, la fraction organique d'un sol se divise en deux familles (Tran, 2009) :

- **Les substances non humiques** : sont des composés de structure chimiques assez simple. Elles regroupent agents pathogènes, acides organiques d'origine naturelle, acide aminés, acides organiques, protéines et glucides.
- **Les substances humiques**, qui représente une famille de macromolécules organique d'origine naturelles, ce sont des polymères constitués principalement de carbone et d'oxygène, de masse molaire relativement élevée allant de 2000 à 500 000g/mol (Bliefert et Perrand, 2001). Elles peuvent constituées plus de 85% de la fraction organique d'un sédiment. Elles sont issues de l'évolution des matières organiques fraîches sous des processus chimiques et enzymatiques (Colin, 2003), 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) selon leur solubilité dans des solutions à pH variable.

On peut distinguer trois types de matières humiques :

- *Les acides humiques 'AH'*, insolubles, dans l'acide mais solubles dans les milieux alcalins,
- *Les acides fulviques 'AF'*, solubles dans les acides et les bases (pour une large gamme de pH) et représentent souvent la fraction la plus importante des substances humiques totales.

- *Les humines*, sont insolubles dans les acides et les bases et sont très mal connues (Sparks, 1995 ; Sarret, 1998 ; Marot, 1998).

Du point de vue structure et composition et tenant compte de leur hétérogénéité, il est difficile de définir la formule chimique générique de ces substances humiques. Il est connu que ces dernières contiennent des composés phénoliques ou benzène carboxylique et des chaînes peptidiques et polysaccharidiques. Cependant il est préférable de donner leur composition élémentaire (Tab.2), qui selon Stevenson est la suivante :

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

Tableau 2. Gamme de concentration élémentaire (%) pour les substances humiques (Stevenson, 1994).

Ces composants organiques se caractérisent comme les argiles par une grande surface spécifique et par leur pouvoir gonflant permettant la pénétration de l'eau et la diffusion de molécules de petite taille qui peuvent ainsi se lier avec des substances humiques (Chaudhry, 1984). La forte affinité des composants organiques du sol pour les métaux est principalement due à la présence de nombreux groupements réactifs (carboxyles : -COOH, alcools : -OH, carbonyles -C=O, ... (Tab.3)) susceptibles de former des complexes d'ions interchangeables (Yong et al., 1992). Ces groupements contiennent également des groupes azotés (amines) et sulfurés (sulfate, acide sulfonique) (Bliefert et Perraud, 2001).

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

Tableau 3. Teneur des groupes fonctionnels principaux pour les substances humiques (Stevenson, 1994).

A. 2. Les métaux lourds

La notion de métaux lourds est apparue lorsque les premiers biologistes ont cherché à caractériser les protéines qui contenaient du soufre. Bien que cette notion de '*métaux lourds*' soit abondamment utilisée, le rapport d'information au Sénat français '*les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*' (rapport N°261, Sénat Français, 2001), indique : '*l'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique*'. C'est pourquoi la classification des métaux lourds est souvent discutée (Kayalto, 2009). 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 6g/cm³) ; d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique (Deschamps et *al.*, 2006).

Par confusion, compte tenu du caractère potentiellement toxique des composés de certains de ces métaux lourds (mercure, plomb, cadmium en particulier), on inclut même parfois dans la catégorie des métaux lourds certains éléments toxiques comme l'arsenic (métalloïde), voire certains composés organiques (Kayalto, 2009).

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.

Selon Picot (2002), pour les scientifiques, ces métaux lourds doivent être regroupés dans ce que l'on appelle les '*métaux en traces*' (ETM), car, normalement, on les retrouve dans les milieux naturels, en très faibles concentrations. Certains de ces éléments traces, sont essentiels pour les organismes vivants tels 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 tels le Pb, Hg, 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).

Le plomb est le métal lourd et contaminant modèle étudié dans le cadre de ce travail. Ce métal a été choisi car il figure parmi les métaux les plus représentés et les plus problématiques dans l'environnement (Haynes et Johnson, 2000 ; Mc Pherson et Chapman, 2000, Hagopian-Schlekat et *al.*, 2001). De plus, c'est l'un des métaux utilisés pour développer les différents modèles de biodisponibilité et de toxicité (Ankley et *al.*, 1994).

A. 2.1. Propriétés physico-chimique et atomique

Chaque métal est caractérisé par des propriétés physico-chimiques et atomiques qui le différencient des autres. Celles des métaux : le plomb, le zinc et le cuivre sont résumés dans le tableau suivant (Tab.4) tout en mettant l'accent sur celle du plomb. Ceci étant le métal choisi dans le cadre de cette étude.




Nom, Symbole, Numéro atomique	Plomb, Pb, 82	Zinc, Zn, 30	Cuivre, Cu, 29
Série chimique	Métal pauvre	Métal de transition	Métal de transition
Masse volumique	11 340 kg/m ³	7140 kg/m ³	8920 kg/m ³
Couleur	Blanc-gris	Gris-bleuté	Orange cuivré, métallique
Groupe, Période, Bloc	14, 6, p	12, 4, d	11, 4, d
N° CAS	7439-92-1	7440-66-6	7440-50-8
N° EINECS	231-100-4	231-175-3	231-159-6
Propriétés atomiques			
Masse atomique	207,2 u	65,38 u	63,546 u
Configuration électronique	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
État(s) d'oxydation	4, 2	2	2, 1
Structure cristalline	Cubique face centrée 	Hexagonale 	Cubique face centrée 
Oxyde	Amphotère	Amphotère	Faiblement basique
Propriétés physiques			
État ordinaire	Solide	Solide (diamagnétique)	Solide
Température de fusion	327,5 °C, 600,61 K	419,5 °C ; 692,68 K	1 084,4 °C ; 1 357,6 K
Température d'ébullition	1 748,9 °C, 2022 K	906,9 °C ; 1 180 K	2 566,9 °C ; 2 840 K
Volume molaire	18,26×10 ⁻⁶ m ³ /mol	9,16 ×10 ⁻⁶ m ³ /mol	7,11×10 ⁻⁶ m ³ /mol
Isotopes les plus stables			
Isotopes les plus stables	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.

Tableau 4. Les propriétés physico-chimiques et atomiques du Plomb, Zinc, et Cuivre (Lahmar, 2010).

A. 2.2. Toxicité

La toxicité des métaux lourds du fait de leur accumulation dans les sédiments a pour conséquence des effets préoccupants sur l'équilibre des écosystèmes et sur les populations (Bernard 1997 ; Salomons et *al.*, 1995). Cette toxicité est principalement due à la capacité de ces métaux à établir des complexes stables avec les protéines ce qui peut altérer les sites actifs ou déplacer des co-facteurs métalliques essentiels (Bernard, 1997). Ils peuvent ainsi, constituer un réel problème de santé publique (Baize, 1997 *in* Lassabatere, 2002), et cela à partir d'un certain seuil de contamination (Tab.5).

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

Tableau 5. Teneur critique des sols en métaux lourds pour la croissance des végétaux, des animaux et la consommation humaine. (Singh, 1994 *in* Pagatto, 1999)

Faisant l'objet d'une attention particulière, la toxicité du plomb est abordée séparément, et ce étant le métal choisi dans le cadre de ce travail.

a. Le plomb

Contrairement à d'autres métaux dont la présence est nécessaire au bon fonctionnement de l'organisme (Fe, Mg, Cu, Zn), le plomb n'intervient apparemment dans aucun mécanisme biologique. C'est un contaminant qui provoque d'importants dysfonctionnements physiologiques, biochimiques et comportementaux. Sa toxicité est connue depuis l'antiquité, les premières descriptions des coliques et de la goutte saturnine sont attribuées à Hippocrate près de 400 ans avant Jésus Christ (Garnier, 2005). Le plomb est neurotoxique, il peut provoquer de l'hypertension et des dommages sur les globules rouges, le système immunitaire et les reins. Chez les enfants, même à des concentrations micro-molaires dans le sang, le plomb peut altérer le développement du système nerveux, en interférant en partie, avec l'action des récepteurs de la N. méthyl-D-aspartate (NMDA) (Gurer et Ercal, 2000). Dans son second degré d'oxydation, le plomb se combine également avec les groupes thiols des protéines et à de fortes concentrations, cause la chute du taux d'antioxydant glutathion (GSH) (Gurer-Orhau et *al.*, 2004). De plus, il perturbe l'homéostasie du calcium, en interférant probablement avec des neurotransmetteurs Ca^{2+} dépendants. Son 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, dans les os et les dents, pouvant aussi provoquer une décalcification ou une ostéoporose (Glorennec et *al.*, 2007). L'adsorption du plomb se fait principalement par l'inhalation et l'ingestion (visage souillé par des particules, ongles, eau, etc.) et dans une moindre mesure par contact cutané.

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). Par 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 crustacés, 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 létal dépend de la sensibilité des espèces à ce métal (Cossa et *al.*, 1993).

A. 2.3. Origine des métaux lourds à l'état de traces

Les éléments traces métalliques sont transportés vers les sédiments selon deux processus (Harrison et Wilson, 1985), (Lara- Cazenave et *al.*, 1994, Alloway, 1995a et Pagotto, 1999).

Le premier, concerne les retombées sèches ou humides (apports atmosphériques notables). D'une part, le vent et l'atmosphère transportent des apports diffus aériens (d'origine lointaine ou proche) pour se déposer ensuite de façon régulière et être absorbé directement par les plantes, mais la majorité pénètre dans les sédiments à partir de la surface. D'autre part, par lessivage des surfaces imperméabilisées par le ruissellement des eaux pluviales. Le tableau suivant résume les principales sources d'apports anthropiques du plomb, du zinc et du cuivre (Tab.6). Celles des autres métaux (zinc et cuivre) sont données seulement à titre comparatif.

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.

Tableau 6. Sources de pollution des métaux lourds dans l'environnement (Colandini, 1997 ; Marot, 1998 ; Pagatto, 1999 ; Ramade, 2000 ; Miquel, 2007).

Le problème de la pollution 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 tel qui suit (Tab.7)

Pays	Union Européenne	Canada	France	Grande-Bretagne	Hollande	Suède	Suisse
Plomb	300	375	100	300	85	40	50
Zinc	300	600	300	300	140	75	200
Cuivre	140	150	100	135	36	40	50

Tableau 7. Normes relatives aux teneurs maximales dans les sols de trois métaux toxiques (Pb, Zn, et le Cu) édictées par l'Union Européenne et divers pays de l'OCDE (en mg/kg de sol en poids sec) (Ramade, 2000).

A. 2.4. Spéciation des métaux

La connaissance des teneurs totales en métaux des sédiments apporte des informations limitées, notamment sur les liaisons entre la phase solide et les métaux (Manceau et *al.*, 1996). Celle-ci ne renseigne pas sur la mobilité des métaux (Zhang et *al.*, 2003) et leur biodisponibilité (Ullrich et *al.*, 1999). Contrairement à la teneur totale, où la biodisponibilité du métal est gouvernée par sa forme chimique ou spéciation. Ainsi, une des clés de description de la mobilité des métaux est bien la '*spéciation*'. Elle désigne les formes spécifiques dans lesquelles un élément chimique se trouve dans une matrice (niveaux d'oxydation, forma organométallique,...).

L'importance de la spéciation demeure dans le fait que la mesure des concentrations des différentes formes de métaux dans les sédiments est plus délicate à réaliser que la détermination de la teneur totale (Adriani et *al.*, 2004). Ceci provient des difficultés à extraire la forme chimique souhaitée d'une matrice complexe, des perturbations des équilibres du système et des sensibilités des techniques de mesure.

De ce fait, 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 voire impossible à réaliser dans la plupart des cas (Queveuviller et *al.*, 1997 in Kribi, 2005). Par conséquent, la détermination des formes les plus larges, basées sur des extractions chimiques, se sont avérées être un bon compromis pour obtenir des informations sur la spéciation des métaux dans les sédiments et donc le risque de contamination de l'environnement.

La spéciation chimique peut être étudiée par :

- *Des méthodes spectroscopiques* : diffraction des rayons X, Microsonde, spectrométrie infrarouge,...
- *Des méthodes chimiques* : les extractions séquentielles utilisent un gradient de force chimique entre les métaux et les solides (Zhang et *al.*, 2003). Différents extractants de force chimique croissante sont utilisés successivement (Nirel and Morel, 1990).

A. 2.5. Extraction séquentielle

L'un des premiers à avoir utilisé les schémas d'extraction séquentielle est Tessier (Tessier et *al.*, 1979). Le principe est d'extraire avec des réactifs de force croissante des métaux contenus dans les phases solides des échantillons des sédiments fluviaux étudiés. Les fractions chimiques ainsi obtenues peuvent cependant se rattacher le plus souvent à des grandes classes des constituants du sédiment, pour lesquelles ces extractants ont été sélectionnés. Cette extraction est réalisée en trois étapes suivie d'une digestion à l'eau régale. Une description de chaque étape est donnée ci-dessous.

a- La fraction échangeable : elle représente la partie mobile et biodisponible (Sheppard et Stephenson, 1995) cité par (Gleyzes, 1999). Cette fraction regroupe les métaux adsorbés non spécifiquement sur les particules et facilement démobolisables

par échange d'ions avec des cations tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} ou NH_4^+ . Les solides intervenants dans ces processus de rétention sont les minéraux argileux et les matériaux amorphes. Cette fraction est potentiellement la plus mobile et donc la plus toxique vers l'environnement.

b- La fraction réductible : elle contient les métaux associés aux oxydes plus ou moins cristallisés de fer, d'aluminium et de manganèse. Ces oxydes sont thermodynamiquement instables en condition anoxique provoquée. Les métaux lourds associés à cette fraction sont extraits par un agent réducteur et un autre réactif permettant de maintenir en solution les métaux solubilisés. Les réactifs les plus utilisés sont le chlorhydrate d'hydroxylamine, le tampon acide oxalique/oxalate et le dithionite de sodium citrate.

c- La fraction oxydable : les métaux associés sont fixés à divers types de matière organique (organismes, détritiques, pellicule organique à la surface des particules). En milieu oxydant, les matières organiques sont dégradées et relarguant des métaux lourds (Tessier et al., 1979). Cette fraction est généralement obtenue par action d'eau oxygénée acidifiée sur l'échantillon, suivie d'une extraction à l'acétate d'ammonium pour maintenir en solution les métaux solubilisés.

d- La fraction résiduelle ou digestion à l'eau régale : elle est essentiellement constituée de minéraux primaires et secondaires, pouvant contenir des métaux dans leurs structures cristallines. Ces métaux sont mis en solution par minéralisation acide à l'aide d'acides forts tels que HCl et HNO_3 , HClO_4 (Tab.8).

Réactifs	Supports étudiés	Références
HF, HClO_4	Sédiments	(Tessier et al., 1979)
	Sols	(Chlopeda et al., 1996)
	Sols	(Gleyzes, 1999)
	Sols, Sédiments	(Delmas-Gardas, 2000)
	Sédiments	(Meguolati, 1982)
HF, HNO_3 , HCl	Sédiments	(Kheboian et Baner, 1987)
	Sols	(Maiz et al., 1997)
HNO_3 , HCl	Sols	(Lin, 1997)
		(Thüning et Cahana, 1998)
	Boues	(McGrath et Cogarra, 1992)
HClO_4 , HNO_3	Déchets	(Prudent et al., 1993)
	Sols	(Wilcke et al., 1998)
HClO_4 , HNO_3 , HF	Sédiments	(Gupta et Chen, 1975)
HNO_3 , HF	Boues	(Obrador et al., 1997)
H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 , HF	Sols	(Ma et Uren, 1995)
HNO_3	Sédiments Sols Boues	(Hudson-Edwards et al., 1995)
		(Ribeiro et Mexia, 1997)
		(Ghosh et al., 1995)
HNO_3 , H_2O_2	Sédiments	(Asikainen et Nikolaidis, 1994)
HNO_3 , HClO_4 , HCl	Boues, Sédiments, Sols	(Lee, 1996)

Tableau 8. Réactifs utilisés pour la minéralisation de la fraction résiduelle (Durand, 2003).

On considère que les métaux lourds de cette fraction ne sont pas relargables dans les conditions naturelles (Tessier et *al.*, 1979).

e- Schéma du Bureau Communautaire de Référence (BCR) : la multiplicité et la diversité des schémas d'extractions séquentielles ne permettant pas la comparaison des résultats obtenus, le *Bureau Communautaire de Référence* a lancé en 1987 un programme destiné à homogénéiser les procédures afin de déterminer la répartition des métaux traces dans les sédiments (Quevauvillier et *al.*, 1994 ; Rauret et *al.*, 1998). Une procédure en trois étapes a été retenue, basée sur trois extractions successives par l'acide acétique 0,11 mol/l (étape1), chlorhydrate d'hydroxylamine 0,1 mol/l (étape2) et un mélange de peroxyde d'hydrogène 8,8mol/l et d'acétate d'ammonium 1mol/l (étape3) (Tab.9).

Réactifs	Terminologie	Phases supposées extraites
CH_3COOH 0,11 mol.L ⁻¹	Métaux présents dans la phase acido-soluble (AcOH)	Acido-soluble et soluble dans l'eau. échangeable
NH_2OH , HCl 0,1 mol.L ⁻¹ , pH=2	Métaux présents dans la phase réductible (NH_2OH , HCl)	Oxydes de Fer et de Manganèse
H_2O_2 8,8 mol.L ⁻¹ , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 mol.L ⁻¹ , pH=2	Métaux présents dans la phase oxydable (H_2O_2)	Organique + sulfure

Tableau 9. Schéma d'extraction séquentielle du Bureau Communautaire de Référence (Durand, 2003).

A. 2.6. Mobilité des métaux dans les sédiments

Dans les milieux aqueux (eaux naturelles, solution du sol) les métaux lourds subissent de nombreuses réactions chimiques et biologiques. De ce fait, ils peuvent être sous forme d'ions libres hydratés, complexés avec des ligands inorganiques comme les carbonates, ou organiques dissous comme les peptides.

Dans la phase particulaire, ils peuvent s'adsorber sur l'argile, complexés avec la matière organique, adsorbés et/ou co-précipités avec les hydroxydes de fer et de manganèse, précipités avec les ions sulfures (dans la partie anoxique du sédiment) ; ils peuvent enfin être liés à la matière cristalline des particules (Morison, 1989 ; Burgess et Scott, 1992, Burton, 1992a ; Forstner et Whitmann, 1979 ; Rybicka et *al.*, 1995 ; Chapman et *al.*, 1998).

La plupart des auteurs s'accordent à dire que des facteurs tels que la teneur des sédiments en argile, la teneur et la quantité 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, 1998 *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 resserrer plus ou moins l'action de ces facteurs sur la mobilité des métaux lourds dans les sédiments, un tableau représentant l'ordre d'affinité de quelques-uns d'entre eux pour les constituants du sédiment est illustré par (Elliot *et al.*, 1986) (Tab.10). Le tableau 11 porte sur les travaux de (Forstner, 1985 *in* Hlavackova, 2005) résumant le degré de mobilité relative de ces quelques éléments traces en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction.

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

Tableau 10. 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).

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

Tableau 11. Effets du pH et du potentiel redox sur la mobilité des métaux traces du sol (Förstner, 1985 *in* Hlavackova, 2005).

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

A. 2.7. Facteurs contrôlant la rétention des métaux lourds

Les métaux lourds dans les sédiments ne sont pas fixés d'une manière permanente, ainsi leur rétention et leur relargage sont influencés par des facteurs de nature physico-chimiques tels que le pH et le potentiel redox (Eh). Le changement de ces conditions modifie la spéciation chimique des éléments métalliques et par conséquent, leur mobilité. Les contaminants associés aux particules peuvent donc retourner dans la phase aqueuse sous l'effet de processus physiques (diffusion) ou chimique (adsorption). Les organismes vivants modifient également les caractéristiques physiques et chimiques du milieu (biodégradation, bioturbation, ...), ils accumulent les contaminants à partir des phases aqueuses et particulaires pour adsorption (Bonnet, 2000).

De ce fait, la mesure du pH en conjonction avec celle de l'Eh peut permettre de déterminer la répartition des éléments métalliques entre les différentes fractions du sédiment.

a. Influence du pH

La variation du pH est le facteur dont l'action sur la mobilité des métaux est la plus déterminante. Dans les sédiments, le pH dépend de l'activité biologique et de la capacité tampon du système : carbonates (équilibres $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, ...) [Bonnet, 2000], les ions échangeables, les argiles et les hydroxydes d'aluminium (Track, 1996).

L'activité de la solution des sédiments entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption de cations et l'adsorption des anions (Lions, 2004).

De ce fait, l'oxydation des sulfures en sulfates entraîne une réduction du pH (Track, 1997), qui est proportionnelle au pouvoir tampon (Peltola, 2002). La dénitrification (réduction des nitrates en azote) entraîne également une diminution du pH (Bonnet, 2000). Les métaux et les metalloïdes sous forme anionique voient leurs concentrations augmenter dans les phases aqueuses quand le pH augmente (Bonnet, 2000). A l'inverse, la solubilité des métaux lourds cationiques dans les solides augmente avec la diminution du pH (Kedziorek, 1996).

Par exemple, 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 le Pb (10^{-6}M à $\text{pH}=9,2$) (Bourg, 1995 *in* Blanchard, 2000).

Les métaux lourds peuvent être remobilisés si les conditions environnementales sont modifiées. Il existe un pH en dessous duquel les métaux peuvent être relargés. Ce pH diffère 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 (Homburg et Brunmer, 1989 *in* Martenelli, 1999).

Le pH influence également fortement le phénomène d'adsorption entre les particules du sédiment et les éléments métalliques, et ce en déterminant la charge de surface des particules solides (Evans, 1989). Ainsi un pH acide induit la libération de protons dont l'association avec la surface, confère au milieu une charge positive, tandis que la

dissociation de ces protons, en conditions moins acides, lui confère une charge négative (Evans, 1989).

b. Influence du potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction ou potentiel redox mesure l'aptitude à l'oxydation (incorporation d'oxygène ou libération d'électrons) ou à la réduction (perte d'oxygène ou incorporation d'électrons) et permet de déterminer les possibilités de mise en solution ou de précipitation de divers composés minéraux dans les sédiments. L'intensité d'oxydoréduction peut être mesurée le plus souvent à l'aide d'un pH-mètre. On parlera alors de potentiel d'oxydoréduction Eh , exprimé en volt.

Le dragage des sédiments et leur dépôt à terre (passage du milieu réducteur au milieu oxydant), entraîne un changement du potentiel redox qui conduit entre autre à l'oxydation des sulfures (1) entraînant ainsi une diminution du pH et la mobilisation des métaux lourds déjà adsorbés ou complexés (Zoumis et *al.*, 2001; Lam, 1998).



La dégradation de matière organique par les bactéries entraîne une diminution du potentiel redox et une augmentation des conditions réductrices dans les sédiments (Bonnet, 2000).

Ainsi, (Sims et Patrick, 1978) montrent qu'à $Eh=-2,5V$, Fe, Cu et Zn sont plutôt associés à la matière organique alors qu'à $Eh=+5,0V$, ceux-ci seront plutôt associés aux éléments inorganiques des sédiments.

Le potentiel redox et la température influent sensiblement sur la précipitation des métaux. En effet, la relation potentiel d'oxydoréduction/pH est inversement proportionnelle. Ainsi, en conditions réductrices et à pH acide, les sulfates sont réduits en sulfures (Bourg, 1995, *in* Blanchard, 2000) et les oxydes de Fe et de Mg se réduisent et se dissolvent. Cela s'accompagne par un départ des métaux lourds adsorbés, qui vont rapidement s'adsorber sur d'autres composants du sédiment tels que la MO, l'argile et surtout les sulfures (Track, 1998).

A. 2.8. Diagramme de stabilité Eh-pH

Un diagramme Eh-pH est relatif à un élément chimique donné, présent dans une solution aqueuse à divers nombre d'oxydation dans différentes espèces chimiques. Ces diagrammes ont été établis et proposés par le chimiste belge Pourbaix.

La figure 4 donne le diagramme de stabilité Eh en fonction du pH, pour le plomb en solution dans les eaux naturelles. Ces diagrammes font apparaître les différents domaines de prédominance ou d'existence des différentes formes solides, amorphes ou dissoutes des métaux. La supposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments, permet, par une méthode graphique simple de prévoir les réactions mise en jeu et leurs sens d'évolution pour des concentrations initiales fixées.

Les diagrammes de stabilité Eh-pH reposent sur des données thermodynamiques uniquement et ne donnent aucune information quant à la vitesse des réactions de transformations de ces métaux. Ce diagramme a été construit pour une concentration totale du Pb égale à $10\mu\text{M}$ et des constantes thermodynamiques à 25°C .

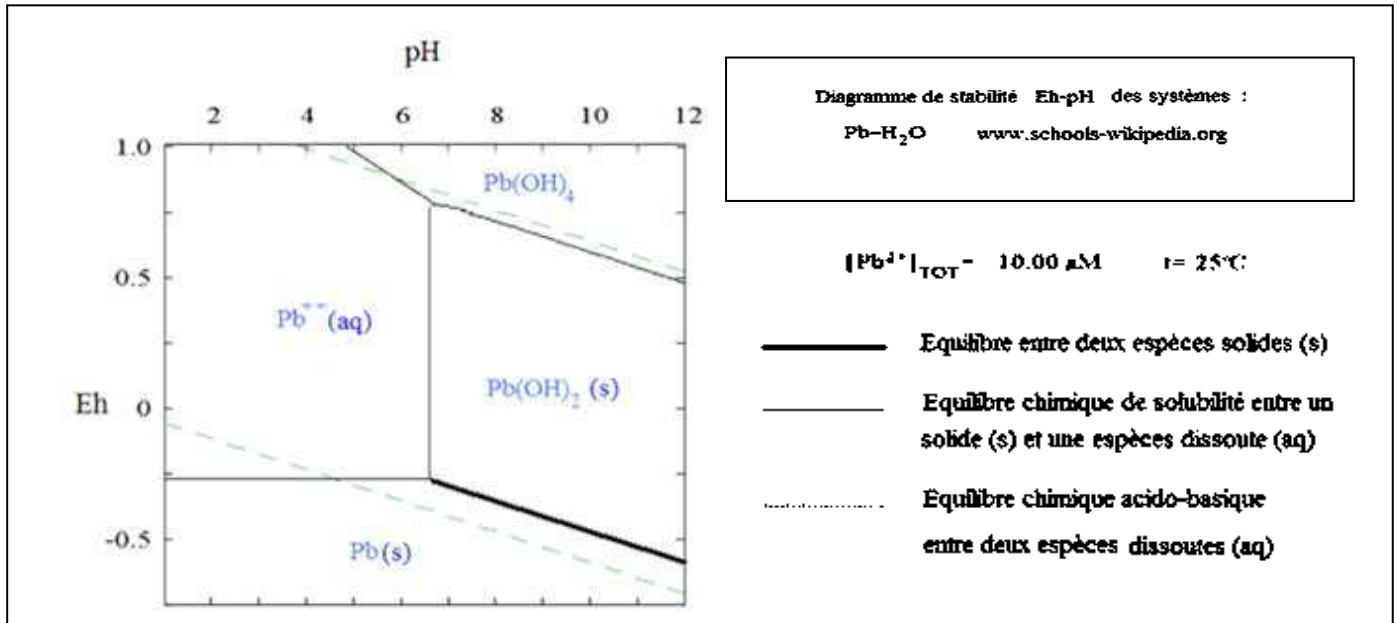


Figure 4. Diagramme de stabilité pH-Eh (Diagramme de Pourbaix) du plomb.

B. Adsorption en phase aqueuse

Dans cette partie nous aborderons les principaux mécanismes d'interaction entre les éléments métalliques et le sédiment, ainsi que les principaux facteurs responsables de la rétention de ces éléments métalliques dans les solides. Par la suite, l'approche quantitative et qualitative de l'adsorption sera décrite, tout en mettant l'action sur la cinétique de relargation et les isothermes d'adsorption des métaux.

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

La figure 5 illustre les principaux mécanismes d'interaction entre un atome (ou une molécule) et les constituants du sédiment. Les processus physico-chimiques à l'interface solides/liquides, pouvant permettre le piégeage des métaux sont :

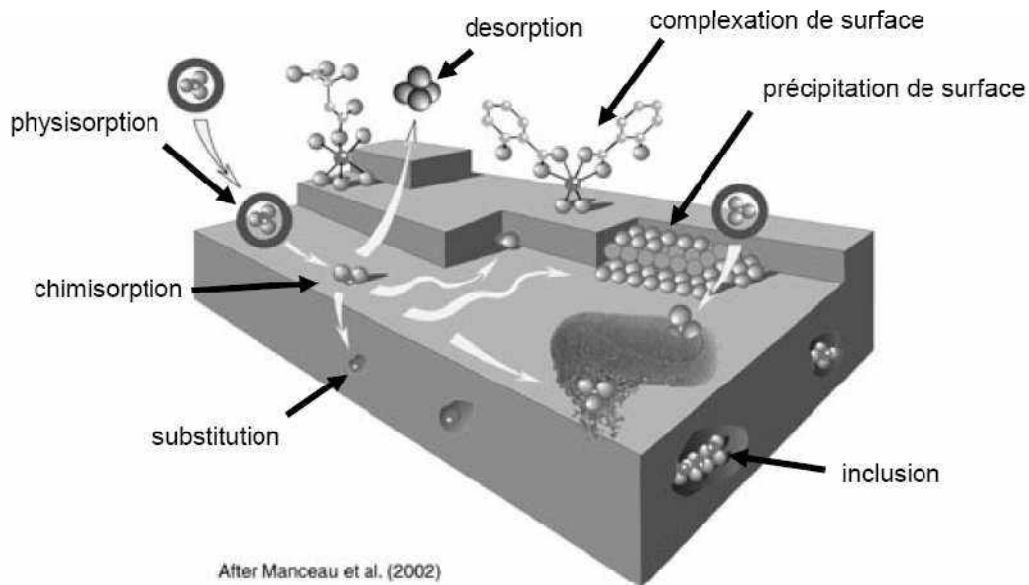


Figure 5. Principales interactions entre atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (d'après Manceau *et al.*, 2002).

B.1.1. Adsorption

Adsorption et désorption : est un phénomène physico-chimique qui se traduit par la rétention des molécules (gaz ou liquide) appelée adsorbat par la surface des particules solides du sédiment appelé adsorbant, selon divers processus sur des sites dits '*actifs*' (Ramade, 2000). Alors que la désorption est le processus inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent des particules du sédiment. On distingue deux types d'adsorption selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbat.

L'adsorption physique ou physisorption : elle met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces de Van Der Waals (adsorption spécifique) et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation (adsorption non spécifique). Elle est réversible et peu spécifique, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40Kj/mol où la désorption peut être totale.

L'adsorption chimique ou chimisorption : elle résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée (formations de liaisons ioniques ou covalentes de coordination). L'énergie d'adsorption est supérieure à 80kj/mol d'où la difficulté de désorption. La chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Elle est très spécifique et s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouche, au contraire de l'adsorption chimique, qui elle peut se faire uniquement en monocouche, car la présence des

liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbat exclut la possibilité de couche multimoléculaires.

En effet, des molécules (tels que ceux de type : Helmholtz, Gouy et Chapman, Stern) permettent de décrire l'interaction de la surface chargée d'un matériau avec des solutions d'électrolytes. Le fondement commun de ces modèles est l'assimilation des surfaces chargées à des surfaces planes. Ceci explique, par exemple, que lorsqu'un colloïde présentant une surface électro négative 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 solvation, entourant le colloïde électro négatif et compensant les charges négatives. Cette double couche est formée d'une 'couche dense' accolée à la surface électro négative du colloïde, peu mobile et d'une 'couche diffuse', plus mobile, donc facilement échangeable. A l'intérieur de cette couche d'eau, se trouvent les ions 'libres' au sein de la solution du sédiment (Fig.6) (Duchaufour, 1997).

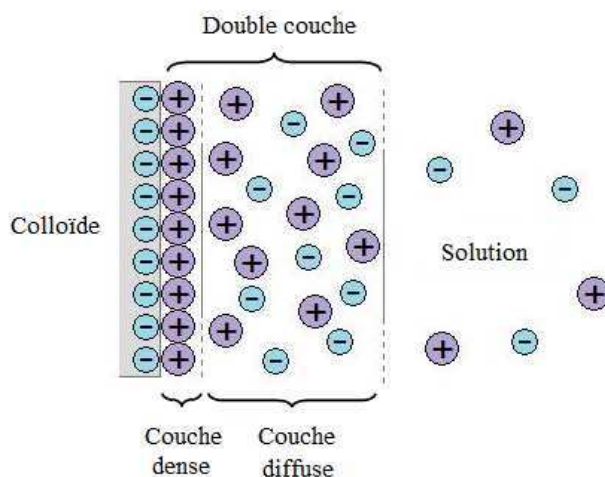


Figure 6. Représentation schématique de la double couche de Gouy-Stern (d'après Duchaufour, 1997).

Ainsi, si les cations (ou anions) adsorbés par la surface chargée négativement (ou positivement) des particules du sédiment interagissent dans la couche diffuse, alors les ions seront principalement retenus par physisorption non spécifique. Par contre, si ceux-ci interagissent dans la couche dense, dans ce cas ils seront principalement retenus par physisorption spécifique et/ou par chimisorption (Espiau, 1994).

B.1.2. Précipitation

D'après (Sposito, 1989), la précipitation et la diffusion font partie des principaux mécanismes de rétention des éléments traces métalliques 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 correspond au passage d'une espèce de l'état dissous 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 stœchiométries respectives. Les phénomènes de précipitation se produisent sur la surface des phases solides du sol ou dans la phase aqueuse interstitielle du milieu. En milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme de carbonates, de sulfure ou d'hydroxydes.

Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité K_s :

$$K_s = \{A\}^x \cdot \{B\}^y \dots\dots\dots (3)$$

Où {A} et {B} représentent les activités des espèces dans le liquide et x et y leurs stœchiométries respectives. L'espèce formée précipite lorsque le produit de solubilité est dépassé.

B.1.3. Complexation

La formation de complexes conditionne pour une grande part 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, disposent d'au moins d'une paire d'électrons libres (comme NH_3), 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 peuvent former qu'une seule liaison de complexation. A l'inverse, un ligand est dit 'multidenté' lorsqu'il peut fournir plusieurs doublets électroniques, c'est le cas particulier des ligands organiques (Evans, 1989).

La complexation avec des ligands multidentés est désignée par le terme de '*chélation*'. Les espèces chimiques sont fixées par des ligands organiques. Elle permet de former des complexes plus stables (Yong et *al.*, 1992).

La formation de complexes de surface est décrite par (Fig.7):

- Des phénomènes d'adsorption non spécifique : par un échange d'ions qui est de nature purement électrostatique, on parle alors de '*complexes de sphère externe*'
- Mais surtout par des phénomènes d'adsorption spécifique, impliquant une réaction chimique par échange de ligands et modifiant le point de charge nulle de la surface impliquée, c'est les complexes de '*sphère interne*' (Herbellion, 1994).

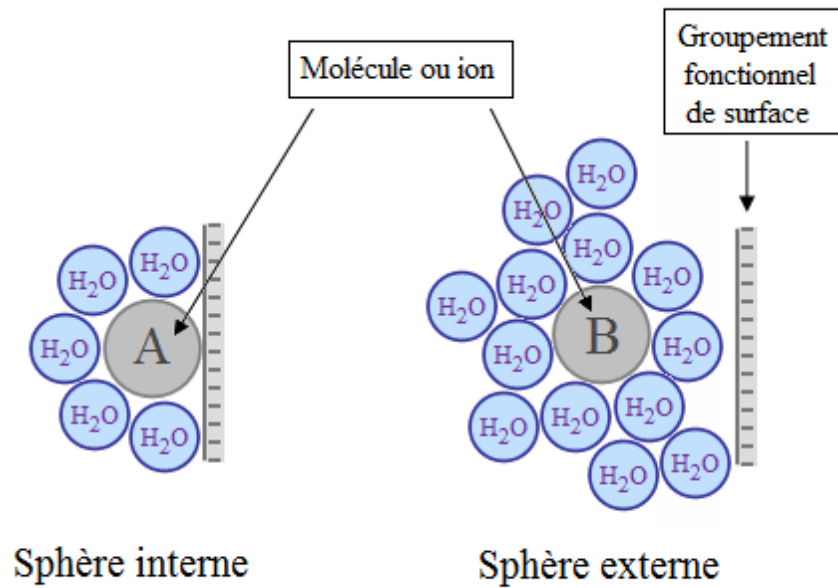


Figure 7. Schématisation des deux types de formation de complexes de surface : complexes de sphère interne et de sphère externe (d'après Herbillon, 1994).

La complexation des métaux peut résulter ainsi en une adsorption du métal formé, ou en une solubilisation du métal si le complexe formé est très soluble (Wang *et al.*, 1997).

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 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 davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau (Bernard, 2003).

B.2. Principaux facteurs influençant la rétention des éléments métallique à l'état de traces

Il a été précisé préalablement 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 exhaustive des facteurs physico-chimiques affectant le comportement des éléments dans les

sédiments. Les principaux facteurs sont présentés dans les paragraphes ci-après au regard des mécanismes d'interactions sédiments/éléments en traces minéraux.

B.2.1. pH

Le pH est susceptible d'avoir, en plus de son effet sur le soluté (effet direct), un effet sur l'adsorbant et sur le milieu liquide (effet indirect).

- **Effet direct** : la variation du pH est le facteur dont l'action sur la mobilité des métaux est la plus déterminante. La spéciation aqueuse du métal change avec le pH et cela influence la fixation sur la phase solide. Un pH élevé tend à augmenter la sorption des ions métalliques et diminuer le potentiel de surface. La précipitation se produit aussi.

Le pH du milieu influence ainsi leur précipitation et leur mobilité. Lorsque les éléments sont stables sous forme cationiques (Pb^{2+}), l'augmentation du pH favorise la déprotonation des complexes aqueux, donc la diminution de la charge et des répulsions. Au contraire, lorsque les éléments sont stables sous forme anionique ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ASO_4^{3-} , ...), la solubilité augmente lorsque le pH augmente (Bourg et Lock, 1996 *in* Chatain, 2004).

- **Effet indirect** : en condition acide, les sites échangeables sont occupés par les protons (H^+) entraînant ainsi la libération des espèces adsorbées sur la matière organique et les argiles (phénomènes de compétition entre les protons et les cations métalliques). Les carbonates tels que la calcite se dissolvent partiellement lorsque le pH augmente, entraînant alors la libération des éléments qui leurs sont associés.

Le pH influence aussi fortement les phénomènes d'adsorption entre les particules du sédiment et les éléments en traces métalliques, car il détermine la charge de surface des particules solides. En effet, en présence d'eau les groupe fonctionnels des particules du sédiment ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) acceptent ou libèrent des protons selon les conditions du milieu. L'association de protons avec la surface à faible pH lui confère ainsi une charge positive, alors que la dissociation de protons, en conditions moins acides, lui confère une charge négative (Evans, 1989).

B.2.2. Condition d'oxydoréduction

Il existe trois voies par lesquelles les conditions d'oxydoréduction peuvent influencer la mobilité des éléments en traces métalliques dans les sédiments :

- **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 dissolution des 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, constitue 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 lui-même 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 d'oxydoréduction de la solution du sédiment :** des conditions réductrices ont en effet tendance à entraîner généralement une augmentation du pH, alors que des conditions oxydantes le diminue (Alloway, 1995). La mobilité des éléments en traces minéraux sera donc fortement influencée, directement ou indirectement, par les effets combinés du pH et du potentiel redox (Eh) (Bourg et Lock, 1996 cité Chatain, 2004).

B.2.3. Force ionique

La force ionique est déterminée par la teneur en sels solubles de la solution du sédiment. 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 complexes 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 aussi permettre l'adsorption de l'élément (Espiau, 1994 ; Pansar-Kallio et Manninen, 1997).

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

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

B.2.4. Température

Est une variable majeure dans le processus d'adsorption, elle agit sur la solubilité de l'adsorbant et la constante d'équilibre de l'adsorption. Ainsi la capacité d'adsorption de l'adsorbant tend à diminuer avec l'augmentation de la température (Manole, Creanga, 2007).

D'après (Serpaud et *al.*, 1994), une température comprise entre 10 et 30°C n'a qu'un effet direct négligeable sur la mobilité des éléments métalliques en déplaçant les équilibres des

réactions de dissolution-précipitation et co-précipitation. Mais elle peut avoir un effet indirect par la production de substances acides ou complexantes issues de la biodégradation de matières organiques (Lions, 2004).

B.3. Adsorption : approche qualitative

B.3.1. Adsorbants

En théorie, tous les solides sont des adsorbants, mais seuls ceux ayant une capacité d'adsorption particulièrement élevée sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure poreuse très développée et la présence de grandes surfaces spécifiques de ces adsorbants intéressants (Sun et Meunier, 2003).

La caractérisation de ces adsorbants se base sur les éléments suivants :

a. 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 Creanga, 2007) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A) est fondée sur leur taille. Selon cette classification, trois catégories de pores ont été définies :

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

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption. Les micropores représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption. Par conséquent, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores et macropores (Tab. 12).

<i>Désignation</i>	<i>Micropores</i>	<i>Mésopores</i>	<i>Macropores</i>
<i>Rayon moyen des pores (nm)</i>	< 2	2 – 50	> 50
<i>Volume poreux (cm³/g)</i>	0,2 – 0,6	0,02 – 0,1	0,2 – 0,8
<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	400 – 900	20 – 20	0,5 – 2

Tableau 12. Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979 *in* Manole Creangă, 2007).

b. Structure des grains

La figure ci-après permet de distinguer deux grands types d'adsorbants selon leur structure (Fig.8): (Sun et Meunier, 2003)

- Les adsorbants *homogènes* : leur structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain (tels que les charbons actifs)
- Les adsorbants *hétérogènes* : les grains sont constitués de microparticules d'adsorbants homogène agglomérées par un liant (telles que les zéolithes).

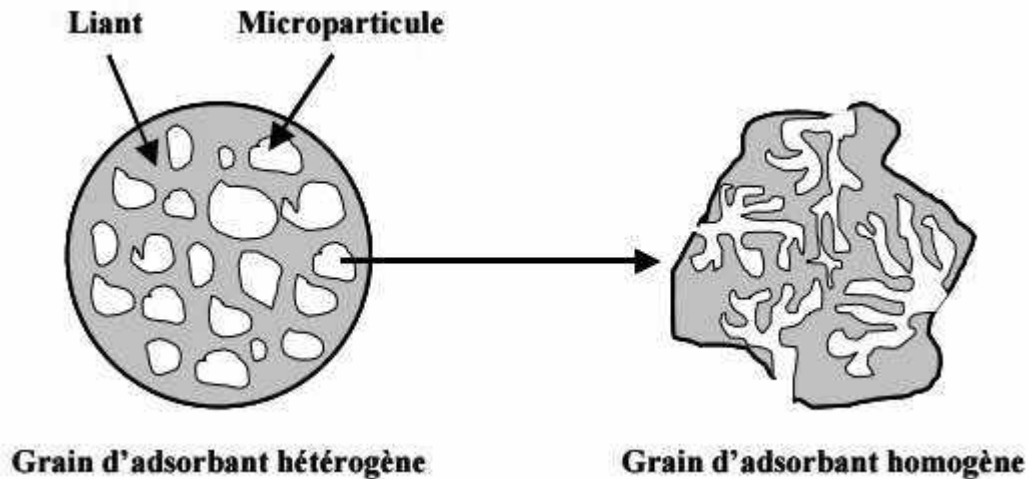


Figure 8. Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes (Benamraoui, 2014).

c. Surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . elle représente la surface totale accessible aux molécules d'adsorbants et comprend la surface externe ainsi que la surface interne.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. Tandis que la surface externe est la surface non –microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon (Fig.9). Cette distinction (différence entre surface interne et externe) vient du fait que la valeur d'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur les surfaces externes. Ceci s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore.

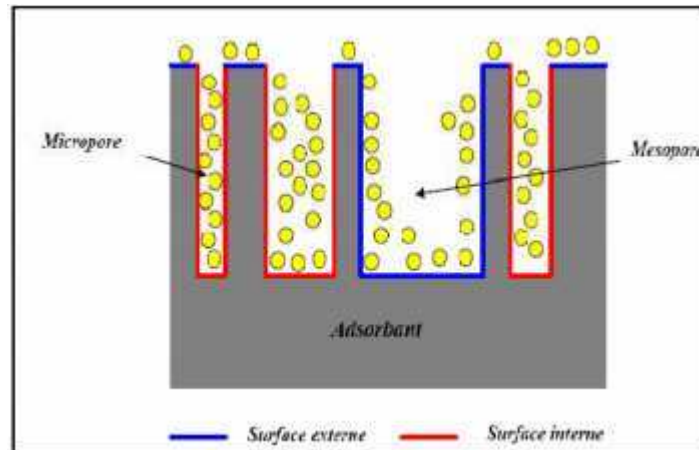


Figure 9. Représentation schématique des surfaces internes et externes d'un adsorbant (Benamraoui, 2014).

d. Principaux adsorbants :

Les principaux adsorbants employés en industrie sont le charbon actif, les zéolites, les gels de silice et alumines activées dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant (Tab.13).

<i>Adsorbant</i>	<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	<i>Tailles des pores (nm)</i>	<i>Porosité interne</i>
<i>Charbons actifs</i>	400 – 2000	1,0 – 4,0	0,4 – 0,8
<i>Zéolites</i>	500 – 800	0,3 – 0,8	0,3 – 0,4
<i>Gels de silice</i>	600 – 800	2,0 – 5,0	0,4 – 0,5
<i>Alumines activées</i>	200 – 400	1,0 – 6,0	0,3 – 0,6

Tableau 13. Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2003).

B.3.2. Différents processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur le solide, le transfert de masses des molécules se produit de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus se déroule en trois étapes au sein d'un grain d'adsorbant (Sun et Meunier, 2003) (Fig.10) :

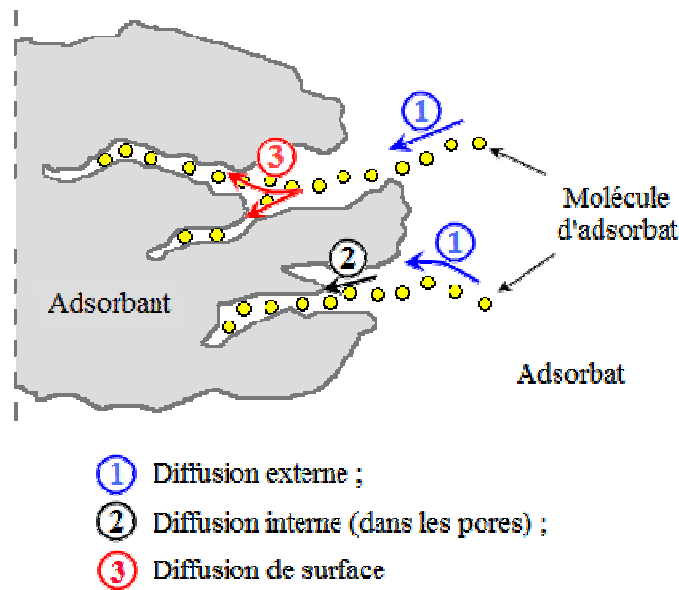


Figure 10. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain (d'après Sun et Meunier, 2003).

- **La diffusion externe ou transfert de masse externe :** elle correspond au transfert du soluté (molécules de phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- **La diffusion interne ou transfert de masse interne dans les pores :** se produit dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Ce processus dépend du gradient de concentration du soluté.
- **La diffusion de surface :** pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice, etc.), il peut y avoir également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain adsorbant, où les molécules adsorbées diffusent à travers un réseau 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 de matière globaux.

B.4. Adsorption : approche quantitative

B.4.1. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase liquide et l'adsorbant fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement des conditions de transfert des molécules des corps à adsorber au sein du liquide (vitesse de diffusion propre de la molécule,

turbulence au voisinage de l'adsorbant) 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 ne sont valables que si l'équilibre est atteint, et leur obtention nécessite donc la détermination au préalable de la cinétique d'adsorption. Cette dernière est menée de façon à déterminer les quantités fixées d'adsorbat depuis sa mise en contact avec l'adsorbant jusqu'à 48h d'agitation.

Les concentrations en micropolluants, les masses de l'adsorbat, les flacons utilisés et les conditions expérimentales (pH, Température, vitesse d'agitation, etc.) sont tous identiques. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis.

a. Représentation graphique d'une cinétique d'adsorption

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

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

$$Q_a = (C_0 - C_e) \times V/m \dots \dots \dots (4)$$

Le rendement de fixation est donné par la formule suivante :

$$M\% = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0 \dots \dots \dots (5)$$

Où C_0 est la concentration initiale de la solution (mg/l).

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

m : la masse initiale d'adsorbant en (mg) et, et V : le volume de la 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

De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre et de second ordre selon la quantité de soluté fixé. Il a souvent été démontré que l'un d'eux est toujours meilleur que l'autre d'après les coefficients de corrélation respectivement obtenus par 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 étaient plus axées sur des descriptions théoriques de l'équilibre d'adsorption que sur la compréhension des cinétiques d'adsorption (Liu et Liu, 2008).

Deux modèles ont été utilisés pour étudier la cinétique et dont les paramètres respectifs sont reportés sur le tableau 14 :

Modèle	Equation	Références
Pseudo 1er ordre (équation de Lagergren)	$\log (q_e - q_t) = \log q_e - K_1 \cdot t/2.303(6)$	(Lagergren, 1898 in Al mardini, 2008).
Pseudo second ordre 3	$Q_t = Q_e - (1/k_{2p} * Q_e) * (Q_t/t) (7)$	Kumar, 2006.

Tableau 14 : Les modèles de cinétique utilisées dans la littérature (Lahmar, 2010).

B.4.2. Isothermes d'équilibres d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont donc souvent abordés par leur comportement isotherme.

Les courbes isothermes décrivent la relation existante, à l'équilibre d'adsorption, entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. L'allure de ces courbes permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non,... ; et de nombreux modèles ont été développés pour les représenter.

a. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption, caractéristiques de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtiennent généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbant restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mol/l) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (mol/l) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m_{adsorbat} \text{ (mol/g)} \dots\dots\dots (10)$$

Où C_0 est la concentration initiale de la solution (mol/l),
 $m_{adsorbat}$: la masse initiale d'adsorbat (g) et V : volume de la solution.

b. Types d'équilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption pour les solutions de faible concentrations sont regroupées par Giles et *al.*, (1974) en 4 classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité), et C (partition Constante) (Fig.11). Ces classes comportent différentes formes qui sont associées généralement aux propriétés physiques de l'adsorbant.

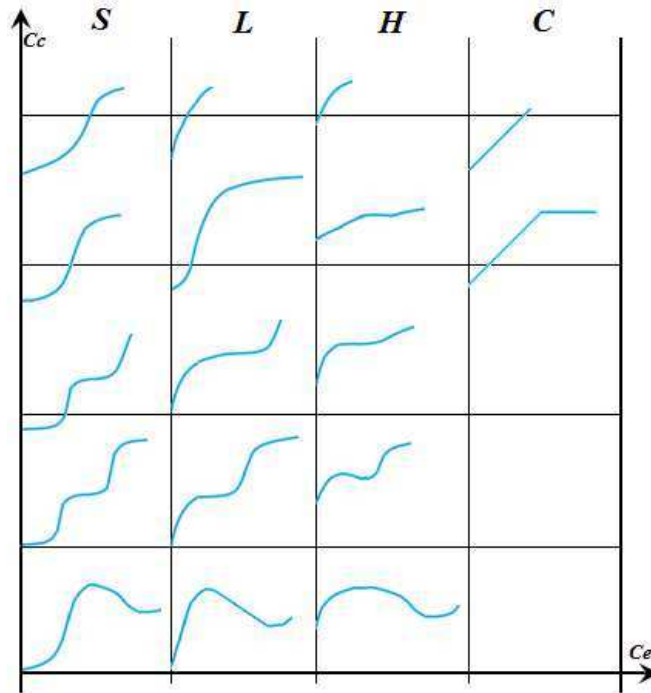


Figure 11 : Classification des isothermes d'adsorption d'après Giles.

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

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

- **Les isothermes de classe (S)** : présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ce comportement est favorisé d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupement fonctionnel et d'autre part, lorsque les molécules se trouvent en compétition forte avec le solvant pour l'occupation des sites d'adsorption. Ainsi, l'isotherme S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée.
- **Les isothermes de type (L)** : correspondent le plus à celle de Langmuir en présentant une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

- **Les isothermes du type (H) :** la partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On le rencontre également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption des macromolécules ou lors de l'adsorption de micelles formées à partir des molécules du soluté.
- **Les isothermes du type (C) :** Elles se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat. Les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules du soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant les pores non préalablement ouverts par le solvant.

Néanmoins, il est important de préciser que la forme de l'isotherme ne nous renseigne pas beaucoup sur le mode d'adsorption, puisque les interactions mis en jeu sont multiples et les caractéristiques physiques de l'adsorbant sont complexes. En effet, la nature des fonctions de surface et celle des molécules joue dans ces conditions un rôle important (Piscopo, 2002).

De ce fait, l'inconvénient majeur de cette approche est que les isothermes fournissent une description macroscopique de la rétention et ne permettent pas de définir le mécanisme chimique associé à cette rétention (Danis et Kent, 1980 *in* Février, 2001). Ainsi, ces isothermes d'adsorption devaient être qualifiées d'isothermes de '*sorption*' et non pas d'adsorption.

c. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques et empiriques permettant de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat ont été développés. Les plus couramment utilisés sont le modèle de Langmuir et Freundlich, car ils permettent de représenter correctement et d'une façon simple les isothermes d'adsorption en phase aqueuse. D'autres modèles peuvent être intéressants dans la mesure où les paramètres extraits de leurs équations ont soit une signification physique, soit ils apportent des informations supplémentaires sur la nature des mécanismes mis en jeu.

c. 1. Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée donc l'adsorption s'effectue selon une couche monomoléculaire (adsorption localisée).
- Tous les sites sont identiques.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique (surface homogène d'adsorption)

L'isotherme de Langmuir, est donnée dans ce cas par l'équation suivante :

$$Q_a = Q_0 \times \left(\frac{b \times C_e}{1 + b \times C_e} \right) \dots\dots\dots (11)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$C_e/Q_a = 1/Q_0 \times b + C_e/Q_0 \dots\dots\dots (12)$$

Où Q_a ou q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g), Q_0 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_0 exprime la quantité maximale de soluté fixé par gramme de solide dont la surface est considérée totalement recouverte. La constante b de Langmuir, qui dépend de la température, donne une indication sur la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

c. 2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1926) est utilisé dans le cas d'un adsorbat avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergiquement différents). Ce modèle d'adsorption ne repose sur aucune théorie particulière.

L'équation de Freundlich peut être mathématiquement présentée comme suit :

$$Q_a = K \times C_e^{1/n} \dots\dots\dots (13)$$

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

$$\ln(Q_a) = \ln(K) + 1/n \ln(C_e) \dots\dots\dots (14)$$

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

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

B.4.3. Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température peuvent être déterminés par la constante d'équilibre K_d (Q_a/C_e). La relation thermodynamique des $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation de Vant Hoff $\Delta G = -RT \ln K$ nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring :

$$\ln K = \frac{\Delta S_a^0}{R} - \frac{\Delta H_a^0}{RT} \dots\dots\dots (15)$$

Où R (8,3145J/mol.k) est la constante des gaz parfaits, T(k) : la température et ΔG_a^0 est l'énergie libre de l'adsorption spécifique.

B.5. Méthodes de quantification

B.5.1. Spectroscopie d'absorption atomique

Cette technique relevant de l'analyse quantitative, est basée sur le principe que les atomes libres peuvent adsorber la lumière d'une certaine longueur d'onde. L'adsorption de chaque élément est spécifique.

Une flamme très chaude, dont la température avoisine 2000°C, permet de bombarder l'échantillon et de le désagréger sous forme d'atomes à l'état gazeux. Cette flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. L'absorbance ainsi mesurée, permet de déterminer la quantité de toute une série d'éléments présents dans l'échantillon. Cette technique nécessite un étalonnage préalable à l'aide d'échantillons de concentration connue.

La spectroscopie permet de doser une 60 d'éléments. C'est une technique (méthode) précise et fiable. Nous citerons comme exemple plus loin dans ce document, le dosage des traces de plomb dans l'environnement.

Chapitre II :

Matériels et méthodes

A. Extraction séquentielle

La spéciation des métaux lourds détermine la distribution de ces éléments dans les différentes fractions du sédiment. La méthode d'extraction séquentielle est utilisée pour déterminer les différentes fractions du sédiment. Le but de cette méthode étant de déterminer quantitativement la répartition des métaux dans les différentes phases chimiques présentes dans le sédiment après séparation de chaque phase en utilisant des réactifs appropriés. Les concentrations totales sont déterminées en utilisant la Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA). Les extractions séquentielles sont réalisées en 4 étapes, selon la méthode de Tessier *et al.* (Tessier, 1979), sur une prise d'essai de 10g d'échantillon sec, broyé et lyophilisé, de fraction comprise entre 40 et 63 μ m. Chaque extraction est suivie d'une étape de centrifugation à 2000 tours/min pendant 15 à 20min, puis un rinçage avec 200ml d'eau distillée et enfin une filtration et séchage du sédiment. Le sédiment utilisé a pour origine l'Oued "Dar el Oued" dans la wilaya de Jijel (Algérie) (Lahmer, 2010). Ce dernier ayant été préalablement traité, lyophilisé, séché, broyé, tamisé et utilisé pour les travaux de recherche réalisés par N. Lahmer (Lahmer, 2010).

A. 1. Mode opératoire de l'extraction séquentielle

Etape 1 : fraction échangeable et carbonée (F1)

Une solution d'acide acétique à 0.1M est préparée et utilisée dans cette étape.

- Pesée de 10g de sédiment à fraction fine.
- Ajout de 400ml d'acide acétique à 0.1M ($V_{\text{ajouté}} : 5,719\text{ml}$).
- Agitation du contenu pendant 16h à 20°C dans un bain thermostaté.
- Agitation forte à 300 tours/min pendant 5min.
- Centrifugation pendant 20min.
- Décantation au réfrigérateur pendant 24h.
- Filtration et récupération de l'extrait.
- Lavage de l'extrait solide avec 200ml d'eau bi-distillée.
- Centrifugation pendant 20min.
- Séchage de l'échantillon et conservation du solide à l'abri de la lumière.

NB : Cette étape a été répétée 5 fois pour pouvoir assurer les autres étapes.

Etape 2 : fraction réductrice (oxyde de fer et de magnésium) (F2)

- Pesée de 10g de sédiment du résidu de l'étape 1.
- Ajout de 400ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 0.5M.
- Ajout de 200ml de HNO₃ à 2M.
- Compléter jusqu'à 1L d'eau bi-distillée.
- Agitation du mélange pendant une nuit à 25°C.
- Centrifugation pendant 20 min du contenu.

- Décantation au réfrigérateur pendant 24h.
- Filtration et récupération du filtrat.
- Récupération, séchage et conservation du résidu solide à l'abri de la lumière.

NB : cette étape a été répétée deux fois pour pouvoir assurer les étapes qui suivent.

Etape 3 : fraction organique ou oxydable (F3)

- Pesée de 10g de sédiment du résidu de l'étape 2.
- Ajout de 100ml de H₂O₂ à 8M (V_{ajouté} : 408.05ml compléter à 500ml d'eau bi-distillée).
- Couvrir l'ensemble et le placer à T ambiante pendant 1h.
- Agitation manuelle pendant 20min.
- Mise du mélange dans un bain d'eau à 85°C pendant 1h.
- Ajout de 100ml de H₂O₂ à 8M.
- Ajout de 500ml d'acétate d'ammonium à 1M (P_{ajouté} : 75.53g).
- Agitation pendant une nuit à 25°C.
- Centrifugation pendant 20min (3000 tours/min).
- Décantation au réfrigérateur à 4°C pendant 24h.
- Filtration et récupération du filtrat.
- Récupération, séchage et conservation du résidu solide à l'abri de la lumière.

Etape 4 : digestion à l'eau régale ou phase résiduelle (F4)

Le résidu solide de l'étape 3 est soumis à une digestion à l'eau régale. Pour 1g de sédiment 5ml d'eau régale est nécessaire, pour ce faire 3V d'HCL sont rajoutés pour 1V d'HNO₃. Ce qui veut dire que pour 3ml d'HCL il faut 1ml d'HNO₃.

Dans le cas de cette étude, 9g de sédiment sont utilisés et mis dans une fiole de 50 ml, sur lequel on rajoute 25ml d'eau régale. La fiole doit être mise dans un bécher contenant de l'eau froide et sous une hotte, car cette réaction est exothermique. L'échantillon est ensuite porté à ébullition pendant 2h de temps. Le mélange est ensuite mis au réfrigérateur pendant 24H, ensuite le tout est filtré et lavé à l'eau distillée. Après séchage le filtrat est récupéré et mis à l'abri de la lumière.

Les différentes fractions du sédiment sont soumises aux essais en batch afin de déterminer le comportement et l'adsorption du Pb en surface de ces différentes fractions. Ces fractions seront représentées dans le texte comme suit : F1, F2, F3 et F4.

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

B. 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 sédiments (sols) afin de déterminer les facteurs (température, pH, composition et granulométrie du sédiment, etc.) qui contrôlent les équilibres de leur fixation (Abgenin et Olojo, 2004).

Le principe des essais en batch consiste en la mise en contact d'une phase solide avec une phase liquide dans un dispositif sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Par ailleurs, la température est toujours contrôlée et considérée constante.

Les essais en batch sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement (temps de lixiviation) et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Ils sont utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : rapport liquide/solide, pH, le temps de contact et les conditions d'agitation (type d'agitation, intensité d'agitation) pour permettre une bonne homogénéisation de la suspension. Ceci dit, cette agitation ne doit pas être trop forte afin d'éviter le relargage des particules métalliques déjà adsorbées.

A ces variables s'ajoutent la composition du liquide, la force ionique et la séparation liquide/solide (décantation, filtration, ...).

Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer : essai simple, facilité de mise en œuvre, mode opératoire rapide et coût relativement faible. Hors l'inconvénient majeur de ces essais réside dans le fait que le processus général est très loin des conditions réelles sur site.

B.1.1. Solutions métalliques utilisées

Une seule solution métallique a été utilisée dans les essais en batch, celle du $Pb(NO_3)_2$ d'une concentration de 1g/l. Celle-ci consiste à faire dissoudre 1,0101 g de Pb dans 1L d'eau distillée. Des solutions filles de concentrations différentes ont été préparées à partir de la solution mère à différents volumes prélevés (Tab.15)

C_f (mg/l)	2	3	5	7	10	13	16	20
V_m (ml)	0.1	0.15	0.25	0.35	0.5	0.65	0.8	1

Tableau 15. Volumes prélevés de la solution mère pour la préparation des solutions filles.

Et ce en se basant sur le principe de dilution :

$$C_m V_m = C_f V_f \dots \dots \dots (16)$$

Avec :

C_m : concentration de la solution mère 1g/l de Pb.

V_m : volume à prendre à partir de la solution mère (ml).

C_f : concentration de la solution fille (mg/l).

V_f : volume final de la solution fille (50ml).

Les solutions métalliques utilisées lors des expériences en batch sont de qualité 'analytique', elles ont été préparées à partir de dilutions faites dans de l'eau bi-distillée sur des solutions commerciales (Standard SAA) du plomb.

B.1.2. Mode opératoire des essais en batch

Les expériences en batch sont réalisées dans une série de petits erlenmeyers en verre de 50ml, dans lesquels une masse de 100mg de chaque fraction du sédiment est introduite et à laquelle est ajoutée un même volume de 50ml de solution micropolluante de concentration initiale (C_0) connue (Fig.12a). Afin d'éviter toute éventuelle contamination externe et /ou perte par évaporation de la solution sus l'effet de la température ou de l'agitation, les erlenmeyers sont fermés avec du papier film alimentaire ou aluminium. Par la suite, ces erlenmeyers sont placés à l'intérieur du dispositif à multiposte muni d'un agitateur (modèle Memmert SV 1422) à oscillation horizontales, fixée à 164 coups/minute (Cps/min) et dont le bain thermostaté a été préalablement rempli d'eau distillée pour éviter tout effet de corrosion et programmé à l'avance à une température précise ($T^{\circ}\text{C}$) (Fig.12b), et ceci pendant un temps de contact donné (24h).

Après agitation, le contenu des erlenmeyers est filtré sous vide à l'aide d'une membrane de $0,45\mu\text{m}$ (Fig.12c), puis récupéré dans des flacons en polyéthylène préalablement conditionnés. Le filtrat est ensuite fixé avec 3 à 4 gouttes d'acide nitrique (68% à 70%). Une quantité de chaque solution dopée a été conservée dans les mêmes conditions pour vérifier sa concentration et la comparer avec la solution utilisée dans la biosorption.

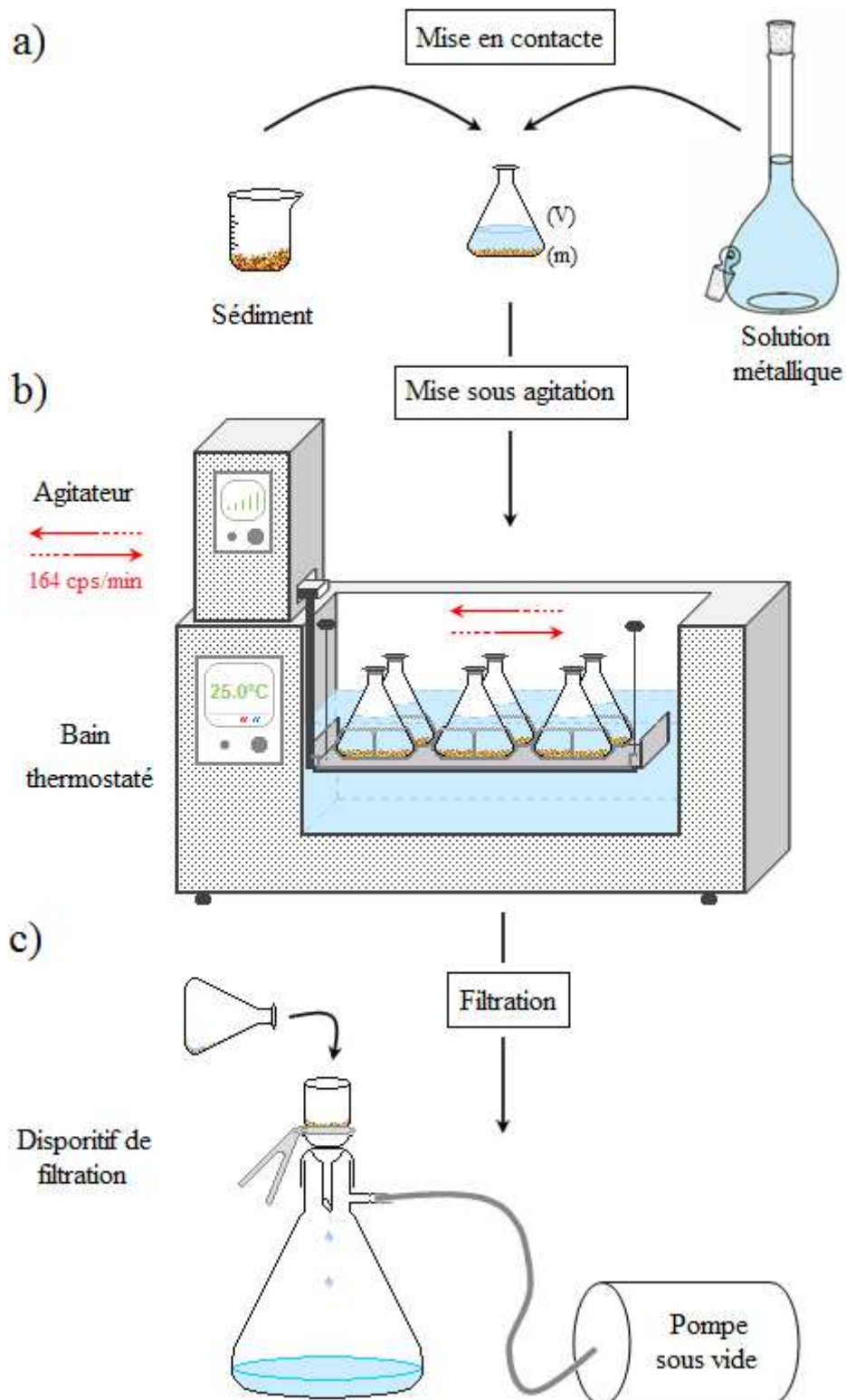


Figure 12. Mode opératoire des essais en batch (Lahmar, 2010).

Ces échantillons sont ensuite analysés par SAA dont les résultats sont considérés comme étant les concentrations à l'équilibre (C_e). La température à l'intérieur et à l'extérieur des erlenmeyers était constamment vérifiée et comparée à celle affichée sur l'agitateur.

B.1.3. Mode opératoire de l'extraction du Pb^{2+} adsorbé sur les différentes fractions du sédiment :

Afin de mieux évaluer la quantité de polluants relargés, des essais d'extraction par lixiviation ont été menés sur les différentes fractions du sédiment. Un dopage préalable par une solution de Pb^{2+} d'une concentration d'1g/l a été effectué.

Afin de réaliser cette étape, 3g de chaque fraction de sédiment a été mis dans des erlenmeyers de 100ml et dans lesquels on a ajouté 50ml de solution de Pb^{2+} (1g/l). Après 24h d'agitation douce et à température ambiante (20°C), les différents échantillons ont été lavés légèrement à l'eau distillée puis séchés à l'étuve (40°C pendant une nuit) et ensuite pesés.

Les essais de lixiviation réalisés consistent à appliquer un mouvement rotatif au matériau (Fig.13). Le but étant d'évaluer la fraction mobilisable et la quantité de polluants relargés, ainsi que de mieux connaître l'évolution de la structure minéralogique du sédiment en présence d'eau et sous agitation. Pour ce faire, des masses identiques des différentes fractions du sédiment ont été mises dans des ampoules à décanter, dans lesquelles 1L d'eau distillée a été ajoutée. Le mélange est soumis à agitation pendant 48h sur un agitateur rotatif à mouvement verticaux. Des prélèvements de 5ml de solution sont effectués à des intervalles de temps allant de 1h à 48h, et ce sur un intervalle d'1 de temps pendant 24h et ensuite à des intervalles de 1h30 de temps pendant 24h aussi.



Figure 13. Agitateur rotatif à mouvements verticaux lors des expériences de lixiviation.

B.2. Protocoles expérimentaux

B.2.1. Effet de la durée de contact sur la relargation des métaux lourds

Une étude de la cinétique lors des expériences de lixiviation permet de déterminer les quantités relargées d'adsorbant choisi (plomb) depuis sa mise en contact jusqu'à un temps bien déterminé d'agitation (Hamdi et *al.*, 2004). Les concentrations en micropolluant, les masses de l'adsorbant (fraction du sédiment) sont toutes identiques. Les essais ont été réalisés dans les conditions expérimentales suivantes (Tab. 16) :

<i>Conditions expérimentales</i>	
Fraction granulométrique (μm)	< 40
Masse du sédiment (mg)	3000
Solution métallique	Pb
Concentration métallique initiale (mg/l)	1
Volume de la solution (ml)	1000
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	pH de la solution
Durée des expériences (heure)	8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 25h30, 27, 28h30, 30, 31h30, 33,34h30

Tableau 16. Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique lors des expériences de lixiviation.

B.2.2. Isotherme d'adsorption et influence de la température sur la rétention des métaux lourds

Afin d'obtenir les isothermes d'adsorption du Pb sur les grains des différentes fractions du sédiment, l'adsorption de la molécule métallique étudiée 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 utilisés pour l'ensemble des expériences menées. Les concentrations initiales utilisées sont les suivantes : 2 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 ; 13 ; 16 et 20mg/l. les essais sont menés dans les conditions expérimentales représentées dans le (Tab.17)

<i>Conditions expérimentales</i>	
Fraction granulométrique (μm)	< 40
Masse du sédiment (mg)	100
Solution métallique	Pb
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
Température ($^{\circ}\text{C}$)	20 ; 30 et 40
Durée des expériences (heure)	24

Tableau 17. Conditions expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'étude de l'effet de la température sur la rétention des métaux lourds.

Ces isothermes d'adsorption ont été réalisées à trois différentes températures : 20°C, 30°C et 40°C afin de déterminer l'effet que pourrait avoir ce paramètre sur l'adsorption du Pb sur les différentes fractions du sédiment.

B.2.3. Influence de la concentration métallique initiale sur la rétention des métaux lourds

Afin de mettre en évidence l'influence de la concentration initiale du Pb quant à l'adsorption de ce métal sur les grains des fractions du sédiment, des expériences d'adsorption ont été menées pour différentes concentrations initiales du Pb égales à 2 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 ; 13 ; 16 et 20mg/l, et dans les conditions expérimentales suivantes (Tab.18)

<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
Température (°C)	20
Durée des expériences (heure)	24

Tableau 18. Conditions expérimentales concernant l'influence de la concentration métallique initiale sur la rétention des métaux lourds.

C. Matériel utilisé au laboratoire

Afin de mener à bien les différentes expériences réalisées et cités dans les chapitres précédents, cette étude a nécessité l'utilisation de matériel consommable, de la verrerie de précision, des appareils et systèmes de mesure de pointe. Ainsi, nous avons jugé nécessaire d'évoquer dans cette partie tout le matériel ayant servi pour le déroulement des différentes expériences menées.

C.1. Matériel consommable

Les produits chimiques utilisés lors des manipulations au laboratoire sont reportées comme suit (Tab.19)

<i>Produits chimiques</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Pureté</i>	<i>contenance</i>
Acide acétique	CH ₃ COOH	99,5%	5,719ml
Acide nitrique	HNO ₃	68 à 70%	122.6ml et 6ml
Acide chlorhydrique	HCl	37%	18ml
Chlorhydrate hydroxylamine	NH ₂ OH, HCl)		50g

Acétate d'ammonium	CH ₃ COONH ₄	58 à 60%	75,53 g
Eau oxygénée	H ₂ O ₂		204,26ml
Nitrate de plomb	Pb(NO ₃) ₂	99,8%	1,0101g

Tableau 19. Liste des produits chimiques utilisés.

Le reste du matériel consommable ayant servi au cours des manipulations est le suivant :

- Des filtres (Whatman GF/C) en fibres de verre de 0.45µm de diamètre de pores.
- Du papier aluminium et des mouchoirs en papier

C.2. Verrerie

L'ensemble de la verrerie ayant servi dans les différentes manipulations est :

- Des erlenmeyers de 50ml et 100ml de contenance (Fig.14.1).
- Des béchers de 100, 400ml et 1000ml de contenance (Fig.14.2).
- Des tubes à essais (pour la centrifugation des échantillons lors de l'extraction séquentielle) (Fig.14.3).
- Des fioles d'une contenance de 50, 250ml et 1000ml (Fig.14.5).
- Des ampoules à décanter de 2000ml de contenance (Fig.14.6).
- Des ballons de 250ml de contenance (eau régale) (Fig.14.7).
- Une éprouvette graduée à 100ml (Fig.14.8).
- Des pipettes graduées à 5ml (Fig.14.10).
- Un réfrigérant à eau (Fig.14.4).
- Une rampe à filtration monoposte (Fig.14.9).
- Des fioles de 50ml de contenance (Fig.14.11).



Figure 14. Verrerie utilisée lors des manipulations au laboratoire.

Des tubes en polyéthylène ont été aussi utilisés pour le stockage des solutions à doser par SAA. Avant toute utilisation, la verrerie a été lavée avec du détergeant, rincée plusieurs fois à l'eau ultra pure et mise dans un bain d'acide chlorhydrique à 10% pendant 24h, puis rincée soigneusement à l'eau distillée et séchée.

C.3. Appareils et système de mesure

Afin de réaliser les différentes expériences et analyses, une batterie de matériel expérimentale a été utilisée entre petit et gros matériel.

C.3.1. Petit matériel de Laboratoire

- Deux balances à précision, l'une à quatre chiffres (KernEw 220-30VM) et l'autre à cinq chiffres après la virgules (Denver Instrument M-220D) (Fig.15.1 ; 2).
- Des micropipettes allant de 40 à 200 μ m et de 200 μ m à 1000 μ m (Labsystems 4027) (Fig.15.3).
- Une pompe sous vide (Knf D-79112) (Fig.15.4).
- Un chauffe ballon (Thermosi 4M 0500 TB/C) (Fig.15.5).
- Un thermomètre à mercure.



Figure 15. Photos du petit matériel utilisé au laboratoire.

C.3.2. Gros matériel de Laboratoire

- Un bain thermostaté (Mettler WNB 22) muni d'un agitateur mécanique à vitesse variable (Mettler SV 1422) (Fig.16).

- Une centrifugeuse (SIGMA 2-16) (Fig.17).
- Un bi-distillateur (Aquaron A4000D) couplé à un déminéralisateur (déminéralisateur TD 400) (Fig.18).
- Une étuve (Memmert 600D 06062) (Fig.19).
- Un SAA (Hitachi Z5000) (Fig.20).
- Une hotte (OUALDMER) (Fig.21).
- Un agitateur rotatif à mouvements verticaux (Fig.22).



Figure 16. Bain thermostaté



Figure 17. Centrifugeuse muni d'un agitateur



Figure 18. Distillateur couplé un déminéralisateur.



Figure 19. Etuve



Figure 20. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA).



Figure 21. Hotte.



Figure 22. Agitateur rotatif à mouvements verticaux

Chapitre III :

Résultats et discussions

A. Caractérisation des sédiments utilisés

Sous l'accord de Mr Hamdi, directeur et responsable de ce travail de thèse, les résultats de caractérisation des sédiments utilisés dans le travail de N. Lahmar en 2010 seront exposés en générale dans cette partie de ce travail. Les sédiments utilisés dans le travail de N. Lahmar ont subis plusieurs étapes de traitement (séchage, homogénéisation, tamisage, pyrolyse, attaque acide) où différents paramètres ont été déterminés (humidité, pH, granulométrie, conductivité électrique) pour ensuite être caractérisés par plusieurs techniques expérimentales : diffractométrie des rayons X, microscopie électronique à balayage, spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier et fluorescence X.

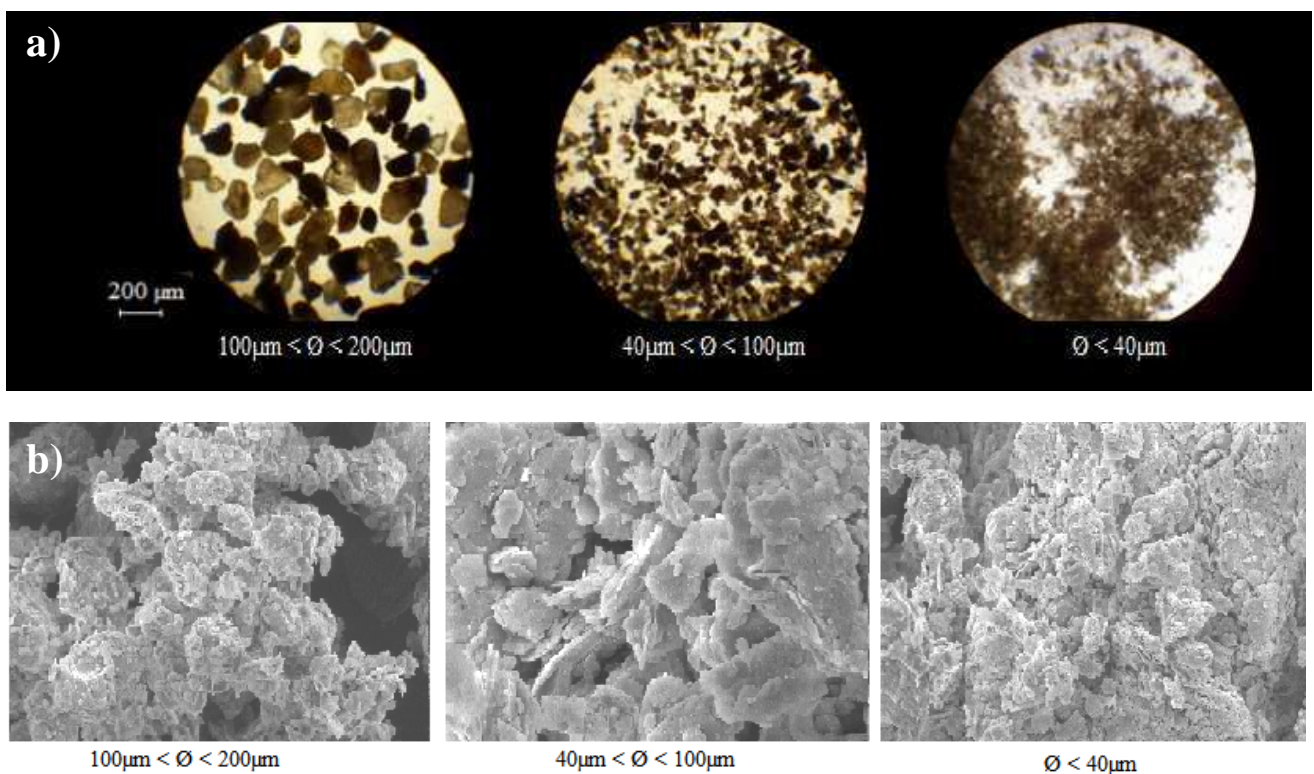


Figure 23 : Images montrant les trois fractions granulométriques obtenues en : a) sous microscope optique (grossissement $\times 50$) ; b) sous microscope électronique à Balayage (Lahmar, 2010).

Par ailleurs, les résultats de la caractérisation des trois fractions granulométriques de sédiment obtenues (Fig.23), utilisées lors de ce travail sont présentées dans le tableau suivant (Tab.20) :

A.1. Caractéristiques physico-chimiques

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

A.2. Caractéristiques chimiques

Caractéristiques	Fractions sédimentaires			
	Sed. traité	100 < \varnothing < 200 μm	40 < \varnothing < 100 μm	$\varnothing < 40\mu\text{m}$
Composition chimique (%)	Na ₂ O : 1,106	Na ₂ O : 0,997	Na ₂ O : 1,087	Na ₂ O : 1,029
	MgO : 2,126	MgO : 2,635	MgO : 2,427	MgO : 2,817
	Al ₂ O ₃ : 18,760	Al ₂ O ₃ : 17,483	Al ₂ O ₃ : 17,549	Al ₂ O ₃ : 14,083
	SiO ₂ : 65,708	SiO ₂ : 60,347	SiO ₂ : 61,535	SiO ₂ : 56,006
	K ₂ O : 2,218	K ₂ O : 2,187	K ₂ O : 1,977	K ₂ O : 1,804
	MnO ₂ : 7,707	MnO ₂ : 0,156	MnO ₂ : 0,171	MnO ₂ : 0,217
	Fe ₂ O ₃ : 0,009	Fe ₂ O ₃ : 7,543	Fe ₂ O ₃ : 7,742	Fe ₂ O ₃ : 12,815
CEC (Még/100g)	7,45	1,98	2,75	5,01
Métaux à l'état de traces ($\mu\text{g/g}$)	/	Pb ²⁺ : 21,56	Pb ²⁺ : 27,45	Pb ²⁺ : 34,23
	/	Zn ²⁺ : 95,89	Zn ²⁺ : 110,23	Zn ²⁺ : 117,77
	/	Cu ²⁺ : 125	Cu ²⁺ : 131	Cu ²⁺ : 124
	/	Cd ²⁺ : 2,89	Cd ²⁺ : 3,11	Cd ²⁺ : 4,76
Matière organique (%)	$\varnothing < 2000 \mu\text{m}$		$\varnothing < 40 \mu\text{m}$	
	3,95		7,38	

A.3. Caractéristiques physiques

Caractéristiques	Fractions sédimentaires			
	Sed. traité	100 < \varnothing < 200 μm	40 < \varnothing < 100 μm	$\varnothing < 40\mu\text{m}$
Masse volumique (g/cm ³)	2,66	2,33	2,45	2,59
Surf.spéc. (m ² /g)	4,44	5,23	7,45	10,22
V. pores (cm ³ /g)	0,09	0,137	0,153	0,213
Distribution granulométriques du sédiment (%)	Eléments grossiers : 10,43 Sables : 79,89 Limons et argiles : 9,68 Texture : sableuse			
IRTF	Identification de :			
	Groupements hydroxyles OH ⁻	Liaison Si-O-Al ^{VI}		
	H ₂ O	Liaison Al-OH		
	Carbonates (CO ₃ ²⁻)	Liaison Si-O-Al ^{IV}		
DRX	Matière organique Liaison Si-O			
DRX	<u>Minéraux formant les matrices sédimentaires utilisées :</u>			
	Quartz, Juabite, Albite;			

	Carbonates (Calcite, Dolomite, Ferroan, Sidérite) Argiles (Illite, Kaolinite, Montmorillonite, Chlorite)		
Analyse (MEB) et éléments chimiques superficiels	/	Microporosité de surface : structure en feuillets	Hétérogénéité dans la granulométrie et la forme des grains ; Texture de surface rudimentaire
		O, Si, Al, Ca, Fe, Na, K, Mg	

Tableau 20 : Résultats des caractéristiques physicochimiques obtenus des sédiments utilisés.

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

Cette partie du travail est consacrée aux résultats obtenus lors des expériences d'extraction séquentielle du sédiment, ainsi qu'à celles du comportement du plomb en surface des différentes fractions obtenus de l'échantillon mère, elle a été réalisée par la mise en œuvre d'une série et différentes expériences 'en batch' et de 'lixiviation' bien maîtrisées à l'échelle du laboratoire. Celle-ci consiste en une étude des cinétiques de relargation et d'isothermes d'adsorption du plomb ainsi qu'en une mise en évidence du rôle que pourraient avoir certains facteurs sur l'adsorption de ce métal lourd par les grains des différentes fractions du sédiment fluvial étudié. Seule la fraction fine ($\leq 40\mu\text{m}$) du sédiment fluvial préalablement traité (Lahmar, 2010), a été utilisée pour réaliser les étapes de cette étude. Les deux paramètres étudiés sont : la température ainsi que la variation de la concentration métallique initiale.

L'étude des propriétés physiques, physico-chimiques, structurales, texturales et morphologiques de la fraction du sédiment menées ultérieurement permettront d'expliquer et de mieux comprendre une grande partie des résultats obtenus lors de ces expériences.

B.1. Influence du temps de contact sur la relargation des métaux lourds

Afin de déterminer les cinétiques de relargation du Pb dans les 4 fractions du sédiment à 20°C (293,15K), des expériences de lixiviation ont été menées au laboratoire pendant différents temps de contact (sédiment dopé/ eau distillé) : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 25.30, 27, 28.30, 30, 31.30, 33, 34.30 (voir paragraphe II.B.1.3).

Pour chaque temps de contact utilisé, une concentration résiduelle (non adsorbée) a été déterminée (par SAA), et une quantité adsorbée au bout de chaque temps de contact a été calculée avec la formule (4). Ainsi, pour chaque manipulation de l'échantillon (4 fractions) une série de couples de données ($t ; Q_t$) a été obtenue, pour laquelle a été tracée une courbe

expérimentale de cinétique de relargation et deux courbes théoriques issus de deux modélisations utilisant les modèles cinétiques du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre 3.

La figure 24 montre la cinétique de relargation du plomb par les différentes fractions du sédiment à 20°C. On remarque que lors des premiers temps de contact (28h30 d'agitation) solution/sédiment, les courbes obtenues présentent une même allure caractérisée par une légère augmentation graduelle des quantités résiduelles du Pb^{2+} pour les 4 fractions du sédiment. Les valeurs du Pb^{2+} viennent atteindre enfin un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il existe un certain équilibre entre les vitesses d'adsorption et de relargation les cinétiques de relargation du métal deviennent relativement lentes. Ceci permet de dire que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 28h30.

Le temps de contact de 28h30 nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption entre l'adsorbat et l'adsorbant, est un peu lent comparé au temps de 24h obtenu lors d'autres études réalisées sur des sédiments (Lahmar, 2010 ; Blanchard, 2000). Par contre, celui obtenu par Serpaud (Serpaud et *al.*, 1994) est un peu plus lent, il est d'environ 30h. Ce temps est dit 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), 90 min pour celle du Pb^{2+} et Zn^{2+} sur des zéolites et de la bentonite (Purna Chandra Rao et *al.*, 2006) et un temps de 3 min pour l'adsorption du Pb^{2+} et Cu^{2+} sur des phosphates calcinés (Aklil et *al.*, 2004). Il faut noter que le temps de contact obtenu lors de cette étude ne représente que celui de l'adsorption du Pb^{2+} sur la fraction fine du sédiment fluvial utilisé et ayant été soumis à des expériences d'extractions séquentielles.

Ceci dit, il est quand même important de signaler que cette lenteur dans les processus d'adsorption est due à la complexité de la composition chimique et minéralogique du sédiment utilisé, et du comportement individuel des phases qui le compose (matières organiques, argiles, carbonates, oxydes de fer) en présence de ces métaux, qui comparativement à d'autres sorbants composées d'un seul matériau (kaolinite, bentonite, etc) nécessitent des temps de contact plus lent pour atteindre l'équilibre.

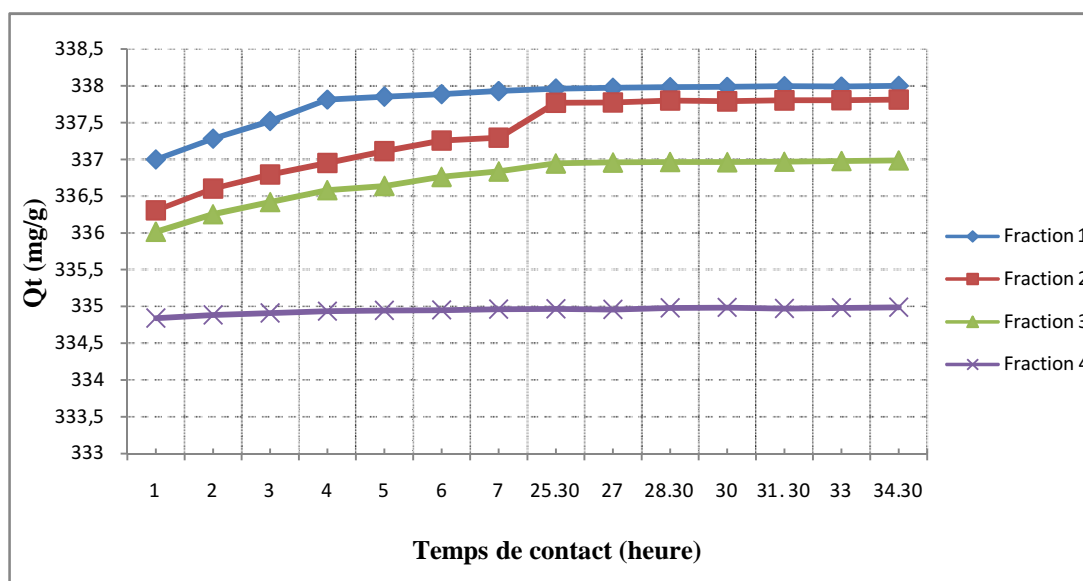


Figure 24: Effet du temps de contact sur quantité résiduelle du Pb^{2+} sur les différentes fractions du sédiment pendant un intervalle de temps d'1h et d'1h30 .

Les résultats montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est le même pour les quatre fractions du sédiment (28h30). Ainsi, la cinétique d'adsorption semble peu ou pas influencée par la masse molaire de la molécule adsorbée. Par contre, la quantité adsorbée dépend de la composition chimique de la fraction du sédiment ; la capacité de relargation est plus grande dans la fraction échangeable et carbonée (fraction 1) comparée à celles des autres fractions.

En comparaison, la quantité de plomb adsorbée dans la fraction résiduelle (91%) est plus importante que celles trouvées sur les fractions réductrices (64%), organique (66%) et échangeable (55%). Ces résultats montrent donc une préférence d'adsorption du métal sur les différentes fractions du sédiment selon l'ordre suivant : $F4 > F3 > F2 > F1$.

Pour la modélisation de cette expérience de cinétique, deux modèles ont été testés afin de décrire les phénomènes d'adsorption du métal sur les fractions du sédiment : celui du pseudo premier ordre (Lagergren, 1898) et du pseudo second ordre (Ho et McKay, 2000), initialement développés pour étudier la cinétique de sorption des métaux.

Les constantes issues des différents essais de linéarisation des données cinétiques (annexe 1) de relargation du Pb^{2+} par les quatre fractions du sédiment sont reprises dans le tableau 21.

Fractions	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	q_e (mg/g)	k_1 ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2
F1	0,525	0,159	0,82	337,9	1,138	0,35
F2	1,576	0,156	0,99	337,55	0,673	0,44
F3	0,982	0,225	0,92	336,84	1,141	0,37
F4	0,065	0,099	0,60	334,96	7,463	0,31

Tableau 21 : Constantes de vitesse des différents modèles utilisés pour l'adsorption du Pb par les fractions du sédiment à 20°C.

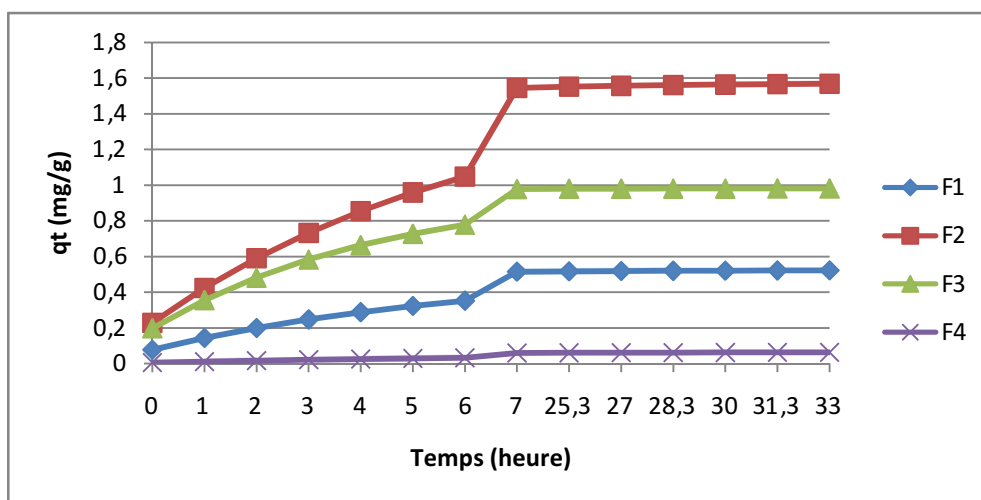


Figure 25 : Cinétiques de relargage du plomb sur les fractions du sédiment. Modèle du Pseudo premier ordre.

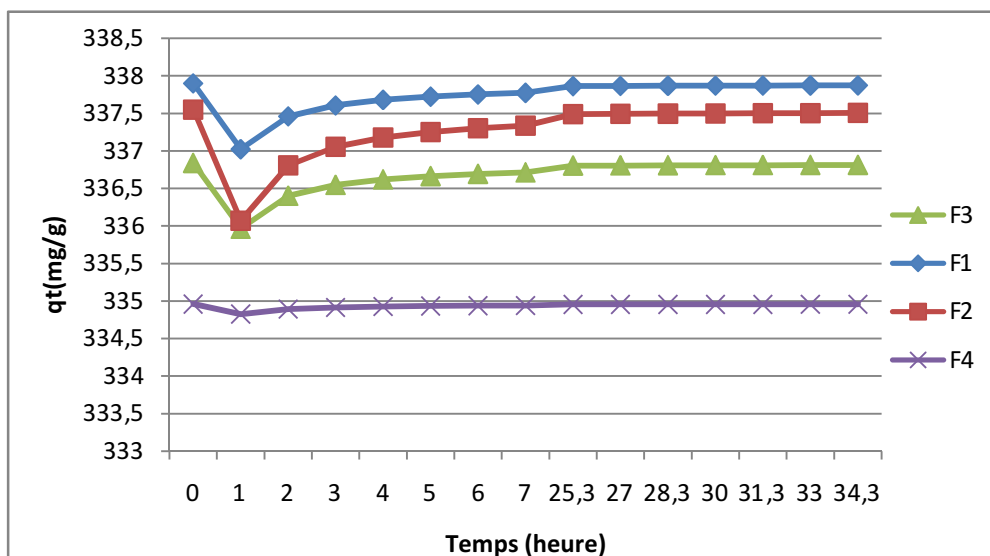


Figure 26 : Cinétiques de relargage du plomb sur les fractions du sédiment. Modèle du Pseudo-second ordre.

Les différentes représentations graphiques montrent (Fig. 25, 26) que les cinétiques de relargage du Pb sont correctement décrites par le modèle cinétique du pseudo premier ordre, avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,82 sauf pour la fraction 4 (0,60). Le deuxième modèle cinétique du pseudo second ordre n'est pas validé pour cette étude car il présente des coefficients de détermination très faibles ne dépassant pas les 0,44.

Les résultats montrent que K_1 est plus important dans la fraction 3 du sédiment comparée à celle dans la fraction 4. Cela veut dire que lors de l'adsorption, le Pb s'adsorbe moins vite sur la fraction 4 du sédiment. Donc ceci dépend des liaisons de valence formées entre les fonctions de surface du sédiment et le métal étudié.

La cinétique d'adsorption semble dépendre étroitement de la minéralogie du sédiment ; la capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la quantité de sédiment argileux est élevée.

B.2. Isothermes d'adsorption

La figure 27 illustre les isothermes d'adsorption du Pb^{2+} sur les quatre fractions du sédiment réalisées à 20°C, 30°C et 40°C pour un temps d'équilibre de 24h (voir paragraphe II- B-2-2).

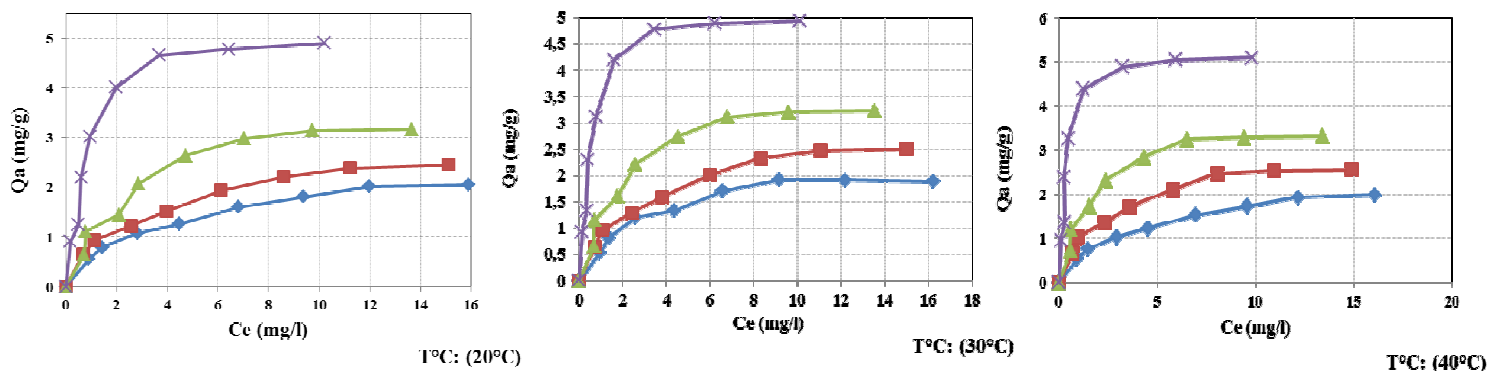


Figure 27 : Isothermes d'adsorption du Pb sur les fractions \blacklozenge F1, \blacksquare F2, \blacktriangle F3 et \times F4 : à 20°C ; 30°C et 40°C.

Les résultats montrent que les isothermes obtenues sont de classe L d'après la classification de Giles (Giles et al., 1974) (Chapitre I. B.4.2). Leur allure ressemble à celle de type I rencontrée dans l'adsorption gaz-solide d'après la classification de l'UICPA (annexe 3). Les courbes sont caractérisées par une forte augmentation des quantités adsorbées pour de faibles concentrations en Pb à l'équilibre, suivi d'un état stable des valeurs.

Ayant obtenu des isothermes d'adsorption semblables au type I, deux modèles souvent utilisés ont été appliqués à savoir Langmuir et Freundlich (Unuabonah et Adebawale, 2008 ; Jang et al., 2009), pour décrire les résultats d'adsorption du métal sur les fractions du sédiment.

Les valeurs des constantes déduites (Tab.22) des deux modèles après linéarisation de leurs équations (annexe2), ainsi que les représentations graphiques (Fig. 28, 29, et 30), montrent que les isothermes d'adsorption du métal sont bien représentées par le modèle de Langmuir avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,96.

Métal	Fractions	Modèles $T^{\circ}C$ ($^{\circ}C$)	Variables					
			Langmuir			Freundlich		
			Q_o (mg/g)	b (l/mg)	R^2	K	n	R^2
Pb	F1	20	2,319	0,405	0,9614	0,730	2,545	0,8958
		30	2,134	0,569	0,9765	0,762	2,642	0,8498
		40	2,228	0,395	0,9611	0,710	2,610	0,8792
	F2	20	2,730	0,488	0,9681	0,876	2,446	0,9723
		30	2,822	0,503	0,9711	0,889	2,349	0,9615
		40	2,855	0,587	0,9773	0,949	2,386	0,9544
	F3	20	3,675	0,500	0,967	1,029	1,976	0,9138
		30	3,675	0,612	0,9689	1,117	2,032	0,8918
		40	3,680	0,775	0,9803	1,236	2,150	0,879
	F4	20	5,299	1,335	0,9856	2,088	2,179	0,7372
		30	5,221	2,052	0,9942	2,353	2,483	0,6731
		40	5,293	2,951	0,996	2,638	2,906	0,5771

Tableau 22 : Paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes d'adsorption du Pb sur les fractions du sédiment à : 20°C, 30°C et 40°C.

La lecture des résultats représentés sur le tableau permet de noter des différences considérables dans les valeurs des capacités potentielles maximales d'adsorption (Q_0 Langmuir) susceptibles de se fixer sur les fractions du sédiment, puisque les plus fortes valeurs sont obtenues pour la fraction4 du sédiment comparée à la fraction1 qui elle représente les valeurs les plus faibles. Il en est de même pour le coefficient K de Freundlich.

La modélisation des isothermes d'adsorption du Pb donne des coefficients d'adsorption 'b' de différent ordre de grandeur (variant de 0,395 à 2,951) révélant ainsi des affinités d'adsorption pour les fractions du sédiment. Ceci qui signifie qu'il y a une bonne adsorption

du cation métallique sur ces fractions (McKay *et al.*, 1982), également que l'adsorption est plus importante pour de faibles concentrations (Dwivedi *et al.*, 2008). Aussi, la rétention du soluté modifie peu la capacité d'adsorption de la matrice sédimentaire à travers la création de nouveaux sites d'adsorption.

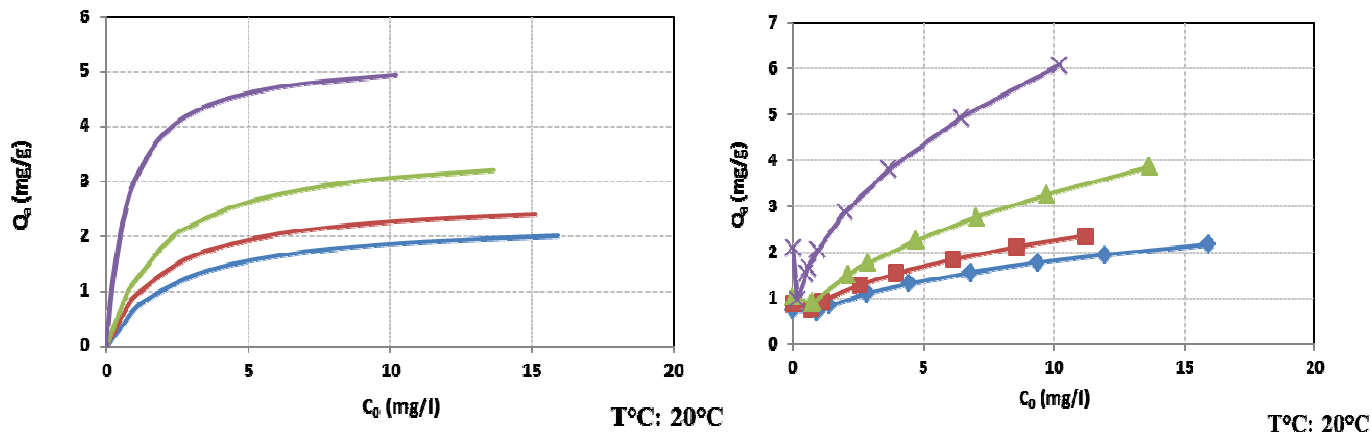


Figure 28 : Isothermes d'adsorption du Pb sur les fractions (—) F1, (—) F2, (—) F3 et (—) F4 : à $20^{\circ}C$. (à gauche) modèle de Langmuir ; (à droite) modèle de Freundlich.

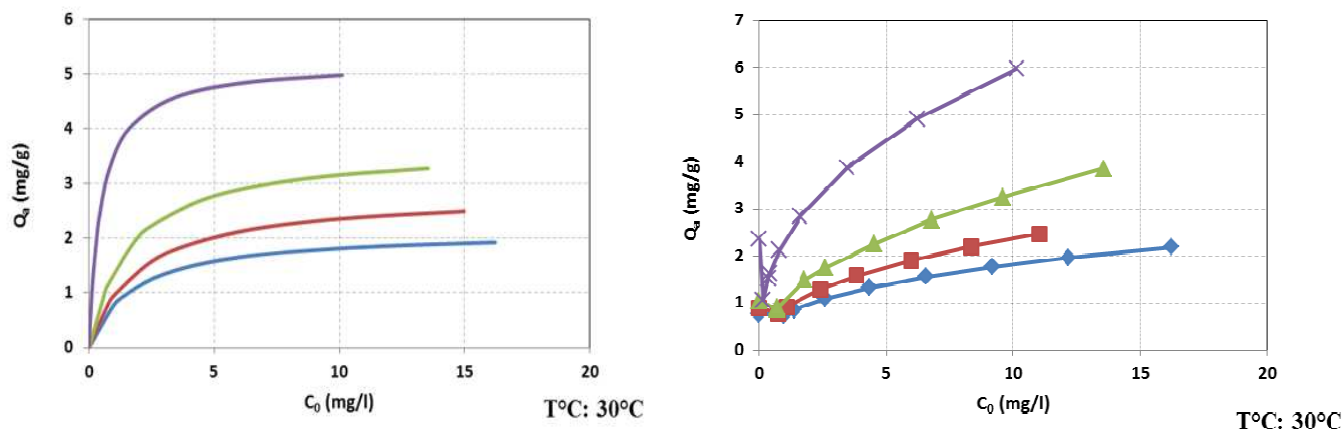


Figure 29 : Isothermes d'adsorption du Pb sur les fractions (—) F1, (—) F2, (—) F3 et (—) F4 : à $30^{\circ}C$. (à gauche) modèle de Langmuir ; (à droite) modèle de Freundlich.

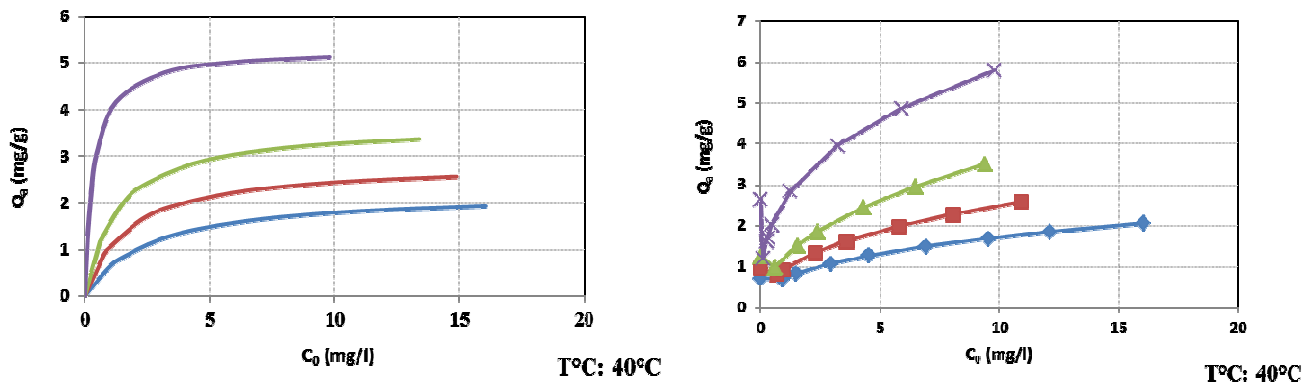


Figure 30 : Isothermes d'adsorption du Pb sur les fractions (—) F1, (—) F2, (—) F3 et (—) F4 : à $40^{\circ}C$. (à gauche) modèle de Langmuir ; (à droite) modèle de Freundlich.

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 interaction entre les molécules adsorbées.

Ainsi les tendances de sorption précédemment observées dans l'étude de la cinétique sont confirmées, à savoir que la capacité maximale d'adsorption a été enregistrée pour la fraction 4. Ainsi, l'affinité du sédiment vis-à-vis du métal étudié se fait dans l'ordre suivant : $F4 > F3 > F2 > F1$.

Cette différence observée dans l'adsorption du métal par les grains des fractions du sédiment peut être attribuée à des différences d'accessibilité de ce métal aux sites de fixation présents sur la surface des grains et/ou de la structure des grains composant le sédiment. Mais aussi, des différences de liaisons d'énergie site sédimentaire-métal quand les paramètres physico-chimique sont fixés (Serpaud *et al.*, 1994).

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

Pour déterminer l'influence de la concentration initiale sur la rétention des métaux, celles-ci ont été ajustées sur une gamme allant de 2 à 20 mg/l à 20°C. La figure 31 illustre l'augmentation de l'adsorption du Pb en fonction de l'accroissement des concentrations initiales en ions métalliques. Le rendement de fixation de ce cation par les fractions du sédiment diminue rapidement avec l'augmentation des concentrations initiales (C_0) dans l'intervalle de concentration allant de 2 à 20 mg/l pour les fractions 1 et 2. Alors que pour les fractions 3 et 4 les rendements de fixation varient dans l'intervalle de concentration allant de 2 à 7 mg/l.

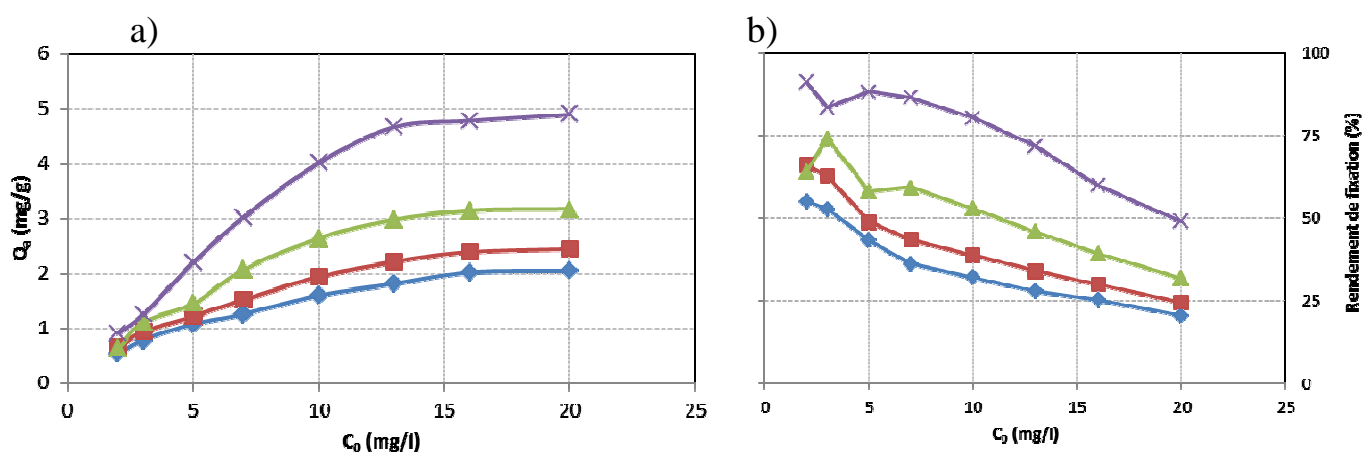


Figure 31 : Evolution des a) quantités adsorbées et des b) rendements de fixation du Pb sur les fractions (♦) F1, (■) F2, (▲) F3 et (×) F4 du sédiment en fonction de la concentration métallique initiale à 20°C.

A faible concentrations les cations de Pb^{2+} en solution aqueuse réagissent réciproquement avec les sites de fixation obligatoires présents en surface des grains, ce qui rend leur adsorption sur les fractions du sédiment plus facile. Dans ce cas les rendements de fixation obtenus sont de 55%, 66%, 64% et 91% respectivement pour les fractions 1, 2, 3 et 4. Avec l'accroissement des concentrations initiales de l'ion métallique, il y a augmentation des quantités adsorbées, qui serait dû à l'accroissement de la force motrice de cet ion, le menant ainsi vers les sites actifs de la surface des fractions du sédiment (Adebowale et *al.*, 2006). En augmentant les concentrations initiales du métal, les quantités en Pb non adsorbées devenaient un peu plus grande jusqu'à atteindre l'équilibre, ce qui explique l'obtention de rendement de fixation plus faibles, respectivement égales à 20%, 24%, 31% et 48% pour les fractions 1, 2, 3 et 4 à des concentrations de 20 mg/l. ce phénomène est dû à la saturation des sites de fixation, avec laquelle il se produit une diminution dans le nombre de sites actifs en surface de l'adsorbant d'autant plus que les ions sont fixés.

Les quantités d'adsorption et les rendements de fixation en fonction des concentrations initiale en Pb^{2+} , sont négativement corrélés (Fig.31). En effet, plus les concentrations en polluants augmentent plus les quantités adsorbées croissent jusqu'à atteindre l'équilibre. Tant dis que les rendements de fixation diminuent d'autant plus que les concentrations en polluants augmentent. Cette tendance d'adsorption observée est constatée lors de cette expérience, s'apparente à l'hypothèse émise en fonction des coefficients d'adsorption 'b' obtenus lors de la modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir, stipulant que l'adsorption serait plus importante pour de faibles concentrations en métal.

B.4. Influence de la température sur la rétention des métaux lourds :

La figure 32, illustre les isothermes d'adsorption du Pb sur les fractions F1, F2, F3 et F4 à trois températures différentes, à savoir : 20°C, 30°C et 40°C.

Les représentations graphiques obtenues montrent des courbes à allure semblables pour chaque température. Il est néanmoins, nécessaire de noter que la capacité d'adsorption de l'ion métallique augment légèrement avec l'accroissement de la température, excepté pour la fraction1, où la capacité d'adsorption diminue avec la baisse de la température.

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption reste peu significatif par rapports aux autres paramètres. Suivant la nature du sédiment et du soluté, les résultats sont très variables d'une étude à l'autre. Par exemple, Argun a montré dans son étude sur l'adsorption du Pb et

du Cu sur des cônes de pin activés, que la variation de la température de 20°C à 40°C fait baisser le taux d'adsorption (Argun et *al.*, 2008). Alors que dans le présent travail, la variation de la température ne fait pas baisser la capacité d'adsorption mais plutôt la fait légèrement augmenter, sauf exception faite pour le cas de la fraction1, où on remarque une légère diminution des quantités d'adsorption.

L'ensemble des réactions physico-chimiques engendrant la rétention des métaux au sein des sédiments, se fait sous l'effet de la température. Elle est en effet associée à l'agitation moléculaire qui détermine le nombre de contacts entre la solution et les sites actifs (Martinelli, 1999). En augmentant, la température a fait augmenter le taux de diffusion des molécules de l'adsorbant. De plus, elle affecte la capacité de l'équilibre de l'adsorbant en fonction du temps d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui se traduit par un caractère exothermique ou endothermique (Al-Qodah, 2006)

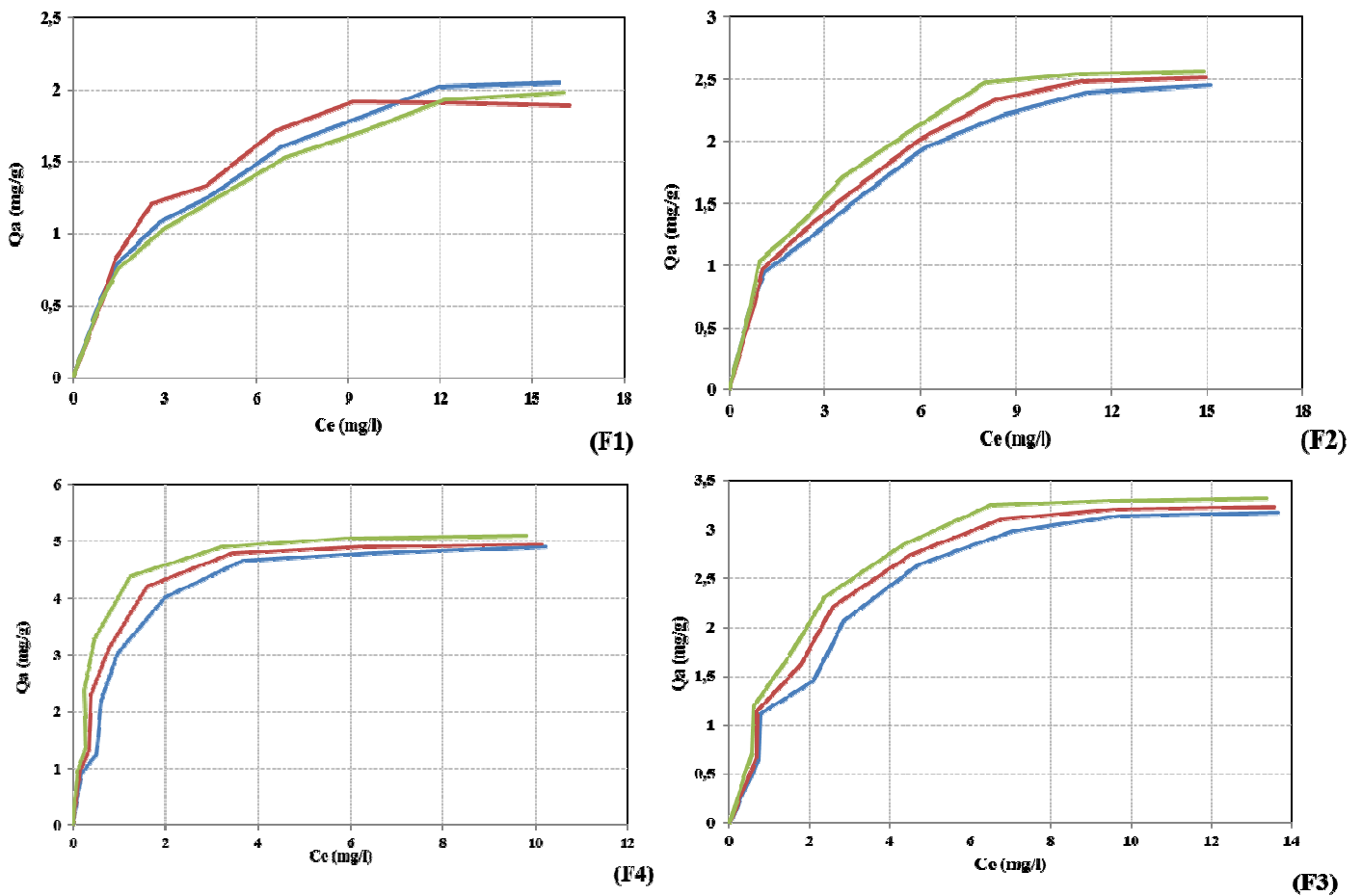


Figure 32 : Isothermes d'adsorption du Pb sur F1, F2, F3 et F4 à : 20°C (—), 30°C (—), 40°C (—).

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 augmentent significativement en fonction de la concentration initiale de la solution métallique, ce qui engendre une fluctuation des valeurs enthalpiques (ΔH_a^0) et une diminution des valeurs entropique (ΔS_a^0). Ainsi, ΔH_a^0 diminue puisque les sites de plus grandes énergies sont occupés les premiers, et ΔS_a^0 diminue avec la mobilité des espèces adsorbées qui augmente avec l'occupation des sites (Serpaud *et al.*, 1994). Les ΔH_a^0 , ΔS_a^0 et ΔG_a^0 finaux obtenus lors des expériences menées dans cette étude, sont reportées dans les tableaux suivants:

C_o (mg/l)	ΔH_a^\bullet (kJ/mol)	ΔS_a^\bullet (J/mol)	ΔG_a^\bullet (kJ/mol)		
			à 20°C	à 30°C	à 40°C
2	1589,15039	-9,6755836	4425,54773	4522,30357	4619,0594
3	2954,72387	-14,628531	7243,07782	7389,36313	7535,64844
5	2918,22321	-17,318272	7995,07466	8168,25738	8341,4401
7	1339,13337	-14,833899	5687,69099	5836,02999	5984,36898
10	2373,45717	-19,770218	8169,09661	8366,79879	8564,50097
13	2572,09058	-22,134861	9060,92534	9282,27396	9503,62258
16	2345,52045	-22,903121	9059,57058	9288,60179	9517,63301
20	1726,50593	-23,132601	8507,82817	8739,15419	8970,48021

Tableau 23 : Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a^\bullet , ΔS_a^\bullet et ΔG_a^\bullet obtenus pour la fraction 1 à : 20°C ; 30°C et 40°C.

C_o (mg/l)	ΔH_a^\bullet (kJ/mol)	ΔS_a^\bullet (J/mol)	ΔG_a^\bullet (kJ/mol)		
			à 20°C	à 30°C	à 40°C
2	6,26663865	-0,7183728	216,857625	224,041353	231,225081
3	82,173035	2,4893613	-647,58323	-672,476843	-697,370456
5	67,3790451	-2,8410646	900,237147	928,647794	957,05844
7	68,1082268	-4,6710861	1437,43712	1484,14798	1530,85884
10	42,0763587	-7,5021733	2241,33848	2316,36021	2391,38194
13	55,3196943	-8,5739124	2568,76211	2654,50124	2740,24036
16	28,8654497	-11,424123	3377,84711	3492,08834	3606,32957
20	18,9969696	-14,182874	4176,70651	4318,53525	4460,36399

Tableau 24 : Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a^\bullet , ΔS_a^\bullet et ΔG_a^\bullet obtenus pour la fraction 2 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	97,495827	3,6716832	-978,858103	-1015,57494	-1052,29177
3	100,023435	7,77821475	-2180,16022	-2257,94237	-2335,72451
5	157,992129	4,722636	-1226,44861	-1273,67497	-1320,90133
7	95,650008	2,04619845	-504,193068	-524,655052	-545,117037
10	51,7960092	-2,2898133	723,054778	745,952911	768,851044
13	53,1994968	-4,5422113	1384,74875	1430,17087	1475,59298
16	24,8445575	-8,1806365	2422,99816	2504,80453	2586,61089
20	20,1884375	-11,163047	3292,63587	3404,26635	3515,89682

Tableau 25 : Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour la fraction 3 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	199,281936	23,1750059	-6594,47103	-6826,22109	-7057,97115
3	221,240531	18,6893331	-5257,53747	-5444,4308	-5631,32413
5	315,684936	26,207304	-7366,98623	-7629,05927	-7891,13231
7	249,293654	21,4472528	-6037,96849	-6252,44102	-6466,91355
10	177,048963	14,5212743	-4079,86258	-4225,07533	-4370,28807
13	58,417677	4,83321885	-1358,44043	-1406,77262	-1455,10481
16	43,9629188	-0,3442203	144,8711	148,313303	151,755506
20	23,5217205	-4,9970145	1488,39652	1538,36667	1588,33681

Tableau 26 : Ensemble des paramètres thermodynamiques ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° obtenus pour la fraction 4 à : 20°C ; 30°C et 40°C.

Les valeurs de ΔH_a^0 obtenues pour les quatre fractions du sédiment sont toutes positives. Elles augmentent avec l'accroissement des concentrations jusqu'à atteinte de l'équilibre (Tab. 23, 24, 25 et 26). Pour les valeurs de ΔS_a^0 obtenues, celles-ci sont négatives pour les fractions 1 et 2 ; se partage entre négatives et positives pour la fraction 3 et sont toutes positives pour la fraction 4.

Il est bien connu que ces paramètres thermodynamiques peuvent évaluer l'orientation et la faisabilité des réactions (physico-chimiques) d'adsorption (Li et al., 2005). Les enthalpies (ΔH_a^0) positives obtenues pour toutes les températures expérimentales, indiquent que l'adsorption du Pb sur les fractions du sédiment est un processus endothermique.

Les valeurs négatives de ΔS_a^0 obtenues pour les fractions 1, 2 et une partie de la fraction 3, s'accordent avec le fait que la mobilité des molécules de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant devient plus restreinte et comparable avec celle des cations présents dans la solution contaminante (Li et al., 2009). Tant dis que les valeurs supérieures à zéro obtenues pour la fraction 4 et une partie de la fraction 3 ($2 \text{ mg/l} \leq C_0 \leq 7 \text{ mg/l}$), indiquent une large mobilité des molécules de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

Sur la figure 33, nous illustrons l'évolution de l'enthalpie d'adsorption en fonction des concentrations initiales du Pb^{2+} . Nous notons une augmentation légère des valeurs d'enthalpie entre les concentrations de 2 et 5 mg/l, suivi d'une diminution entre les concentrations de 5 et 10 mg/l pour finir sous forme de palier stable aux concentrations élevées. Pour la fraction 1, celle-ci prend une allure différente, car elle augmente rapidement pour les concentrations entre 2 et 3 mg/l, puis diminue aussi rapidement entre 3 et 5 mg/l pour augmenter une fois encore pour des valeurs de concentrations entre 5 et 10 mg/l, ensuite elle diminue progressivement aux concentrations les plus 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 donné.

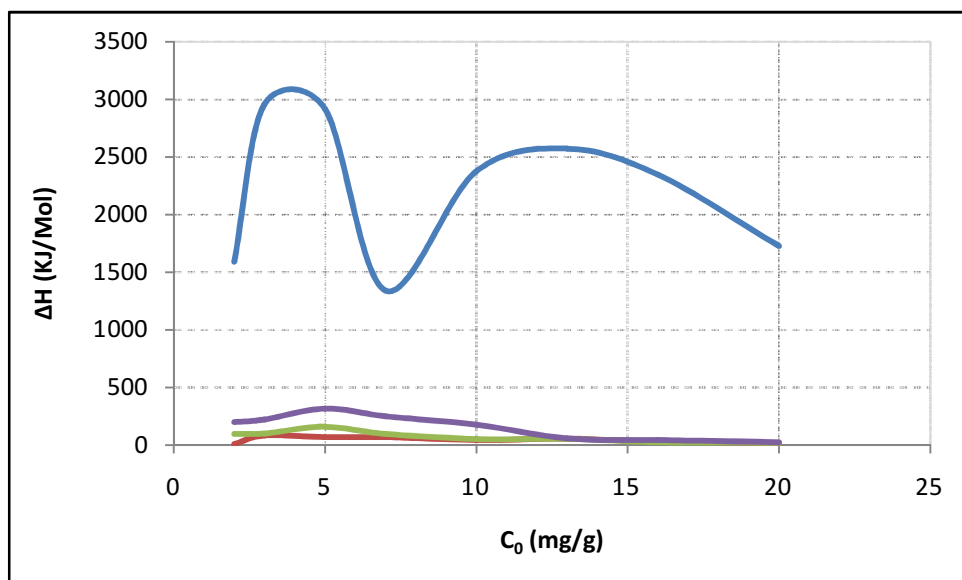


Figure 33 : Variation de l'enthalpie d'adsorption ΔH_a° (kJ/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) du Pb en surface des fractions (—) F1, (—) F2, (—) F3 et (—) F4 du sédiment.

Sur la figure 34, nous avons porté les résultats de l'évolution de l'entropie en fonction des concentrations initiales de l'ion métallique sur les fractions du sédiment.

A l'instar de l'enthalpie, il y a une diminution significative entre les concentrations de 5 et 20 mg/l, excepté pour la fraction 1, qui elle, tend vers une stabilité des valeurs au-delà de 10 mg/l de concentration initiale. Des fluctuations des valeurs d'entropie sont notées entre les concentrations de 2 à 5 mg/l. car, l'entropie pour les fractions 2 et 3 augmentent entre 2 et 3 mg/l puis diminuent par la suite. Pour la fraction 4, les valeurs d'entropie diminuent entre 2 et 3 mg/l, puis augmentent entre 3 et 5 mg/l pour venir diminuer une fois encore aux concentrations les plus élevées.

Aux fortes concentrations, il y a forte perturbation du système lié à la réaction endothermique de l'adsorption entre l'ion métallique et la matrice sédimentaire. A l'opposé, aux concentrations élevées, le système a tendance à gagner en ordre lié probablement à la fixation de ces molécules par les sites actifs.

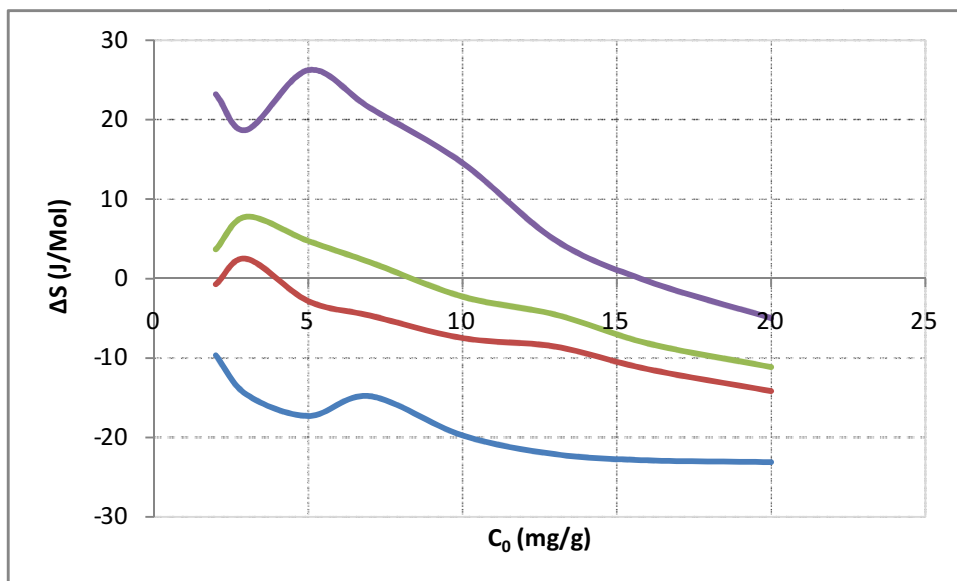
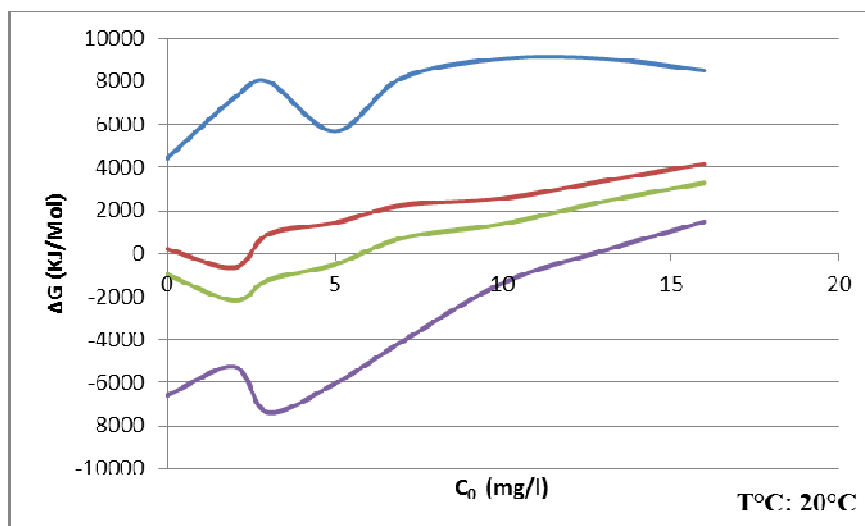


Figure 34 : Variation de l'entropie d'adsorption ΔS_a^0 (kJ/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) du Pb en surface des fractions (←) F1, (←) F2, (←) F3 et (←) F4 du sédiment.

La figure 35, présente l'évolution de l'enthalpie libre ΔG_a^0 en fonction des concentrations initiales du Pb, obtenues à trois températures différentes de 20°C, 30°C et 40°C concernant la thermodynamique d'adsorption de ce métal.

Nous pouvons clairement constater que la fraction la plus adsorbable (fraction4) en Pb, présente les valeurs les plus faibles en ΔG_a^0 (enthalpie libre). Cela peut s'expliquer par les interactions spécifiques entre le métal et les différentes fractions du sédiment utilisé.



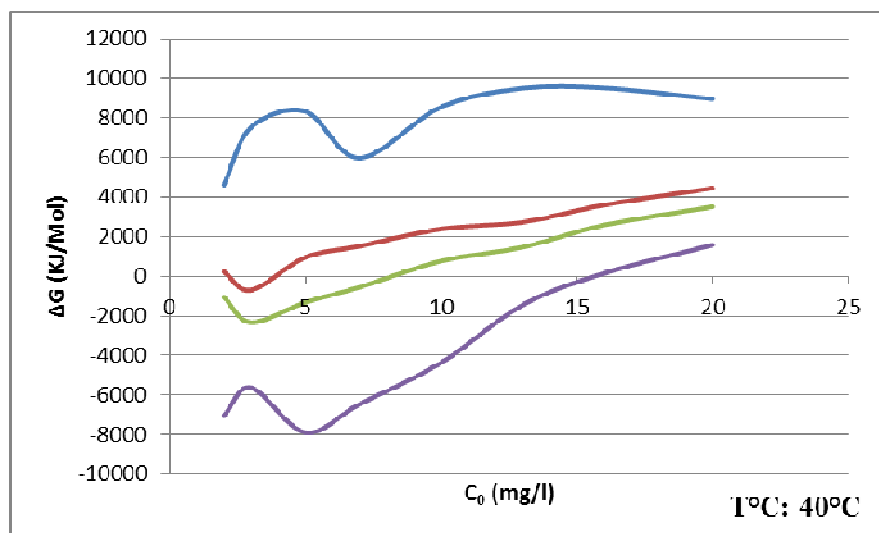
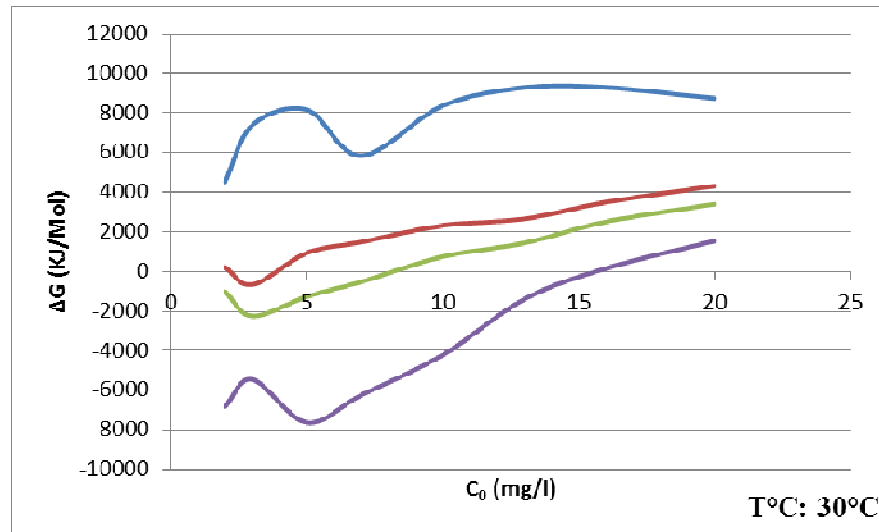


Figure 35 : Variation de l'enthalpie libre ΔG_a° (kJ/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) du Pb en surface des fractions (—) F1, (—) F2, (—) F3 et (—) F4 du sédiment à : 20°C ; 30°C et 40°C.

Conclusion

L'objectif de ce présent travail vise à mieux comprendre les interactions entre le métal et les différentes fractions du sédiment utilisé, ainsi que la capacité et la durabilité de rétention des métaux lourds par ces fractions. Et ce dans le but de contribuer à une meilleure gestion à la valorisation sédiments pollués.

L'étude de caractérisation physico-chimique des sédiments réalisée dans un travail antérieure (Lahmar, 2010), a permis de révéler que la fraction fine ($\leq 40\mu\text{m}$) était principalement constituée de sédiments argileux, plus exactement de minéraux aluminosilicates. Dans le cadre de ce travail, seule cette fraction a été utilisée pour toutes les expériences réalisées en laboratoire.

Les expériences d'extraction séquentielle réalisées au laboratoire ont permis de déterminer quatre fractions (phases) du sédiment, à savoir une fraction : échangeable et carbonée, oxydable, réductrice et résiduelle. Ceci nous renseigne davantage sur la texture du sédiment.

Les expériences en système statique (en batch) ainsi que celles de lixiviation ont permis d'élucider la complexité des interactions existantes entre les sédiments et l'ion métallique étudié. D'une part, à travers des études cinétiques de relargation du plomb, et d'autre part, par des études mettant en avant le rôle et l'effet de la température, et la concentration initiale de cet élément par le sédiment.

Les résultats obtenus de l'étude cinétique ont permis de révéler que le phénomène d'adsorption est lent dans le temps (équilibre atteint au bout d'un temps de 28h30). De même la modélisation mathématique de ce phénomène nous permet de conclure que le modèle du pseudo premier ordre est le plus représentatif et le plus adéquat pour décrire cette cinétique. L'adéquation des résultats expérimentaux au modèle précédent suggère que l'adsorption de l'ion métallique est de type chimique et semble dépendre étroitement de la minéralogie du sédiment.

D'autre part, la modélisation des isothermes d'adsorption pour le plomb aux trois températures de 20°C, 30°C et 40°C, a montré que c'est le modèle de Langmuir qui correspond le plus à la description de ces isothermes avec des $R^2 > 0,96$. L'hypothèse reliée à ce modèle suggère une fixation de l'ion métallique se faisant en monocouche.

La concentration métallique initiale influe positivement sur la capacité d'adsorption du métal, elle est d'autant plus importante pour les faibles concentrations. La quantité d'adsorption est négativement corrélée avec les rendements de fixation en fonction de ces mêmes concentrations initiales. Ceci pourrait s'expliquer par la saturation des dites actifs de fixation avec laquelle il se produit une diminution de l'adsorbant.

Le taux d'adsorption évolue positivement avec la température du milieu ce qui pourrait se traduire par l'augmentation des sites actifs de fixation du plomb.

Le calcul ainsi que l'étude des paramètres thermodynamique (enthalpie libre, enthalpie standard et entropie standard) pour le plomb, révèle une diminution des valeurs enthalpiques (ΔH°) et entropique (ΔS°). Ces valeurs d'enthalpie (ΔH°) obtenues pour toutes les températures expérimentales indiquent sur le caractère endothermique de l'adsorption du plomb.

La fluctuation des valeurs de l'entropie dans les différentes fractions du sédiment indique à la fois une mobilité restreinte ($\Delta S^\circ < 0$) et grande et large ($\Delta S^\circ > 0$) des molécules de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

Par ailleurs, les résultats du calcul des variations de l'enthalpie libre ΔG° pour le plomb ont permis de révéler que la fraction la plus adsorbable (fraction résiduelle) présente les valeurs les plus faibles de ΔG° . Ce qui pourrait s'expliquer par les interactions spécifiques entre le métal et les différentes fractions des sédiments utilisés.

Pour conclure, nous pouvons dire que cette étude a permis de démontrer que la rétention du plomb dépend étroitement de la composition minéralogique du sédiment, mais aussi de mieux comprendre le comportement de ce élément vis-à-vis des fractions du sédiment. Ceci pourrait contribuer à une meilleure gestion à la valorisation des sédiments pollués et leur devenir dans l'environnement.

Références bibliographiques

A

ADEBOWALE, K.O., UNUABONAH, I.E., OLU-OWOLABI, B.I. et al. (2006). The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*. 134, 1-3, pp. 130–139.

AFNOR, (1994). *Qualité des sols. Recueil des Normes Française*. AFNOR, 250 p.

AKLIL, A., MOUFLIH, M., SEBTI, S. et al. (2004). Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 112, 3, pp. 183–190.

AGBENIN, J.O., 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, 1-2, pp. 85-95.

ALLOWAY, B.J. (1997). *Proceeding of the Third International Conference on the Biochemistry of the Trace Elements*. 15-19 May 1995 INRA, Paris: PROST, R. Ed., pp. 133-145.

AL-QODAH, Z. (2006). Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge. *Desalination*. 196, 1-3, pp. 164–176.

ANKLEY, G.T., THOMAS, N.A., DI TORO, D.M. et al. (1994). Assessing potential bioavailability of metals in sediments: A proposed approach *Environ Management. Environmental Management*. 8, 3, pp. 331-337.

AMIROUCHE, L. (2011). *Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes*. Thèse de magister. Chimie. TiziOuzou : Université Mouloud Mammeri.

ARGUN, M. E., DURSUN, S., KARATAS, M. et al. (2008). Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal. *Bioresource Technology*. 99, 18, pp. 8691-8698.

B

BENAMRAOUI, F. (2014). *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. Thèse de magister. Génie chimique. Sétif : Université Ferhat Abbas-1.

BENARD, A. (2003) : *Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation.* Thèse de doctorat. Géosciences de l'environnement. Marseille : Université de droit, d'économie et des sciences, 296p.

BERNARD, A. M. (1997). *The Third International Conference on the biochemistry of trace elements.* 15-19 May 1995 Paris : INRA, pp. 21-34.

BLANCHARD, C. (2000). *Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués.* Thèse de doctorat. Chimie. Lyon : Institut national des sciences appliquées, 241p.

BLANCHARD, G., MAUNAYE, M., MARTIN, G. et al. (1984). Removal of heavy metals by means of natural zeolites. *Water Resources.* 18, 12, pp. 1501-1507.

BLIEFERT, R., PERRAUD, R. (2001). *Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets.* 2^e éd. Bruxelles : De Boeck. 478p.

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. Toxicologie de l'environnement. France : Université de Metz, 326p.

BOURRELIER, P.H., BERTHELIN, J. (1998). Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion. France: Académie des Sciences, 483 p.

BRUMMER, G. W., GERTH, J., HERMS, U. et al. (1986). Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science.* 149, 4, pp. 382-398.

BURGESS, M., SCOTT, KJ. (1992). The significance of in-place contaminated marine sediments on the water column: processes and effects. In: BURTON Jr. GA. *Sediment toxicity assessment.* 2^e éd. Chelsea: Lewis, pp. 129-165.

BURTON, GA. (1992) a. *Sediment toxicity assessment.* 2^e éd. London: Lewis. 480p.

C

CAMPY, M., MEYBECK, M. (1995). Les sédiments lacustres. In : POURRIOT, R., MEYBECK M. édition. *Limnologie générale.* Paris: Masson, pp. 185-226.

CHAMAYOU, H., LEGROS, J.P. (1989). *Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol.* Paris : Presses universitaires de France. 593p.

CHAMLEY, H. (2000). *Bases de Sédimentologie.* 2^e éd.. France: Dunod : 178p.

CHAPMAN, PM., WANG, F., JANSSEN, C. et al.(1998). Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 55, 10, pp. 2212-2243.

CHATAIN, V.(2004). *Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autre constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère.* Thèse de doctorat. Sciences et techniques du déchet. Lyon :Institut National des Sciences Appliquées, 187 p.

CHAUDHRY, H. S.(1984). Nickel toxicity on carbohydrate metabolism of a freshwater fish, *Colistafasciatus*. *Toxicology Letters*. 20, 1, pp.115-121.

COJAN, I., RENARD, M.(1999). *Sédimentologie*. 3^e éd. Paris : Dunod. 418p.

COLANDINI, V.(1997). *Effets des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux de ruissèlement pluviales : qualité des eaux et devenir des métaux lourds.* Thèse de Doctorat. Chimie et microbiologie de l'eau. France : Université de Pau et des pays de l'Adour : 161p.

COLIN, D. (2003). *Valorisation de sédiments fins de dragage en technique routière.* Thèse de doctorat. Génie civil. France : Université de Caen. 147p.

COSSA, D., ELBAZ-POULICHET, F., GNASSIA-BARELLI, M. et al.(1993). Le plomb en milieu marin : Biogéochimie et Ecotoxicologie. Brest : Ifremer. 77 p.

COUSSY, O., FLEUREAU, J.M.(2002). *Mécanique des sols non saturés*. Paris :Hermès-Lavoisier. 390 p.

D

DESCHAMPS, T., BENZAAZOUA, M., BUSSIÈRE B. et al.(2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo*. 7, 2, 11p.

DUCHAUFOR, P. (1997). *Abrégé de pédologie : Sol, végétation, environnement*. 5^{ème} éd. France: Masson. 291p.

DUFFUS, J.H.(2002). "Heavy metals"-A meaningless term? *Pure and applied chemistry*. 74, 5, pp. 793-807.

DUTHEIL C.(2003). *Dépollution des sols par extraction sous pression réduite : étude de quelques paramètres.* Thèse de doctorat. Sciences et Techniques du déchet. Lyon :Institut National des Sciences Appliquées, 243p.

DURAND C.(2003). *Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial. Origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques.* Thèse de doctorat.

Chimie organique, minérale, industrielle et chimie environnementale. France : Université de Poitiers. 268p.

DWIVEDI, C.P., SAHU, J.N., MOHANTY, C.R. et al. (2008). Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal. *Journal of Hazardous Material*. 156, 1-3, pp. 596–603.

E

ECHEVERRIA, J. C., MORERA, M.T., MAZKIARAN, C. et al. (1998). Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution*. 101, 2, pp. 275 – 284.

EL MUFLEH, A., BÉCHET, B., RUBAN, V. et al. (2010). Etude des phases porteuses des polluants métalliques dans des sédiments de bassins d'infiltration des eaux pluviales. NOVATECH 2010. 11p.

ELLIOTT, H.A., LIBERATI, M.R., HUANG, C.P. et al. (1986). Competitive adsorption of heavy metals by soils. *Journal of Environmental Quality*. 15, 3, pp. 214-219.

ESPIAU, P. (1994). Le complexe absorbant. In: DUCHAUFOR, P. *Pédologie, tome II, Constituant et propriétés du Sol*. 2^e éd. France: Masson, pp. 489-510.

EVANS, J.L., (1989). Chemistry of metal retention by soil. *Environmental Sciences Technology*. 23, 9, pp. 1046-1056.

F

FOUCAULT, A., RAOULT, J.F. (1980). "Dictionnaire de géologie". 1^{ère} éd. Paris: Masson. 334 p.

FEVRIER, L. (2001). *Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté: Approche en colonnes de laboratoire*. Thèse de doctorat. Sciences et Techniques du déchet. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées. 297p.

FREUNDLICH, H. (1926). Colloid and Capillary Chemistry. *Journal of Chemical Education*. 3, 12, pp. 1454-1455.

FÖRSTNER, U., WITTMANN, G.T.W. (1979). *Metal pollution in the aquatic environment*. 2^e éd. Berlin : Springer-Verlag. 486 p.

G

GABORIAU, H.(1997). Propriétés des bentonites, Géo-Bento, Etanchéité par GéosynthétiquesBentonitiques, Paris: état de l'art, 2-3 February, 2-43.

GARNIER, R. (2005).Toxicité du plomb et de ses dérivés. *EMC - Toxicologie-Pathologie*. 2, 2, pp. 67-88.

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.Physique et Chimie de la terre. Val de Loire : Université d'Orléans, 274p..

GEFFARD, O.(2001).*Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : Evaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires.*Thèse de doctorat. Ecotoxicologie. France : Université Bordeaux I, 376 p.

GILES, O.H., D'SILVA, A.P., EASTON, A. et al.(1974).General treatment and classification of the solute adsorption isotherm.*Journal of Colloid and Interface Sciences*. 47, 3, pp.755-765.

GLEYZES, C.(1999). *Conditions de solubilisation et mise au point de schémas de caractérisation chimique de métaux et d'Arsenic dans des sols de sites industriels et miniers.*Thèse de doctorat.Chimie, Microbiologie de l'eau. France : Université de Peau et des Pays de l'Adour, 236p.

GLORENNEC, F., LAPERCHE, V., GUYONNET,G.(2007).Plomb et santé : importance de la spéciation. *Géosciences*.1, 5, pp. 40-45.

GRIM, R.E.(1968).*Clay Mineralogy*.2nd Edi. New York:Mc Graw-Hill. 596p.

GURER, H., ERCAL, N.(2000).Can antioxidants be beneficial in the treatment of lead poisoning? *Free Radical Biology and Medecine*. 29, 10, pp. 927-945.

GURER-ORHAN, H., SABIR,HU., OZGUNES, H.et al.(2004).Correlation between clinical indicators of lead poisoning and oxidative stress parameters in controls and lead-exposed workers. *Toxicology*. 195, 2-3, pp. 147-154

H

HAGOPIAN-SCHLEKAT, T, CHANDLER, GT, SHAW, TJ.et al.(2001).Acute toxicity of five sediment-associated metals, individually and in a mixture, to the estuarine meiobenthic harpacticoid copepod *Amphiascustenuiremis*. *MarineEnvironmentalResearch*.51, 3, pp.247-264.

HAMDI, BOUALEM.(1998).*Etude physico-chimique d'un Kieselgühr Algérien.*Thèse de doctorat.Chimie. Alger : USTHB, 184p.

HAMDI, B., HADJAR, H., KESSAÏSSIA, Z.(2004).Adsorption of heavy metal ions on composite materials prepared by modification of natural silica.*Desalination Journal.* 167, pp. 165-174.

HAMDI, B., HOUARI, M., BRENDLE, J. et al. (2007).Dynamic sorption of ionizable organic compounds (IOC_s) and xylène from water using geometrical-modified montmorillonite.*Journal of Hazardous Materials.* 147,3, pp. 738-745.

HARISSON, R. M., WILSON,S. J.(1985). The chemical composition of highway drainage waters– Majors ions and selected trace metals.*Science of the Total Environment.*43, 1-2, pp. 63-77.

HAYNES, D., JOHNSON, J.E.(2000).Organochlorine, heavy metal and polyaromatic hydrocarbon pollutant concentrations in the Great Barrier Reef (Australia) Environment: a review. *Marine Pollution Bulletin.* 41, 7-12, pp. 267-278.

HERBILLON, A. J.(1994).Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques. In : DUCHAUFFOUR P. 2^e éd. *Pédologie, Constituants et Propriétés du Sol. Tome II.*France: Masson, pp. 17-45.

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.Sciences et Techniques du déchet. Lyon : Institut National Sciences Appliquées.207p.

HO, Y.S., MCKAY, G.(2000).The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat.*Water Research.* 34, 3, pp. 735-742.

K

KAYALTO,B.(2009).Contribution à l'évaluation de la contamination par les métaux lourds, de trois espèces de poissons, des sédiments et des eaux du lac Tchad.*International Journal of Biological and Chemical Sciences.*8, 2, 468-480.

KEDZIOREK, M. A. M., BOURG, A. C. M.(1996).Acidification and solubilisation of heavy metals from single and dual-component model solids.*Applied Geochemistry.*11, 1-2, pp. 299-304.

KHRAISHEH, M. A. M., AL-DEGS,Y. S., MCMINN, W. A. M.et al.(2004). Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite".*Chemical Engineering Journal.* 99, 2, pp. 177-184.

KRIBI, S.(2005).*Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage.*..Thèse de doctorat.Sciences et Techniques du déchets. Lyon : Institut National Sciences Appliquées,220p.

L

LAGERGREN, S.(1898).About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *KungligaSvenkaVetenskapsakademiens.Handlingar*, 24, 4, pp. 1-39.

LAHMAR, NAHLA.(2010).*Etude du comportement des métaux lourds Pb, Zn, Cu et Cd en surface d'une matrice de type sédiment.*Thèse de magister. Pollution Marine et Ecotoxicologie.Alger : ENSSMAL. 206p.

LARA-CAZENAVE,M. B., CASTETBON, A., POTIN-GAUTIER, M.et al. (1994).Pollution d'eaux de ruissellement parles métaux lourds en zone urbaine. Deuxième partie : spéciation. *EnvironmentalTechnology*. 15, 12, pp. 1149-1159.

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 géotextiles.* Thèse de doctorat. Philosophie. Lyon : Institut National Sciences Appliquées.224p.

LENOBLE, V.(2003).*Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants.* Chimie. Thèse de doctorat.France: Université de Limoges : 153p.

LI, Y.H., DI, Z.C., DING, J. et al. (2005). Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes.*Water Research*. 39, 4, pp. 605–609.

LI,K., WANGA, X.(2009). Adsorptive removal of Pb(II) by activated carbon prepared from *Spartinaalterniflora*: Equilibrium, kinetics and thermodynamics.*Bioresource Technology*. 100, 11, pp. 2810–2815.

LIN, J.G., CHEN, S.Y.(1998).The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments.*Environment International*. 24, 3, pp. 345-352.

LIONS, J.(2004).*Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation.*Thèse de doctorat.Géosciences et ressources naturelles. Nantes :Ecole des Mines, 248p.

LIU,Y.,LIU, Y.J.(2008).Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics.*Separation and Purification Technology*.61, 3, pp. 229–242.

L'YAVANC, J., ALZIEU, C., MAUVAIS, J.-L.et al.(1999).Les dragages sur le littoral français, In:Alzieu, C. *Dragages et environnement marin: état des connaissances.*Nantes : Ifremer, pp. 25-36



MCKAY, G., BLAIR, H.S., GARDNER, J.R. et al. (1982): Adsorption of dyes on chitin. 1. Equilibrium studies. *Journal of Applied Polymer Sciences*. 27, 3, pp. 3043–3057.

MANCEAU, A., MARCUS, M.A., TAMURA, N. et al. (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, pp. 341-428.

MANOLECREANGĂ, C. (2007). *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)*. [En ligne]. Thèse de doctorat. Génie des Procédés et de l'Environnement. Toulouse : Institut National Polytechnique, 201p. [Consulté le 20/4/2013]. Disponible sur le web : <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000561/01/manole.pdf>.

MARTINELLI, I. (1999). *Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans un sol urbain- Vers une approche globale et pluridisciplinaire*. [En ligne]. Thèse de doctorat. Conception en bâtiment et techniques urbaines. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées, 191p. [Consulté le 20/4/2013]. Disponible sur le web : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/1999ISAL0116/these.pdf>.

MAROT, F. (1998). *Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métalliques*. Thèse de doctorat. Sciences appliquées. Paris : Université du Havre, 330p.

MCPHERSON, CA., CHAPMAN, PM. (2000). Copper effects on potential sediment test organisms: the importance of appropriate sensitivity. *Marine Pollution Bulletin*. N°40, 8, pp. 656-665.

MIQUEL, G., (2001). Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. France : Office Parlementaire d'Évaluation des Choix Scientifiques et Technologiques.

MOHAN, D., PITTMAN, C.U. Jr., BRICKA, M. et al. (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, 1, pp. 57–73.

MORRISON, G.M.P. (1989). Trace element speciation and its relationship to bioavailability and toxicity in natural waters, In: BATLEY G.E. *Trace element speciation: analytical methods and problems*. 1^{ère} éd.. Boca Raton, Florida: CRC Press, pp. 26-38.

N

NIREL, P.M.V., MOREL, F.M.M. (1990). Technical note: Pitfalls of sequential extractions. *Water Research*. 24, 8, pp. 1055-1056.

NOLTING, R. F., DALEN, M.V., HELDER, W. et al. (1992). Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters of the Lean Delta and Laptev Sea. *Marine Chemistry*. 53, 3-4, pp. 285-299.

P

PAGOTTO C., (1999). *Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier.* [En ligne]. Thèse de doctorat. Chimie et Microbiologie de l'eau. Nantes: Ecole des Mines, 316p. [Consulté le 30/5/2012]. Disponible sur web : <http://media.lcpc.fr/ext/pdf/theses/rou/pagotto.pdf>.

PANTSAR-KALLIO, M., MANNINEN, P.K.G. (1997). Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. *Science of the Total Environment*. 204, 2, pp. 193-200.

PELTOLA, P., ÅSTRÖM, M. (2002). Concentrations and leachability of chemical elements in estuarine sulfure-rich sediments, W. Finland. *Science of the Total Environment*. 284, 1-3, pp. 109-122.

PESAVENTO, M., MAGI, E. (2001). Investigation of the metal species in seawater by sorption of the metal ion on complexing resins with sorbing properties. *Analytica Chimica Acta*. 449, 1-2, pp. 23-33.

PICOT, A. (2002). Le Trio : Mercure, Plomb, Cadmium. Les Métaux lourds : de grands Toxiques. *Biocontact*. 120, pp 61-71.

PISCOPO, A. (2002). *Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées: applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés.* [En ligne]. Thèse de doctorat. Chimie, chimie physique. France : Université de Metz, 245p. [Consulté le 5/9/2012]. Disponible sur le web : <http://docnum.univ-lorraine.fr/public/UPV-M/Theses/2002/Piscopo.Antoine.SMZ0202.pdf>.

PURNA CHANDRA RAO, G., SATYAVENIA, S., RAMESHA, A. et al. (2006). Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. *Journal of Environmental Management*. 81, 3, pp. 265-272.

Q

QUEVAUVILLER, P., RAURET, G., MUNTEAU, H. et al. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 349, 12, pp.808-814.

R

RAMADE, F.(2000). *Dictionnaire encyclopédique des pollutions, les polluants de l'environnement à l'homme*. 1^{ère} éd. Paris : Ediscience International. 690p.

RAURET G., LOPEZ-SANCHEZ J., SAHUQUILLO A. et al.(1998). Improvement of the BCR sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal Environment Monitoring*. 1, pp. 57-61.

RUDZINSKI, W., PLAZINSKI, W.(2006). kinetics of solute adsorption at solid/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. *Journal of Physical Chemistry B*. 110, 33, pp. 16514-16525.

RYBICKA, E.H., CALMANO, W., BREEGER, A. et al.(1995). Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Applied Clay Science*. 9, 5, pp. 369-381.

S

SALOMONS, W., FORSTENER, U., MADER, P.(1995). *Heavy Metals: problems and solutions*. 1^{ère} éd. Berlin : 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. Ingénierie de l'environnement. Grenoble 1 : Université Joseph Fourier, 189p.

SCHNEIDER, G.(2001). Boues de curage des cours d'eau. *Le courrier de l'environnement de l'INRA*. 43, pp. 146-147.

SERPAUD, B., AL-SHUKRY, M., CASTEIGNEAU, M. et al.(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, 4, pp. 343-365.

SHEPPARD, M.I., STEPHENSON, M.(1995). *International conference on the biogeochemistry of trace elements.* 15-19 May 1995 Paris. France: Institut National des Sciences Appliquées, pp. 121-131.

SIMS, J.L., 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, 2, pp. 258-261.

SPARKS, D.L.(1995). *Environmental soil chemistry.* 2^e éd. Londres: Academic Press, 267p.

SPOSITO, G.(1984). *The chemistry of soils.* 2^e éd. New York: Oxford University press, 277p.

STEVENSON, F.J.(1994). *Humus Chemistry, genesis, composition, reactions.* 2^e éd. New York: J. Wiley & Sons, 496p.

STUMM, W., SULZBERGER, B.(1992). The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 56, 8, pp. 3233-3257.

SUN, L.M., MEUNIER, F.(2003). Adsorption. Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur. Génie des procédés.* J2, J2730, pp. J2730.1-J2730.16.

T

TESSIER, A., CAMPBELL, P., BISSON, M. et al.(1979). Sequential extraction procedures of the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry.* 51, 7, pp. 844-851.

TIPPING, E., LAWLOR, A. J.(1998). Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system. *Science of the Total Environment.* 210/211, pp. 23-77.

TRAN, N. T., (2009). *Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière.* [En ligne]. Thèse de doctorat. Génie civil. France: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai, 225 p. [Consulté le 25/9/2012]. Disponible sur le web : <http://cdoc.ensm-douai.fr/theses/TRAN%20NGOC%20THANH.pdf>.

U

ULLRICH, S.M., RAMSEY, M.H., HELIOS-RYBICKA, E. et al.(1999). Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland. *Applied Geochemistry.* 14, 2, pp. 187-196.

UNUABONAH, E.I., ADEBOWALE, 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, 1-2, pp. 1-9.

V

VOELKER, B. M., KOGUT, M. B.(2001).Interpretation of metal speciation data in coastal waters: the effects of humic substances on copper binding as a test case.*Marine Chemistry*. 74, 4, pp. 303-318

W

WAKIM, J. (2005).*Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses.*Thèse de doctorat. Sciences de l'ingénieur.Paris : Ecole Nationale Supérieure des Mines, 154p.

WELLS, M. L., SMITH, G. J., BRULAND, K. W.(2000).The distribution of colloidal and particulate bioactive metals in Narragansett Bay RI.*Marine Chemistry*. 71, 1-2, pp. 143-163.

WANG, W.-Z., BRUSSEAU, M.L., ARTIOLA, J.F. (1997).The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils. *Journal of Contaminant Hydrology*. 25, 3-4, pp. 323-336.

Y

YONG, R.N., MOHAMED, A.M.O., WARKENTIN,B.P.et al.(1992). *Principles of contaminant transport in soils*. 1^{ère}éd.Amsterdam: Elsevier Science. 327 p.

Z

ZHANG, M.K., HE, Z.L., STOFFELLA, P.J. et al. (2003).Concentrations and solubility of heavy metals in muck sediments from the St. Lucie Estuary, U.S.A. *Environmental Geology*. 44, 1, pp. 1-7.

ZIRINO, A., YAMAMOTO, S.(1972). pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in sea water.*Limnology and Oceanography*.17,5, pp. 661-671.

ZOLOTOV, Y. A., IVANOV, V. M.AELIN, V.G.et al.(2002).*Chemical test- Methods of analysis:Comprehensive Analytical Chemistry*. 1^{ère}édition. New York: Elsevier. 317 p.

ZOLOTOV, Y.A., KUZ'MIN, N.M.,(1990).*Preconcentration of trace elements*.Amsterdam: Elsevier. 391 p.

ZOUMIS, T., SCHMIDT, A., GRIGOROVA, L.(2001).Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the Total Environment*. 266, 1-3, pp. 195-202.

Annexes

Modélisation des cinétiques d'adsorption

Afin de déterminer les cinétiques d'adsorption du Pb sur les quatre fractions du sédiment, des concentrations non adsorbées ont été déterminées (par SAA), pour chaque temps de contact utilisé (paragraphe II. B.1.3).

Pour pouvoir tracer les courbes théoriques issues des modèles utilisés (pseudo premier ordre et pseudo second ordre), un traitement statistique a été préalablement réalisé :

Pour le modèle pseudo premier ordre comme pour celui du pseudo second ordre, et à partir de chaque série (t,qt), d'autres séries de données (t ; $\log(q_e - qt)$) et (t/qt;qt) ont été respectivement calculées, avec q_e comme valeur correspondant à la quantité adsorbée une fois à l'équilibre (28h30).

Avec ces nouvelles séries de données des droites de corrélation ont été tracés (Fig.36), dont les équations respectives par superposition aux équations linéaires des deux modèles cinétiques : pseudo premier et pseudo second ordre (respectivement les formules (6) et (7)), ont permis la détermination des paramètres de chacun des deux modèles (Tab.22).

Ces paramètres sont déduits à partir des graphes où $-K_1/2,303$ (pseudo premier ordre) et $1/q_e$ (pseudo second ordre) représentent la valeur de l'ordonnée à l'origine, $\log(q_e)$ (pseudo premier ordre) et $1/k_2 \cdot q_e^2$ (pseudo second ordre) représentent la pente de la droite tracée.

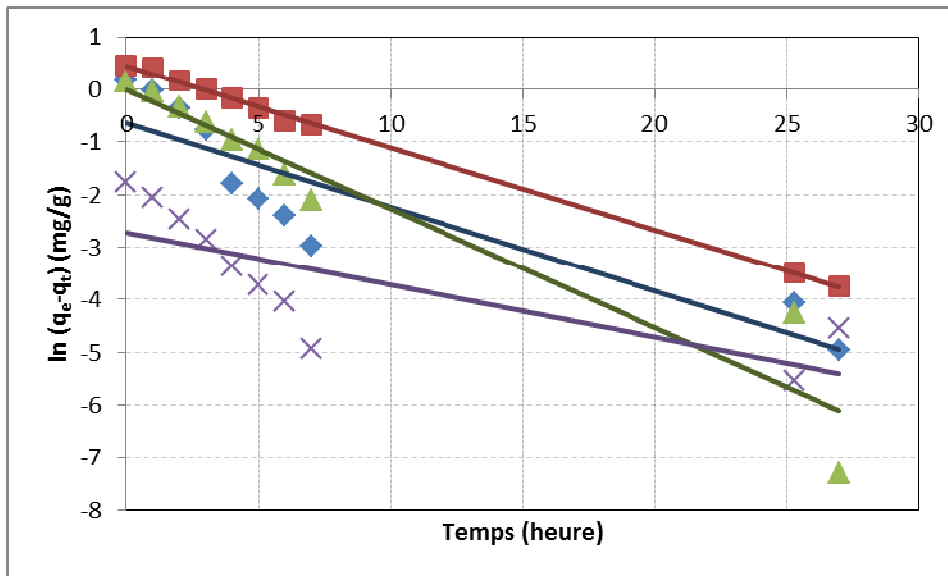
Ces paramètres une fois intégrés dans les équations des deux modèles, respectivement (6) et (7), ont permis de calculer les quantités théoriques adsorbées en chaque temps utilisé, avec lesquelles des courbes cinétiques théoriques ont été tracées en addition à celles expérimentales.

Ci-dessous sont illustrées les droites de corrélation issues de la linéarisation des deux modèles cinétiques (pseudo premier ordre et pseudo second ordre).

a) Modèle du pseudo premier ordre

$$\mathbf{F1: } y = -0,1592x - 0,6442 / R^2 = 0,8176 \quad \mathbf{F2: } y = -0,1564x + 0,4547 / R^2 = 0,9984$$

$$\mathbf{F3: } y = -0,2251x - 0,0184 / R^2 = 0,9167 \quad \mathbf{F4: } y = -0,0995x - 2,7279 / R^2 = 0,6003$$

b) Modèle du pseudo second ordre3

$$\mathbf{F1 : } y = -0,0026x + 337,9 / R^2 = 0,3503 \quad \mathbf{F2 : } y = -0,0044x + 337,55 / R^2 = 0,4422$$

$$\mathbf{F3 : } y = -0,0026x + 336,84 / R^2 = 0,3677 \quad \mathbf{F4 : } y = -0,0004x + 334,96 / R^2 = 0,3142$$

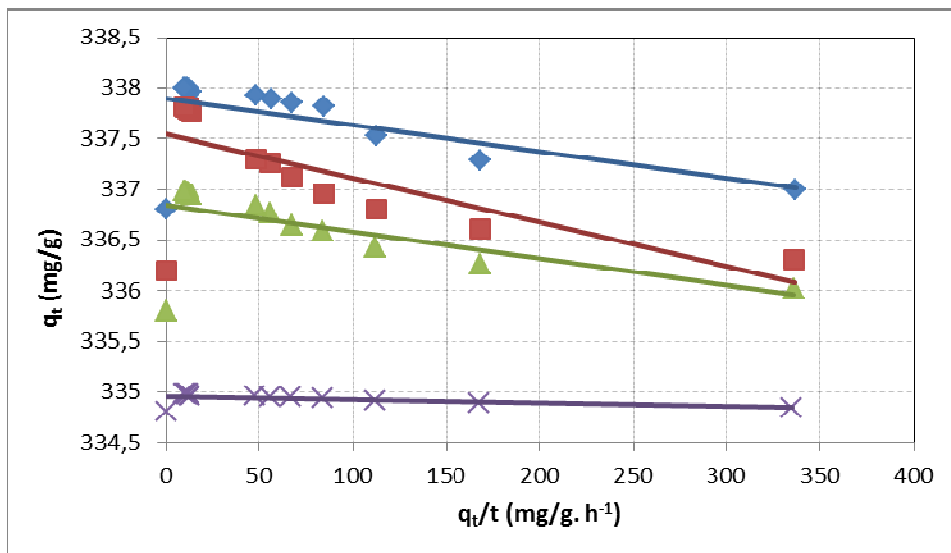


Figure 36 : Droites de corrélation des modèles cinétiques (—) :

a) pseudo-premier ordre et b) pseudo-second ordre des fractions (\blacklozenge) F1, (\blacksquare) F2, (\blacktriangle) F3
et (\times) F4.

Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans le cadre de la détermination des isothermes d'adsorption du Pb sur les fractions 1, 2, 3 et 4 du sédiment à T° : 20°C, 30°C et 40°C, des expériences d'adsorption ont été réalisées au laboratoire en utilisant des concentrations initiales C_0 variant de : 2, 3, 5, 7, 10, 13, 16 à 20 mg/l (voir paragraphe II. B.1.1.).

Pour chaque concentration utilisée, une concentration à l'équilibre a été dosée par SAA et ce au bout d'un temps de contact de 24h (sédiment/solution métallique), et une quantité adsorbée a été calculé suivant la formule (4). Ainsi, pour chaque expérience une série de donnée (C_e , Q_a) a été obtenue, pour laquelle a été tracée une isotherme d'adsorption expérimentale (Fig.37) et deux isothermes d'adsorption théoriques issues de la modélisation des modèles de Langmuir et Freundlich utilisés.

Afin de tracer ces isothermes théoriques, un traitement statistique préalable a été effectué :

- A partir de chaque série (C_e , Q_e), 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 couple de données ($\ln(C_e)$; $\ln(Q_a)$) pour le modèle de Freundlich.
- Avec ces nouvelles séries de données des droites de corrélation (Fig.37), dont les équations respectives par superposition aux équations linéaires des modèles (respectivement (12) et (14) pour Langmuir et Freundlich), ont permis de déterminer les paramètres de chacun des deux modèles (Tab. 22).
- Ces paramètres une fois intégrés dans les équations des deux modèles, respectivement les formules (11) et (13), ont permis le calcul des quantités théoriques adsorbées, avec lesquelles les isothermes théoriques ont été tracées en addition à celles expérimentales.

Ci-après sont illustrées les droites de corrélation issues de la linéarisation des deux modèles d'isothermes (Langmuir et Freundlich) pour chacune des séries de données d'adsorption étudiées.

a)

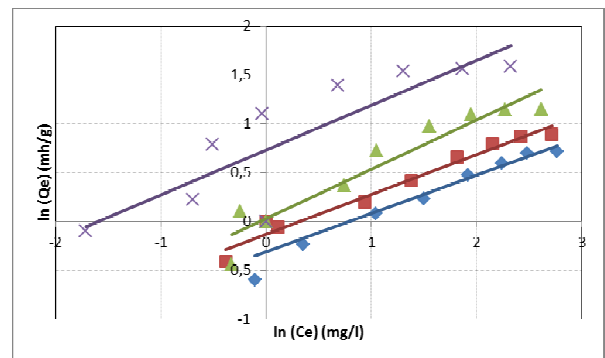
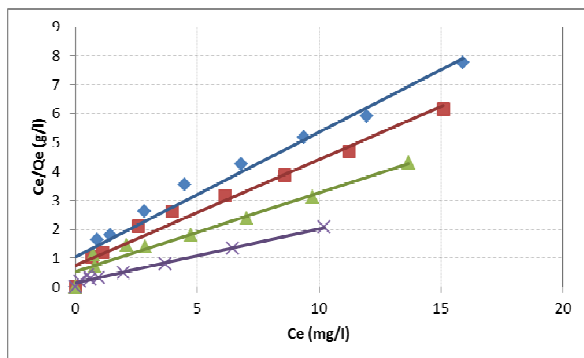
Modèle de Langmuir : T° : 20°C Modèle de Freundlich : T° : 20°C

F1 : $y = 0,4312x + 1,0646 / R^2 = 0,9614$ **F1** : $y = 0,3929x - 0,3145 / R^2 = 0,8958$

F2 : $y = 0,3663x + 0,7497 / R^2 = 0,9681$ **F2** : $y = 0,4087x - 0,132 / R^2 = 0,9723$

F3 : $y = 0,2721x + 0,5438 / R^2 = 0,9567$ **F3** : $y = 0,5059x + 0,0286 / R^2 = 0,9138$

F4 : $y = 0,1887x + 0,1413 / R^2 = 0,9856$ **F4** : $y = 0,4588x + 0,7366 / R^2 = 0,7372$



b)

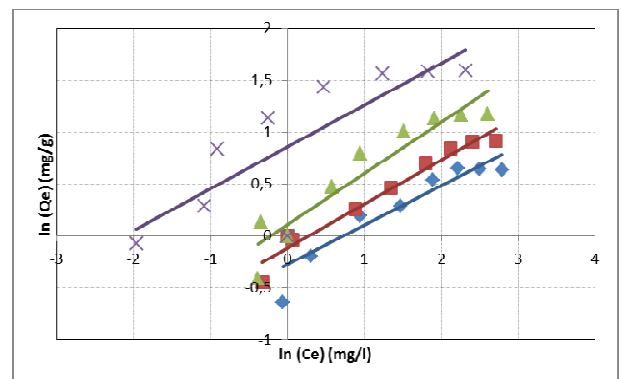
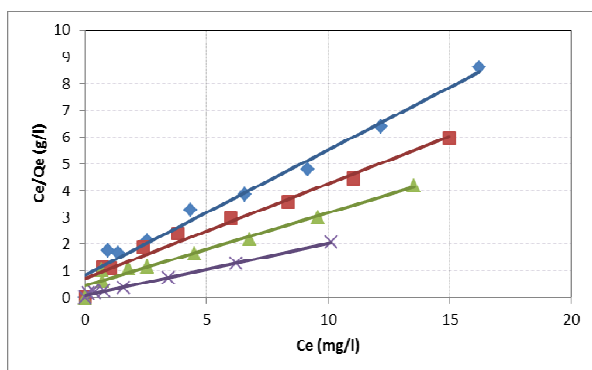
Modèle de Langmuir : T° : 30°C Modèle de Freundlich : T° : 30°C

F1 : $y = 0,4685x + 0,8231 / R^2 = 0,97$ **F1** : $y = 0,3785x - 0,2716 / R^2 = 0,8498$

F2 : $y = 0,3543x + 0,704 / R^2 = 0,9711$ **F2** : $y = 0,4256x - 0,1172 / R^2 = 0,9615$

F3 : $y = 0,2721x + 0,4444 / R^2 = 0,9689$ **F3** : $y = 0,4921x + 0,1111 / R^2 = 0,8918$

F4 : $y = 0,1915x + 0,0933 / R^2 = 0,9942$ **F4** : $y = 0,4026x + 0,8561 / R^2 = 0,6731$



c)

Modèle de Langmuir : T° : 40°C Modèle de Freundlich : T° : 40°C

$$\mathbf{F1} : y = 0,4487x + 1,1335 / R^2 = 0,9611 \quad \mathbf{F1} : y = 0,383x - 0,3424 / R^2 = 0,8792$$

$$\mathbf{F2} : y = 0,3502x + 0,5959 / R^2 = 0,9773 \quad \mathbf{F2} : y = 0,419x - 0,0523 / R^2 = 0,9544$$

$$\mathbf{F3} : y = 0,2717x + 0,3502 / R^2 = 0,9803 \quad \mathbf{F3} : y = 0,465x + 0,2123 / R^2 = 0,879$$

$$\mathbf{F4} : y = 0,1889x + 0,064 / R^2 = 0,996 \quad \mathbf{F4} : y = 0,3441x + 0,9703 / R^2 = 0,5771$$

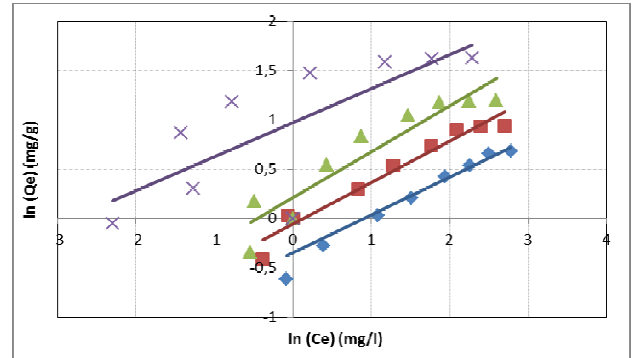
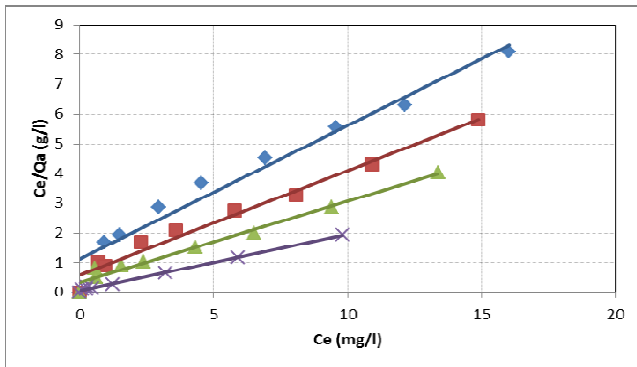


Figure 37 : Droites de corrélation (—) : des modèles de Langmuir (à gauche) et

Freundlich (à droite) du Pb pour les fractions (◆) F1, (■) F2, (▲) F3 et (×) F4 à : a) 20°C ; b) 30°C et c) 40°C.

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 sont retenues (Fig. 38). Ces types d'isothermes peuvent se rencontrer également dans le cas de l'adsorption en phase liquide, et dont la majorité rencontrés sont de type I et II.

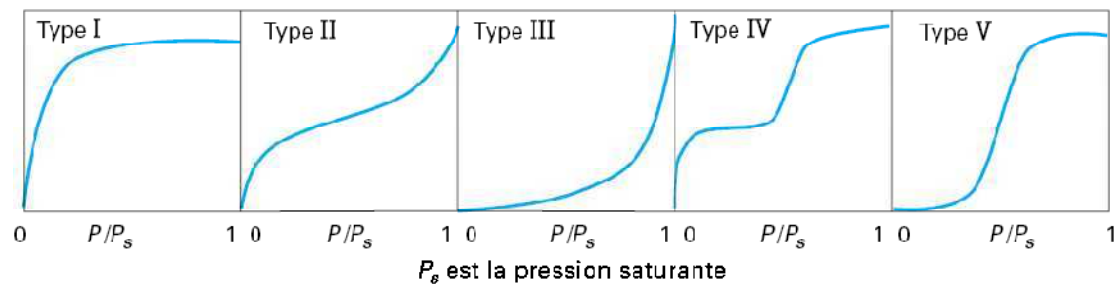


Figure 38: Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux (Sun et Meunier, 2003).

Isothermes de type I : sont généralement caractérisées par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre, finissant par une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression. Ces isothermes sont obtenues avec des adsorbants ayant uniquement des micropores.

Isotherme de type II : traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuse ou macroporeuses. Elles se caractérisent par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Ce type est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

Isotherme de type III : elles sont rares. Elles montrent une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées.

Isothermes de type IV : elles sont obtenues avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se traduisent une condensation capillaire pour les pressions relatives les plus basses.

Ces isothermes ont la même allure que celle du type II ; pour mes pressions relatives les plus élevées, elles sont caractérisées par un palier de saturation dont la longueur est très variable

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.

Titre : Comportement des éléments traces métalliques dans une matrice sédimentaire par des études d'extraction séquentielle et par adsorption

Résumé :

Ce travail vise l'étude du comportement du plomb sur les différentes fractions du sédiment dans le but d'évaluer la capacité de rétention des métaux lourds par les différentes fractions du sédiment et de contribuer à une meilleure valorisation des sédiments pollués surtout ceux issus des opérations de dragage des ports, dans le domaine de l'environnement. Le cas du plomb est pris comme exemple pour réaliser cette étude.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'application de l'extraction séquentielle sur un échantillon de sédiment fluvial choisi de fraction variant entre 40 et 63 μ m. Les résultats obtenus ont permis d'avoir quatre fractions différentes de ce même sédiment.

Par ailleurs, ces fractions ont été soumises à une étude d'adsorption en régime statique vis-à-vis de l'ion métallique du plomb ainsi qu'à une expérience de lixiviation permettant l'étude de la capacité de relargation de cet ion par les fractions du sédiment. Ainsi l'influence de certains paramètres tels que la concentration et la quantité résiduelles, la durée de contact et la température du milieu ont été examinés.

Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que la relargation du plomb dépend non seulement des conditions cinétiques du milieu mais aussi des propriétés intrinsèques des sédiments.

Mots clés : plomb, valorisation, extraction séquentielle, relargation, lixiviation.

Abstract:

This work aims at studying the behavior of lead on the different fractions of the sediment in order to evaluate the retention capacity of heavy metals by the different fractions of the sediment and to contribute to a better valorization of the polluted sediments especially those resulting from the operations dredging of ports in the field of the environment. The case of lead is taken as an example for this study.

The first part of this work was devoted to the application of the sequential extraction on a sample of selected fluvial sediment with a fraction varying between 40 and 63 μ m. The results obtained allowed us to get four different fractions of this same sediment.

Moreover, these fractions were subjected to an adsorption study in static mode with respect to the metallic ion of the lead as well as to a leaching experiment allowing the study of the capacity for the release of this ion by the fractions of the sediment. Thus the influence of certain parameters such as residual concentration and quantity, duration of contact and temperature of the medium were examined.

The results obtained lead us to conclude that the release of lead depends not only on the kinetic conditions of the environment but also on the intrinsic properties of the sediments.

Keywords: lead, valorization, sequential extraction, release, leaching.

ملخص :

يهدف هذا العمل إلى دراسة سلوك الرصاص على الأجزاء المختلفة للرواسب من أجل تقييم قدرة هذه الأخيرة على الاحتفاظ بالمعادن الثقيلة و المساهمة بذلك في التثمين الأفضل للرواسب الملوثة خصوصا تلك المتحصل عليها من عمليات تجريف الموانئ في المجال البيئي. اتخذ الرصاص كمثال لهذه الدراسة.

خصص الجزء الأول من هذا العمل إلى تطبيق عملية استخلاص متعاقب على عينة مختارة من الرواسب النهريّة و التي يتراوح قطرها بين 40 و 63µm. النتائج التي تم التوصل إليها سمحت لنا بالحصول على أربعة أجزاء مختلفة من نفس الرواسب.

بالإضافة إلى ذلك، تعرضت هذه الأجزاء لدراسة الامتزاز و في ظروف ثابتة اتجاه الأيون المعدني للرصاص وتجربة الرشح لدراسة قدرة عملية اسقاط هذا الأيون من قبل الأجزاء المختلفة للرواسب. وهكذا تم فحص تأثير معايير معينة مثل التركيز و الكميات المتبقية، ووقت الالتماس، ودرجة حرارة الوسط.

سمحت لنا النتائج المتحصل عليها بنا باستنتاج أن عملية اسقاط المعادن لا تتوقف فقط على الظروف الحركية للبيئة وانما تتوقف أيضا على الخصائص الداخلية للرواسب.

كلمات مفتاحية : رصاص، تثمين، استخلاص متعاقب، اسقاط المعادن، الامتزاز.