

**REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

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

**UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM**



**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**



**Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement**

# **MEMOIRE DE MASTER**

*En Chimie*

**Option : environnement**

*Thème*

**ADSORPTION DU FER, NICKEL ET COBALT PAR  
LA MARNE ARGILEUSE EN SOLUTION AQUEUSE**

**Présentée par : Mme BOUNACEUR Amaria**

**Soutenue le 15 juin 2015**

**Devant le jury :**

**Présidente : Mme MOKHTARI Malika**

**Examinatrice : Mme KAID SLIMANE Nacéra**

**Rapporteur : Mr BENGELLA Belkacem**

**Pr UABB Tlemcen**

**Pr UABB Tlemcen**

**MCA UABB Tlemcen**

**ANNEE UNIVERSITERE 2014-2015**

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie inorganique et Environnement du Département de chimie, Faculté des Science de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Mme *Mokhtari Malika* professeur à l'université de Tlemcen.

Tout d'abord je remercie Dieu le tout puissant, de la bonne santé, la volonté et de la patience qu'il m'a donné pour réaliser ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur *Belkacem BENGUELLA*, pour m'avoir encadré et conseillé pendant toute la réalisation de ce travail. Son aide appréciable, ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans l'élaboration de ce travail et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame *MOKHTARI MALIKA*, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur de juger et présider ce travail.

J'exprime mes respectueux remerciements à Madame *KAID SLIMANE NACERA* professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen qui me fait un grand honneur en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie vivement

- Melle *TIZAOUI KHADIDJA* doctorante de sa disponibilité et son orientation
- Melle *SAIDI FATEMA* doctorante de son aide et ses conseils
- Mr *BOUZIANE MOHAMED* technicien de laboratoire (LCIE) de sa patience durant notre travail

*Je tiens à remercier, également, tous les membres du laboratoire chimie inorganique et environnement (LCIE) qui ont su créer Une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail d'équipe.*

# *Dédicaces*

*Je dédie cet humble travail à :*

*La mémoire de mes parents  
Mon frère et sa petite famille  
Mes sœurs, mes neveux et nièces*

*Et à ma fille adorée Tesnim Ryhem*

# **SOMMAIRE**

INTRODUCTON.....	01
------------------	----

## **Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

I.GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS.....	03
I.1.Définition.....	03
I.2. Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement.....	03
I.3.Impact des métaux lourds sur l'environnement.....	03
I.3.1.Contamination de l'eau.....	03
I.3.2.Contamination des sols .....	04
I.4.L'utilisation des métaux.....	04
II. Etude particulière des métaux lourds étudiés.....	05
II.1. LE FER.....	05
II.1.1.Généralités.....	05
II.1.2.Utilisation.....	05
II.1.3.Toxicités du fer .....	05
II.2.LE NICKEL.....	06
II.2.1.Généralités.....	06
II.2.2.Utilisation.....	06
II.2.3.Toxicités du nickel .....	06
II.3.LE COBALT.....	07
II.3.1.Généralités.....	07
II.3.2.Utilisation.....	07
II.3.3.Toxicités du cobalt.....	07
III.GENERALITES SUR LES ARGILES.....	08
III. 1.Définition .....	08
III.2. Classification des argiles.....	08
III.3.Types d'argile.....	09
III.4. Structure cristalline des argiles.....	09

IV. ADSORPTION.....	10
IV.1.Définition.....	10
IV.2.Type d'adsorption.....	11
IV.2.1.Adsorption physique.....	11
IV.2.2. Adsorption chimique .....	11
VI.3. Cinétique d'adsorption.....	11
VI.4 Thermodynamique d'adsorption.....	12
IV.5. Isothermes d'adsorption.....	12
IV.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	12
IV.5.2. Modélisation de l'adsorption.....	13
a. Modèle de Freundlich.....	13
b. Modèle de Langmuir.....	14
Références.....	16

## **Chapitre II : CARACTERISTIQUE DE L'ARGILE MARNEUSE**

I.LA MARNE.....	18
I.1Généralité.....	18
II. Le pH .....	18
III. La conductivité .....	19
IV. Détermination de carbonate « NP P 94-048 ».....	19
V. Détermination de chlorure .....	20
VI. Détermination du sulfate .....	21
VII. Détermination de la matière organique « NF P94-055 ».....	23
VIII. Composition chimique .....	24
IX. Analyse Granulométrique « NF P 94-057 ».....	24
X.Détermination de la surface spécifique par bleu de méthylène « NP P 94-068 ».....	26
XI. Microscope électronique à balayage (MEB) .....	28

XII. Spectroscopie infra-rouge.....	30
XIII. Présentation des résultats physico-chimique de la marne .....	32
Références.....	33

### **Chapitre III : MATERIELS ET METHODES**

INTRODUCTION.....	34
I. I. Adsorbant utilisé .....	34
II. Métaux utilisé .....	34
II.1.Préparation des solutions... ..	34
II .1.1.Les métaux lourds.....	34
II.1.2.Techniques d’analyses .....	34
II.1.3. Etudes cinétiques d’adsorption des métaux lourds par l’argile marneuse en système fermé (statique) .....	35
III. Isothermes d’adsorption.....	36
IV. Spectroscopie d’absorption atomique .....	36
IV.1. Définition .....	37
IV.2. La loi d’absorption en absorption atomique.....	37
I.3.Appareillage.....	39
I.3.1. La lampe à cathode creuse .....	39
I.3.2.Le nébuliseur .....	39
I.3.3 .La flamme – atomisation .....	40
I.3.4. Monochromateur avec détecteur.....	40
Références bibliographiques.....	42

### **Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

I.1 Cinétiques d’adsorption des métaux lourds sur l’argile marneuse.....	43
I.1.1.Effet du temps de contact .....	43

I.1.2.Détermination des constantes de vitesse d'adsorption des métaux sur l'argile marneuse.....	46
I.1.3.Influence de la température sur l'adsorption du fer sur l'argile.....	50
I.1.4. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du fer sur l'argile marneuse.....	51
I.1.5. Effet du PH .....	53
I.1.6. Influence de la vitesse d'agitation .....	55
I.2. Isothermes simples d'adsorption.....	56
I.2.1. Modélisation de Freundlich.....	56
I.2.2.Modélisation de Langmuir.....	57
Références bibliographiques.....	59

## **CONCLUSION GENERALE**

CONCLUSION .....	60
------------------	----

## ***LA LISTE DES FIGURES***

<u>Figure I.1</u> : Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argile .....	10
<u>Figure I.2</u> : Allures des couches des différents types d'isotherme.....	13
<u>Figure II.1</u> : Réparation granulométrique de la marne naturelle.....	26
<u>Figure. II.2</u> : courbe caractéristique des éléments présents à la surface de l'échantillon.....	28
<u>Figure II.3</u> : courbe caractéristique des éléments présents à la surface de l'échantillon .....	29
<u>Figure II.4</u> : Spectre infra-rouge de l'argile marneuse .....	31
<u>Figure III.1</u> : Courbe d'étalonnage du fer.....	40
<u>Figure III.2</u> : Courbe d'étalonnage du nickel.....	40
<u>Figure II.3</u> : Courbe d'étalonnage du cobalt.....	41
<u>Figure IV. 1</u> : cinétique de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile marneuse.....	43
<u>Figure IV. 2</u> : Evolution du pH des métaux lourds en présence de la marne naturelle.....	44
<u>Figure IV.3</u> : évolution du pH de l'eau distillée sur l'argile marneuse.....	45
<u>Figure IV .4</u> : Détermination de la constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux lourds sur l'argile marneuse.....	47
<u>Figure IV .5</u> : Détermination de la constante de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile marneuse.....	48
<u>Figure IV.6</u> : Détermination de la constante de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux lourds sur l'argile marneuse .....	49

<u>Figure IV .7</u> : Effet de la température sur l'adsorption du Fe (II) sur l'argile.....	51
<u>Figure IV.8</u> : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Fe (II) sur l'argile.....	52
<u>Figure IV .9</u> : Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Fe (II) par la marne naturelle.....	54
<u>Figure IV .9</u> : Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Fe (II) par la marne naturelle.....	54
<u>Figure IV .10</u> : Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'adsorption du fer sur l'argile marneuse.....	55
<u>Figure IV 11</u> : Effet de la concentration initiale.....	56
<u>Figure IV 12</u> : Détermination des paramètres de Freundlich.....	57
<u>Figure IV.13</u> .détermination des paramètres de Langmuir.....	58

## ***LA LISTE DES TABLEUX***

<u>Tableau II.1</u> : composition chimique de l'argile marneuse.....	24
<u>Tableau II.2</u> : Analyse granulométrique de l'argile marneuse de Bouhrara.....	25
<u>Tableau II.3</u> : pourcentage massique des éléments présents à la surface de l'échantillon.....	29
<u>Tableau II.4</u> : pourcentage massique des éléments présents à la surface de l'échantillon.....	30
<u>Tableau II. 5</u> : Identification physique et chimique de la marne.....	32
<u>Tableau IV.1</u> : Résultats obtenus à l'équilibre.....	43
<u>Tableau IV. 2</u> : la variation des pH.....	45
<u>Tableau IV .3</u> : Constantes de vitesses du premier ordre.....	48
<u>Tableau IV .4</u> : Constantes de vitesses du pseudo second ordre.....	48
<u>Tableau IV .5</u> : Constantes de vitesses du second ordre.....	49
<u>Tableau IV .6</u> : Comparaison de la quantité adsorbée du fer à l'équilibre sur l'argile entre l'expérience et les modèles utilisés.....	50
<u>Tableau IV .7</u> : Les résultats des paramètres thermodynamiques.....	53
<u>Tableau IV.8</u> :les résultats des valeurs des paramètres de Freundlich.....	57
<u>Tableau. IV. 9</u> : résultats des valeurs des paramètres de Langmuir.....	58

# ***INTRODUCTION***

### **INTRODUCTON**

La qualité de l'eau à travers l'histoire a été un facteur important pour assurer le bien être humain. Actuellement un des problèmes environnementaux les plus graves c'est la pollution de l'hydrosphère qui est menacée par l'activité humaine.

Parmi les matières qui représentent un risque potentiel pour la nature, figure les métaux lourds qui sont des micropolluants de nature à entraîner des nuisances même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles car leurs toxicités se développent par bioaccumulation.

Les métaux lourds sont omni-présents dans la nature et dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantité très faibles. Ainsi, la plupart des scientifiques appellent les métaux lourds : éléments en traces métalliques (ETM).

Plusieurs techniques sont utilisées dans l'élimination des métaux lourds la précipitation à la chaux, l'échange d'ions, l'adsorption sur les argiles...etc.

Cependant un privilège particulier est accordé ces dernières années à l'utilisation des produits d'origine naturelle. Parmi ces matériaux naturels les argiles et les polysaccharides qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption et la coagulation/floculation.

Les argiles sont des nanoparticules remarquables et par leur ubiquité et leur réactivité leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique.

L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée par la présence de charges sur leur surface leur possibilité d'échange cationique et une large disponibilité dans la nature.

## ***INTRODUCTION GENERALE***

---

Dans ce contexte, notre étude est orientée vers l'utilisation d'un type d'argile qui est la marne étudiée au niveau du laboratoire de Chimie Inorganique et environnement dans le domaine de traitement des eaux métallifères.

Ce travail est constitué de quatre parties :

- Une partie bibliographique dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions nécessaires concernant l'adsorption; les métaux lourds et les argiles.
- Une partie qui concerne une étude physico-chimique de la marne, qui permet d'avoir des informations sur ses différentes caractéristiques
- Une partie expérimentale consacrée :
  - ❖ à l'étude des cinétiques d'adsorption des métaux lourds (fer, nickel, cobalt) par l'argile marneuse et faire le choix du métal dont sa quantité d'adsorption est la meilleur.
  - ❖ Etude des paramètres : pH, température, vitesse d'agitation du métal choisi.
- Une partie est consacrée à la présentation des résultats et discussions.

Nous avons clôturé cette étude par une conclusion qui a marqué les grandes lignes de nos résultats.

# *Chapitre I*

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



## I.GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

### I.1.Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser d'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme : [1]

- tout métal ayant une densité supérieure à  $5\text{mg/cm}^3$ .
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ( $Z=11$ ),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes (exemple : le salicylate de plomb, provenant de la complexation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélates (exemple : complexe de plomb-EDTA). [1]

Certains métaux lourds sont des oligoéléments comme le fer, le cobalt, et le zinc. Certains sont indispensables à la biologie des organismes alors que d'autres peuvent lui nuire gravement. Quelques uns peuvent avoir paradoxalement ces deux types d'effets selon la dose ou le contexte [2].

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques à des très faibles concentrations.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matières dans les chaînes trophiques [3]

### I.2. Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture. Mais elle peut également être d'origine naturelle via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc. [3].

### I.3.Impact des métaux lourds sur l'environnement

#### I.3.1.Contamination de l'eau

La migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres:[1]

- la forme chimique initiale du métal.
- la perméabilité du sol et du sous-sol.

- la porosité du sol.
- le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques.
- l'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes.
- le potentiel redox du sol.
- la composition minéralogique du sol.
- Les eaux usées domestiques et industrielles.
- la production agricole.
- les polluants atmosphériques.

### **I.3.2. Contamination des sols**

Les métaux peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infimes et ils n'ont aucune signification sur l'environnement. Mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de l'augmentation de leur disponibilité pour les plantes.

En outre, depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité des métaux dans le sol et causent donc une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles [1].

### **I.4. Utilisation des métaux**

Les métaux lourds étaient et sont encore utilisés à grande échelle pour toutes sortes d'applications : [1]

- Matériaux de construction (zinc, plomb, cuivre) ;
- Protection de la surface de métaux (galvanisation, chromage, nickelage) ;
- Batteries (accumulateurs au plomb, zinc, cadmium, nickel, mercure) ;
- Pigments (plomb, zinc, cadmium, etc.).
- Catalyseurs (entre autres nickel, cobalt, molybdène et vanadium) .
- Conservation du bois (arsenic, cuivre, chrome, également du mercure dans le passé).
- Protection des cultures (arsenic, mercure, cuivre).

### **II. Etude particulière des métaux lourds étudiés**

#### **II.1. LE FER**

##### **II.1.1. Généralités**

Le **fer** est un élément chimique, de symbole **Fe** dont le numéro atomique est **26**. C'est le métal et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou alliages. Le fer pur est un métal de transition ductile, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments d'additions modifie considérablement ses propriétés mécaniques. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions il forme les aciers, dont la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier encore plus les propriétés du matériau.

Au même titre que les vitamines et les minéraux, les oligoéléments sont indispensables à notre organisme. Parmi ces substances, le fer est certainement l'un des plus important composant essentiel de l'hémoglobine, il permet aux globules rouges de transporter l'oxygène indispensable à nos cellules. [4]

##### **II.1.2. Utilisation**

Le fer est largement utilisé dans la technologie et l'industrie généralement sous forme d'acier.[5]

On le trouve :

- dans la construction métallique
- dans la construction automobile (carrosserie de voiture),
- dans l'emballage (boîtes de conserve, canettes) et il est aussi utilisé en électronique pour fixer les informations analogiques sur des supports appropriés (bande magnétique, cassette audio)
- En pharmacie : le fer est utilisé en tant que médicament, Il est utilisé dans les cas de carences en fer (dites « carence martiale ») pouvant provoquer une asthénie, voire une anémie ferriprive. Il peut être donné par voie orale ou en injection.
- En chimie : comme catalyseur (procédées d'oxydation avancée) traitement des eaux usées (coagulation /floculation)

##### **II.1.3. Toxicité du fer**

Un excès de fer dans l'organisme entraîne la plupart du temps l'hémochromatose, qui a comme conséquences des dépôts de fer importants dans les tissus. La plupart de ces dépôts de fer se forment au niveau du foie et du pancréas et peuvent engendrer une cirrhose du foie et le diabète.[2]

Un excès de fer peut aussi créer des troubles hormonaux, des douleurs abdominales, de l'asthénie, des douleurs articulaires, de l'ostéoporose, des dépressions et des maladies cardiaques diverses.[6]

Une équipe de chercheurs belges a récemment publié un article qui confirme que l'**aluminium et le fer**, au fil des années, s'accumulent dans le cerveau [7]. Le **fer** est un pro-oxydant, ce qui expliquerait que les hommes n'ayant pas leurs règles, ont donc un taux de fer plus important tout au long de leur vie, et subissent un stress oxydatif qui raccourcirait leur durée de vie.

### II.2.LE NICKEL

#### II.2.1.Généralités

Le **nickel** est un élément chimique, de symbole Ni et de numéro atomique 28. L'étymologie du mot provient du suédois *kopparnickel*, ce qui signifie « faux cuivre » et de l'allemand *kupfernickel*, pour « cuivre du diable ».

#### II.2.2.Utilisation

Le nickel entre dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques. En dehors des aciers inoxydables (qui n'appartiennent pas à la famille des alliages de nickel mais à celle des aciers), les alliages de nickel peuvent être classés en trois catégories : [9]

- Les alliages fer-nickel
- Les alliages cuivre-nickel (cupronickels)
- Les superalliages

Des sels de nickel (hydroxycarbonate, chlorure, sulfate, hypophosphite...) sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique, la catalyse, la galvanoplastie la cathode des piles alcalines et la bijouterie .

#### II.2.3.Toxicités du nickel

En petites quantités, le nickel est essentiel, mais un surdosage provoqués par la consommation alimentaire due à la contamination des sols, il peut présenter un risque pour la santé : [8]

- Risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz
- Embolies pulmonaires
- Echec de naissance
- Asthme et bronchite chronique

- Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux)

### **II.3.LE COBALT**

#### **II.3.1.Généralités**

Le cobalt est un élément chimique, de symbole **Co**, de numéro atomique **27** et de masse atomique **59**.

La production mondiale de cobalt en 2006 était de 55 000 tonnes. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche.[10]

#### **II.3.2.Utilisation**

Dans les alliages, tels que : [11]

- Les superalliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
- Les alliages résistants à la corrosion
- Les carbures
- Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe)
- Alliage prothèse dentaire (couronne par exemple)
- Les aimants et médias d'enregistrement magnétique
- Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière
- Comme agent séchant dans les peintures et les encres
- Comme additif alimentaire pour les animaux d'élevage, principalement les ruminants (bovins, ovins et caprins) et les lapins, pour permettre la production par leur flore digestive de vitamine B<sub>12</sub>. [12]
- Comme matière première pour la production par fermentation bactérienne de vitamine B<sub>12</sub> destinée à servir d'additif alimentaire pour animaux d'élevage ou pour l'alimentation humaine.

#### **II.3.3.Toxicités du cobalt**

Le cobalt est utilisé pour traiter l'anémie car il stimule la production de globules rouges. Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives, on peut avoir des problèmes pulmonaires tels que l'asthme ou la pneumonie.[13] .

Les effets résultants d'une consommation de concentrations élevées de cobalt sont:

- ✓ Vomissements et nausées
- ✓ Problèmes de vision
- ✓ Problèmes cardiaques
- ✓ Détérioration de la thyroïde

### III. GENERALITES SUR LES ARGILES

#### III. 1. Définition

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicates) ou structure fibreuse (sépiolite et polygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité [14].

«Véritable cadeau de la nature» l'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont mélangés des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium [15].

#### III.2. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [16].

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

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

**3-Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

**4-Minéraux interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates.

### III.3. Types d'argile

Parmi les deux cents types d'argiles, on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique [17], essentiellement les argiles monominérales suivantes: la kaolinite, l'illite et la montmorillonite.

#### a. Kaolinite

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, les charges disponibles pour la fixation des cations hydratables ne se trouvent qu'en bordure des feuillets élémentaires. Le diamètre de la particule est de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ . Le feuillet élémentaire est 1/1 et comporte quelques dizaines de Feuillet.

#### b. Illite

Le feuillet élémentaire est 2/1. Dans les couches tétraédriques un cation  $\text{Si}^{4+}$  sur quatre est remplacé par un cation  $\text{Al}^{3+}$ . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums  $\text{K}^{+}$  anhydres situés entre les feuillets. Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute Hydratation et expansion foliaire.

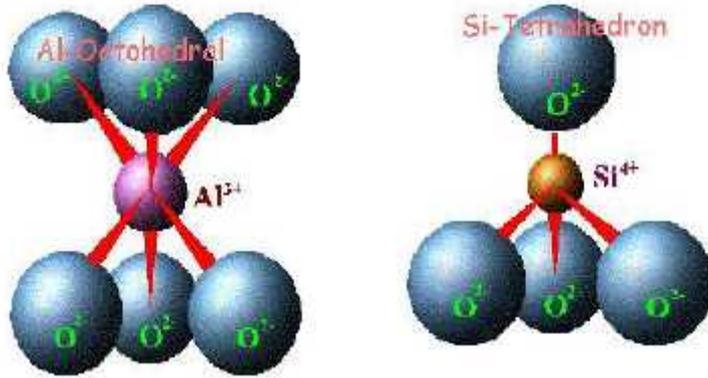
#### c. Montmorillonite

Le feuillet élémentaire est 2/1, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations  $\text{Al}^{3+}$  en couche octaédrique par des cations  $\text{Mg}^{2+}$ . Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets. Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires.

### III.4. Structure cristalline des argiles

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles, constituent le réseau cristallin fondamental.

Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres constitue une couche correspondante.



**Figure. I.1** : structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argile

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres cations [18].

#### IV. ADSORPTION

##### IV.1.Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (solide, gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules de gaz, ions métalliques, molécules organiques... etc. [19].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Ce sont soit de nature organique soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [20]. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants: argile, charbon actif, gel de silice...etc.

### IV.2. Type d'adsorption

#### IV.2.1. Adsorption physique

Appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [19]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé.

#### IV.2.2. Adsorption chimique

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée [21.22]. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

### VI.3. Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbé.

#### ❖ Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produits fixées. La quantité de produit adsorbée de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par :

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} V \quad (I.1)$$

$q_t$ : Quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant mg. g

$C_0$ : Concentration initiale mg. L<sup>-1</sup>

$C_t$ : Concentrations à l'instant t mg. L<sup>-1</sup>

V: volume de l'adsorbé (L)

m: masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q) en fonction de (Ce)

### VI.4 Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [19], soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) est donnée par la relation de Van' Thoff (2)

$$\text{Log}K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{I.2})$$

$$\text{Avec } K_c = \frac{c_e}{c_0 - c_e} \quad (\text{I.3})$$

$K_c$ : constante d'équilibre;

$\Delta H$ : variation de l'enthalpie (cal/mole);

$\Delta S$ : variation de l'entropie (cal/mole K-1);

$c_0$ : concentration initiale de l'adsorbat;

$c_e$ : concentration à l'équilibre de l'adsorbat ;

$T$ : température absolue (K);

$R$ : constante des gaz parfait.

### IV.5. Isothermes d'adsorption

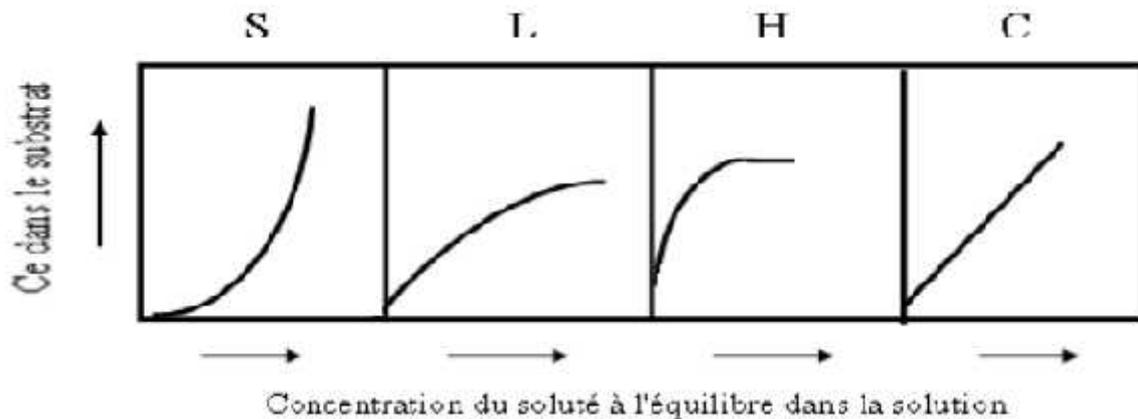
Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière, Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

#### IV.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue isothermes nommées:[23]

- **Type 1 : S** (Sigmoide),
- **Type 2 : L** (Langmuir),
- **Type 3 : H** (Hautes affinités)
- **Type 4 : C** (partitions Constantes).

La Figure I.1 illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure I.2:** Allures des courbes des différents types d'isotherme

### IV.5.2. Modélisation de l'adsorption.

#### a. Modèle de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés. En se basant sur ces constatations. [22]

L'équation de Freundlich s'écrit alors:

$$q_t = K_F \times C_e^{(1/n)} \quad (I.4)$$

Où:

$q_t$ : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

$C_e$ : concentration à l'équilibre en (mg/l);

$K_F$  et  $n$ : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant déterminés expérimentalement.

Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $n$  traduisent une forte adsorption des solutés,  $n$  a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux. En portant Log ( $q_e$ )

en fonction de  $\text{Log } C_e$ , on obtient une droite de pente  $(1/n)$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\text{Log } K_F$ , d'où on tire les constantes de Freundlich  $K_F$  et  $n$  [24].

### b. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes:[24]

L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie; l'adsorption se produit en monocouche; le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation (I.5)

$$q_e = q_m \left[ \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right] \quad (\text{I.5})$$

$q_m$ : capacité d'adsorption à saturation (mg/g)

$K_L$ : Energie d'adsorption ou constante de Langmuir (l/mg)

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $(K_L \times C_e)$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide:

$$q_e = q_m K_L C_e \quad (\text{I.6})$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $(K_L \times C_e)$  devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ . La linéarisation de l'équation (I.6) conduit à l'équation (I.7).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I.7})$$

## ***CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

---

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m \times K_L$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $q_m$  et  $K_L$  [24].

## REFERENCES

---

- [1] T. R. Sreekrishnan et R. D. Tyagi. Heavy metal leaching from sewage sludges: a techno-economic evaluation of the process options. 1994
- [2] J.B. Boislevé Les métaux toxiques conseil et formation santé relations humaine. Moirand R, Mortaji AM, Loréal O, Paillard F, Brissot P, Deugnier Y. A new syndrome of liver iron overload with normal transferrin saturation. *Lancet* 1997 ; 349 : 95-7.
- [3] L. Lafont «Fractionnement des isotopes stable de mercure bolivienne et dans les cheveux de populations humaines exposées». These de doctorat ., Université de Toulouse. 2009
- [4] R.L. Clendenen et H.G. Drickamer, « The effect of pressure on the volume and lattice parameters of ruthenium and iron », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 25, n° 8, 1964,
- [5] R. Colin Carter, Joseph L. Jacobson , pharmacie (fer médicament) IRON deficiency anemia and cognitive function in infancy 2010
- [6] M, Corberan J, David V, Deugnier Y, Frey J, Giraudet P, et al. Algorithme de prescription recommandé pour le diagnostic d'un déficit et d'une surcharge en fer. *Ann Biol Clin (Paris)* 2001 ; 59(2) :149-55.
- [7] R. Robert., Florence Anne, Ward Roberta J. ,Aluminium and iron in the brain- prospects for chelation. Chrichton, *Coordination chemistry reviews*, 2002.
- [8] H. John Tundermann, John K. Tien, Timothy E. Howson, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology 4th ed. : Nickel and Nickel Alloys*, vol. 17, John Wiley & Sons.
- [9] « Nickel [archive] » dans la base de données de produits chimiques *Reptox* de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), consulté le 25 avril 2009
- [10] G. Brandt, *Cobalti nova species examinata et descripta*, Acta Societatis regiae scientiarum upsaliensis, 1742, p. 33-41. Stockholm, 1748
- [11] S. Cobo, J. Heidkamp, P.-A. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jousset, R. Salazar, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave, V. Artero, A *Janus cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water*, *Nature Materials* 11 (2012) 802. DOI: 10.1038/nmat3385
- [12] G. Brandt, *Dissertatio de Semi-Metallis*, Acta literaria et scientiarum Sueciae, vol. IV, 1735, p. 1-12. Uppsala, 1742.
- [13] L.O. Simon , Harbak H, Cobalt metabolism and toxicology- a brief update 2012
- [14] I. Tkáč , P. Komadel , D. Müle D, Infrared study of octahedral site in clay minerals.

## *REFERENCES*

---

- [15] P. Komadel, D. Schmidt, J. Madejova, B. Ciel, *Appl. Clay Sci.* 5- 113, 1990.
- [16] Järnström L. et Sternius P., "Adsorption of polyacrylate and carboxy methyl February 1996.
- [17] Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrier properties of poly (caprolactone) layered silicate nanocomposites. *J. Polym. Sci., Part A*, 33, 1047–1057, (1995).
- [18] Caillère S. *Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature*. Edition Masson. 1982
- [19] El Azzouzi., (1999) . Arias et coll.( 2002) ( master de Melle A. GADIRI [preparation des composites bentonite-derives de p4vp application a la retention des colorants textile] 2013)
- [20] Dae Jung K., Namgoo K., Wang G.S., Seoung.K., Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. *Chemical Eng. Journal* 137, 244–250, (2008).
- [21] E. Mechrafi - Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de Doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc.(2002)
- [22]-M. Mekaoui (- Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat( 2001)
- [23] S. Caillère , Hénin S and Rautureau M. . *Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature Tome I*. Edition Masson(1982)
- [24] V. R. Weidner, J.J.Hsia, *Journal of the Optical Society of America*, 71, 856-861, (1981)

## *REFERENCES*

---

## *Chapitre II*

# **CARACTERISTIQUE DE LA MARNE**

### **I.LA MARNE**

#### **I.1Généralité**

Les marnes sont des roches sédimentaires formées par un mélange de carbonates et de minéraux argileux. Le terme « marne » (*marl* en anglais, *Mergel* en allemand) désignait initialement, et désigne toujours dans le langage populaire, des terres de composition, de couleur et de texture variables, dont la propriété commune est d'améliorer les sols.

Comme les argiles, les marnes sont tendres, finement poreuses friables quand elles sont sèches, plastiques lorsqu'elles sont mouillées. Mais, à la différence des argiles, elles font effervescence avec les acides à cause de la présence du calcaire.

Suivant la composition minéralogique, on peut distinguer des marnes dolomitiques, magnésiennes, gypseuses, micacées, sableuses, humifères. La craie blanche est appelée « marne » dans le nord du bassin de Paris, la Picardie en particulier, et les carrières où on l'exploite sont des « marnières » [1]

L'étude de la fixation des éléments métalliques dans le sol est généralement affectée par plusieurs paramètres : la nature et les propriétés physico-chimiques. Le comportement des éléments métalliques dans le sol reste très complexe vu l'hétérogénéité d'interactions entre la phase liquide représentée par les métaux lourds et la phase solide (sol).

### **II. Le pH**

L'influence du pH est un paramètre important sur la mobilité et les biodisponibilités des métaux lourds dans le sol. Pour déterminer la valeur du pH de notre échantillon argileux (marne) nous avons suivi le protocole suivant :

- prendre une masse  $m$ , broyer et passer dans un tamis de 0.2mm;
- peser 20g de tamisât et l'introduire dans un bêcher de 100ml; ajouter 50ml d'eau distillée;
- Agiter énergiquement l'échantillon de manière à obtenir une suspension, soit avec une baguette en verre soit avec un agitateur magnétique durant 2min; laisser reposer le contenu pendant 1/2 heures;
- A la fin on procède à la mesure de pH.

### **III. La conductivité**

Cette méthode a pour but d'avoir le pouvoir d'échange ionique entre les différents constituants d'un sol. Pour déterminer la conductivité de notre échantillon nous avons adopté les démarches précédentes utilisées pour la mesure du pH.

### **IV. Détermination de carbonate « NP P 94-048 »**

- Principe

L'échantillon est versé dans un flacon ou l'on dépose avec précaution un tube contenant une solution de HCl concentré, on fait basculer le tube d'acide et on effectue la lecture de volume de CO<sub>2</sub> dégagé sur le calcimètre.

- Mode opératoire

1. préparation de l'échantillon:

- prendre une masse  $m$  de sol et la broyer;
- passer la dans le tamis 0.4mm;
- sécher le matériau à une température de 105°C;

2. prise d'essai

- peser  $m_1=0.5g$  de tamisât;
- verser dans un erlenmeyer la masse prélevée;
- Remplir le tube avec 10ml d'HCl;
- l'introduire dans l'erlenmeyer de façon à ce que ne se mélange pas avec le sol;
- boucher l'erlen par le bouchon de calcimètre sans agitation;
- dès qu'on bouche l'erlen une certaine pression faite changer le niveau d'eau; noter le  $V_1$ ;
- agiter l'erlenmeyer de façon à ce que l'acide soit au contact le sol;
- noter le nouveau niveau d'eau  $V_2$ ;

$$V=V_2 - V_1 \quad \text{ml}$$

3 échantillons de référence

- dans les mêmes conditions de T° et de pression et avec les mêmes réactifs procéder selon les étapes précédentes avec de prise d'essai de 0.25g de carbonate de calcium pur;
- noter le volume correspondant;
- Calcul de la teneur en carbonate

Les calculs sont faits à l'aide d'une formule:

$$\text{CaCO}_3\% = \frac{m_t V_b (t + 273)}{m V_t (t_b + 273)}$$

Soit:

$m_t$  : la masse de carbonate de calcium pur en g;

$m$  : la masse de l'échantillon;

$V_t$  : le volume de CO<sub>2</sub> dégagée de l'échantillon de référence en cm<sup>3</sup>;

$V_b$  : le volume de CO<sub>2</sub> dégagé de l'échantillon;

$t$  : la température de la salle en °C;

$t_b$  : la température de la salle pendant l'opération de référence en °C.

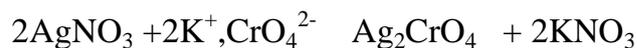
## V. Détermination de chlorure

### Principe

Le principe de cet essai est basé sur la méthode de Mohr ; la méthode volumétrique qui est l'argentimétrie ; et donc on va titrer une solution de sol avec AgNO<sub>3</sub> qui va donner un précipité blanc suivant cette réaction:



En présence d'un indicateur coloré K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> qui va nous donner un précipité rouge brique au virage suivant la réaction suivante:



- Réactifs

Solution de nitrate d'argent 0.1N;

Solution de chromate de potassium 4%

- Mode opératoire:
  1. préparation de l'échantillon:
- prendre une masse m et la broyer;
- passer la dans le tamis 0.2mm;

2. prise d'essai:

On prend dans un bécher:

- 1g de tamisât;
- ajouter 100ml d'eau distillée;

Mélanger bien;

- chauffer jusqu'à l'ébullition;
- laisser refroidir; puis filtrer le;
- ajuster le filtrat à 100ml avec d'eau distillée;
- ajouter quelques gouttes de  $K_2CrO_4$  5% qui donne une coloration jaune;
- titrer avec  $AgNO_3$  jusqu'à la coloration rouge brique;
- noter le volume V;

- calcul:

$$\% Cl = T \times 0.355$$

T: le titre de  $AgNO_3$ ;

## VI. Détermination des sulfates

### Principe

Le principe de cette essai consiste à déterminer la teneur en sulfate dans une solution de sol par la titrimétrie avec  $BaCl_2$  qui donne un précipité blanc de  $BaSO_4$  suivant la réaction :



Et par la méthode de gravimétrie on peut déduire la masse de sulfate existante dans un kg de sol.

- Réactifs

Solution de HCl 37%;

Solution de chlorure de baryum 10%.

- Mode opératoire

1. préparation de l'échantillon

- prendre une masse  $m$  et la broyer bien;
- passer la dans le tamis 0.2mm;

2. prise d'essai:

On prend dans un bécher:

- 1g de tamisât;
- ajouter 25ml d'eau distillée;
- ajouter 5ml HCl 37% et agiter;
- chauffer le mélange jusqu'à l'ébullition;
- laisser refroidir, puis filtrer;
- ajuster le filtrat à 100ml avec l'eau distillée;
- réchauffer le filtrat légèrement; et ajouter 25ml de  $\text{BaCl}_2$  avec l'agitation douce;
- réchauffer le mélange jusqu'à l'ébullition;
- laisser refroidir, puis filtrer;
- placer le papier filtre dans l'étuve ;
- peser le creuset à vide  $P_0$ ;
- calciner le papier filtre dans le four à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 20min;
- peser le creuset après calcination  $P_1$ .

$$P = P_1 - P_0 \quad \text{mg}$$

- calcul:

$$\text{SO}_4 = 0.4114 \times (P_1 - P_0) \times 106 \quad \text{mg/kg}$$

**VII. Détermination de la matière organique « NF P94-055 »**

**Principe.**

La matière organique est oxydée à chaud par oxydant fort qui se compose de  $H_2SO_4$  et  $K_2Cr_2O_7$ , la perte subit par l'oxydant et ensuite évaluée par titration à sel de Mohr.

- Mode opératoire

1. préparation de l'échantillon:

- étuver une masse  $m$  de sol à  $50^\circ C$  pendant 1-8jours, et broyer le bien et la passer dans le tamis de 0.315mm;
- prendre une masse compris entre 0.1g-1g de tamisât selon la nature de sol;

2. prise d'essai

- mettre ce sol dans un ballon de 300ml en pyrex; ajouter 10ml de  $K_2Cr_2O_7$  4%;
- ajouter sous la hotte 5ml  $H_2SO_4$ ;
- mettre le ballon dans une chauffe-ballon raccordée avec réfrigérant; laisser chauffer doucement, quand observer la chute de la 1<sup>ère</sup> goutte d'eau dans le ballon déclencher le chronomètre jusqu'à 5 minute;
- arrêter le réchauffement et laisser refroidir; verser le contenu de ballon dans un bêcher;
- ajouter 200ml d'eau distillée;
- 7-8ml de  $H_3PO_4$ ;
- 10 gouttes de diphénylamine;
- mettre le bêcher sur l'agitateur et titrer avec le sel de Mohr;
- la couleur passe du brun au bleu puis de bleu au vert émeraude;
- noter le volume de sel de Mohr consommé.

3. la solution témoin:

Procéder les même étapes précédentes sauf dans ce cas n'ajouter aucune masse de sol;

- calcul:

$$\text{Morg}\% = 104.5 \times (V_2 - V_1) / m$$

$V_1$ : le volume de sel de Mohr consommé par l'échantillon;

$V_2$ : le volume de sel de Mohr qui a servi à la solution témoin;

$m$ : la masse de l'échantillon;

### **VIII. Composition chimique**

Cette méthode consiste à prélever une quantité précise de l'argile, l'échantillon est étuvé à 110°C pour éliminer l'eau contenue dans notre argile marneuse, puis elle est chauffée à 1000°C afin de transformer ses constituants en oxydes dont les teneurs sont évalués en pourcentages massiques. Les résultats obtenus sont les suivants :

**Tableau. II.1** : composition chimique de l'argile marneuse.

Composants	% massique
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>44,13</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>13,33</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>1,14</b>
<b>CaO</b>	<b>10,88</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>2,13</b>
<b>MgO</b>	<b>2,10</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>5,26</b>

### **IX. Analyse Granulométrique « NF P 94-057 »**

L'analyse granulométrique par sédimentation s'adresse à des échantillons des sols ne contenant que des éléments de diamètre inférieur à 100µm, c'est-à-dire ce qui est désigné sous l'appellation de sols fins.

Elle complète l'analyse granulométrique par tamisage qui est limitée aux grains de diamètre supérieur à 0,063 mm. Elle permet de tracer la courbe granulométrique des éléments fins jusqu'à un diamètre d'environ 2 µm

## ***Chapitre II : CARACTERISTIQUE DE L'ARGILE MARNEUSE***

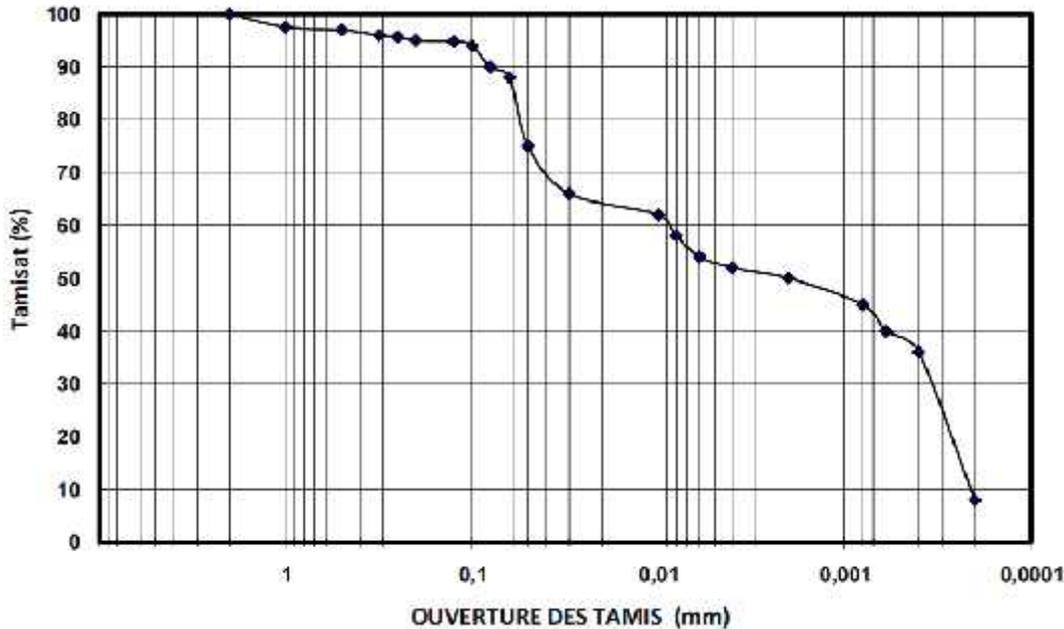
---

L'analyse granulométrique a pour but de déterminer le pourcentage des différentes fractions de particules minérales, constituant ce matériau.

La détermination du diamètre des grains repose sur la dispersion, puis la précipitation des grains argileux au sein du liquide, la vitesse de précipitation dépend de la grosseur des particules.

**Tableau. II. 2** : Analyse granulométrique de l'argile marneuse de Boughrara.

Pourcentage %	Diamètre D ( $\mu\text{m}$ )
2	<b>100</b>
1	<b>97,5</b>
0,5	<b>97</b>
0,315	<b>96</b>
0,25	<b>95,7</b>
0,2	<b>95</b>
0,125	<b>94,8</b>
0,1	<b>94</b>
0,08	<b>90</b>
0,063	<b>88</b>
0,05	<b>75</b>
0,03	<b>66</b>
0,01	<b>62</b>
0,008	<b>58</b>
0,006	<b>54</b>
0,004	<b>52</b>
0,002	<b>50</b>
0,0008	<b>45</b>
0,0006	<b>40</b>
0,0004	<b>36</b>
0,0002	<b>8</b>



**Figure II.1** : Répartition granulométrique de la marne naturelle.

### **X.Détermination de la surface spécifique par bleu de méthylène « NP P 94-068 »**

La valeur au bleu de méthylène constitue un paramètre d'identification permettant de mesurer la surface spécifique des particules solides contenues dans les sols fins et de déterminer l'activité de leur fraction argileuse [2].

#### **Principe**

Le principe de cette opération consiste à doser une prise d'essai mise en suspension avec du bleu de méthylène; à saturation, une goutte de la suspension déposer sur du papier filtre provoque la formation d'une tache avec un auréole.

#### **Mode opératoire**

- Prendre 10g de sol sec passé au tamis 5mm;
- Mettre la prise à tremper dans un bêcher à 100ml d'eau distillée;
- Disperser la suspension pendant 5mn à l'aide d'un agitateur;
- Introduire goutte à goutte le bleu de méthylène à l'aide d'une burette et agiter pendant 1mn;
- A l'aide d'une baguette, déposer une goutte de la suspension sur le papier filtre ;

- Si la tache est sans auréole ajouter la solution de bleu ;
  - Refaire l'essai de la tache 5 fois après chaque minute; jusqu'à l'obtention d'une tache avec auréole;
  - Si la tache est positive, procéder 5 essais successifs; un test par minute, sans ajouter le bleu de méthylène.
- Calcul:  
La valeur de bleu est calculé par;

$$VB = V / M$$

Soit:

V : le volume de bleu versé en ml;

M : la masse de prise d'essai en g.

La surface spécifique est la surface des grains solides sur laquelle le bleu de méthylène se fixe.

Elle se compose d'une surface interne et d'une autre externe.

Elle s'exprime par :

$$S.T.T = (V_b/100) \times (N/373) \times 130 \times 10^{-20}$$

$V_b/100$  : fraction en % de bleu dans 1g

N : Nombre d'AVOGADRO =  $6,023 \cdot 10^{+23}$

373 : Masse moléculaire du bleu de méthylène

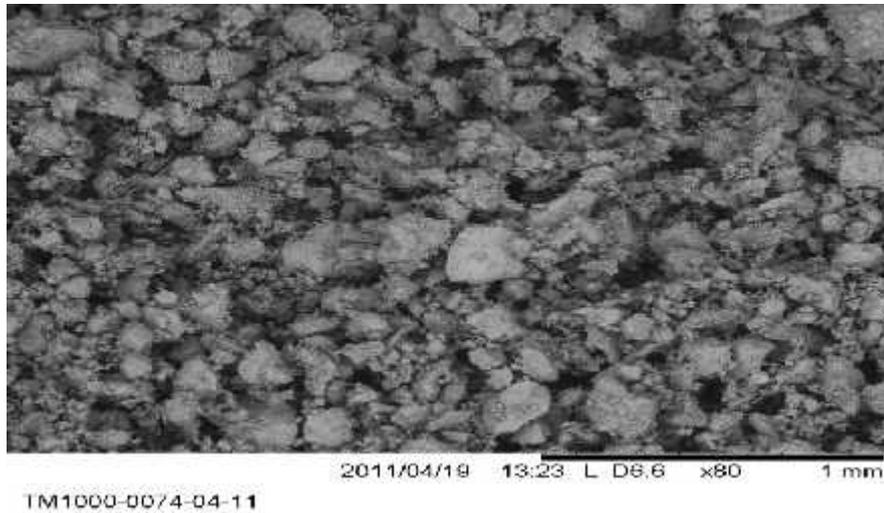
$130 \cdot 10^{-20}$  : surface en  $m^2$  d'une molécule d'eau

$$S.T.T = 21 \cdot V_b [m^2/g] [3].$$

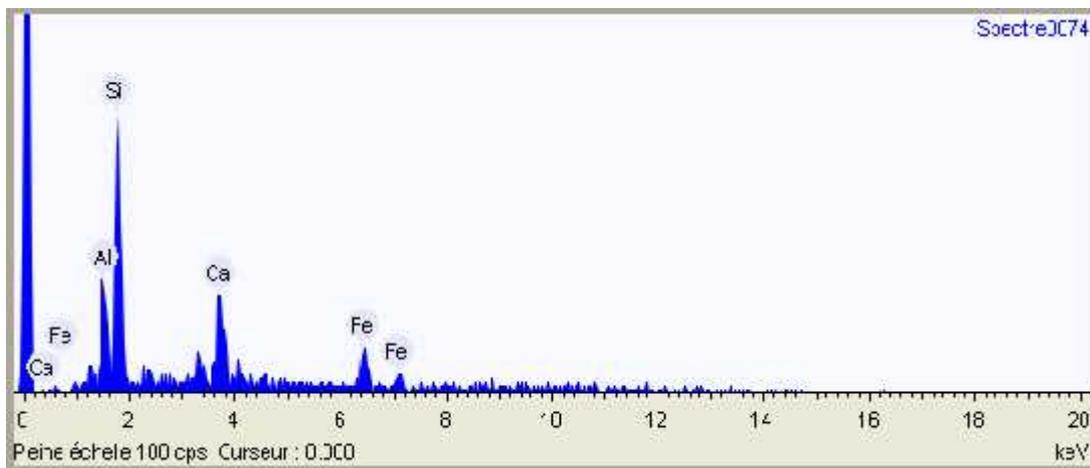
Avec: S.T.T: surface spécifique totale.

**XI. Microscope électronique à balayage (MEB)**

Les photographies obtenues en microscope électronique à balayage avec des grossissements différents, ont été effectuées sur une poudre fine de l'argile marneuse.



**Photographie II.1** : observation au microscope électronique à balayage de l'argile marneuse (x80).

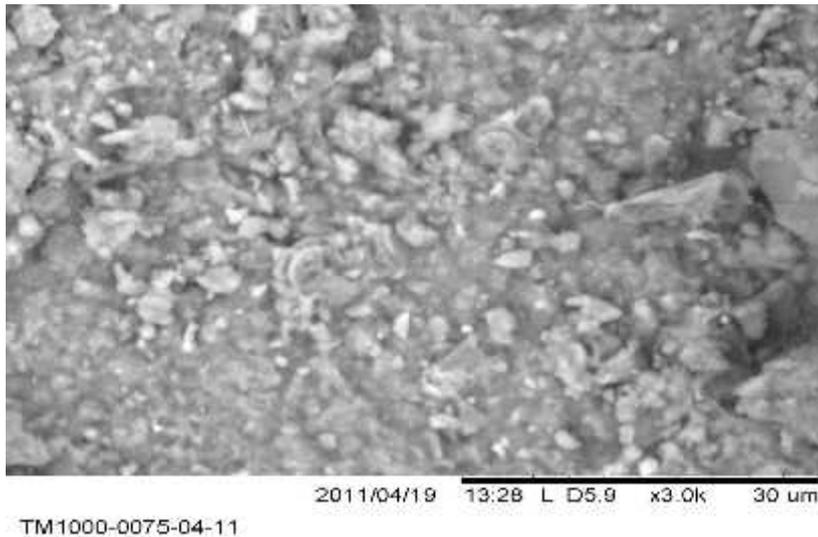


**Figure. II.2** : courbe caractéristique des éléments présents à la surface de l'échantillon.

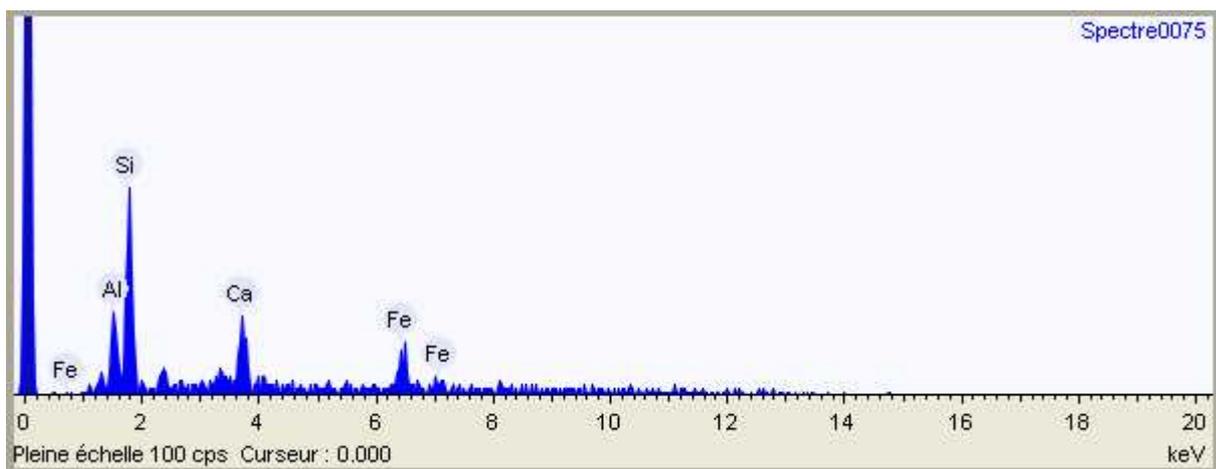
## ***Chapitre II : CARACTERISTIQUE DE L'ARGILE MARNEUSE***

**Tableau II.3** : pourcentage massique des éléments présents à la surface de l'échantillon.

Elément	% massique
Aluminium	14.8
Silicium	40.3
Calcium	18.7
Fer	26.2



**Photographie II.2** : observation au microscope électronique à balayage de l'argile marneuse (x300)



**Figure II.3** : courbe caractéristique des éléments présents à la surface de l'échantillon.

**Tableau II.4:** pourcentage massique des éléments présents à la surface de l'échantillon.

Elément	% massique
Aluminium	14.3
Silicium	34.4
Calcium	17.7
Fer	33.6

## **XII. Spectroscopie infra-rouge**

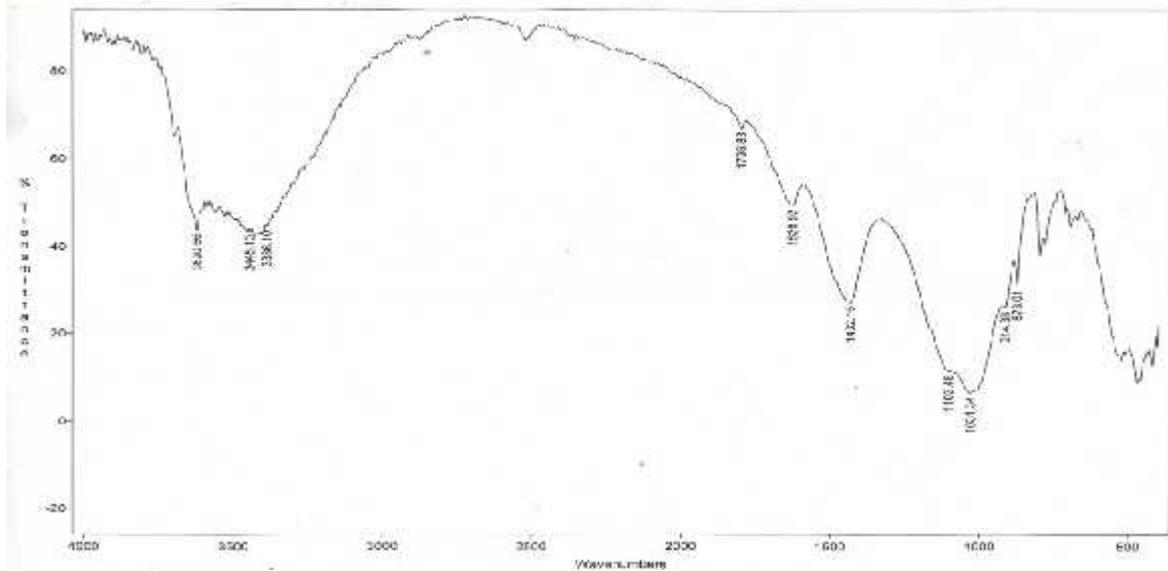
Les techniques de spectroscopie infra-rouge sont traditionnellement employées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de connaître la structure moléculaire. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. Le spectre d'absorption obtenu est constitué de bandes.

- **Méthode :**

La procédure de réalisation de la pastille est la suivante :

- Broyage de 93mg de KBr pur et sec avec 7mg de l'argile dans un mortier
- Séchage et stockage du mélange au dessiccateur
- Une quantité de l'échantillon KBr-argile, sous forme de poudre, est disposée dans un moule à pastille
- Application d'une pression suffisante, environ 10 tonnes, pendant quelques minutes avec aspiration sous vide.
- Le démoulage permet d'obtenir une pastille parfaitement transparente.

La pastille transparente ainsi obtenue est fixée sur un support et placée sur le trajet du faisceau infra-rouge.



**Figure II.4** : Spectre infra-rouge de l'argile marneuse

Le spectre obtenu a été enregistré entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , présente les caractéristiques suivantes :

- Une bande large située à 3620  $\text{cm}^{-1}$  caractérise les vibrations de valence des groupements O-H (fonction hydroxyle) de l'eau de constitution
- Un épaulement situé à 3454  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite,
- Une bande située à 3622  $\text{cm}^{-1}$  caractérise les molécules d'eau absorbées entre les feuillets (déformation angulaire des molécules d'eau interfoliaires)
- La présence de la dolomite se traduit par un pic très faible à 1460  $\text{cm}^{-1}$
- Une bande d'adsorption située au dessous de 1100  $\text{cm}^{-1}$ , environ 1028  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des silicates.
- A 900  $\text{cm}^{-1}$ , on observe une bande de déformation angulaire des liaisons Si-O-Al. Cette vibration se manifeste aussi dans le cas de substitution de Si-O-Al, on observe une bande à 848  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à la présence d'aluminium en position tétraédrique.

**XIII. Présentation des résultats physico-chimique de la marne**

Les résultats de caractérisation de la marne sont récapitulés présentés dans le tableau suivant :

**Tableau II. 5** : Identification physique et chimique de la marne

<i>Identification physique</i>	Marne	Norme
Granulométrie :		NF P94-041
Gravier (%)	3	
Sable (%)	10	
Limon (%)	35	
Argile (<math>% < 2\mu\text{m}</math>)	52	
<math>% < 80\mu\text{m}</math>	90	NF P94-057
$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,22	
$d_{60}$ ( $\mu\text{m}$ )	8,5	
$d_{60} / d_{10}$	38,64	
<i>Limites d'Atterberg :</i>		NF P94-051
Liquidité $W_L$ (%)	48	
Plasticité $W_P$ (%)	20	
Indice de plasticité (%)	28	
Densité des grains solides ( $\gamma_s / \gamma_w$ )	2,6	NF P94-054
Conductivité	6,10	
<i>Identification chimique</i>		
pH	8,011	
Teneur de $\text{CaCO}_3$ (%)	14	NF P94-048
Teneur de sulfate mg/kg	0,14390	
Teneur de chlorure (%)	0,568	
Teneur de matière organique (%)	8,151	NF P94-055
Valeur de bleu VB (ml/g)	4,68	NF P94-068
Surface spécifique totale ( $\text{m}^2 / \text{g}$ )	97,95	
<i>Identification mécanique</i>		
Surface spécifique		NF P94-093
Identificateur		
Proportion	1,62	
$\gamma_{\text{dmax}} / \gamma_w$ (%)	21	
$W_{\text{opt}}$		

**Références bibliographiques :**

[1] **Charles POMEROL**, « MARNES », *Encyclopædia Universalis* , consulté le 3 mai 2015. URL

[2]- **Lakhdar Mekki** « Méthodologie d'étude et techniques d'identification de paramètres de comportement des sols fins soumis a des cycles de sécheresse prolongée » Mémoire de magister de l'université de "Mohamed Boudiaf" de M'SILA-Algérie [2007].

[3] -**Madani Nassim** « Caractérisation des marnes de Tlemcen » mémoire d'ingénieur en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie [2002].

# *Chapitre III*

## ***MATERIELS ET METHODES***

### INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés. Nous présentons en premier lieu, l'adsorbant, les adsorbats utilisés, et les techniques du dosage des métaux lourds en l'occurrence la spectroscopie d'absorption atomique.

#### I. Adsorbant utilisé

L'argile utilisée dans notre travail est une argile marneuse naturelle extraite du barrage de Boughrara à Maghnia (Tlemcen).

#### II. Métaux utilisés

Nous avons choisi les métaux suivants :

- Le Fer sous forme  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [SIGMA-ALDRICH].
- Le Nickel sous forme  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [SIGMA ALDRICH].
- Le cobalt sous forme  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . [SIGMA ALDRICH].

#### II.1. Préparation des solutions

##### II .1.1. Les métaux lourds

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption des métaux sur l'argile nous avons préparé des solutions mères de chaque métal à une concentration  $C_0 = 100\text{mg/l}$  (ppm).

##### II.1.2. Techniques d'analyses

###### Test en BATCH

Les essais en batch sont largement utilisées dans le domaine des sols pollués. Ils étaient initialement conçus pour déterminer certains paramètres physico-chimiques du sol comme le pH et la capacité d'échange cationique, et dont le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre pour atteindre l'équilibre.

Ils sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement (temps de lixiviation) et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Ils sont aussi

utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : ratio solide/liquide, pH, vitesse d'agitation, température, concentration initiale, etc.

Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer :

- Essai simple ;
- Facilité de mise en œuvre ;
- Mode opératoire rapide ;
- Cout relativement faible ;

Alors que l'inconvénient majeur de ces essais réside dans le fait que le processus général du système est très loin des conditions réelles sur site [2, 3].

### **II.1.3. Etudes cinétiques d'adsorption des métaux lourds par l'argile marneuse en système fermé (statique)**

La dépollution en batch consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse support et un volume déterminé en solution de polluant de concentration connue.

#### **Cinétique d'adsorption**

L'étude cinétique de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis.

Pour étudier les cinétiques d'adsorption des métaux lourds à 22°C, un volume de 0.3 litres de solution contenant le métal de concentration 100 mg/L est mis en contact, au temps  $t = 0$ , avec une quantité de 1 gramme d'adsorbant dans un bécher de 0,5 litre. Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation de la solution; la vitesse d'agitation est fixée à 400 tours par minute. . Ensuite, nous avons étudié l'influence de certains paramètres liés au milieu [température, agitation, pH] sur les cinétiques d'adsorption du métal choisi sur notre support, nous ajustons le pH avec  $\text{HNO}_3$  (milieu acide) ou avec  $\text{NaOH}$  (milieu basique).

Pour déterminer la concentration instantanée du métal en fonction du temps, l'échantillon est centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse pendant 12 minutes à 3000 tr/min puis le surnageant est immédiatement dosé par le spectromètre d'absorption atomique.

L'absorption atomique nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité de métal fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{r} V \quad (\text{III-3})$$

Où :

$q_t$  : la quantité fixée de métal en mg par gramme d'adsorbant,

$C_0$  et  $C_t$  : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du métal (mg/l),

$V$  : le volume de la solution (l),

#### III. Isothermes d'adsorption

Pour étudier les isothermes d'adsorption du fer par l'argile marneuse, la durée de mise en contact a été fixée à 24 heures, temps au-delà duquel aucune variation significative de la concentration du métal n'est observée. Des volumes de 0.05 litre de concentrations différentes de métal allant de (10 à 500 mg/l) sont mis en contact avec une masse de 0.2 g de l'adsorbant. Les conditions expérimentales sont analogues à celles des cinétiques d'adsorption.

#### IV. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé est de type PERKIN-ELEMER A ANALYST 300, il s'agit de spectrophotomètre avec une atomisation en flamme airacétylène est les plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments, sa température est de 2300°C environ.



**Photographie III.1** : Spectromètre d'absorption atomique

### **IV.1. Définition**

La spectroscopie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

### **IV.2.Principe de l'absorption atomique**

Sous l'effet des radiations ultra-violet (200 – 400 nm) ou le visible (400 –800 nm), les électrons périphériques des atomes et des molécules sont portés de leur état le

plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité). Le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique [1].

L'analyse spectrophotométrique UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

#### Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration  $C$  contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur  $l$  (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu.

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance  $T$  : exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon lc} \quad (\text{III-1})$$

Absorbance  $A$  :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (\text{III-2})$$

Avec :

$I_0$  : intensité du faisceau incident,

$I$  : intensité du faisceau émergent de la solution,

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm),

$l$  : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

$C$  : concentration de la solution à analyser.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop

élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité : à une très forte variation de la concentration correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée.

### **IV.3.Appareillage**

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique, se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

#### **IV.3.1. La lampe à cathode creuse**

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm d'Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

#### **IV.3.2.Le nébuliseur**

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

### IV.3.3 .La flamme – atomisation

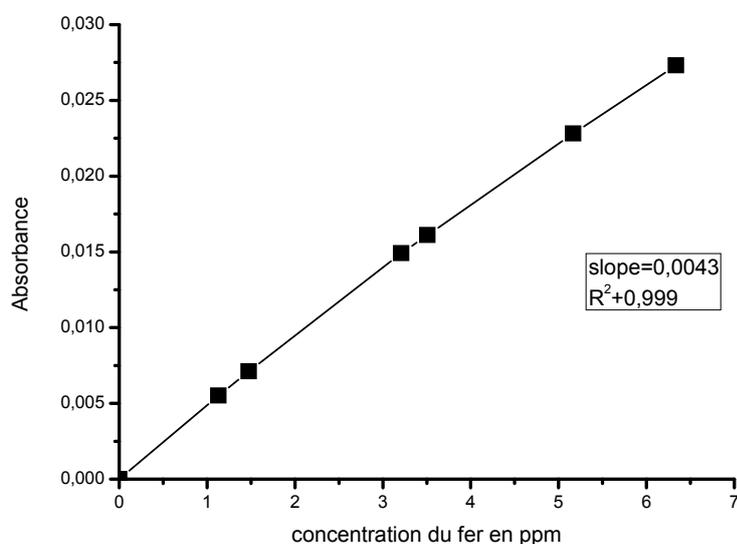
L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

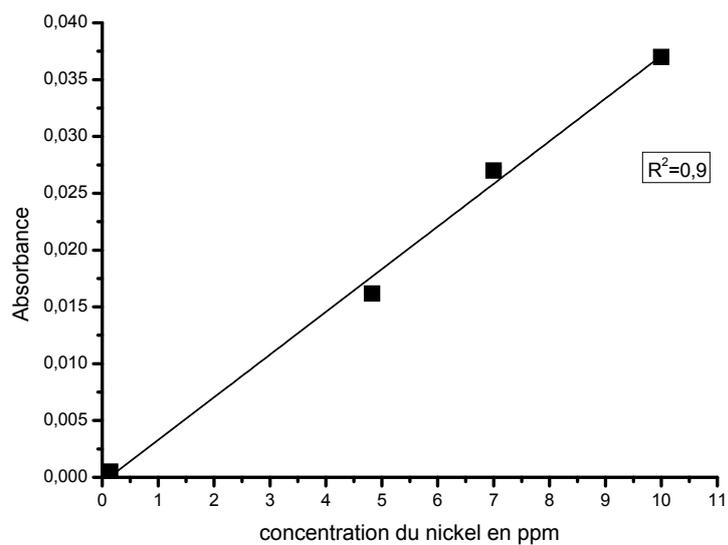
### IV.3.4. Monochromateur avec détecteur

Le monochromateur va simplement sélectionner une longueur d'onde particulière du spectre de la cathode creuse. Pour cela, on réglera la position du réseau ainsi que les fentes

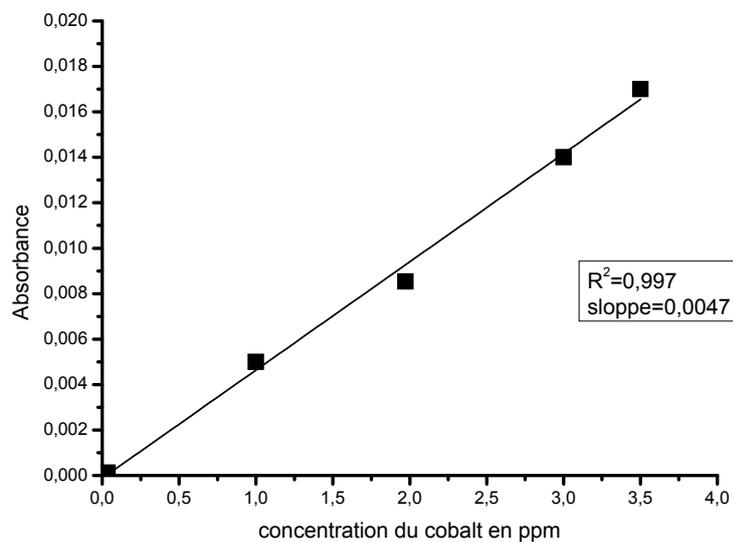
Les figures(III.1),(III.2),(III.3) représentent les courbes d'étalonnage pour les différents métaux lourds utilisés dans ce travail.



**Figure. III.1** : courbe d'étalonnage de Fer.



**Figure III.2 :** courbe d'étalonnage de nickel



**Figure III.3 :** courbe d'étalonnage de cobalt.

#### **Références bibliographiques**

[1] **Rouessac F.** Analyse chimique. 3<sup>ème</sup> Edition Masson. des sciences appliquées de Lyon-France [2005]

[2]-**Chahrazad Abdellaoui** « Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges » mémoire de magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie [2007].

[3]- **Petra Hlavackova**« Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies » Thèse de doctorat de l'institut national[2006]

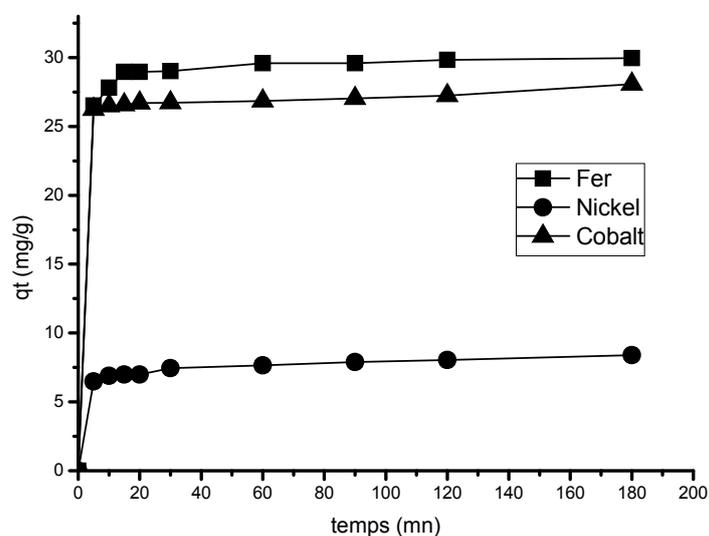
# *Chapitre IV*

## **RESULTATS ET DISCUSSION**

### I.1 Cinétiques d'adsorption des métaux lourds sur l'argile marneuse

#### I.1.1.Effet du temps de contact

Comme illustre sur la figure IV.1 qui représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. On remarque que les cinétiques d'adsorption des métaux lourds sur la marne utilisée présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du métal sur l'argile dès les premières minutes de contact métal argile suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.



**Figure IV.1** : cinétique de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile marneuse.

Le temps d'équilibre d'adsorption des métaux lourds par la marne naturelle est le même. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.1 suivant :

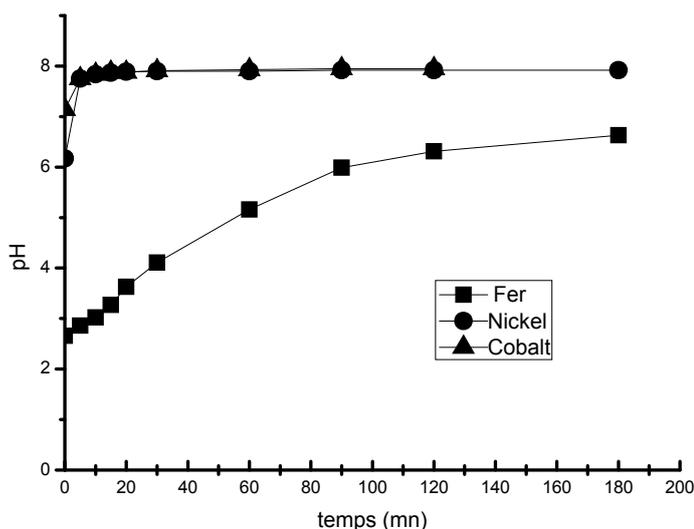
**Tableau IV.1** : Résultats obtenus à l'équilibre.

Métal	Quantité fixée à l'équilibre (mg/g)	Temps d'équilibre (min)
Fe (II)	29.963	120
Ni (II)	8.4	120
Co (II)	28.065	120

## CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences, représentés sur la figure IV.1, montre que : L'évolution des courbes d'élimination des adsorbats par l' argiles peut être décomposée en trois phases: une première très rapide, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour atteindre le palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

Parallèlement, à l'étude cinétique d'adsorption des métaux lourds sur la marne nous avons suivi l'évolution du pH initial des solutions qui sont représentée sur la figure (IV.2).



**Figure IV. 2:** Evolution du pH des métaux lourds en présence de la marne naturelle.

Nous avons constaté une augmentation dans la valeur du pH initial. Les valeurs indiquées sur le tableau IV.2 montre aussi que le temps d'équilibre du pH est constant pour les différents métaux lourds. Ce temps d'équilibre est comparable avec ce lui obtenu pour les cinétiques d'adsorption des métaux lourds par les argiles étudiées. [1]

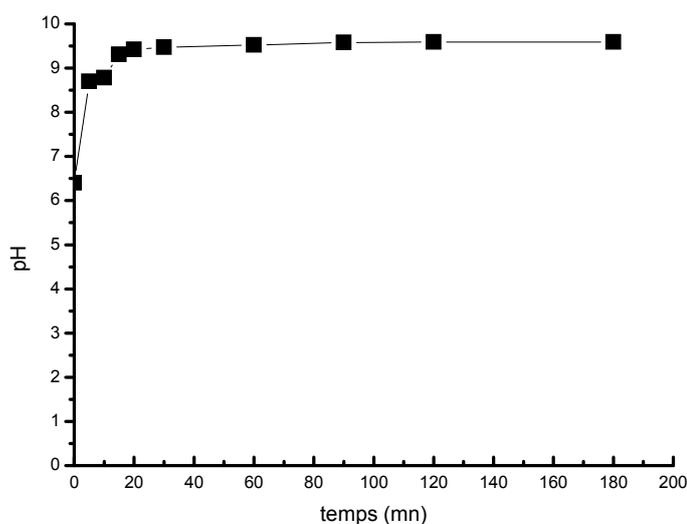
## CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Pour toutes les cinétiques d'adsorption des polluants sur ces argiles, nous avons constaté une variation dans la valeur initiale du pH. Cette variation est liée soit à la nature du support ou à la composition chimique des adsorbats.

**Tableau IV. 2** : la variation des pH pour les métaux étudiés.

Métal	Argile marneuse		Temps d'équilibre
	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	
Fe(II)	2.66	6.63	120
Ni(II)	6.17	7.92	120
Co(II)	7.14	7.95	120

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons étudié l'évolution du pH d'une eau distillée en contact avec l'argile marneuse, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. La figure IV .3 , montre une augmentation très rapide dans la valeur du pH initial de l'eau distillé dès la première minute puisque le pH passe de 6.40 à 8.70 puis se stabilise pour atteindre un pH égale 9.52 après 60 minutes de contact .Ceci peut être expliqué par une adsorption des ions  $H_3O^+$  d'eau distillée pour combler le déficit de charge positive existant dans la structure de l'argile ou un échange des espèces cationiques présentent dans l'argile et les ions  $H_3O^+$  d'eau distillée



**Figure IV.3** : évolution du pH de l'eau distillée sur l'argile marneuse.

### **I.1.2 Détermination des constantes de vitesse d'adsorption des métaux sur l'argile marneuse.**

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes. La constante de vitesse d'adsorption est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [2] et développée par Ho [3]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants. Pour le premier ordre : la constante de vitesse d'adsorption  $k_v$  est donnée par la relation suivante :

$$\text{Log} \frac{q_e - q_t}{q_e} = \frac{K_v \times t}{2.3} \quad (\text{IV.1})$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse  $K'$  est donnée par la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{IV.2})$$

Pour le second ordre, la constante de vitesse  $k$  est donnée par la relation suivante

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_t \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

$q_e$ : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

$q_t$ : Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant au temps  $t$  (mg/g).

$t$  : Temps de contact (min) .

$K_v$ : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>) .

$K'$  : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre  
(g.min/mg).

$k$  : Constante de vitesse d'adsorption pour le second ordre (min<sup>-1</sup>.g/mg).

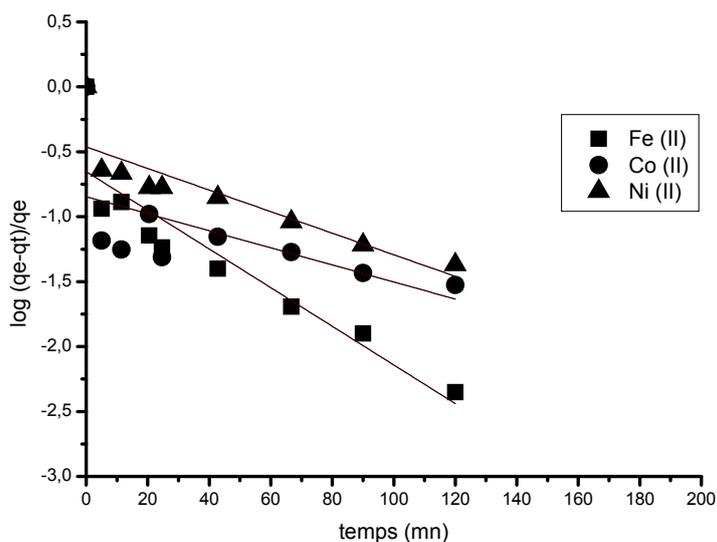
## CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Les constantes de vitesse d'adsorption des adsorbats sur l'argile étudiée pour le premier ordre, le pseudo second ordre et second ordre sont déterminés graphiquement en portant :

$\text{Log} \frac{(q_e - q_t)}{q_e}$  en fonction du temps pour la détermination de  $k_v$ , pour le premier ordre ;  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps pour la détermination de  $K'$ , pour le pseudo second ordre ;  $\frac{1}{q_e - q_t}$  en fonction du temps pour la détermination de  $k$ , pour le second ordre.

Pour le couple adsorbat argile, nous avons calculé les constantes de vitesse pour le premier, pseudo second ordre et le second ordre à partir des droites obtenues.

Les résultats ainsi obtenus sont représentés sur la figure IV.4 et le Tableau IV.3 pour le premier ordre, la figure IV.5, et le tableau 4 pour le pseudo second ordre.



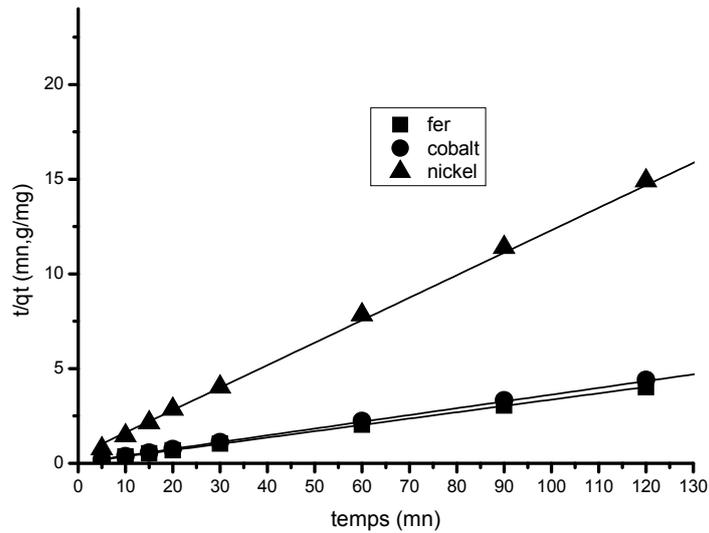
**Figure IV .4** : Détermination de la constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux lourds sur l'argile marneuse.

A partir de la figure IV.4 on a calculé graphiquement la constante d'équilibre  $K_v$  des métaux lourds étudiés, représentés dans le tableau IV.3.

## **CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION**

**Tableau IV .3** : Constantes de vitesses du premier ordre.

Métal	$K_v(mn^{-1})$	$R^2$
Fe (II)	-0.0335	0.904
Co (II)	-0.0175	0.931
Ni (II)	-0.0193	0.860

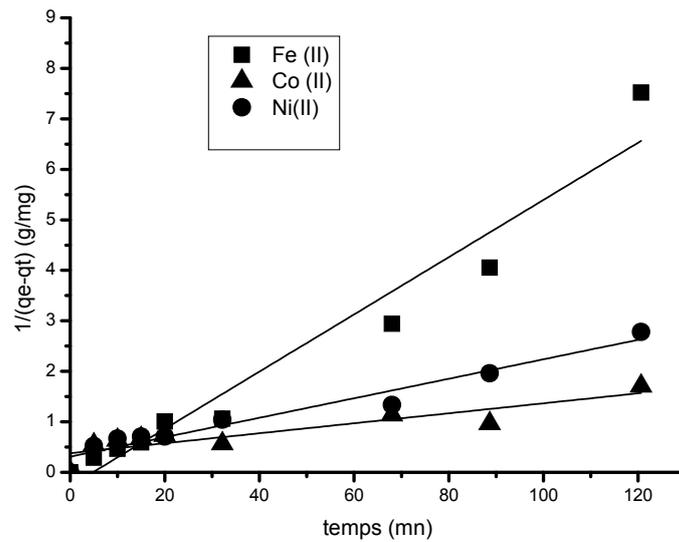


**Figure IV .5** : Détermination de la constante de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile marneuse.

La figure IV.5 nous a permis de calculer les constantes d'équilibre des métaux utilisés, les valeurs sont données par le tableau IV .4 suivant.

**Tableau IV .4** : Constantes de vitesses du pseudo second ordre.

METAL	$q_e$ calculée (mg/g)	$q_e$ expérimentale (mg/g)	$K'$ ( $mn^{-1}.g/mg$ )	$R^2$
Fe (II)	30.03	29.963	0.0222	0.999
Co (II)	27.85	28.065	1.821	0.999
Ni (II)	8.4	8.4	0.0200	0.999



**Figure IV.6** : Détermination de la constante de vitesse du second ordre d’adsorption des métaux lourds sur l’argile marneuse.

A partir de la figure IV. 6 nous avons calculé les quantités adsorbées  $q_e$  et les constantes d’équilibre  $K$  des métaux lourds étudiés, représentées sur le tableau IV. 5.

**Tableau IV .5** : Constantes de vitesses du second ordre.

METAL	$q_e$ calculée (g/mg)	$K$ (mn <sup>-1</sup> . g/mg)	$R^2$
Fe (II)	3.89	0.0574	0.986
Co (II)	2.66	0.00988	0.900
Ni (II)	3.16	0.0193	0.978

Le tableau IV.6 résume les quantités adsorbées des métaux lourds calculées à partir des modèles cinétiques

**Tableau IV .6** : Comparaison de la quantité adsorbée du fer à l'équilibre sur l'argile entre l'expérience et les modèles utilisés.

<b>METAL</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g) expérimentale</b>	<b>q<sub>e</sub> calculée pseudo second ordre</b>	<b>q<sub>e</sub> calculée second ordre</b>
Fe (II)	29.963	30.03 R <sup>2</sup> =0.999	3.89 R <sup>2</sup> =0.979
Co (II)	28.065	27.85 R <sup>2</sup> =0.999	2.66 R <sup>2</sup> =0.900
Ni (II)	8.4	8.4 R <sup>2</sup> =0.999	3.16 R <sup>2</sup> =0.978

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau IV. 6, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des adsorbats sur l'argile marneuse et qui représente un bon coefficient de corrélation ( $R^2= 0.999$ ). De même et d'après les valeurs de  $q_e$  montrées sur le tableau IV. 4 , on remarque que cette valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre est très proche de celle déterminée expérimentalement ce qui justifie encore que les cinétiques d'adsorption de l'adsorbats sur l' argile marneuse sont de pseudo second ordre.

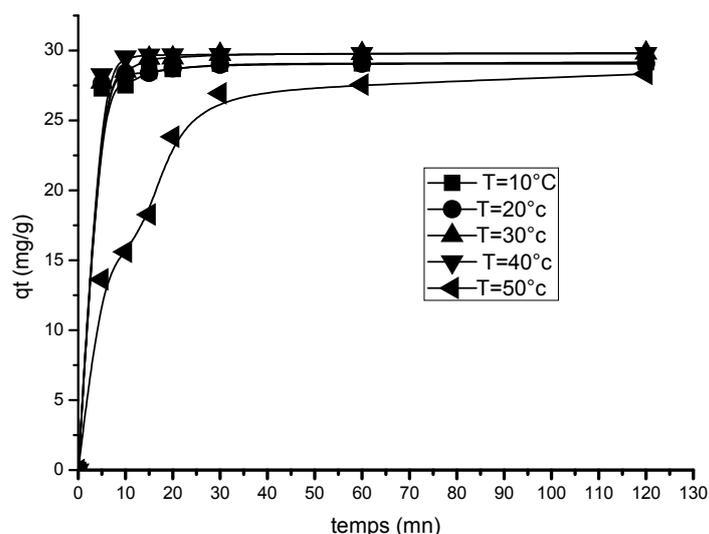
## **CONCLUSION**

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que le fer est un métal le plus adsorbé par l'argile utilisée, pour cette raison nous avons choisis ce dernier pour la continuité de notre travail.

### **I.1.3.Influence de la température sur l'adsorption du fer sur l'argile**

La Figure IV.7montre un effet marqué de la température sur le taux d'adsorption. Nous constatons que l'augmentation de la température de 10 à 50 °C induit une diminution de la capacité d'adsorption. L'élévation de température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu. Nous pouvons

conclure, qu'il y a une valeur de température optimal pour favoriser l'adsorption du fer.



**Figure IV.7** : Effet de la température sur l'adsorption du Fe (II) sur l'argile.

#### I.1.4. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du fer sur l'argile marneuse

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [5] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [6,7]:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (IV.4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (IV.5)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (IV.6)$$

Avec

$$K_c = \frac{C_e}{(C_0 - C_e)} \quad (IV.7)$$

Où :

$K_c$  : Constante d'équilibre

$\Delta G$  : l'enthalpie libre (joule/mole)

$\Delta H$  : L'enthalpie (joule/mole)

$\Delta S$  : L'entropie (joule/mole.K)

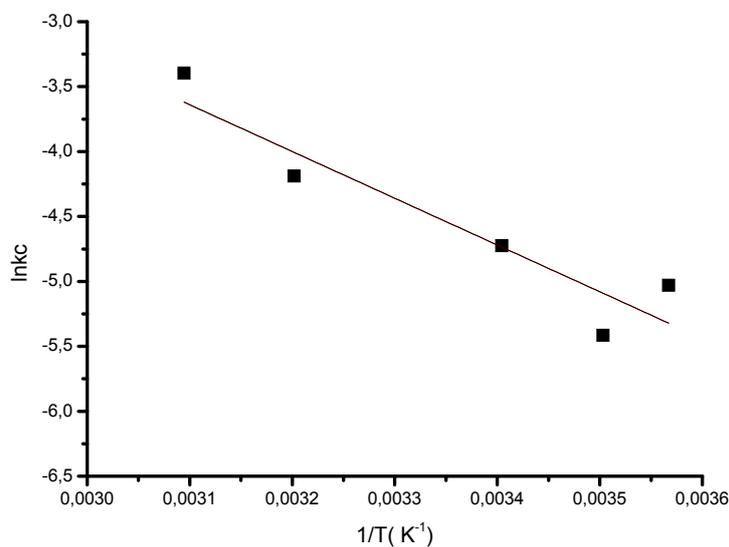
T : Température absolue (K)

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

R : constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole K)

Les chaleurs d'adsorption  $\Delta H$  et les entropies  $\Delta S$  des adsorbats sur les argiles sont déterminées graphiquement en portant  $\ln K_c$  en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin.



**Figure IV.8** : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Fe (II) sur l'argile.

## CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

D'après la figure IV. 8, nous avons obtenu une droite avec un coefficient de corrélations 0.942, ce qui nous permet de calculer  $\Delta H$  et  $\Delta S$  d'adsorption du adsorbat sur l'argile. Nous avons représenté les valeurs dans le tableau IV.7.

**Tableau IV .7.** Les résultats des paramètres thermodynamiques

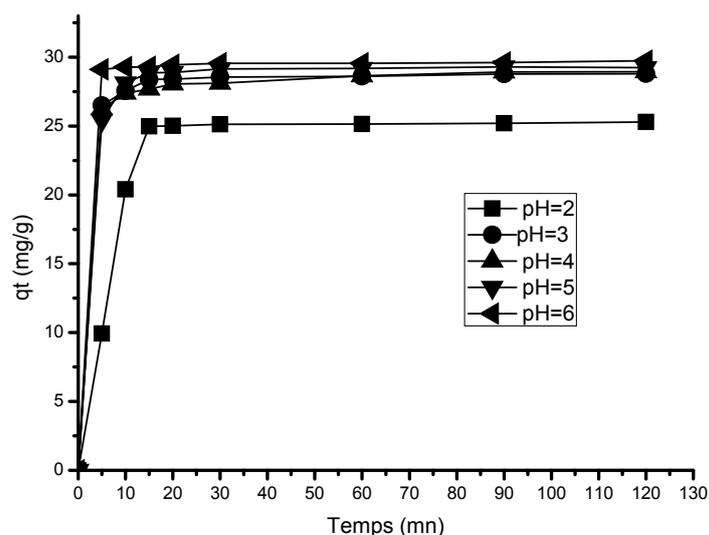
Adsorbant	Adsorbat	$\Delta H$ (KJ/mol.K)	$\Delta S$ (J/mol.K)	$\Delta G$		$R^2$
				(KJ/mol.K)		
Argile marneuse	FE (II)	29.930	62.52	12.227	10°C	0.942
				11.602	20°C	
				10.977	30°C	
				10.351	40°C	
				9.726	50°C	

D'après le tableau IV. 7, nous avons obtenu une valeur positive de  $\Delta H$  pour fer –marne ceci confirme que l'adsorption du métal par l'argile marneuse est endothermique .Ce qui signifie que le système absorbe de la chaleur du milieu extérieur.

Nous avons trouvé aussi une valeur positive de  $\Delta S$  qui suggère que les molécules du fer sont adsorbées d'une manière aléatoire sur la surface de la marne.

### I.1.5. Effet du pH

L'efficacité du processus d'adsorption est due à la fois à la nature des charges de surface Portée par l'adsorbant, à l'état ionique des molécules de métal et des forces d'adsorption du métal mis en jeu. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur.



**Figure IV.9** : Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Fe (II) par la marne naturelle.

l'influence du pH initial sur la quantité d'adsorption a été étudié dans la gamme de 2 à 8 Pour le fer la figure IV .9, l'adsorption est très faible à pH 2 alors à pH compris entre 4 à 6 nous avons obtenue une quantité de l'ordre de mg /g . Mais à pH =8 nous n'avons rien obtenu car tout le fer a été transformé en  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  .

Aux pH inférieurs à 5, adsorption des ions en métal est plus faibles. Il y a deux raisons de ce phénomène.

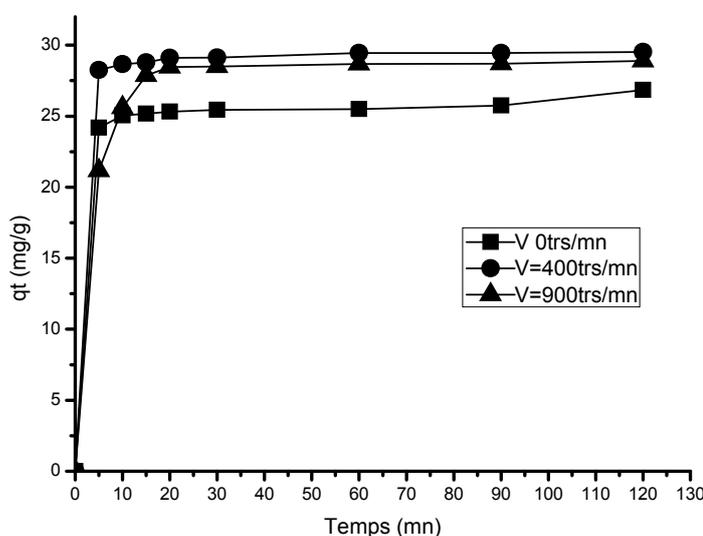
- Premièrement, la concentration en proton ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) est plus haute que ceux des ions métallique. Par conséquent, les emplacements négatifs de la surface de la marne seront occupés par des ions de proton ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) de sorte que l'adsorption d'ions métallique soit diminuée.
- La deuxième raison est liée à la charge extérieure de la marne aux PH acides. .

La charge sur la surface de la marne a changé du positif en négatif avec pH croissant. Sensiblement, les résultats expérimentaux montrent cette capacité d'adsorption de la marne pour le métal, il y'a moins aux pH inférieurs à 5. Par

conséquent, le mécanisme d'adsorption a été en partie attribué à forces électrostatique entre adsorbant ( la marne ) et ions métallique. [4]

### I.1.6. Influence de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du l'adsorbant sur l'argile nous avons choisi trois vitesses d'agitations 0 tours par minute (sans agitation) ; 400 tours par minute (agitation moyenne) et 900 tours par minute (agitation maximale).



**Figure IV .10** : Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'adsorption du fer sur l'argile marneuse.

Nous observons que la plus grande capacité d'adsorption du fer à l'équilibre est obtenue avec une vitesse d'agitation de 400 trs/min, qui assure une bonne diffusion de l'adsorbant vers l'argile. Dans le cas des vitesses d'agitation élevées, nous remarquons une diminution de la capacité d'adsorption du fer. Alors que, pour l'absence de vitesse d'agitation, nous constatons une diminution très significative de la capacité d'adsorption du fer [8, 9].

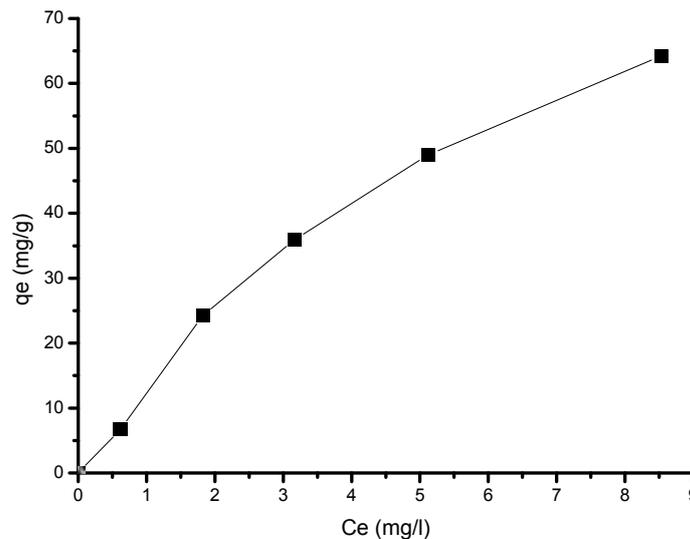
Pour expliquer l'effet de ce paramètre, nous pouvons dire que dans le cas des vitesses d'agitation faibles, la résistance diffusionnelle de l'adsorbant est importante. Par contre, dans le cas des vitesses d'agitation élevées, les grains

de l'adsorbant sont entraînés et le métal utilisé n'a pas le temps de se fixer sur la surface des argiles. [10]

### I.2. Isothermes simples d'adsorption

Nous avons établi l'isotherme simple d'adsorption pour le fer illustrée sur la figure IV. 11 Les résultats montrent pour le fer que l'isotherme est de type I.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Ceci est observé quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

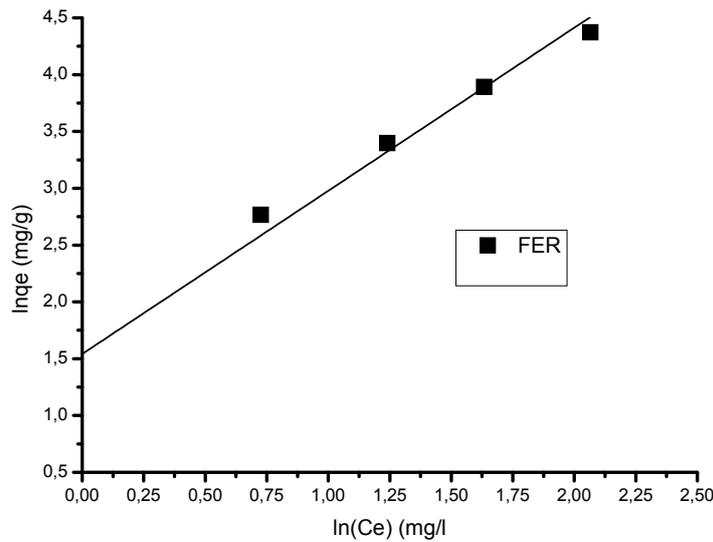


**Figure IV. 11** : Effet de la concentration initiale.

#### I.2.1. Modélisation de Freundlich

Les résultats de l'adsorption sont modélisés ici en s'appuyant sur les hypothèses de Freundlich. Les équations qui servent aux modèles sont données dans ce qui suit.

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln(C_e) \quad (\text{IV.11})$$



**Figure IV. 12:** Détermination des paramètres de Freundlich

Nous avons calculé les paramètres de Freundlich graphiquement, le tableau IV. 8 résume les valeurs obtenues.

**Tableau IV .8:** résultats des valeurs des paramètres de Freundlich

Métal	K <sub>f</sub>	n	R <sup>2</sup>
Fe (II)	4.66	1.436	0.978

Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. [10] La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich.

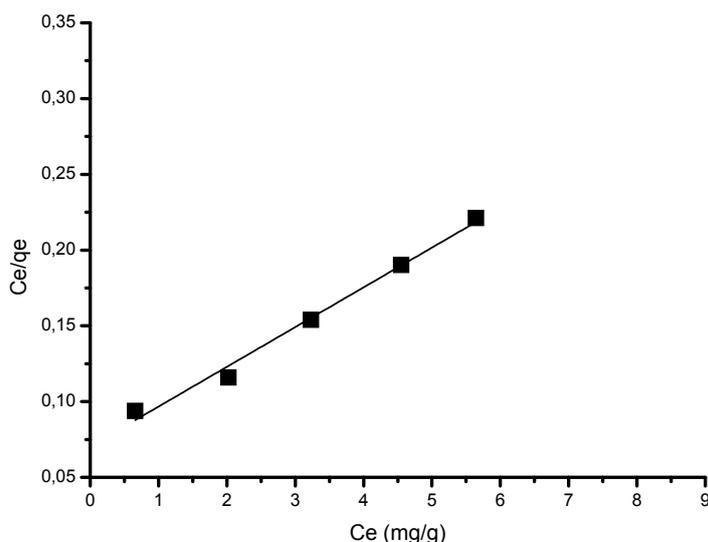
### I.2.2. Modélisation de Langmuir

Les résultats sont aussi analysés en utilisant l'isotherme de Langmuir.

L'équation de Langmuir est :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_n \times k} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_n} \quad (\text{IV.12})$$

La linéaire de Langmuir est :  $C_e/q_e = f(C_e)$



**Figure IV.13.**détermination des paramètres de Langmuir

Avec la même méthode on a calculé les paramètres deLangmuir le tableau IV. 9 résume les résultats.

**Tableau. IV. 9 :** résultats des valeurs des paramètres de Langmuir.

METAL	b	q <sub>m</sub>	R <sup>2</sup>
Fe (II)	0.374	38.16	0.995

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich et de Langmuir. D'après la modélisation de Freundlich il est bien confirmé que l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent, [10] ceci est en bon accord avec les résultats déjà obtenus dans l'étude sur l'effet de pH en milieu acide [11]. D'après le modèle de Langmuir, la quantité adsorbée est proche de cela confirme l'affinité d'adsorption de l'adsorbant sur le nouveau matériau. Dans ce cas il y a une forte quantité adsorbée ce qui implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ .

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Tizawi. Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes, En vue de l'obtention du DIPLOME DE MAGISTER (2013)
- [2] S. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Vetenskapsakad. Handbook, 24, 1-39. (1898)
- [3] Ho Y.S. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. Thèse de Doctorat, Université de Birmingham, U.K. (1995)
- [4] H. Karami. Heavy metal removal from water by magnetite nanorods] Iran (Received in revised form 3 January 2013 Accepted 5 January 2013)
- [5] G. Rytwo and Ruiz-Hitzky. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 71, 751-759. (2003)
- [6] A. Ramesh. Lee D.J and Wong J.W. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science, 291, 588-592. (2005)
- [7] S. Rattanaphani. Chairat M. Bremner J.B and Rattanaphani V. An adsorption and thermodynamic study of lac dyeing on cotton pretreated with chitosan. Dyes and Pigments, 72, 88-96. (2007)
- [8] A. Gürses. Dogar C. Yalcin M. Acikyildiz M. Bayrak R and Karaca S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. Journal of Hazardous Materials B13, 217-228.
- [9] M. Bagane et S. Guiza. Elimination d'un métal des effluents de l'industrie textile par adsorption. Ann. Chim. Sci. Mat., 25, 615-626. (2000)
- [10] M. Manceau, Schlegel M., Chateigner D., Lanson B., Bartoli C and Gates W.P. (1999). Synchrotron X-ray methods in clay science. Clay Minerals, 9, 69-76
- [11] E. Errais, M. Elhabiri. Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism, (2013).

# ***CONCLUSION GENERALE***



### CONCLUSION

Ce travail de fin d'étude s'inscrit dans la thématique « *Environnement* » plus précisément dans l'axe de recherche « *dépollution et rétention des polluants* »

Cette présente étude avait pour objectif, l'application de l'argile marneuse dans l'adsorption de certains micropolluants (métaux lourds) présents dans les eaux métallifères. D'après une étude bibliographique et au cours de notre travail, nous pouvons conclure que l'utilisation des argiles, peut être sérieusement envisagé pour résoudre le problème des eaux usées sans avoir recours à des techniques très coûteuses et qui nécessitent des moyens de gestion et de maintenance très importantes.

Les expériences ont montré que :

- Les résultats physico- chimiques obtenus sur la marne naturelle montrent qu'il s'agit d'une marne aluminosilicate proche à la bentonite à granulométrie très fine et présentant une surface relativement faible ainsi une proportion d'impuretés peu importante.
- Les métaux lourds étudiés s'adsorbent sur la marne naturelle.
- Les cinétiques d'adsorption du fer sur la marne naturelle sont rapides et d'ordre (pseudo seconde ordre).
- Les capacités d'adsorption du fer à l'équilibre par la marne sont influencées par la vitesse d'agitation et la température et le pH du milieu de la solution.
- Le processus d'adsorption du fer sur la marne est endothermique
- Les faibles valeurs de la chaleur d'adsorption confirment bien que les interactions de l' argile avec le fer, sont de nature physique en solution aqueuse.
- L'isotherme de Langmuir est la plus adéquate dans la description des données expérimentales d'adsorption des ions du fer

# ***ANNEXES***

## ANNEXES

**Tableau 2: Cinétiques d'adsorption du Fer(II) sur la marne**

<b>Temps (min)</b>	<b>Effet d'agitation</b>			<b>Effet de la température</b>					<b>Effet de pH</b>				
	<b><math>q_t</math>(mg/g)</b>			<b><math>q_t</math>(mg/g)</b>					<b><math>q_t</math>(mg/g)</b>				
	<b>V=0tr/m n</b>	<b>V=400t rs/mn</b>	<b>V=900tr s/mn</b>	<b>10°C</b>	<b>20°C</b>	<b>30°C</b>	<b>40°C</b>	<b>50°C</b>	<b>pH=2</b>	<b>pH=3</b>	<b>pH=4</b>	<b>pH=5</b>	<b>pH=6</b>
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	24.18	28.25	21.17	27.29	27.62	27.74	28.26	13.63	9.94	26.493	26.23	25.43	29.11
10	25.05	28.65	25.61	27.50	28.36	28.51	29.55	15.6	20.4	27.54	27.39	28.12	29.28
15	25.17	28.79	27.87	28.52	28.39	29.45	29.67	18.26	24.98	28.38	27.68	28.86	29.30
20	25.32	29.10	28.46	28.66	28.72	29.47	29.69	23.83	25.01	28.40	28.04	28.89	29.44
30	25.4	29.13	28.50	29.06	28.97	29.73	29.70	26.93	25.12	28.55	28.10	29.14	29.55
60	25.50	29.44	28.68	29.07	29.05	29.78	29.78	27.55	25.14	28.60	28.64	29.18	29.56
90	25.75	29.45	28.70	29.16	29.06	29.81	29.79	28.31	25.20	28.78	28.93	29.30	29.61
120	26.85	29.52	28.90	29.18	29.12	29.92	29.80	28.40	25.30	28.80	28.94	29.23	29.74

**Tableau 1 :** les valeurs des quantités adsorbées des cinétiques d'adsorption des métaux lourds sur la marne

Temps	Fe	Nickel	Cobalt
	Qt(mg/g)	Qt(mg/g)	Qt(mg/g)
0	0	0	0
5	26.508	6.48	26.23
10	27.814	6.9	26.496
15	28.278	6.99	26.574
20	28.968	6.99	26.697
30	29.02	7.44	26.72
60	29.478	7.65	26.85
90	29.586	7.89	27.03
120	29.83	8.04	27.23
180	29.963	8.4	28.065



الهدف من هذا العمل هو فعالية (الطين) على تثبيت بعض الثقيلة كالحديد والكوبالت والنيكل والتخلص منها. حيث قمنا بتقنية الادمصاص على هذا الاخير الذي اثبت فعاليته على المعادن الثقيلة. تعتمد هذه التقنية على منها ( التحريك). ترتب المعان الثقيلة من حيث ادمصاصها < لحديد < النيكل. اظهرت دراسات الانتشار للمعان الثقيلة التي اجریت على المارن على فعاليته و قدرته على ازالة المعادن الملوثة.

الحديد الكوبالت ، النيكل ، .

## ***Résumé***

L'objectif de cette étude est d'examiner les pouvoirs de rétention d'argiles (marne) des métaux lourds par des procédés de dépollution non destructive (adsorption) et leurs éliminations. Parmi les techniques utilisées l'adsorption a montré un intérêt pratique pour l'élimination des métaux lourds étudiés à savoir le fer nickel et le cobalt par la marne (catégorie d'argile) proche de la structure de la bentonite. Cependant sa performance dépend de certains facteurs (température, pH et la vitesse d'agitation).

L'affinité des métaux lourds sur la marne est la suivante Fe>Co>Ni. Les études menées sur la diffusion ont montré la performance de la marne pour éliminer les polluants métallifères.

*Mots clés : Adsorption, fer ,nickel ,cobalt; marne.*

## **Abstract**

The objective of this study is the examine the clay's retention efficiency (marne) of heavy metals by non-destructive depollution methods (adsorption) and their disposal. Among the used techniques adsorption has shown a practical interest for the removal of the studied heavy metals: iron, nickel and cobalt in the marne (clay category) close to the structure of the bentonite. However its performance depends on certain factors (temperature, pH and stirring speed. The affinity of heavy metals on the marne is Fe> Co> Ni. Diffusion studies have shown the performance of the marne to remove metal contaminants.

*Keywords: Adsorption, iron, nickel, cobalt, marne .*

