

Tests d'adsorption des métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) sur des substrats organiques et minéraux de la ville d'Oujda

Mohamed SBAA¹, Hassan CHERGUI²,
Mohamed MELHAOUI¹ & Abderrahim BOUALI³

(Reçu le 08/11/1999 ; Révisé le 04/07/2000 ; Accepté le 08/09/2000)

عمليات امتزاز المعادن الثقيلة على التربة وبعض المواد العضوية لمنطقة وجدة

لقد قمنا بتجارب حول امتزاز المعادن الثقيلة (Zn و Pb, Ni, Cu, Cd) على أربع عينات من تربة المحيط البيدولوجي لمدينة وجدة بالمقارنة مع ثلاث أنواع من المواد العضوية (نوعان من السماد العضوي ونوع من الخث). هذه التجارب أقيمت لمعرفة كيفية انتشار التلوث (المعادن الثقيلة) في مجالات إفراغ النفايات المنزلية. لقد أثبتت هذه التجارب أن المعادن المدروسة تملك قابلية كبيرة للإلتصاق بالأنواع الأربعة من التربة. كما أن نسب الإمتزاز مهمة جدا، حيث تتراوح ما بين 80% و 100%. أما فيما يخص سرعة الإمتزاز من طرف التربة والمواد العضوية (الخث والسمادان العضويان المستخلصان من النفايات المنزلية لمدينة وجدة و أكادير) فإن نسبة امتزاز Zn و Cu, Cd عالية جدا وأظهرت كلها نفس طريقة الإمتزاز. وأخيرا أظهرت عملية التصاق المعادن (Ni, Pb, Cu, Cd و Zn) على تربة غير ملوثة (مستخرجة من قرب مجال إفراغ النفايات المنزلية لمدينة وجدة) أن نسب إمتزاز المعادن كلها تتجاوز 80%.

الكلمات المفتاحية : امتزاز - المعادن الثقيلة - النفايات - الصلبة - العصاره - التربة

Tests d'adsorption des métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) sur des substrats organiques et minéraux de la ville d'Oujda

Des tests de lixiviation et d'adsorption de solutions des métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) sur quatre classes de sols de la ville d'Oujda, ainsi que sur trois substrats organiques à base de compost d'ordures ménagères et de tourbe, ont été effectués pour modéliser la rétention et l'adsorption de ces métaux au niveau des décharges d'ordures ménagères. Ces essais ont montré en général que les métaux présentent une grande affinité vis-à-vis des quatre classes de sols. Les taux d'adsorption et de rétention sont très importants (80 à 100 %) à différents pH. Les cinétiques d'adsorption du Cd, Cu et Zn sur les substrats organiques et minéraux ont montré également que ces matériaux ont presque le même modèle d'adsorption. Ces matériaux sont de véritables matrices de piégeage de métaux lourds. Concernant les essais de percolation sur colonne, les taux de rétention, par un sol calcimagnésique (non contaminé, issu de la décharge urbaine) du cadmium, cuivre, nickel et zinc, sont tous supérieurs à 80 %.

Mots clés : Décharge - Sols - Métaux lourds - Adsorption - Lixiviation

Adsorption tests of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) on the organic and mineral substrates from Oujda area

Adsorption and leaching tests of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) by four soil types "from pedological environment of Oujda city" on one hand and three organic substrates (two composts and one peat) on the other hand, have been realized in order to find an adsorption model of heavy metals in the solid wastes landfill. Generally the tests showed that heavy metals presented a high affinity with the four soils. The rates of adsorption are very important (80 at 100%) at different pH. The adsorption kinetic of Cd, Cu and Zn on the organic and mineral substrates, showed that those materials presented generally the same adsorption model and they are a real trap of heavy metals. Soil column leaching tests, showed that the retention of Cd, Cu, Ni and Zn by the calcimagnesian soil are much higher than 80%.

Key words : Solid wastes - Landfill - Soil - Heavy metals - Adsorption

¹ Laboratoire d'Hydrobiologie et Écologie Générale. Fac. Sc. Université Mohamed Premier, Oujda

² Laboratoire d'Hydrobiologie et Écologie Générale. Fac. Sc. Dhar Elmahraz. Université Mohamed Ben Abdellah

³ Laboratoire de Génétique et Biotechnologie Végétale. Fac. Sc. Université Mohamed Premier, Oujda

^o Auteur correspondant, e-mail : msbaa@sciences.univ-oujda.ac.ma

INTRODUCTION

Les déchets solides déversés dans les décharges ne sont que très rarement inertes et de nombreuses réactions physico-chimiques et biologiques interviennent à la fois entre le déchet et le milieu récepteur (sol, substratum géologique, nappes, ...), mais également au sein même de ces déchets. Les lixiviats des décharges sont des eaux usées complexes et fortement polluées résultant de la percolation de l'eau de pluie à travers les déchets et de processus physiques, chimiques et biologiques ayant lieu au sein même de la décharge. Leur composition chimique révèle des concentrations élevées en métaux lourds (Kennedy *et al.*, 1988 ; Robinson & Granthman, 1988 ; Edeline, 1993 ; Clement, 1994 ; Fadil *et al.*, 1994). Ainsi, parmi les principales conditions qui s'imposent lors du choix des sites d'implantation des décharges contrôlées, il y a lieu d'éviter le contact avec les eaux souterraines (Mathess, 1976). Les décharges sont donc implantées sur des terrains imperméables ou semi-perméables. Des lits d'argiles sont fréquemment utilisés pour une étanchéification du fond de la décharge. Les bentonites sodiques (constituées de 80% de montmorillonite et de minéraux tels que SiO_2 , Fe_2O_3 et CaCO_3) sont souvent placés au fond de la décharge pour éviter la migration des métaux lourds (Marchal *et al.*, 1999). D'autres travaux sur la fixation des métaux lourds sur l'argile purifiée ont montré à l'évidence l'efficacité d'adsorption des argiles grâce aux groupements ionisables des feuillettes (Bakhti & Derriche, 1988). D'autres minéraux (hydroxapatite, fluorapatite), par leur disponibilité structurale, constituent des capteurs potentiels de métaux lourds.

La présence des métaux lourds toxiques dans les rejets solides et liquides a amené à l'instauration de procédés de normalisation et de restriction sur la qualité des rejets. Ainsi, des efforts sont menés en matière d'élimination, utilisant des propriétés d'adsorption et de rétention des métaux lourds sur des supports naturels : matériel cellulosique, tourbes, argiles (Shulka & Sakhardane, 1991 ; Viraraghavan & Dronamraju, 1993 ; Housni *et al.*, 1994) et des supports artificiels : Carboxyméthyl-cellulose et EDTA (Said Masri & Friedman, 1974 ; Nowack & Sigg, 1996 ; Tashiro & Shimura, 1982).

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une modélisation de l'adsorption et de la rétention des métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) sur des substrats minéraux (quatre sols représentatifs du pourtour de la ville d'Oujda.

Le but est de rechercher les caractéristiques d'adsorption de ces sols pour permettre, d'une part, une meilleure évaluation des sites d'épandage des déchets solides et, d'autre part, pour apprécier les qualités d'adsorption des métaux lourds par les sols existants naturellement dans le pourtour pédologique de la ville d'Oujda. En outre, cette étude nous permettra également de savoir si la matière organique de la décharge intervient dans le processus d'accumulation des métaux lourds en surface. Ceci aboutira finalement à des orientations utiles en matière de gestion des rejets polluants, comme les métaux lourds toxiques issus des décharges non contrôlées.

MATÉRIEL & MÉTHODES

1. Échantillonnage

Quatre types de sols représentatifs ont été échantillonnés sur la couche 0-20 cm dans quatre régions de la ville d'Oujda : sols calcimagnésiques, sols isohumiques, sols fersiallitiques et sols peu évolués et organiques (composts et tourbe). Ces sols ont été localisés grâce à une carte pédologique de la ville d'Oujda. Les prélèvements ont été effectués sur des parcelles nues de 200 m² implantées dans chaque type de sol. La méthode d'échantillonnage est celle de l'échantillon composite moyen. Contrairement au compost d'Agadir qui a été prélevé sur des andains de l'unité de traitement des ordures ménagères (UTOM d'Agadir), le compost d'Oujda est issu d'un compostage non contrôlé, réalisé au niveau de la décharge urbaine. Les échantillons (sols, tourbe, composts) destinés aux tests d'adsorption ont été séchés à 105°C puis tamisés à 2 mm.

2. Essais de lixiviation

Concernant les tests de percolation sur colonne, la hauteur du substrat est de 0,75 m. La hauteur des solutions de percolation est de 0,63 m (cette hauteur est nécessaire pour avoir une percolation continue de 12 heures) et le diamètre de la colonne est de 0,035 m. Un sol calcimagnésique "non contaminé" et non tamisé, prélevé à proximité de la décharge urbaine de la ville d'Oujda (Sidi Yahya), a été tassé de façon homogène dans la colonne. Les solutions artificielles de métaux lourds ont été percolées durant 12 heures à travers la couche du sol entassée dans la colonne à pH 4, 7 et 10. Les solutions de lixiviats artificiels ont été préparées à base de : $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dont les

concentrations sont données dans le tableau 1. Le pH est ajusté en utilisant des solutions de HNO₃ 1M ou de NaOH 1M.

Tableau 1. Concentrations de métaux lourds utilisées pour les tests de percolation et d'adsorption

Métaux lourds	Concentration (mg/l)	
	Moyenne	Maximale
Cd	0,1	1,1
Cu	25,2	1100
Ni	0,3	1,7
Zn	12	250
Pb	6,6	-

3. Essais d'adsorption

Les solutions de CdSO₄ H₂O, CuSO₄ 5H₂O, NiCl₂ 6H₂O et ZnSO₄ 7H₂O ont servi également aux tests d'adsorption à pH 4, 7 et 10. Les résultats obtenus dans l'Illinois (États-Unis) sur les eaux de percolation prélevées dans 54 décharges contrôlées (Clark & Piskin, 1977) ont permis de choisir les valeurs de concentrations en métaux lourds (Tableau 1). Les valeurs moyennes ont été utilisées pour les tests de percolation et les maximales pour les tests d'adsorption.

Concernant le suivi des tests d'adsorption de métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Zn) en fonction du pH par les cinq types de sols échantillonnés, 10 g de chaque type de sol ont été placés dans 100 ml de solutions de lixiviats artificiels de métaux lourds. La solution est agitée durant deux heures puis filtrée (pores à 0,45 µm). Le filtrat est analysé pour déterminer la concentration finale de chaque métal. La température moyenne durant ces tests est de 15°C.

Des tests d'adsorption (cinétique d'adsorption) ont été également réalisés sur trois substrats naturels y compris les quatre classes de sols (calcimagnésiques, fersiallitiques, isohumiques, peu évolués), la tourbe, le compost de l'unité de traitement d'ordures ménagères de la ville d'Agadir et un compost d'ordures ménagères de la ville d'Oujda, issu d'un compostage non contrôlé. Les sept substrats ont été séchés à 105°C puis tamisés (maille de 2 mm).

Le choix a porté sur trois métaux lourds : Cd, Cu et Zn. Ainsi les solutions utilisées pour ce tests d'adsorption sont : CdSO₄ H₂O CuSO₄ 5H₂O et ZnSO₄ 7H₂O. Les concentrations initiales utilisées

pour chaque métal sont identiques (2,5 mg/l) : elles correspondent à la concentration maximale trouvée (mesures préliminaires) au niveau des lixiviats de la décharge urbaine de la ville d'Oujda.

L'étude de la cinétique d'adsorption du Cd, Cu et Zn par les sept substrats a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes :

- température ambiante : 25 °C
- pH = 6,5 : pH moyen mesuré sur 20 échantillons de lixiviats prélevés dans différentes localités de la décharge urbaine de la ville d'Oujda

2,5 g de substrat ont été mélangés avec un volume de 500 ml de solutions de "lixiviats artificiels" puis agités durant huit heures. Le temps de déroulement de l'essai d'adsorption est de 8 heures. Les prélèvements ont été effectués après chaque 15 minutes durant les deux premières heures, puis à intervalle de temps de 2 heures. Le volume de solution prélevé est de 40 ml. Les échantillons sont filtrés à 0,45 µm avant l'analyse.

Des essais témoins de lixiviation et d'adsorption ont été réalisés avec de l'eau distillée pour prendre en considération les métaux lourds présents naturellement dans les différents substrats (minéraux et organiques).

Les analyses des percolats et des extraits des tests d'adsorption ont été effectuées par absorption atomique (Appareil type Varian) pour le dosage des métaux non adsorbés. Les analyses par diffraction aux rayons X ont été réalisées pour déterminer la composition minéralogique des quatre sols utilisés. Les minéraux analysés sont : quartz, feldspath, phyllosilicates, calcite, dolomite, sidérite et hématite. Au niveau des phyllosilicates, l'analyse a été orientée pour déterminer les différents types d'argiles.

Les analyses chimiques totales ont porté également sur : SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, SO₃ et K₂O. Les échantillons de sol sont broyés, mélangés avec le triéthanolamine avant d'être fondus pour obtenir des perles. Celles-ci ont été analysées par spectrométrie de Fluorescence aux rayons X (Simultaneous XFR, ARL 8460 S).

RÉSULTATS & DISCUSSION

1. Composition minéralogique des quatre sols

L'analyse de la composition minéralogique des quatre sols a révélé la présence des minéraux

suivants : quartz, feldpaths, phyllosilicates, calcite, dolomite, hématite et sidérite.

Au niveau des quatre sols, le quartz et les phyllosilicates sont les minéraux majoritaires (Figure 1 a, b, c, d). La calcite est absente uniquement au niveau du sol fersiallitique. Les phyllosilicates sont principalement abondants au niveau des sols fersiallitiques (67%) et isohumiques (42%). Les phyllosilicates sont aussi présents au niveau des sols isohumiques (30%) et

peu évolués (31%). Les phyllosilicates des quatre sols sont formés essentiellement par les chlorites et les illites (Figure 2 a, b, c & d). Les smectites n'apparaissent qu'au niveau du sol isohumique. Les chlorites sont très abondantes au niveau du sol calcimagnésique alors que les illites sont majoritaires dans le sol peu évolué. Les oxydes insolubles sont représentés uniquement par l'hématite (oxyde de fer) au niveau du sol isohumique.

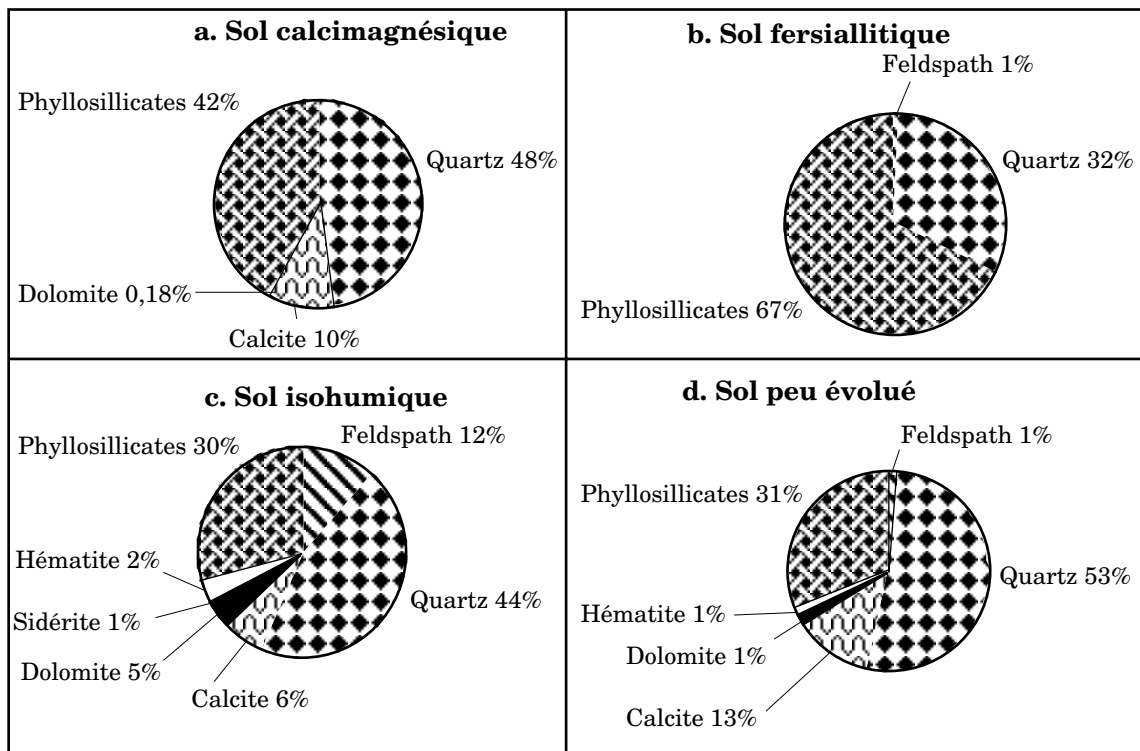


Figure 1. Composition minéralogique des quatre classes de sol du pourtour pédologique de la ville d'Oujda

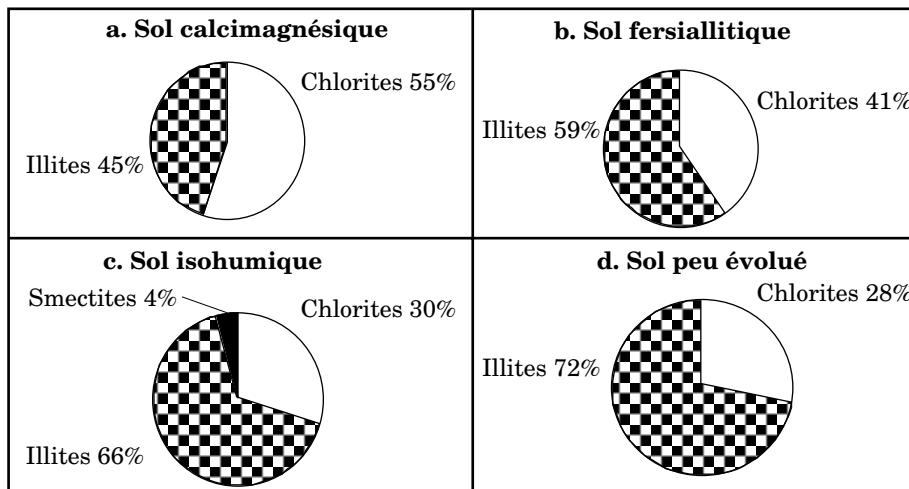


Figure 2. Répartition des phyllosilicates (argiles) au niveau des différents sols du pourtour pédologique de la ville d'Oujda

2. Caractéristiques chimiques des substrats étudiés

Concernant les substrats minéraux, les teneurs en matière organique sont de 11,60% pour les sols calcimagnésiques, 12,36% pour les sols ishumiques, 7,34% pour les sols fersiallitiques et 8,18% pour le sol peu évolué (Figure 3).

Pour les substrats organiques, les teneurs en matière organique sont de 70% pour la tourbe, 36,5% pour le compost issu de l'unité de traitement d'ordures ménagères de la ville d'Agadir et 26,23% pour le compost d'Oujda (Figure 3).

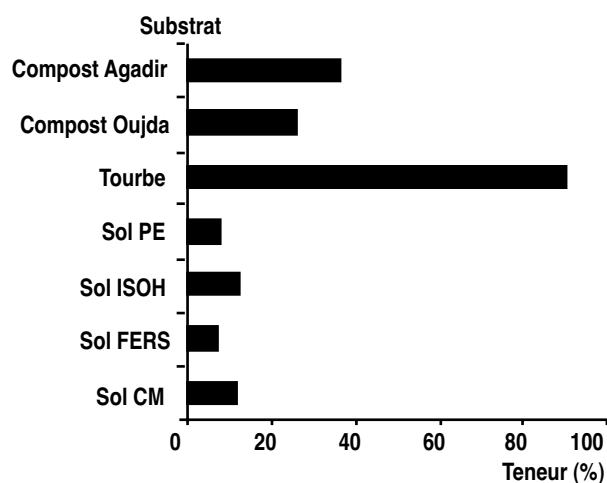


Figure 3. Teneur en matière organique dans les substrats organiques et minéraux

Pour les oxydes (Al_2O_3 et Fe_2O_3), le sol fersiallitique présente le taux le plus élevé en Al_2O_3 , soit 14,31% (Figure 4). Pour les autres sols, la teneur en Al_2O_3 varie entre 9% et 10%. Les teneurs en Fe_2O_3 varient entre 5% et 7%. Ces quatre sols sont caractérisés par la présence de constituants minéraux (argiles, oxydes) et de matière organique.

3. Tests d'adsorption

3.1. Adsorption en fonction du pH

Les résultats d'adsorption des différents métaux (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) par les quatre types de sols de la ville d'Oujda (calcimagnésique, fersiallitique, isohumique et peu évolué) en fonction du pH sont rapportés dans les tableaux 2 à 6.

Pour le Cd, les pourcentages d'adsorption sont élevés : ils varient entre 93% et 99% pour les quatre catégories de sols. Les taux d'adsorption sont élevés et varient entre 0,102 mg/g et 0,109 mg/g (Tableau 2). Le pH n'a aucun effet significatif sur l'adsorption du Cd sur les quatre sols.

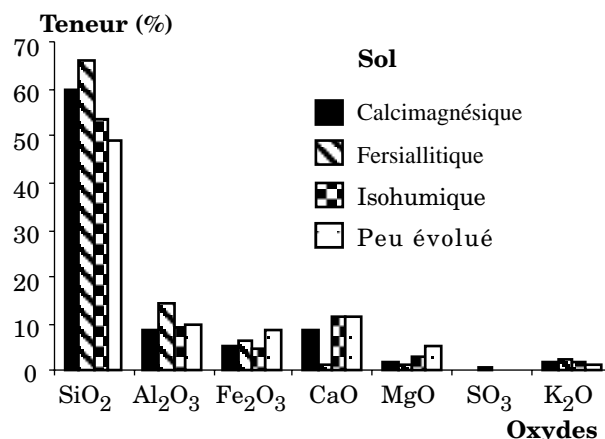


Figure 4. Composition chimique des quatre types de sols de la ville d'Oujda

Tableau 2. Adsorption du cadmium par les différents sols de la ville d'Oujda

Type de sol	pH	Concentration du cation métallique		Cation métallique adsorbé	
		Ci (mg/l)	Cf (mg/l)	Qads (mg/g)	%
Calcimagnésique	4	1,1	0,02	0,108	98,18
	7	1,1	0,02	0,108	98,18
	10	1,1	0,02	0,108	98,18
Fersiallitique	4	1,1	0,01	0,109	99,00
	7	1,1	0,02	0,108	98,18
	10	1,1	0,01	0,109	99,00
Isohumique	4	1,1	0,04	0,106	96,36
	7	1,1	0,08	0,102	92,72
	10	1,1	0,08	0,102	92,72
Peu évolué	4	1,1	0,04	0,106	96,36
	7	1,1	0,04	0,106	96,36
	10	1,1	0,02	0,108	98,18

Ci : Concentration initiale ; Cf: Concentration finale ; Qads : Quantité adsorbée

Dans les conditions expérimentales, les sols calcimagnésiques, fersiallitiques, isohumiques et peu évolués ont tous démontré une grande affinité pour le Cd. Ce résultat a été également retrouvé pour d'autres matériaux à base d'argiles, qui ont présenté également une affinité importante pour l'adsorption du Cd : 44,88 mg/g pour une concentration initiale de 186,25 mg /l de Cd (Marchal *et al.*, 1999). D'autre part, dans les horizons supérieures du sol, le Cd est en grande partie lié à des complexes organo-métalliques (Krishnamutri *et al.*, 1997).

Dans les conditions expérimentales et sur les différents sols à pH7 et pH10, les rendements d'adsorption du Cu varient entre 95 et 100%, les taux d'adsorption par les différents sols sont de l'ordre de 104 mg/g à 110 mg/g (Tableau 3). Les

argiles présentent une grande affinité pour le Cu (Ryachi *et al.*, 1998). Cet élément a une grande affinité d'adsorption vis-à-vis de la matière organique (Echab *et al.*, 1998). Cependant, à pH acide (pH4), ces rendements sont de 58% pour les sols fersiallitiques, 76% pour les sols peu évolués, 78% pour les sols calcimagnésiques et 81% pour les sols isohumiques. Le taux d'adsorption varie entre 63 mg/g et 89 mg/g. Cette différence significative entre les pourcentages d'adsorption du Cu à pH neutre et alcalin, d'une part, et à pH acide, d'autre part, peut être expliquée par la précipitation des ions métalliques Cu^{++} à pH 7 et 10, ce qui se traduirait par la formation du précipité $Cu(OH)_2$.

Tableau 3. Adsorption du cuivre par les différents sols de la ville d'Oujda

Type de sol	pH	Concentration du cation métallique		Cation métallique adsorbé	
		Ci (mg/l)	Cf (mg/l)	Qads (mg/g)	%
Calcimagnésique	4	1100	238,8	86,12	78,29
	7	1100	39,2	106,08	96,43
	10	1100	58,4	104,16	94,69
Fersiallitique	4	1100	465,2	63,48	57,67
	7	1100	0,49	109,95	99,95
	10	1100	0,31	109,96	99,96
Isohumique	4	1100	209,8	89,02	80,92
	7	1100	0,59	109,94	99,45
	10	1100	0,47	109,95	99,95
Peu évolué	4	1100	262,8	83,72	76,1
	7	1100	23,9	107,61	97,82
	10	1100	0,3	109,97	99,97

Ci : Concentration initiale ; Cf: Concentration finale ; Qads : Quantité adsorbée

Pour le Ni, tous les sols ont montré une grande affinité vis-à-vis de ce métal. Les pourcentages d'adsorption varient entre 91 et 99%. Les taux d'adsorption sont de 0,154 mg/g à 0,17 mg/g (Tableau 4). Cependant à pH 10, les pourcentages d'adsorption ont chuté d'une manière significative à 36% pour les sols calcimagnésiques et 49% pour les sols peu évolués. Les taux d'adsorption sont de 0,061 mg/g de sol calcimagnésique et 0,083 mg/g de sol peu évolué.

À concentration initiale de 6,6 mg/l de Pb, les sols calcimagnésiques, fersiallitiques, isohumiques et peu évolués ont démontré une grande affinité d'adsorption (Tableau 5). Les taux d'adsorption sont similaires pour tous les sols (0,66 mg/g). Il en est de même pour les pourcentages d'adsorption qui sont de 100%. Le pH n'a pas d'effet sur l'adsorption de ce métal.

Tableau 4. Adsorption du nickel par les différents sols de la ville d'Oujda

Type de sol	pH	Concentration du cation métallique		Cation métallique adsorbé	
		Ci (mg/l)	Cf (mg/l)	Qads (mg/g)	%
Calcimagnésique	4	0,3	0,05	0,165	97,05
	7	0,3	0,04	0,166	97,65
	10	0,3	1,09	0,061	35,88
Fersiallitique	4	0,3	0,02	0,168	98,82
	7	0,3	0	0,170	100
	10	0,3	0,09	0,163	95,88
Isohumique	4	0,3	0,04	0,166	97,64
	7	0,3	0,02	0,168	98,82
	10	0,3	0,07	0,163	95,88
Peu évolué	4	0,3	0,1	0,160	94,11
	7	0,3	0,16	0,154	90,58
	10	0,3	0,87	0,083	48,82

Tableau 5. Adsorption du plomb par les différents sols de la ville d'Oujda

Type de sol	pH	Concentration du cation métallique		Cation métallique adsorbé	
		Ci (mg/l)	Cf (mg/l)	Qads (mg/g)	%
Calcimagnésique	4	6,6	0	0,66	100
	7	6,6	0	0,66	100
	10	6,6	0	0,66	100
fersiallitique	4	6,6	0	0,66	100
	7	6,6	0	0,66	100
	10	6,6	0,34	0,62	93,93
Isohumique	4	6,6	0	0,66	100
	7	6,6	0	0,66	100
	10	6,6	0	0,66	100
peu évolué	4	6,6	0	0,66	100
	7	6,6	0	0,66	100
	10	6,6	0	0,66	100

Ci : Concentration initiale ; Cf: Concentration finale ; Qads : Quantité adsorbée

À l'exception du sol calcimagnésique où les pourcentages d'adsorption du Zn sont de 78% à pH 7, 81% à pH 10 et 89% à pH 4 (Tableau 6), les sols fersiallitiques, isohumiques et peu évolués présentent des pourcentages d'adsorption compris entre 91% et 99% et des taux d'adsorption variables entre 22 mg/g et 30 mg/g. Le pH n'a pas d'effet significatif sur l'adsorption du Zn sur les différents sols.

3.2. Cinétique d'adsorption du Cd, Cu et Zn

Le Cd, le Cu et le Zn sont les métaux lourds les plus souvent présents dans les lixiviats. L'adsorption sur des supports naturels (substrats minéraux ou

Tableau 6. Adsorption du zinc par les différents sols de la ville d'oujda

Type de sol	pH	Concentration du cation métallique		Cation métallique adsorbé	
		Ci (mg/l)	Cf (mg/l)	Qads (mg/g)	%
Calcimagnésique	4	250	28,7	22,13	88,52
	7	250	54,4	19,56	78,24
	10	250	47,2	20,28	81,12
fersiallitique	4	250	25,5	22,45	89,8
	7	250	24,8	22,52	90,08
	10	250	0,37	24,96	99,84
Isohumique	4	250	13,1	23,69	94,76
	7	250	8,44	24,15	96,6
	10	250	1,12	24,88	99,52
peu évolué	4	250	23,3	22,67	90,68
	7	250	14,1	23,59	94,36
	10	250	0,14	29,98	99,92

organiques) représente une alternative peu onéreuse et susceptible de se substituer aux autres méthodes de traitement de la pollution par les métaux lourds.

3.2.1. Substrats minéraux

Dans le cas des substrats minéraux (sols calcimagnésiques, fersiallitiques, isohumiques et peu évolués) le temps nécessaire pour l'adsorption du Cd, du Cu et du Zn est de l'ordre de 75 mn pour le sol calcimagnésique et de 30 mn pour les trois autres sols.

Pour l'adsorption du Cd, du Cu et du Zn par un sol calcimagnésique, le temps d'équilibre nécessaire pour l'adsorption est de 75 mn (Figure 5). Durant les 15 premières minutes, l'ordre croissant d'adsorption est le suivant : Zn < Cu < Cd. Cependant dans l'intervalle 20 à 45 mn, on assiste à une augmentation de la cinétique d'adsorption du Zn et du Cu et une diminution de celle du Cd. Au temps d'équilibre, les quantités adsorbées par ce sol sont de 848mg/kg pour le Cd, 998mg/kg pour le Cu et 924mg/kg pour Zn. L'ordre d'adsorption des trois métaux par le sol calcimagnésique est : Cu > Zn > Cd.

Pour le sols fersiallitiques, isohumiques et peu évolués, le modèle d'adsorption présente une grande homogénéité. Les temps d'équilibres nécessaires pour l'adsorption des trois métaux est de 30 mn. Ils sont inférieurs à celui du sol calcimagnésique. En outre, les trois métaux enregistrent presque les mêmes vitesses d'adsorption au niveau des trois sols.

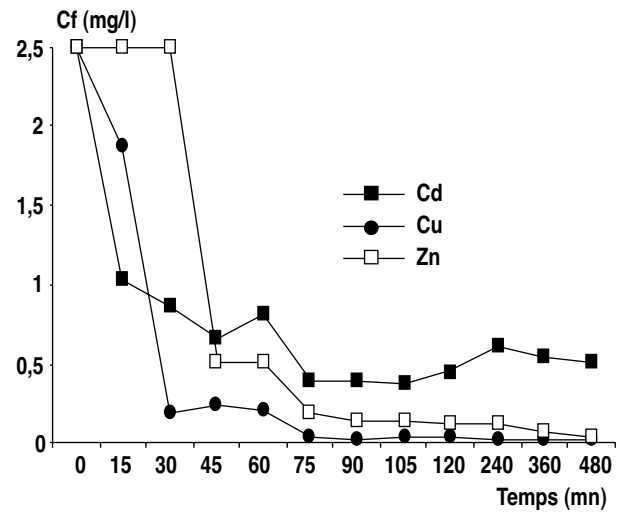


Figure 5. Adsorption du cadmium, du cuivre et du zinc sur un sol calcimagnésique

Concernant le sol fersiallitique, au temps d'équilibre, les trois métaux présentent des taux d'adsorption de 992mg/kg pour Cd, 983mg/kg pour Cu et 991mg/kg pour Zn (Figure 6). L'ordre d'adsorption des trois métaux sur le sol fersiallitique est : Cd, Zn > Cu.

Pour le sol isohumique, avant le temps d'équilibre, le cadmium présente une vitesse d'adsorption légèrement inférieure à celles du cuivre et du zinc. Ces derniers manifestent les mêmes cinétiques (Figure 7). Au temps d'équilibre, les taux d'adsorption sont presque identiques (949mg/kg pour le Cd, 950mg/kg pour le Cu et 994mg/kg pour le Zn). L'ordre d'adsorption des trois métaux sur le sol isohumique est : Zn > Cu, Cd.

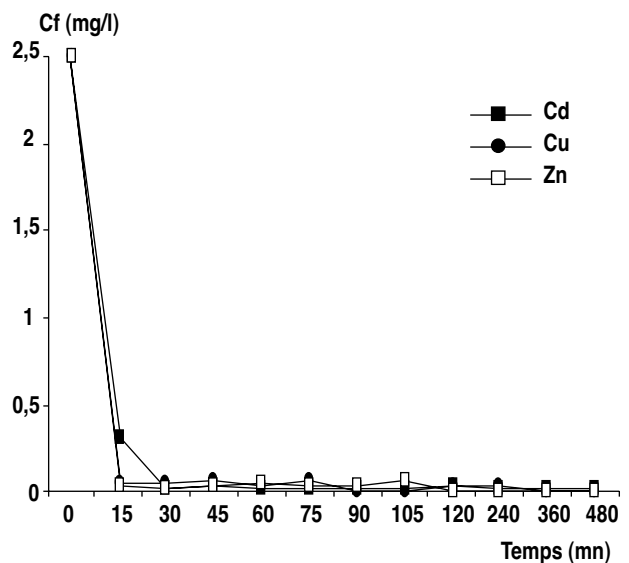


Figure 6. Adsorption du cadmium, du cuivre et du zinc sur un sol fersiallitique

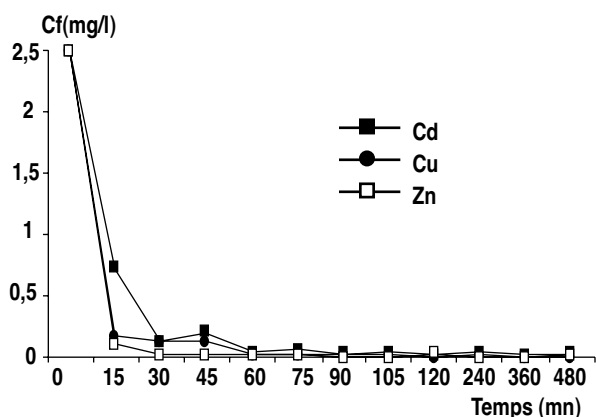


Figure 7. Adsorption du cadmium, du cuivre et du zinc sur un sol isohimique

De même pour le sol peu évolué, les trois métaux manifestent la même cinétique d'adsorption (Figure 8). Au temps d'équilibre, les taux d'adsorption sont de 951mg/kg pour le Cd, 949mg/kg pour le Cu et 996mg/kg pour le Zn. L'ordre d'adsorption des trois métaux sur le sol peu évolué est : Zn > Cd, Cu.

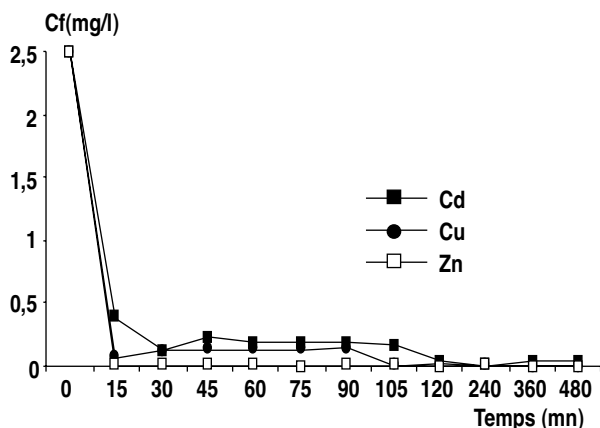


Figure 8. Adsorption du cadmium, cuivre et zinc sur un sol peu évolué

Il s'avère nettement que les quatre sols de la ville d'Oujda sont de véritables matrices de piégeage de cations métalliques. Cette matrice de captage de métaux lourds est formée essentiellement de trois composantes principales : les argiles, les oxyhydroxydes et la matière organique. Ces composantes semblent communiquer toutes leurs propriétés aux sols, ce qui se traduira par une rétrogradation des métaux lourds.

3.2.2. Adsorption sur des substrats organiques

Les tests d'adsorption sur la tourbe ont montré que le temps d'équilibre nécessaire à l'adsorption du

Cd, du Cu et du Zn est de 30 mn (Figure 9). Les trois métaux ont présenté la même cinétique d'adsorption. Après le temps d'équilibre, les taux d'adsorption sont de 964mg/kg pour le Cd, 924mg/kg pour le Cu et 880mg/kg pour le Zn. L'ordre d'adsorption des trois métaux par la tourbe est : Cd > Cu > Zn.

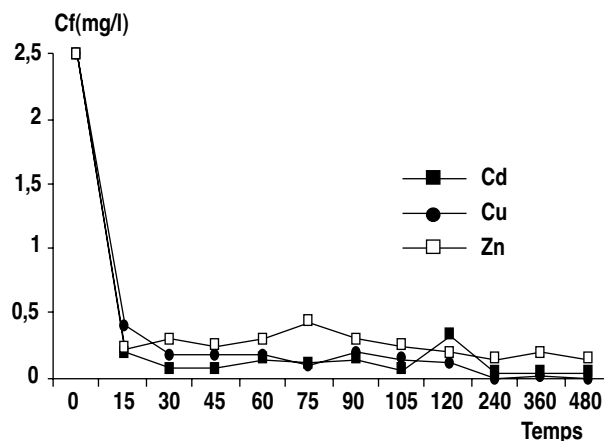
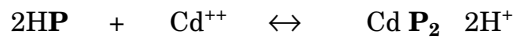
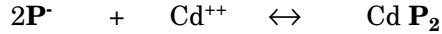


Figure 9. Adsorption du cadmium, du cuivre et du zinc sur la tourbe

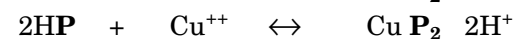
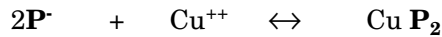
Des alternatives moins coûteuses en matière de dépollution ont été souvent utilisées. Ainsi, la tourbe figure parmi les substrats organiques testés pour leur capacité d'adsorption de métaux lourds. Elle présente l'avantage d'être moins chère et largement disponible. Dissanayake & Weerasooriya (1981), Allen (1987), Bencheikh (1989) et Viraraghavan & Dronamraju (1993) ont testé la tourbe pour déterminer son pouvoir adsorbant. Viraraghavan & Dronamraju (1993) ont rapporté que le temps d'équilibre nécessaire à l'adsorption du cuivre et du zinc est de 2 heures. Ong & Swanson (1966) ont obtenu un temps d'équilibre de 20 minutes pour l'adsorption du cuivre par la tourbe. La différence entre les résultats rapportés par Viraraghavan & Dronamraju (1993), d'une part, et ceux d'Ong & Swanson et nos résultats, d'autre part, peut être expliquée par le fait que les premiers ont utilisé la tourbe sans prétraitement alors que les seconds ont utilisé la tourbe traitée à l'acide. Dans nos expériences, on a utilisé la tourbe sans prétraitement. En effet, nos résultats se rapprochent de ceux d'Ong & Swanson. Ceci est dû au fait que les premiers ont utilisé des eaux usées contenant les métaux lourds étudiés, alors que dans les deux derniers cas les solutions de sulfate de cuivre, sulfate de zinc et sulfate de cadmium, ont été utilisées.

La tourbe contient des groupes acides (carboxyliques, phénoliques et énoliques). Ces groupes donateurs de protons sont responsables de la capacité d'échange cationique (Viraraghavan & Dronamraju, 1993). Les réactions : tourbe - Cd, tourbe - Cu et tourbe - Zn peuvent être écrites de deux manières différentes pour chaque métal (avec P correspondant à la concentration des groupes fonctionnels de la tourbe) (Coleman *et al.*, 1956) :

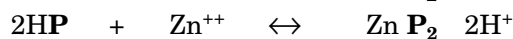
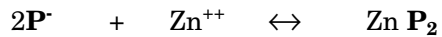
Pour le Cd :



Pour le Cu :



Pour le Zn :



Le compost d'Oujda a présenté une cinétique d'adsorption similaire à celle qui est obtenue dans le cas de la tourbe. Le temps d'équilibre nécessaire à l'adsorption du Cd, du Cu et du Zn est de 30 minutes (Figure 10). Les trois métaux ont présenté la même cinétique d'adsorption. Au temps d'équilibre, les taux d'adsorption sont de l'ordre de 972mg/kg pour le Cd, 924mg/kg pour le Cu et de 940mg/kg pour le Zn. L'ordre d'adsorption des trois métaux sur la tourbe est : Cd > Zn > Cu.

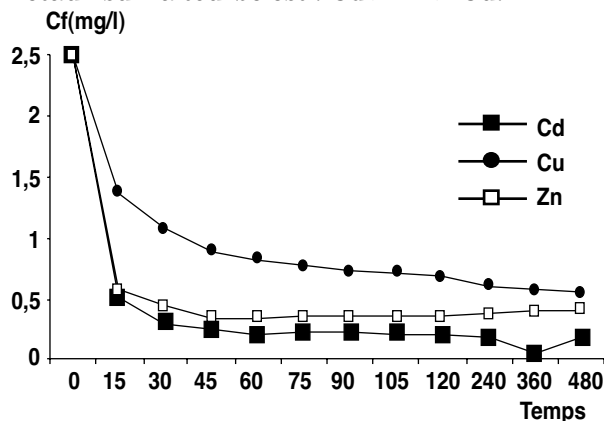


Figure 10. Adsorption du cadmium, du cuivre et du zinc sur le compost d'Oujda

Pour le compost d'Agadir, la cinétique d'adsorption est différente des deux premiers substrats organiques (tourbe et compost d'Oujda). Le temps d'équilibre nécessaire à l'adsorption des trois métaux est de 60 minutes (Figure 11).

Le Cd et le Zn ont enregistré les mêmes taux d'adsorption à l'équilibre et une vitesse d'adsorption supérieure à celle du Cu. Après les

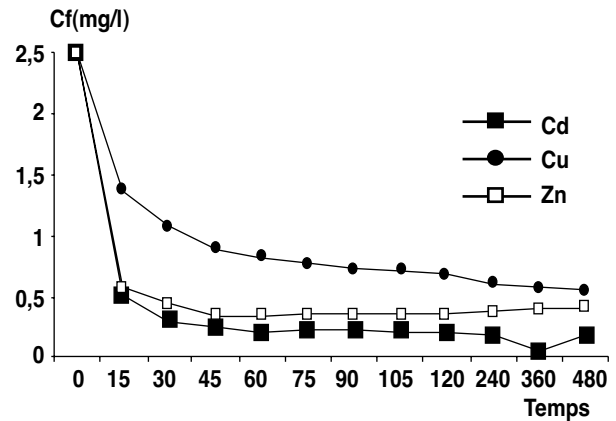
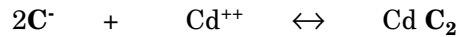


Figure 11. Adsorption du cadmium, du cuivre et du zinc sur le compost d'Agadir

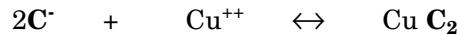
temps d'équilibre, les taux d'adsorption sont de 920mg/kg pour le Cd, 672mg/kg pour le Cu et 864mg/kg pour le Zn. L'ordre d'adsorption des trois métaux sur le compost d'Agadir est : Cd > Zn > Cu.

Le modèle de Coleman *et al.* (1956) peut être appliqué dans le cas du compost avec (C) correspondant à la concentration des groupes fonctionnels du compost. Ainsi, les réactions d'adsorption peuvent s'écrire de la manière suivante :

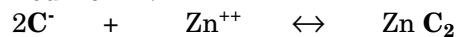
Pour le Cd :



Pour le Cu :



Pour le Zn :



Les substrats organiques (tourbe, composts) sont également des matrices de piégeage des métaux lourds. Le compost C₃ est un composé issu de la dégradation aérobie et anaérobie des déchets solides sur place au niveau de la décharge non contrôlée de la ville d'Oujda. Cette matière organique intervient à côté des argiles et des oxyhydroxydes du sol pour fixer les métaux lourds des lixiviats libérés par les déchets solides en cours de dégradation.

4. Tests de percolation

La percolation des solutions de cations métalliques à travers une colonne chargée d'un sol calcimagnésique est effectuée pour modéliser la rétention de métaux comme le Cd, le Cu, le Ni et le Zn.

Pour le Cd les pourcentages de rétention sont de 100% à pH7 et pH10. À pH 4, il n'est que 80% (Tableau 7).

Tableau 7. Rétention des métaux lourds sur un sol calcimagnésique de la ville d'Oujda

Métaux	pH	Concentration du cation métallique		Cation métallique retenu
		Ci (mg/l)	Cf (mg/l)	% adsorbé
Cadmium	4	0,1	0,02	80
	7	0,1	0	100
	10	0,1	0	100
Cuivre	4	25,2	0,08	99
	7	25,2	0,11	99
	10	25,2	0,25	99
Nickel	4	0,1	0,06	80
	7	0,1	0,03	90
	10	0,1	0,04	86,6
Zinc	4	12	0	100
	7	12	0,09	99
	10	12	0,09	99

Ci : Concentration initiale ; Cf: Concentration finale

Dans le cas du Cu, le pH n'a pas d'effet significatif sur la rétention. Les pourcentages de rétention sont de 99%. Concernant le Ni le taux de rétention à pH 4 est de 80%, de 87% à pH 10 et de 90% à pH 7. Des rendements de 100% ont été enregistrés pour le Zn à différents pH.

En outre, les travaux de Serpaud *et al.* (1994) confirment le rôle particulier des fractions réductibles (oxydes de fer et de manganèse) et organique (substances humiques en particulier), dont les propriétés respectives d'échange d'ions et de complexation ont été souvent vérifiées.

La fixation des métaux lourds sur les différentes composantes du sol s'effectue de deux manières : immobilisation au sein des composés humiques polymérisés stables et rétrogradation par incorporation dans certains réseaux silicatés et dans les oxydes insolubles (SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3). Concernant la matière organique, sa présence au niveau des quatre sols a renforcé leur capacité d'adsorption de métaux lourds. En effet, la matière organique a une capacité d'échange, le plus souvent, supérieure à celle de l'argile.

CONCLUSION

Les caractéristiques physico-chimiques des quatre sols étudiés (sols calcimagnésiques, fersiallitiques, isohumiques et peu évolués) ont montré une grande affinité d'adsorption de

métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn), à l'exception du Cu à pH acide pour tous les sols et du Ni à pH alcalin pour les sols calcimagnésiques et peu évolués, où les taux d'adsorption sont faibles.

Les substrats organiques et minéraux testés ont montré un modèle presque identique de la cinétique d'adsorption. Ils ont également affiché une grande affinité pour la fixation des métaux lourds (Cd, Cu, Zn). Ceci amène à stipuler qu'au niveau de la décharge, la fixation des métaux lourds, issus des lixiviats, peuvent être piégés à deux niveaux :

- le premier correspond aux couches de matière organique entassées suite au comblement progressive de la décharge par les ordures ménagères ;
- le deuxième niveau est représenté par les couches d'argiles et d'oxyhydroxydes contenus dans le sol de la décharge.

Si les capacités d'adsorption des métaux étudiés par les différents sols ont démontré à l'évidence un comportement uniforme en général, d'autres caractéristiques doivent être prises en considération.

En effet, l'épaisseur des différents sols présente une grande variabilité : les sols peu évolués présentent une faible épaisseur par rapport aux trois autres sols.

En outre, les sols ne présentent des épaisseurs importantes qu'au niveau des positions géographiques bien déterminées du pourtour pédologique de la ville d'Oujda. Toutes ces caractéristiques ont un effet direct sur la mobilité des métaux lourds et leur propagation dans les différents compartiments du milieu récepteur (nappe phréatique). Elles doivent être prises en considération pour orienter le choix des sites d'épandage

Les lixiviats de décharges constituent une source de nuisance qui vient s'ajouter aux nombreux problèmes de contamination du milieu environnant, s'ils ne sont pas traités avant leur rejet.

Une des composantes principales de ces effluents (les métaux lourds) doit retenir une grande attention dans la mesure où il est difficile d'éviter la propagation et la diffusion de cette pollution dans les sols et vers les nappes phréatiques.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient les laboratoires des sociétés "Zelidja Oued Elhimer et la CIOR Laâyoune" pour leur soutien à ce projet.

RÉFÉRENCES CITÉES

- Allen S.J. (1987) Equilibrium adsorption isotherms for peat. *Fuel* 66 : 1171
- Bakhti A. & Derriche Z. (1998) Contribution à l'étude de l'argile de Maghnia et échange des cations Cr et Zn. *II^{ème} Colloque International Environnement, Catalyse et Génie des Procédés. ECGP'2. EST-Fès.* 18-19 mai
- Bencheikh L. (1989) Zinc removal using peat adsorption. *Environmental Technology Letters* 10 : 101
- Clark T.P. & Piskin R. (1977) Chemical quality and indicator parameters for monitoring landfill leachate in Illinois *Environ. Geology* 1: 329-339
- Clement B. (1994) La toxicité aiguë des lixiviats de décharges, apports respectifs et complémentarité des approches biologique et physico-chimiques. Thèse de doctorat. Université de Savoie. 323 p.
- Dissanayake C.B. & Weerasooriya S.V.R. (1981) Peat as metal - trapping material in the purification of industrial effluents. *International Journal Environmental Studies* 17 : 223
- Echab A., Nejmeddine A., Hafid M., Kaemmener M. & Revel J.C. (1998) Étude de l'adsorption du Cu et du Zn par trois sols de la région de Marrakech (Maroc). *II^{ème} Colloque International Environnement, Catalyse et Génie des Procédés. ECGP'2. EST-Fès.* 18-19 mai
- Edeline F. (1993) L'épuration des lixiviats de décharge. *Tribune de l'eau* 566 (6) : 57-65
- Fadil O., Razman M.S. & Rahmalan A. (1994) Treatment of landfill leachate by using modified oil palm shell. *Environment Malaysia Conference*
- Housni E., Basta A.H., Afkar K.A.H. & Hosny W.M. (1994) Metal chelates with some cellulose derivatives. Part I. Preparation and characterization of chromium (III)-carboxymethyl cellulose complexes
- Kennedy K.J., Hamoda M.F. & Guiot S.G. (1988) Anaerobic treatment of leachate using fixed film and sludge bed system. *J.Wat. Pollut. Control Fed.* 60(9) : 1675-1683
- Marchal V., Barbier F., Plassard F., Pertit-Ramel M., Faure R. & Vittori O. (1999) Adsorption du cadmium sur argile de type montmorillonite, analyse à pâte de carbone. *II^{ème} Colloque International sur l'eau et l'environnement. Agadir*, 25, 26 et 27 février
- Nowack B. & Sigg L. (1996) Adsorption of EDTA and Metal-EDTA complexes onto Goethite. *J. Colloid & Interface Sci.* 177 : 106-121
- Ong H.L. & Swanson V.E. (1966) Adsorption of copper by peat, lignite and bituminous coal. *Economic Geology* 61 : 1214
- Robinson H.D. & Grantham G. (1988) The treatment of leachates in on-site aerated lagoon plants: experiences in Britain and Ireland. *Wat. Res.* 22(6)
- Ryachi K., Ahlafi H. & Bencheikh A. (1998) Adsorption de métaux lourds sur des matériaux naturels. *II^{ème} Colloque International Environnement, Catalyse et Génie des Procédés. ECGP'2. EST-Fès.* 18-19 mai
- Said Masri M. & Friedman M. (1974) Effect of chemical modification of wool on metal ion binding. *J. Polymer Sci.* 18 : 2367-2377
- Shulka S.R. & Sakhardane V.D. (1991) Metal ion removal by dyed cellulosic materials. *J. Applied Polymer Sci.* 42 : 829-835
- Tashiro T. & Shimura Y. (1982) Removal of mercuric ions by systems based on cellulose derivatives. *J. Applied Polymer Sci.* 27 : 747-756
- Viraraghavan T. & Dronamraju M.M. (1993) Removal of copper, nickel and zinc from wastewater by adsorption. Using peat. *J. Environ. Sci. Health* 28(6) : 1261-1276