

ELIMINATION DU CUIVRE PAR DES PROCÉDES DE PRÉCIPITATION CHIMIQUE ET D'ADSORPTION

COPPER REMOVAL BY PROCESSES OF CHEMICAL PRECIPITATION AND ADSORPTION

L. YOUCEF, S. ACHOUR

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de surface – LARHYSS –
Département d'Hydraulique
Faculté des Sciences et des Sciences de l'ingénieur
Université de Biskra ; BP. 145. R.P.7000, Algérie
Info@Larhyss.net

RESUME

L'objectif de cette étude est de présenter les résultats d'essais d'élimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique à la chaux et d'adsorption sur des argiles bentonitiques.

Pour des doses croissantes de chaux, les rendements d'élimination du cuivre sont excellents du fait de la précipitation de l'hydroxyde de cuivre.

Les essais d'adsorption ont montré que la bentonite de Maghnia était plus performante que celle de Mostaghanem. La fixation du cuivre sur l'argile est rapide et est améliorée avec l'augmentation des doses de bentonite, du pH et de la teneur initiale en cuivre. Plusieurs mécanismes de rétention du cuivre sur l'argile pourraient être compétitifs (échange d'ions, complexation ou précipitation).

MOTS CLES : Cuivre, chaux, bentonite, précipitation, adsorption, pH.

ABSTRACT

The purpose of this study is to present tests results of copper removal by processes of lime chemical precipitation and adsorption on bentonitic clays.

For increasing lime amounts, copper removal efficiencies seem excellent because of the precipitation of copper hydroxide.

Adsorption tests showed that the bentonite of Maghnia was more powerful than that of Mostaghanem. Copper fixing on clay is fast and is improved with the increase of the amounts of bentonites, pH and the initial content of copper. Several retention mechanisms could be competitive (ion exchange, complexation or precipitation).

KEY WORDS: Copper, lime, bentonite, precipitation, adsorption, pH.

1 INTRODUCTION

Certains métaux et plus particulièrement ceux que l'on regroupe parmi les métaux lourds constituent une préoccupation majeure dans le domaine de l'environnement. Les métaux lourds sont toxiques même à faible concentration et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire (Benguella et Benaïssa, 2002). Parmi ces métaux, on trouve le cuivre. C'est cependant un oligo-élément essentiel pour le métabolisme humain. La quantité de cuivre nécessaire à l'organisme d'un adulte est

d'environ 3 mg/j et de 2 mg/j pour les enfants. Cet élément peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1mg/l sous forme ionique ou de complexes (Rodier, 1996 ; Potelon et Zysman, 1998). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (Kemmer, 1984 ; Rodier, 1996 ; Potelon et Zysman, 1998).

La teneur en cuivre de l'eau de consommation est donc réglementée pour des raisons d'ordre organoleptique. D'après les recommandations de la directive des

communautés européennes, au delà de 3mg/l peuvent apparaître des saveurs astringentes, des colorations et des corrosions. Cette même directive (CEE) indique comme niveau guide du cuivre dans l'eau destinée à la consommation humaine de 0,1mg/l (Potelon et Zysman, 1998). Par contre, l'OMS le fixe à 2 mg/l (OMS, 2004). Les normes américaines (Rodier, 1996) et françaises (Potelon et Zysman, 1998) retiennent comme valeur limite 1mg/l.

Diverses méthodes de séparation du cuivre des solutions aqueuses existent. Elles sont basées sur des phénomènes de précipitation chimique (DNHW, 1993; Tchobanoglous et al., 2003), d'échange d'ions (Rajec et al., 1996; USDI, 2001), de biosorption (Benguella et Benissa, 2002) ou d'adsorption (Cousin, 1980; Ulmanu et al., 2003; Djeribi et Hamdaoui, 2004).

L'objectif de cette étude est d'étudier les possibilités d'élimination du cuivre dissous en solutions synthétiques par précipitation chimique à la chaux et par adsorption sur des argiles bentonitiques. L'effet de la dose de chaux sera étudié au cours de la précipitation chimique à la chaux. En testant l'efficacité des bentonites de Maghnia et de Mostaghanem en vue de la rétention du cuivre, différents paramètres réactionnels ont été considérés (cinétique de la réaction, masse de bentonite, teneur initiale en cuivre et pH).

2 PROCEDURE EXPERIMENTALE

2.1 Préparation des solutions et caractéristiques des réactifs utilisés

2.1.1 Solution mère de cuivre

Nous avons préparé une solution mère de 1000 mg Cu^{2+} /l dans l'eau distillée en utilisant le sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de masse molaire 249,69 g/mole.

L'eau distillée que nous avons utilisée au cours de nos essais et pour la préparation des réactifs est caractérisée par un pH variant entre 5,5 et 6,8 et une conductivité comprise dans la gamme 3 et 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

2.1.2 Solution mère de chaux hydratée

Nous avons utilisé la chaux hydratée $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 95% de pureté sous forme de lait de chaux en réalisant une suspension à 10 g/l. Cette solution doit être constamment agitée pour éviter toute décantation.

2.1.3 Bentonites testées

Les argiles que nous avons utilisées sont des bentonites riches en montmorillonite et provenant du Nord-ouest de l'Algérie. La première bentonite provient des gisements de M'Zila (Mostaghanem). C'est une bentonite de couleur gris clair, légèrement bleuâtre à l'état sec et verdâtre à l'état humide.

La seconde bentonite provient de gisement de Hammam Boughrara (Maghnia). C'est une bentonite sodique, de couleur blanche. Le tableau 1 présente quelques caractéristiques de ces bentonites.

Tableau 1: Caractéristiques physico-chimiques des bentonites testées (Achour et Seghairi, 2003).

Bentonites	Surface spécifique (m ² /g)	pH	Cations échangeables (méq/100g)			
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Mostghanem	65	9.1	46,7	8,1	7,8	6
Maghnia	80	6.2	30,6	12,8	36,2	9,5

2.2 Méthodes de dosage

2.2.1 Dosage de Cu^{2+}

Pour déterminer la teneur des ions Cu^{2+} dans les échantillons d'eau, nous avons employé un photomètre multiparamètre (C100). La gamme de mesure varie de 0 à 5 mg/l avec une précision de 0,02 mg/l.

2.2.2 Mesure du pH

Elle est réalisée avec un pH-mètre digital de laboratoire pH 212 HANNA équipé d'une électrode combinée (Bioblock Scientific).

2.3 Description des essais de précipitation et d'adsorption

2.3.1 Essais de précipitation chimique à la chaux

Nous avons utilisé des béchers en plastique de 500 ml de solution synthétique où nous avons introduit des doses croissantes de chaux, en prélevant des volumes variables à partir de la solution mère du réactif considéré.

Les essais de Jar-Test ont été réalisés sur un flocculateur de laboratoire (flocculateur 11198 fisher Bioblock scientific). Les solutions enrichies en cuivre puis en chaux sont soumises pendant 3 minutes avec une agitation rapide de 200 tr/min. La vitesse d'agitation est par la suite réduite à 60 tr/min pour une durée de 17 minutes. Après une décantation de 30 minutes on prélève de chaque bécher un échantillon pour pouvoir mesurer la teneur de cuivre résiduel ainsi que le pH.

2.3.2 Essais d'adsorption sur bentonite

Les essais ont été réalisés en réacteur statique par mise en contact de 1000 ml de solution de cuivre avec des doses croissantes de bentonites.

Les prélèvements au cours du temps ainsi que le dosage des ions Cu^{2+} résiduels permettent de suivre les cinétiques d'adsorption du cuivre sur la bentonite.

Le temps d'équilibre est déterminé à partir du moment où la concentration de cuivre augmente en solution.

Les échantillons des solutions prélevés sont filtrés sous vide à l'aide d'une membrane à 0,45µm de porosité. Nous effectuons ensuite la mesure du pH final et la teneur résiduelle de l'élément.

Au cours de nos essais, différents paramètres réactionnels ont été variés. L'influence du temps d'agitation (0 à 5 heures), la dose (1 à 8 g/l) des deux bentonites à l'état brut (Mostaghanem et Maghnia), le pH (4 à 9) ainsi que la teneur initiale en Cu²⁺ (2 à 10 mg/l).

3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Elimination du cuivre par précipitation chimique à la chaux

Afin d'observer l'effet de la dose de chaux sur l'abattement du cuivre par précipitation chimique à la chaux, nos essais ont été réalisés sur une solution synthétique contenant initialement 5 mg de Cu²⁺ par litre. Des doses croissantes de chaux (5 à 600 mg/l) sont introduites.

Le suivi de la variation du cuivre résiduel en fonction de la dose de chaux a abouti aux résultats présentés sur la figure.1.

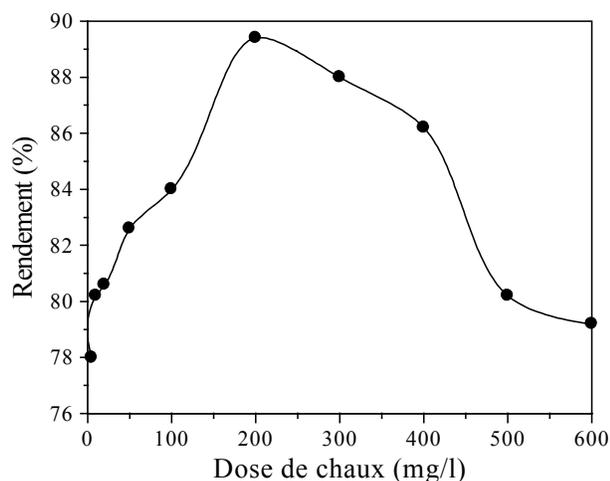


Figure 1 : Variation du rendement d'élimination du Cu²⁺ (5 mg/l) en fonction de la dose de chaux en eau distillée

Au vu de ces résultats, nous constatons que le rendement varie avec l'accroissement de la dose de chaux et atteint 89,4 % à 200 mg/l de chaux introduite; au delà de cette dose, le rendement du traitement diminue. Le pH correspondant au meilleur rendement d'élimination du Cu²⁺ est de 10,88.

A travers les résultats obtenus, il semble évident que l'élimination du cuivre nécessite un pH élevé de la solution. Ce pH n'est atteint que lorsqu'on introduit des doses élevées

de chaux. L'élimination du Cu²⁺ dans ce cas ne peut être effectuée que par formation du précipité Cu(OH)₂ de produit de solubilité égal à 19,66 (Tchobanoglous et al., 2003) . Rappelons que la réaction de formation de cet hydroxyde est la suivante (Tchobanoglous et al., 2003):



La diminution du rendement d'élimination du cuivre peut être attribuée à l'augmentation du pH qui atteint des valeurs dépassant 11, car l'hydroxyde de cuivre Cu(OH)₂ n'est moins soluble que dans la gamme de pH 9 à 10 (Tchobanoglous et al., 2003).

3.2 Elimination du Cu²⁺ par adsorption sur bentonite

3.2.1 Cinétiques d'adsorption

Nous avons suivi les cinétiques des réactions pour une teneur initiale constante en cuivre (5 mg/l) et pour une masse constante de chacune des deux bentonites (2g/l). Le suivi de la teneur résiduelle en cuivre et du pH a été effectué en fonction du temps d'agitation (de 1 minute à 5 heures).

Les résultats présentés sur la figure 2 montrent que la cinétique de fixation du cuivre sur les bentonites est très rapide. Le temps d'équilibre peut être estimé à 20 minutes d'agitation quelque soit le type de bentonite (Maghnia ou Mostaghanem). Ce temps correspond au maximum d'efficacité de l'adsorption du cuivre et donc au minimum des teneurs en cuivre résiduel. Au delà de ce laps temps, nous pouvons néanmoins observer une remontée des teneurs du cuivre en solution, caractéristique d'une désorption du polluant par les bentonites. Par ailleurs, il faut noter que l'utilisation de la bentonite sodique de Maghnia aboutit à de meilleurs rendements d'élimination du cuivre que la bentonite calcique de Mostaghanem.

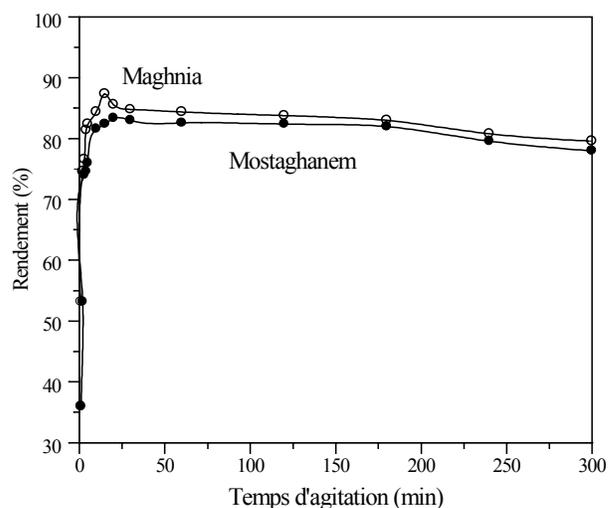


Figure 2 : Cinétiques d'élimination du cuivre par les bentonites de Mostaghanem et de Maghnia en eau distillée

L'évolution des cinétiques de fixation du cuivre sur les argiles démontre avant tout la réversibilité des échanges mis en jeu et la nature physique des interactions bentonite-cuivre. Diverses études réalisées sur des métaux lourds tels que le cuivre, le zinc, le mercure ou le cadmium confirment la rapidité des réactions de rétention de ces éléments par les argiles (Steger, 1973; Bendjama, 1982, Ulmanu et al, 2003; Youcef, 2006).

Tableau 2 : Evolution du pH en fonction du temps d'agitation (dose de bentonite = 2 g/l)

Temps d'agitation (min)		1	2	10	20	30	60	120	180	240	300
pH	Maghnia	9,53	9,52	9,38	8,88	8,58	8,50	8,27	8,22	7,99	7,48
	Mostaghanem	10,20	10,18	10,09	8,88	10,03	9,85	9,42	8,67	8,27	8,14

Selon cousin (1980), la montmorillonite peut accumuler des quantités importantes de cuivre échangeable. Le cuivre peut saturer en milieu naturel 0,7 à 3,4 % de la capacité d'échange de cations de la montmorillonite.

Cette diminution du pH des suspensions argileuses pourrait s'expliquer par une migration d'ions H^+ de la phase solide argileuse vers la solution.

Le pH pourrait donc notablement influencer la fixation du cuivre sur la bentonite comme il est signalé pour d'autres métaux tels que le zinc (Cousin, 1980) ou le cadmium (Achour et Youcef, 2004). L'augmentation du pH pourrait améliorer l'adsorption de certains cations métalliques (Abdelouahab et al., 1987; Abollino et al., 2003).

3.2.2 Effet de la masse de bentonite

Nous avons suivi l'évolution du rendement d'élimination du cuivre pour une teneur initiale constante en cuivre (5 mg/l) et pour des masses variables de bentonites (1 à 8 g/l). La mesure de la teneur résiduelle en cuivre et du pH final pour chaque échantillon traité a été effectuée après 20 minutes de contact avec la bentonite.

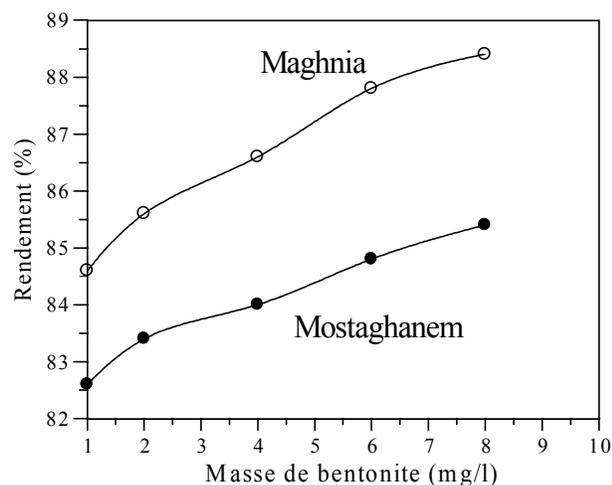


Figure 3 : Effet de la masse de bentonite sur les rendements d'élimination du cuivre en eau distillée

Le relargage des ions adsorbés peut se produire s'il y'a un déplacement des équilibres entre les différentes formes ioniques de l'élément dans l'eau. Le pH pourrait jouer un rôle important dans le déplacement de l'équilibre. En effet, nous avons pu observer, tout au long de l'agitation, et pour tous les essais, une diminution du pH entre 1 minutes et 5 heures (Tableau 2)

D'après les résultats présentés sur la figure 3, nous pouvons constater que les rendements d'élimination du cuivre augmentent avec l'accroissement de la masse de bentonite introduite, les teneurs résiduelles obtenus en cuivre sont toutes largement inférieures à la normes de l'OMS (2 mg/l).

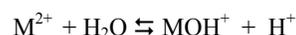
Le tableau 3 montre que le pH à l'équilibre accuse des valeurs croissantes au fur et à mesure de l'augmentation de la dose de chacune de bentonite.

Tableau 3 : Evolution du pH en fonction de la dose de bentonite (t = 20 min)

Dose de bentonite (g/l)		1	2	4	6	8
pH	Maghnia	7,44	8,88	9,64	10,06	10,14
	Mostaghanem	9,69	10,03	10,25	10,36	10,37

En parallèle, nous observons une nette amélioration des rendements d'élimination du cuivre, qui peut être liée à la formation supplémentaire des formes hydratées du cuivre qui s'adsorbent plus facilement que Cu^{2+} sur les sites négatifs de la bentonite.

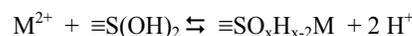
Basta et Tabatabai (1992) proposent le mécanisme suivant pour l'adsorption des métaux :



X : surface; M : métal.

D'autres mécanismes de fixation du métal peuvent se superposer à celui-ci.

Ainsi, les sites hydroxylés à la surface de l'argile peuvent conduire, par un mécanisme d'échange de proton, à la formation de complexes de surface (Serpaud et al., 1994):



S = Al, Si, Fe, Mn

De même, compte tenu des pH atteints pour des doses de bentonites croissantes un phénomène de précipitation du cuivre sous forme d'hydroxyde peut aussi se produire (cousin, 1980; Abollino et al., 2003).

Cependant, la différence entre les rendements obtenus pour chaque bentonite pourrait résulter essentiellement de la nature du cation majoritaire et de sa taille ainsi que du pourcentage des hydroxydes Al_2O_3 et SiO_2 .

3.2.3 Isothermes d'adsorption du cuivre

L'exploitation des résultats selon les lois de Freundlich et de Langmuir est réalisée en considérant une concentration initiale fixe en cuivre (5 mg/l) et des doses variables de bentonites. Rappelons que ces lois s'expriment par :

- Loi de Freundlich : $q = x/m = k C_e^{1/n}$
- Loi de Langmuir : $q = \frac{x}{m} = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$

Ce est la concentration de cuivre à l'équilibre (mg/l)

$x = (C_0 - C_e)$ est la quantité de cuivre fixée (mg/l)

m est la masse de bentonite (g)

q_m est la capacité ultime d'adsorption (mg/g)

k, n, b sont des constantes d'adsorption

La figure 4 montre la représentation de ces isothermes sous leurs formes linéarisées :

$$\text{Lois de Freundlich : } \log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$$

$$\text{Lois de Langmuir : } \frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} \times \frac{1}{C_e}$$

Grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrés, nous obtenons pour chaque loi étudiée et pour chaque bentonite testée des droites avec des coefficients de corrélation très satisfaisants. Les diverses constantes déduites des équations des droites obtenues sont regroupées dans le tableau 4.

L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que ces deux modèles étaient applicables et que les rendements d'élimination du cuivre varient dans le même sens avec les deux modèles. On constate également une meilleure adsorbabilité du cuivre dans le cas de la bentonite de Maghnia par rapport à celle de Mostaghanem. En particulier, les valeurs des capacités maximales q_m sont 0,22 mg/g et 0,12 mg/g respectivement pour la bentonite de Maghnia et de Mostaghanem.

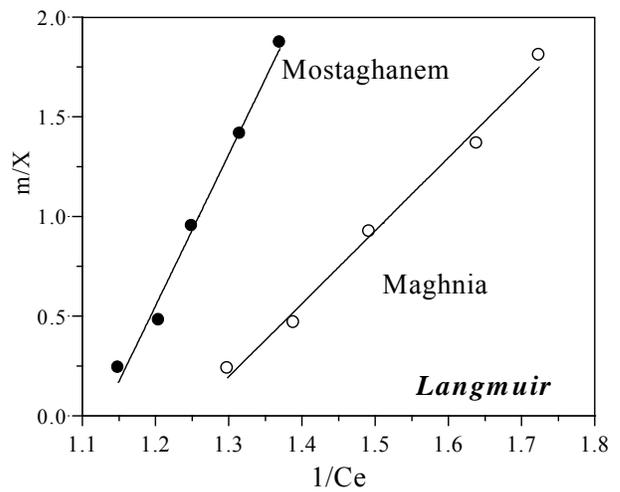
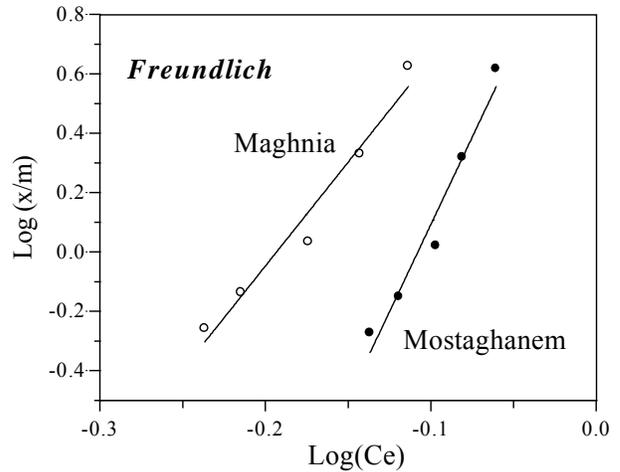


Figure 4 : Isothermes de Freundlich et de Langmuir en eau distillée

Tableau 4 : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir

Bentonite	Freundlich			Langmuir		
	n	k	Corrélation (%)	q_m (mg/g)	b (l/mg)	Corrélation (%)
Maghnia	0,14	22,50	96,57	0,22	1,24	99,13
Mostaghanem	0,08	18,60	96,18	0,12	1,10	98,95

3.2.4 Effet de la teneur initiale en Cu^{2+}

Nous avons réalisé cet essai pour des teneurs initiales en cuivre variant de 2 à 10 mg/l. La dose de bentonite introduite est de 2 g/l.

Selon les résultats présentés sur la figure 5, nous pouvons constater que les rendements s'améliorent progressivement avec la teneur initiale en cuivre pour les deux bentonites utilisées.

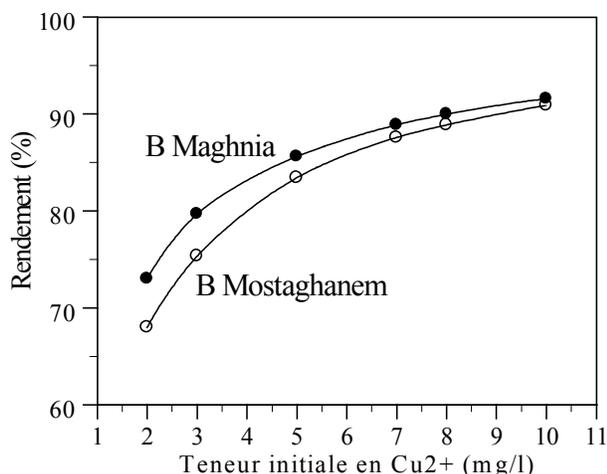


Figure 5 : Variation du rendement d'élimination en fonction de la teneur initiale en cuivre en présence de chaque bentonite (temps d'agitation = 20 min)

D'après les résultats obtenus par Ulmanu et al. (2003), pour des concentrations initiales en cuivre plus élevées (65 à 200 mg/l) que celle que nous avons testées (2 à 10 mg/l), il s'est avéré que les rendements d'élimination diminuent avec l'augmentation de la teneur initiale de l'élément. Ce traitement a été effectué en introduisant 20 g de bentonite calcique par litre de solution.

3.2.5 Effet du pH

Au vu des résultats des paragraphes précédents, il y'a lieu de penser que le pH peut représenter un paramètre fondamental dans le déroulement de la réaction de fixation du cuivre sur la bentonite. Afin de mettre en évidence cet aspect de l'étude, nous avons réalisé des essais d'adsorption du cuivre (5 mg/l) en présence d'une dose de bentonite brute à 2 g/l. Le pH est ajusté dans une gamme de 4 à 9 et est maintenu constant durant les 20 minutes d'agitation en ajoutant du NaOH (0,1 M) ou HCl (0,1 M). Sur la figure 6, nous présentons l'évolution des rendements d'élimination à différents pH. Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption est améliorée chaque fois que le pH croît. Les meilleurs rendements sont obtenus à partir d'un pH égal à 6 dans le cas du traitement par la bentonite de Maghnia et à partir d'un pH égal à 7 dans le cas du traitement par la bentonite de Mostaghanem. Par ailleurs, ces résultats confirment que la bentonite sodique aboutit à une meilleure adsorption du cuivre que la bentonite calcique de Mostaghanem.

L'évolution du cuivre résiduel au cours de nos essais peut être interprétée ainsi :

- A faible pH (inférieur à 6) il y'a compétition entre les ions H⁺ en solution et les ions Cu²⁺. Ce sont les H⁺ qui sont préférentiellement fixés. Il y'aurait également compétition entre les ions Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ relargués par les sites octaédriques de l'argile en solution acide (Cousin, 1980).

- A pH élevé (supérieur à 6), il y'aurait accroissement du nombre de sites tels que les hydroxydes des minéraux argileux (Serpaud et al., 1994). D'après Cousin (1980), les groupements hydroxydes de l'eau pourraient également s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets. Ces groupements pourront d'autant plus s'ioniser que le pH augmente.



Ceci aura pour conséquence d'accroître le nombre de charges négatives. Tesseir et al.(1990) et Abollino et al.(2003) indiquent par contre que l'élévation du pH favorise la précipitation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydroxycarbonates et par conséquent l'adsorption du métal sur ces phases en suspension.

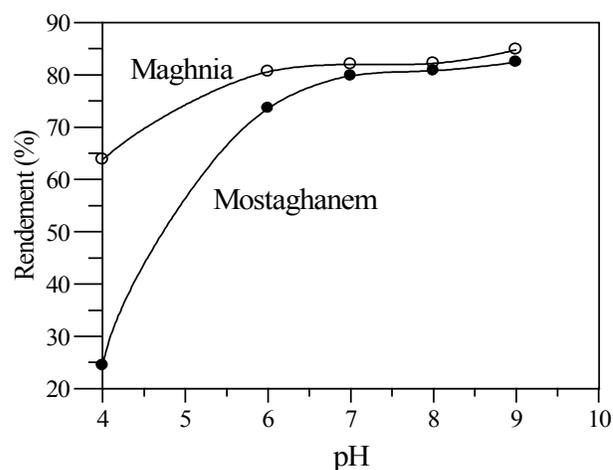


Figure 6 : Effet du pH sur les rendements d'élimination du cuivre par adsorption sur chaque bentonite

4 CONCLUSION

L'objectif de notre travail a été d'étudier les possibilités d'élimination du cuivre par des procédés physico-chimiques de précipitation chimique et d'adsorption. L'étude expérimentale que nous avons réalisée nous a permis de constater que la précipitation chimique à la chaux aboutit à d'excellents rendements d'élimination du cuivre associés à une élévation du pH des solutions et à la formation du précipité d'hydroxyde de cuivre. Les essais d'adsorption du cuivre sur les bentonites de Maghnia et de Mostaghanem ont montré que la réaction de fixation sur l'argile était très rapide. Toutefois, un phénomène de désorption a pu être observé aussi bien pour la bentonite de Maghnia que celle de Mostaghanem. Les rendements d'élimination du cuivre semblent s'améliorer avec l'augmentation de la teneur initiale en cuivre, de la masse de bentonite introduite ainsi qu'avec l'augmentation du pH. La bentonite de Maghnia s'est avérée plus efficace que la bentonite de Mostaghanem vis-à-vis de la rétention du cuivre et cela, indépendamment de la variation des paramètres réactionnels (temps d'agitation, dose d'adsorbant, teneur initiale en cuivre et pH).

Par ailleurs, il faut signaler que la rétention du cuivre sur la bentonite semble s'effectuer selon plusieurs mécanismes compétitifs. Le cuivre peut ainsi se comporter comme un cation échangeable, se complexer à des groupements fonctionnels à la surface de l'argile et subir une précipitation sous forme d'hydroxydes par élévation du pH.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] ABDELOUAHAB C., AIT AMAR H., OBERTENOV T.Z., GAID, A. (1987). Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(II) et du Zn(II), *Rev. Sci. Eau.*, 13, 2, 33-40.
- [2] ABOLLINO O., ACETO M., MALANDRINO M., SARZANINI C., MENTASTI E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Wat.Res.*, 37, 1619-1627.
- [3] ACHOUR S., SEGHAIRI N.,(2003). Influence de la minéralisation d'eaux algériennes sur l'adsorption de matériel humique par la la bentonite, *Tribune de l'Eau* ,56,623,15-21.
- [4] BASTA N. T., TABATABAI M. A. (1992). Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils, *Soil Sci.*, 153, 2, 108 – 114.
- [5] BENDJAMA Z. (1982). Sorption du mercure par des bentonites algériennes activées, Thèse de Magister en chimie industrielle, Université des Sciences et de la Technologie d'Alger, Algérie.
- [6] BENGUELLA B., BENAÏSSA H. (2002). Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies. *Wat. Res.*, 136, 2463-2474.
- [7] COUSIN S. (1980). Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle, Université Paris V, France.
- [8] DJERIBI R., HAMDAR O. (2004). Elimination du cuivre (II) présent dans les effluents aqueux par la sciure de bois et la brique broyée, *Colloque international – Terre et Eau*, 4 – 5 et 6 Décembre, Annaba (Algérie).
- [9] D.N.H.W. (1993). Water treatment principles applications, *Guidelines for Canadian drinking water quality*.
- [10] KEMMER F.N. (1984). *Manuel de l'eau*, Edition Technique et documentation, Lavoisier, Paris.
- [11] O.M.S. (2004). *Guidelines for drinking-water quality*, 3rd Ed., Vol.1, Recommendation, Geneva.
- [12] POTELON J. L., ZYSMAN K. (1998). *Le guide des analyses de l'eau potable*, Edition La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France.
- [13] RAJEC P., MATEL L., ORECHOVSDA J., SUCHA J., NOVAK I. (1996). Sorption of radionuclides on inorganic sorbents. *J. Radioanal. Nucl. Chem, Articles* , 2008, 2, 477-486.
- [14] RODIER J. (1996). *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 8^{ème} édition, Ed . Dunod, Paris.
- [15] SERPAUD B., AL- SHUKTY R., CASTEIGNEAU M. (1994). Adsorption des métaux lourds par les sédiments superficiels d'un cours d'eau, *Rev. Sci. Eau*, 7, 4, 343 – 365.
- [16] STEGER H. F. (1973). On the mechanism of the adsorption of trace copper by bentonite Clays and Clays minerals, 21, 429-436.
- [17] TCHOBANOGLOUS G., BURTON F. L., STENSEL H., D. (2003). *Wastewater Engineering. Treatment and reuse*. Fourth Edition, Edition McGraw-Hill.
- [18] TESSEIR A., CAMPBELL P. G. C., CARRIGNAN R. (1990). Influence du pH sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux, *T. S. M. l'Eau*, 2, 69-73.
- [19] ULMANU M., MARANON E., FERNANDEZ Y., CASTRILLON L., ANGER H., DUMITRIU D. (2003). Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents, *Water, Air, and Soil Pollution*, 142, 357-373.
- [20] U.S.D.I: U.S. Department of the interior (2001). *Mercury and cadmium, Fact sheet*, bureau of reclamation, technical service center, Denver, U.S.A.
- [21] YOUSEF L., ACHOUR S. (2004). Etude de l'effet de la dureté de l'eau sur l'élimination du cadmium par adsorption sur bentonite, *Colloque international Terre et Eau*, 4, 5 et 6 Décembre, Annaba, Algérie.
- [22] YOUSEF L. (2006). Elimination de polluants minéraux des eaux par des procédés de précipitation et d'adsorption, Thèse de Doctorat en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.