

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche  
Scientifique

Université de Ghardaïa

N° d'ordre

N° série:

Faculté des Sciences et Technologie  
Département des Sciences et Technologie

**Mémoire de fin d'étude présenté en vue de l'obtention du diplôme de**

**MASTER**

**Domaine :** Science et Technologie

**Filière :** Hydraulique

**Spécialité :** Sciences de l'eau et de l'environnement

**THEME:**

**Utilisation de la Magadiite dans l'élimination  
Des métaux lourds :cas du plomb**

**PAR:**

**BAHAZ Hanane**

**Jury:**

<b>M<sup>r</sup>: Hadj Sayed Abdelkader</b>	Maitre de conférence	A Univ. Ghardaïa	<b>Président</b>
<b>M<sup>r</sup>: MECHRI Bachir</b>	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>me</sup> BOUAMER Kheira</b>	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	<b>Examinatrice</b>
<b>M<sup>me</sup> Moulai Kerroumia</b>	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	<b>Promotrice</b>

**ANNEE UNIVERSITAIRE: 2014/2015**



## Dédicace

Je dédie ce travail, À mes très chers parents,  
ma très chère mère et mon très chère père ,  
qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont  
donné un magnifique modèle de labeur et de  
persévérance

À mes chers frères Mohammed, Ahmed, Salim,  
Abdenour, Abdessamed

A mes Sœurs, Israa, Souad et son mari Mohamed  
et sa fille Maria

A toute famille : **BAHAZ**

À toutes les personnes qui connaissent de près ou de  
loin, Seulement pour leur existence

A mes amis et tous les gens qui m'aiment

Je dédie ce mémoire

*Hanane*

## **REMERCIEMENTS**

*Je remercie ALLAH de m'avoir prêté vie et volonté pour achever ce travail.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de ma promotrice M<sup>me</sup> MOULAI Kerroumia, je la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire*

*Je veux témoigner mon gratitude et mes profonds remerciements à Mr HADJ SAYED.A chef département de science et technologie en étant président du jury et Mr MECHRI Bachir et M<sup>me</sup> BOUAAMER Khaira qui ont acceptés d'examiner ce travail. Je profite de l'occasion pour leur adresser mes sincères respects.*

*Je prends aussi un réel plaisir à remercier chaleureusement à mon enseignant du Coran le cheikh HACINI Ali pour toute l'affection qu'il m'a donnée, leur soutien permanent et leurs précieux encouragements.*

*Je voudrais remercier les laborantins au laboratoire de chimie et d'hydraulique à l'université de Ghardaïa surtout M<sup>me</sup> BOURTIMMA Meriem et Mr MOULAI Ali, qui ont mis à moi tous les moyens nécessaires et pour leur conseils et leur patiences*

*Je ne saurais oublier l'ensemble du corps professoral du département des sciences et technologie pour l'enseignement qu'on a reçu d'eux,*

*Nous ne pouvons clore ces remerciements sans une pensée à nos amies qui nous ont toujours aidés, soutenus et encouragés, leurs judicieuses interventions nous remettaient souvent sur la bonne voie. A tous et à toutes, Merci*

*Merci à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire, que ce soit par son amitié, ses conseils ou son soutien moral.*



## *LISTE DES FIGURES*

<b>N° figure</b>	<b>Nom de la figure</b>	<b>page</b>
Figure N°1	Structure générale des phyllosilicates	4
Figure N°2	Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique	4
Figure N°3	Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique	5
Figure N°4	Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet	6
Figure N°5	Vue au microscope électronique d'un grain de charbon actif	28
Figure N°6	argile à différents couleur / Vue au microscope électronique d'une argile	29
Figure N°7	zéolithe naturelle / cristaux de la zéolithe naturelle	32
Figure N°8	étapes de synthèse hydrothermale	35
Figure N°9	procédé de préparation de gel réactionnel	37
Figure N°10	protocole d'extraction	38
Figure N°11	isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K	41
Figure N°12	schéma représente le domaine spectral UV-VIS	42
Figure N°13	schéma représente le trajet optique	43
Figure N°14	les solutions préparées	45
Figure N°15	l'emplacement des échantillons dans la spectrophotométrie UV	45
Figure N°16	La courbe d'étalonnage	46
Figure N°17	Diffractogramme de rayonX caractéristique de magadiite synthétique	46
Figure N°18	clichés de microscopie électronique à balayage montrant des cristaux de Na-magadiite	48
Figure N°19	isotherme d'adsorption /désorption d'azote à 77k de l'échantillon HB	50
Figure N°20	isotherme de l'influence de pH sur l'élimination du Pb <sup>+2</sup> par l'échantillon HB	51
Figure N°21	Isotherme de l'influence du temps sur l'élimination du Pb +2	52
Figure N°22	isotherme d'influence de concentration initiale sur l'élimination de Pb <sup>+2</sup>	53

## ***LISTE DES TABLEAUX***

<b>N° de tableau</b>	<b>Nom de tableau</b>	<b>page</b>
Tableau N°1	formule chimique des phyllosilicates	7
Tableau N°2	Classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau	7
Tableau N°3	Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet	8
Tableau N°4	Modèles de structure proposés pour la magadiite	13
Tableau N°5:	le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel	17
Tableau N°6	Classification de quelques métaux lourds selon leur densité et leur toxicité	17
Tableau N°7	les propriétés physiques du plomb	22
Tableau N°8	liste des principaux réactifs utilisés	34
Tableau N°9	la composition chimique de l'échantillon de la magadiite-Na synthétique (échantillon HB)	49
Tableau N°10	résultats d'élimination de $Pb^{+2}$ par l'échantillon HB pour différents concentrations initiales, à pH=5	54

## ***LISTE DES EQUATIONS***

<b>N° d'équation</b>	<b>Nom d'équation</b>	<b>page</b>
Equation N°1	Equation du model de Langmuir	29
Equation N°2	Equation du model de Freundlich	31
Equation N°3	Loi de Beer- Lambert	42

# LISTE DES ABREVIATIONS

$R^2$  : coefficient de corrélation

ADT : analyse thermique différentielle

UV : spectrophotométrie ultra-violet

PTFE : polytétrafluoroéthylène

RMN : résonance magnétique nucléaire

ATD : analyse thermique différentielle

Ludox : gel de silice

pH : potentiel d'hydrogène

$\mu\text{m}$  : micromètre

abs : absorbance

mbar : milli bar

$\lambda$  : longueur d'onde

ppm : partie par million

$\text{Å}$  : angström

$\text{SiO}_4$  : silicate

$\text{SiO}_2$  : silice

K : degré kelvin

$^{\circ}\text{C}$  : degré Celsius

# Table de matière

<a href="#">INTRODUCTION GENERALE</a> .....	1
---	---

## *Généralité sur les phyllosilicates*

<a href="#">I-1 Généralité</a> .....	3
<a href="#">I-2 Structure générale</a> .....	3
<a href="#">I-3 Eléments structuraux</a> .....	4
<a href="#">I-4 Formule chimique des phyllosilicates lamellaires</a> .....	6
<a href="#">I-5 Classification des phyllosilicates lamellaires</a> .....	7
<a href="#">I-5-1 Classification des phyllosilicates lamellaires dans le système de Liebau</a> .....	7
<a href="#">I-5-2 Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet</a> .....	8
<a href="#">I-6 Les propriétés des phyllosilicates</a> .....	8
<a href="#">I-6-1 Adsorption</a> .....	8
<a href="#">I-6-2 Echange des cations</a> .....	9
<a href="#">I-6-3 Acidité</a> .....	9
<a href="#">I-7 Historique de la magadiite</a> .....	10
<a href="#">I-8 Synthèse de la magadiite</a> .....	10
<a href="#">I-9 Modèles structuraux de la magadiite</a> .....	11
<a href="#">I-10 Application des phyllosilicates lamellaires</a> .....	14
<a href="#">I-10-1 Application environnementale</a> .....	14
<a href="#">I-10-2 Catalyse</a> .....	14

## *Généralité sur les métaux lourds*

<a href="#">II-1 Introduction</a> .....	15
<a href="#">II-2 Définition des métaux lourds</a> .....	15
<a href="#">II-3 Origine des métaux lourds</a> .....	16
<a href="#">II-3-1 Origine naturelle</a> .....	16
<a href="#">II-3-2 Origine anthropique</a> .....	16
<a href="#">II-4 Impact des métaux lourds sur l'environnement</a> .....	17
<a href="#">II-4-1 Contamination du sol</a> .....	17

<a href="#"><u>II-4-2 Contamination de l'air</u></a> .....	18
<a href="#"><u>II-4-3 Contamination de l'eau</u></a> .....	18
<a href="#"><u>II-5 Toxicité des métaux lourds</u></a> .....	19
<a href="#"><u>II-6 Impact des métaux lourds sur l'homme</u></a> .....	19
<a href="#"><u>II-6-1 Adsorption par voie respiratoire</u></a> .....	20
<a href="#"><u>II-6-2 Adsorption par voie orale</u></a> .....	20
<a href="#"><u>II-7 Le plomb</u></a> .....	21
<a href="#"><u>II-7-1 Définition</u></a> .....	21
<a href="#"><u>II-8 Propriétés du plomb</u></a> .....	22
<a href="#"><u>II-8-1 Propriétés physiques</u></a> .....	22
<a href="#"><u>II-8-2 Propriétés chimiques</u></a> .....	22
<a href="#"><u>II-9 Utilisation du plomb</u></a> .....	23
<a href="#"><u>II-10 Les sources naturelles du plomb</u></a> .....	24
<a href="#"><u>II-10-1 Le plomb dans la croûte continentale</u></a> .....	24
<a href="#"><u>II-10-2 Le plomb dans l'atmosphère</u></a> .....	25
<a href="#"><u>II-10-3 Le plomb dans les fleuves et les océans</u></a> .....	25
<a href="#"><u>II-11 Sources anthropiques du plomb</u></a> .....	26
<a href="#"><u>II-11-1 Les sites miniers ou métallurgiques</u></a> .....	26
<a href="#"><u>II-11-2 Les sites d'utilisation du plomb</u></a> .....	26
<a href="#"><u>II-11-3 les sources liées aux produits contenant du plomb</u></a> .....	26
<a href="#"><u>II-11-4 les sources liées au traitement de matière contenant du plomb</u></a> .....	27
<a href="#"><u>II-12 Méthodes de dépollution</u></a> .....	27
<a href="#"><u>II-12-1 Séparation par adsorption</u></a> .....	28
<a href="#"><u>II-12-1-1 Charbon actif</u></a> .....	28
<a href="#"><u>II-12-1-2 Les argiles</u></a> .....	29
<a href="#"><u>II-12-2 Modèles d'isothermes</u></a> .....	29
<a href="#"><u>II-12-2-1 modèle de Langmuir</u></a> .....	29
<a href="#"><u>II-12-2-2 modèle de Freundlich</u></a> .....	30
<a href="#"><u>II-12-3 Séparation par échangeurs d'ions</u></a> .....	31
<a href="#"><u>II-12-3-1 Résines synthétique</u></a> .....	31
<a href="#"><u>II-12-3-2 Zéolithe naturelle</u></a> .....	32
<a href="#"><u>II-12- 4 Séparation par complexation</u></a> .....	32
<a href="#"><u>II-13 Conclusion</u></a> .....	33



## *Protocoles et techniques de caractérisation*

<a href="#"><u>III-1 Introduction</u></a> .....	34
<a href="#"><u>III-2 Réactifs utilisés</u></a> .....	34
<a href="#"><u>III-3 Protocoles utilisés</u></a> .....	35
<a href="#"><u>III-3-1 Le protocole de synthèse</u></a> .....	35
<a href="#"><u>III-3-1-1 Préparation de l'hydrogel</u></a> .....	36
<a href="#"><u>III-3-1-2 Mûrissement</u></a> .....	36
<a href="#"><u>III-3-1-3 Cristallisation</u></a> .....	36
<a href="#"><u>III-3-1-4 Récupération de solide</u></a> .....	36
<a href="#"><u>III-4 Protocole d'extraction</u></a> .....	38
<a href="#"><u>III-5 Techniques de caractérisation utilisés</u></a> .....	39
<a href="#"><u>III-5-1 Diffraction des rayons X</u></a> .....	39
<a href="#"><u>III-5-2 Microscopie électrique à balayage</u></a> .....	39
<a href="#"><u>III-5-3 Spectroscopie infrarouge</u></a> .....	39
<a href="#"><u>III-5-4 Analyse thermique</u></a> .....	39
<a href="#"><u>III-5-5 Manométrie d'adsorption d'azote à 77k</u></a> .....	40
<a href="#"><u>III-5-6 Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible</u></a> .....	41

## *Partie expérimentale*

IV-1 Introduction .....	44
IV-2 Appareils et instruments de mesure .....	44
IV-3 Préparation de la solution du plomb .....	44
IV-4 Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	45
IV-4-1 Méthode d'analyse .....	45
IV-5 Synthèse de la magadiite .....	46
IV-6 Technique de caractérisation .....	47
IV-6-1 Diffraction des rayons X .....	47
IV-6-2 Morphologie .....	48
IV-6-3 Analyse chimique .....	48
IV-6- 4 Manométrie d'adsorption d'azote à 77k.....	49
IV-7 Etude d'extraction.....	50
IV-7-1 l'influence du pH initiale de la solution .....	50
IV-7-2 Influence du temps de réaction.....	51

IV-7-3 Influence de la concentration initiale de la solution .....	52
Conclusion générale.....	55
Références bibliographiques.....	56
Annexe.....	
62	



***INTRODUCTION GENERALE***

## **INTRODUCTION GENERALE**

Dans cette ère, l'ère du développement industriel, nous remarquons à la fois des progressions et des bénéfiques dans des domaines et des régressions et des méfaits dans d'autres. Parmi les avantages, la facilité de la vie et de la communication, tandis que ses inconvénients sont innombrables que nous ne pouvons nier. Nous citons entre autres, la pollution (atmosphère, eaux) provoquant d'énormes problèmes, comme exemple, le trou d'ozone, l'effet de serre, les intoxications alimentaires, la pollution des eaux provenant de l'industrie qui a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons : pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau, qui permet de refroidir les installations, et essentiellement pour les possibilités de rejets des effluents industriels.

Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont hérité des rejets industriels et des eaux résiduaires industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières, et de toutes les formes d'activité de production. Même si les principaux établissements industriels se sont dotés de stations d'épuration spécifique..

En effet, l'eau des fleuves, des rivières, des canaux, de la mer- a longtemps été « l'exutoire » qui permettait d'évacuer ces déchets. Elle est évidemment un élément particulièrement important pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier car l'eau va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation.

Pour ces raisons, ces dernières années beaucoup des chercheurs se sont penchés sur l'étude et le développement de nouveaux matériaux non toxiques ayant une grande capacité d'adsorption et peu coûteuses afin de conserver l'environnement, d'une part en augmentant la production (les besoins de la vie) et d'autre part en diminuant le taux de pollution.

Parmi ces matériaux on distingue les phyllosilicates en feuillet tel que l'octosilicate , la kanemite, la makatite et la magadiite constituent une classe des matériaux ayant des arrangements structuraux bien définis qui permettent d'extraction des concentrations élevées des métaux lourds dans les eaux polluées.

Dans le présent travail la magadiite –Na synthétisée a été utilisée dans l'extraction du plomb.

Notre travail se divise en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous introduisons une étude bibliographique concernant les phyllosilicates en général et la magadiite en cas particulière.

Le second chapitre, nous présentons un aperçu bibliographique sur les métaux lourds, essentiellement le plomb, basant sur les origines, l'utilisation, et la toxicité ainsi les méthodes de dépollution.

Le troisième chapitre repose sur les protocoles et les techniques de caractérisation utilisées.

Enfin dans le dernier chapitre qui repose sur l'expérimentation qui nous donne une vision sur l'extraction du plomb par le matériau synthétisé (magadiite-Na) .

# *CHAPITRE I*

## I-1 Généralité

Les phyllosilicates lamellaires constituent une très vaste famille de minéraux au sein de laquelle les silices lamellaires, exemptes d'aluminium et de feuillet hydroxyde, forment un groupe de minéraux rares dans la nature. Leur nom provient du nom grec « phyllos » qui veut dire feuille. [1] L'intérêt porté aux silices lamellaires repose en particulier sur leur facilité de synthèse c'est-à-dire, ces minéraux peuvent être préparés en laboratoire [2, 3] et leur stabilité structurale en présence de solvants acides [4, 5]. Ce groupe, possède des propriétés physico-chimiques de gonflement qui leur confèrent notamment une importante capacité d'échange ionique. [6]

## I-2 Structure générale

En absence de propriétés macroscopiques communes, il a pendant longtemps été très difficile de classer et définir les phyllosilicates comme tels. Cependant l'apport des techniques d'investigation structurales. Telle que la diffraction des rayons X a permis de résoudre leurs structures pour définir le groupe des phyllosilicates comme étant des matériaux constitués par un empilement de feuillets, et possèdent le même mode d'organisation des atomes de silicium. La Figure N°1 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates [7]. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- les plans sont constitués par les atomes ;
- les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans
- les couches correspondent à des combinaisons de feuillets ;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

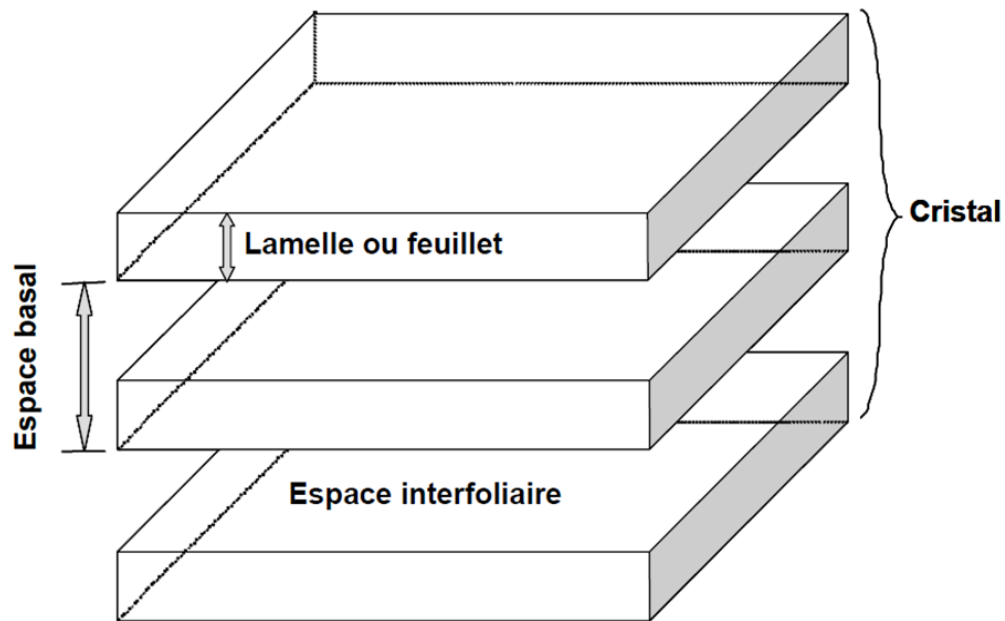


Figure N°1 : Structure générale des phyllosilicates.[7]

### I-3 Eléments structuraux

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4^{4-}$  forment des feuillets infinis bidimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène (**Figure N°2.a**). L'arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique (T) (**Figure N°2.b**).[8]

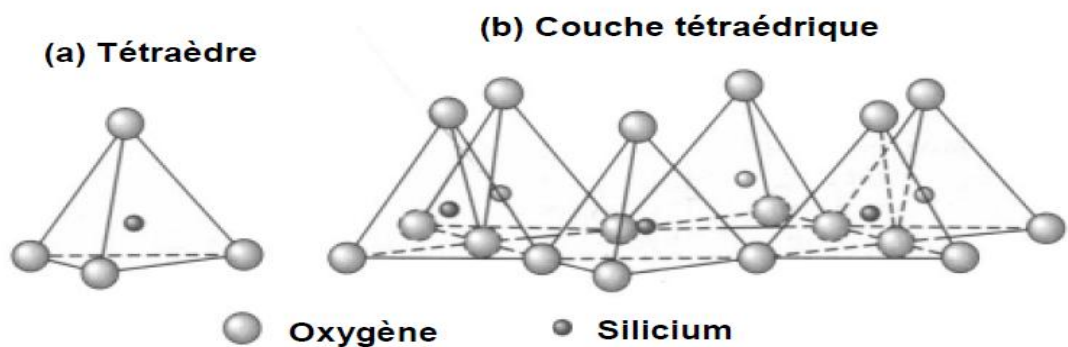
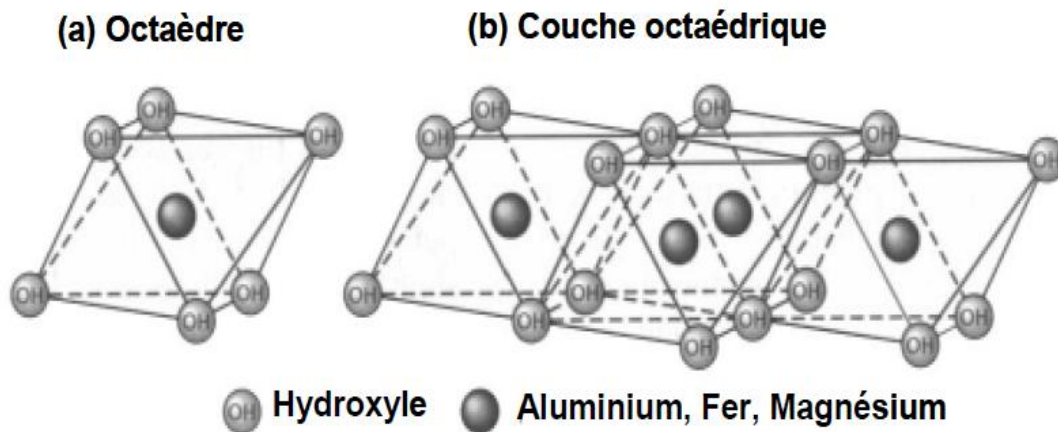


Figure N°2: Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique.[8]



La couche octaédrique des feuillets est composée majoritairement de cations  $Mg^{2+}$  ou  $Al^{3+}$ , dont les cations occupent le centre d'un octaèdre et les six sommets sont des atomes de d'oxygène[8]. Chacun des oxygène est partagé par trois octaèdres voisins qui se trouve ainsi liés par leurs arêtes. Nous pouvons observer que cette couche est formée par l'empilement de trois plans atomiques parallèles : un plan cationique central encadré de deux plans d'atomes d'oxygène. (Figure N°3.a) (Figure N°3.b).[9]



**Figure N°3 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique.[8]**

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (Figure 4). Ces feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement. Ces derniers résultent de la substitution d'un élément par un élément de valence inférieure, par exemple  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  ou  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$ . L'électro neutralité de l'édifice est alors assurée par des cations (appelés cations de compensation) qui se logent dans l'espace entre les feuillets (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques ou octaédriques. [9]

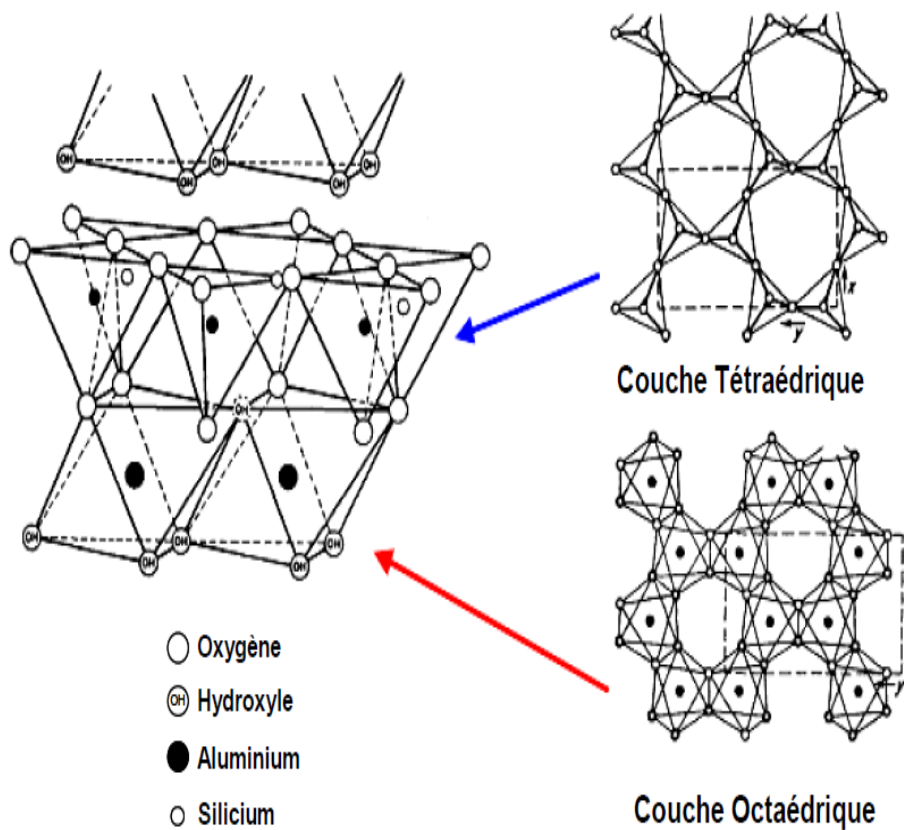


Figure N°4 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets[9]

#### I-4 Formule chimique des phyllosilicates lamellaires

La série des phyllosilicates lamellaires d'hydrates de sodium, appelés communément silicates en feuillets, ont pour formule générale :  $\text{Na}_2\text{O} (4-22) \text{SiO}_2 (5-10) \text{H}_2\text{O}$ . [10]

Le tableau N°1 donne les formules chimiques de ces matériaux.

Tableau N°1 : formule chimique des phyllosilicates.[10]

Phyllosilicates lamellaires	Formule chimique
Kanemite	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Makatite	$\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Octosilicate	$\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Magadiite	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Silhydrite	$3 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kenyaite	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

## I-5 Classification des phyllosilicates lamellaires

### I-5-1 Classification des phyllosilicates lamellaires dans le système de Liebau

Liebau a donné la structure et la classification des silicates en feuillets par rapport aux autres matériaux siliciques et alumino-siliciques. Une telle classification est donnée dans le tableau N°2. Les silicates en feuillets appartiennent au groupe des phyllosilicates (bidimensionnel) et diffèrent entre eux par la structure du complexe anionique (l'unité qui se répète dans l'espace pour former le cristal) et par le nombre d'atomes d'oxygène pontant.[11, 12]

Tableau N°2 : Classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau[11]

Dimension de la structure	Structure de silicates	Rapport O/S <sub>i</sub>	Complexe anionique
Bidimensionnelle	Kanemite	2.5	$[\text{Si}_4 \text{O}_{10}]^{-4}$
	Octosilicate	2.25	$[\text{Si}_8 \text{O}_{18}]^{-4}$
	magadiite	2.17	$[\text{Si}_{12} \text{O}_{26}]^{-4}$
	Kenyaite	2.1	$[\text{Si}_{20} \text{O}_{42}]^{-4}$

### I-5-2 Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet

Les silicates lamellaires sont classés en deux catégories. Les silicates lamellaires simples et les silicates lamellaires à couches multiples. Ces derniers diffèrent des premiers par l'épaisseur du feuillet silicate [13], la classification est donnée dans le tableau N°3.

**Tableau N°3 : Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet.[13]**

Type de silicate en feuillet	Nom	Composition
simple	Kanemite	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$
	Makatite	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}, 4\text{H}_2\text{O}$
	Salinait	$\text{NaLiSi}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$
	$\text{KHSi}_2\text{O}_5$	$\text{KHSi}_2\text{O}_5$
	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
	$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
	$\text{K}_{1.33}\text{Na}_{0.67}\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{K}_{1.33}\text{Na}_{0.67}\text{Si}_2\text{O}_5$
	$\text{CsHSi}_3\text{O}_7$	
multiple	Octosilicate	$\text{Na}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{68}, 36\text{H}_2\text{O}$
	Magadiïte	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}, 11\text{H}_2\text{O}$
	Kenyaïte	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}, 10\text{H}_2\text{O}$
	HLS	$2\text{Na}_2 [\text{Si}_{10}\text{O}_{20}(\text{OH})_4], 5.53\text{H}_2\text{O}$
	AMH-3	$\text{Na}_8\text{Sr}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{76}, 16\text{H}_2\text{O}$

## I-6 Les propriétés des phyllosilicates

### I-6-1 Adsorption

Les phyllosilicates ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécule d'eau ou organique dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène appelé gonflement, s'accompagne d'une augmentation du paramètre  $c$  de la maille et dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation [14]

Les cations divalents comme  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ , ..., facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire en formant des macro-cations. Le paramètre  $c$  augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de  $16 \text{ \AA}$ . L'adsorption de molécules organiques peut apporter un caractère hydrophobe aux phyllosilicates et entraîner une importante augmentation du paramètre jusqu'à  $19 \text{ \AA}$ .

Les phyllosilicates possédant de telles propriétés de gonflement sont classés dans la famille smectites. [15]

### I-6-2 Echange des cations

La substitution partielle de cation dans les couches tétraédriques et octaédriques conduit à un excès de charges négatives du feuillet. Celle-ci est compensée par des cations situés dans l'espace interfoliaire qui, dans certains cas, peuvent être échangés par d'autres cations. Il s'agit de l'une des propriétés majeures des phyllosilicates qui est à l'origine de nombreuses applications. [15]

### I-6-3 Acidité

L'acidité d'un phyllosilicate est liée à la substitution des ions silicium de la couche tétraédrique par des ions aluminium. Deux types d'acidité existent dans les phyllosilicates.

La première acidité, dite de Bronsted, provient soit de la présence de protons dans l'espace interfoliaire pour compenser la charge du feuillet, soit de la dissociation des molécules d'eau entourant les cations de compensation. L'acidité est d'autant plus forte que les molécules d'eau sont plus proches des cations et par conséquent plus polarisées, c'est-à-dire que les cations de compensation sont plus petits et plus chargés. [16]

La seconde acidité, dite de Lewis, est moins répandue dans les phyllosilicates. Celle-ci provient d'un aluminium en coordination trigonale, dont l'existence est due à des défauts des lignes de rupture de la structure du feuillet. Un tel ion aluminium est un accepteur doublet électronique.[17]

### **I-7 Historique de la magadiite**

La magadiite et la kenyaite ont été les deux premiers phyllosilicates lamellaires à être découverts. C'est Eugster qui a fait leur découverte en 1967, dans le Lac Magadi au Kenya.[18]

Cette région de l'Afrique contient un nombre considérable de lacs alcalins riches en carbonate de sodium. Le Lac Magadi est le plus salin de ces lacs. Ensuite la makatite fut caractérisé par Sheppard et al, en 1970 dans une carotte du lac Magadi. [19] Enfin la kanemite ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) fut défini par Johan et Maglione en 1972 dans les échantillons provenant des salines à Trona du Kanem en bordure nord du lac Tchad. [20]

Un peu plus tard, d'autres chercheurs ont également pu retrouver la magadiite et la kenyaite en Oregon, au Wyoming ainsi qu'en Californie diffèrent des sites au Kenya, le site en Californie n'est pas associé à un lac alcalin mais plutôt à des roches volcaniques altérées.[21]

La magadiite est un silicate naturel rare de la famille des phyllosilicates, est généralement formée de feuillets silicates séparés par des cations de sodium. Ce matériau présente des propriétés telle que l'adsorption inter lamelles, l'échange cationique des molécules organiques ces propriétés ont pu favoriser son application en tant adsorbant et échangeur cationique..etc. [22]

Parmi les membres de la famille des phyllosilicates, seule la structure de la makatite est connue avec précision, elle a été résolue par les méthodes de diffraction de rayons X conventionnelles en 1980 par Annehed et al. [23,24]. Depuis, l'utilisation des techniques d'analyse de plus en plus performantes telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN), des modèles de structures ont alors été proposés [25].

Les phyllosilicates lamellaires peuvent être synthétisés au laboratoire en utilisant un procédé hydrothermal. Lagaly a procédé la synthèse de la magadiite en 1975 pour la première fois. Ainsi, il a préparé un mélange de 9 moles de gel de silice, 2 moles d'hydroxyde de sodium et 75 moles d'eau, le mélange a été chauffé à 100 °C pendant quatre semaines.

Muraishi a étudié la cristallisation de la magadiite dans une solution alcaline de gel de silice, aux températures de 100 à 180 °C, avec les rapports molaires de :  $\text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{Na}^+ / \text{OH}^- = 1/100/2/0.5$ . En 1987, Fletcher et Bibby ont étudiés la cristallisation de la magadiite en présence de différents anions.

En 1992 Kosuge a préparé des magadiites bien cristallisées en chauffant à 150°C pendant 45 heures des mélanges d'hydroxyde de sodium et de silice avec des rapports moléculaires  $\text{SiO}_2 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O} = 9/3/162$ . Récemment Schwiger et Lagaly en 2004, ont étudiés la structure, la classification, la synthèse et les applications de la magadiite et d'autres silicates[26].

Ce procédé hydrothermal est toujours très connu de nos jours pour la synthèse des phyllosilicates. Par contre les conditions expérimentales ont été modifiées de façon à réduire le temps de réaction. Ainsi, la magadiite a été obtenue après seulement une journée de cristallisation. [27]

## I-9 Modèles structuraux de la magadiite

Le modèle de schwieger est basé sur les résultats de l'analyse par résonance magnétique nucléaire RMN du solide et sur la structure de la makatite. Il suggère que le feuillet silicate de la magadiite est un feuillet multiple composé de trois feuillets makatite reliés entre eux. L'espacement interfoliaire calculé pour la magadiite sur la base de ce modèle a une valeur de 19.14 Å. Celle-ci est supérieure à la valeur expérimentale de 15.6 Å observée pour ce matériau. Ce qui montre l'invalidité de ce modèle pour l'étude de ce matériau. [28]

Le modèle de Pinnavaia est basé aussi sur les résultats de la RMN. Il suggère que les feuillets silicate de la magadiite se composent de couches constituées d'un feuillet double de tétraèdres ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ) dont 25 % d'entre eux sont inversés pour former des tétraèdres ( $\text{HOSi}(\text{OSi})_3$ ). [29]

Le modèle de Rojo et al [29, 30] ressemble beaucoup à celui proposé par Pinnavaia et col. La seule différence entre les deux modèles est que la magadiite utilisée par Rojo est naturelle alors que celle de Pinnavaia est synthétique.

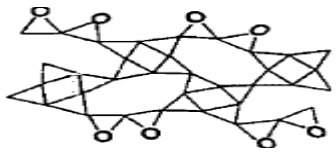
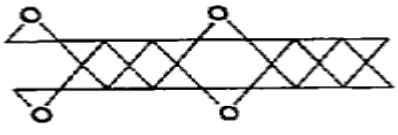
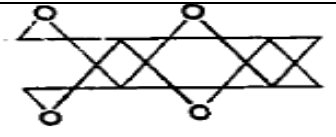
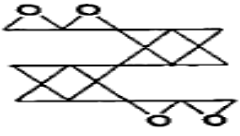
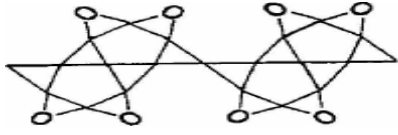
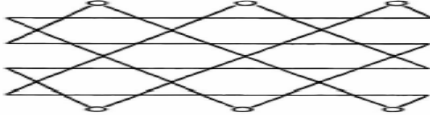
Ce modèle, proposé par Rojo et al, est une variante de celui proposé par Schwieger qui stipule que la magadiite est composée de trois feuillets de makatite reliés entre eux. Comme dans le cas du modèle de Schwieger, l'espacement basal calculé à partir de ce modèle est encore une fois supérieur à celui obtenu expérimentalement pour la magadiite. [29]

Parmi les six modèles proposés (tableau N°4) pour la magadiite, c'est celui de Pinnavaia qui semble être le plus compatible avec les données expérimentales obtenues jusqu'à maintenant.

Il faut toutefois retenir que les informations présentées ne sont pas suffisantes pour déterminer avec une certitude absolue la structure de la magadiite. La structure de la magadiite ne repose donc, encore, que sur des hypothèses.



**Tableau N°4 : Modèles de structure proposés pour la magadiite. [28]**

	Modèle de Schweiger (1985) [21]
	Modèle de Pinnavaia (1986) [28]
	Modèle de Rojo (1986) [29, 30]
	Modèle de Brandt (1987) [31]
	Modèle de Garces (1988) [32]
	Modèle d'Almond (1997) [32]

## I-10 Application des phyllosilicates lamellaires

La synthèse des phyllosilicates lamellaires donne lieu à la formation de nombreux matériaux utiles, utilisables dans les domaines de l'environnement (adsorbant des polluants), de la catalyse (craquage dans l'industrie du pétrole : transformations des hydrocarbures dans le processus de raffinage du pétrole et d'autres procédés caractéristiques de la pétrochimie), de l'adsorption et dans d'autres domaines tels que : pharmacie, céramique, peinture, polymères, support de catalyseurs et processus de séparation des gaz.[33]

### I-10-1 Application environnementale

Durant les dernières décennies, l'environnement a subi de nombreuses pollutions dues à des tests ou des accidents nucléaires, (accident de Chernobyl), à des guerres et à des rejets de déchets industriels. La pollution se retrouve dans les eaux, l'air, les sols et les sédiments. Une des causes principales de la dégradation de l'environnement est la présence des métaux lourds et des déchets nucléaires. Ainsi durant les dernières décennies de nombreux nouveaux composés organique-inorganiques à base de matériaux en feuillets argileux et silicates ont été mis au point pour la réduction des polluants tels que les métaux lourds [34], les dioxines et les composés aromatiques.[35]

### I-10-2 Catalyse

La catalyse hétérogène est utilisée dans de nombreux domaines d'applications de l'industrie chimique. Les catalyseurs solides les plus largement utilisés sont de type alumino-silicates et des oxydes métalliques. Les phyllosilicates lamellaires constituent une classe de solides poreux moins importants dans le domaine de la catalyse hétérogène. Par contre, les phyllosilicates acidifiés tels que la magadiite-H et la kenyaite-H sont utilisés dans la transformation d'hydrocarbure. La grande utilisation des phyllosilicates dans la catalyse est sous forme pontée. Ces composés ont des propriétés acides remarquables et une sélectivité intéressante que donne leur structure poreuse ainsi que leur surface spécifique [36].

## *CHAPITRE II*

## II-1 Introduction

Les métaux lourds constituent un groupe d'éléments très différents. Tous ces éléments peuvent se présenter sous un grand nombre de formes de composés différents. Le comportement et les risques dépendent fortement des conditions de l'environnement. Certains métaux sont des éléments nutritifs essentiels, d'autres connus comme étant toxiques. Un aspect particulier est que tous les métaux lourds sont naturellement présents dans le sol.

Parmi ces métaux on distingue le plomb qui a été employé depuis l'antiquité car il a eu beaucoup d'application au fil des ans. Ce métal est l'un des métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air.[39]

## II-2 Définition des métaux lourds

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 :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- 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.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Par exemple, dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme. Ces métaux ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. [37]

## II-3 Origine des métaux lourds

### II-3-1 Origine naturelle

Les métaux lourds sont constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface et sont majoritairement le résultat d'une altération de la roche mère du sous-sol.[38]

Elles peuvent également être d'origine via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc.

Les concentrations naturelles dans le sol se situent généralement dans une plage de 1 à 100 mg/kg, mais des valeurs inférieures ou supérieures sont possibles pour certains métaux.[39]

### II-3-2 Origine anthropique

Les teneurs les plus élevées en éléments inorganiques rencontrées dans les sols sont fortement liées à l'activité humaine.

Les principales activités sont les suivantes:

✚ Pratiques agricoles due aux épandages d'insecticides, de fongicides, d'engrais, de boues résiduaires urbaines ou de composts d'ordures ménagères,...etc.

✚ Pollution dues aux retombées atmosphériques telle que l'industrie extractive et métallurgique, pratiques liées à l'incération, utilisation des énergies fossiles, essence au plomb, etc.

Stockage de déchets urbains ou industriels dues aux résidus des activités de mines et de fonderies de métaux, installations de stockage de déchets,...etc..[40]

Tableau N°5 : le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel.[41]

Element	Flux lié à l'homme/flux naturel (%)
Chrome	161
Cadmium	1897
Arsenic	2786
Mercur	27500
plomb	34583

Tableau N°6: Classification de quelques métaux lourds selon leur densité et leur toxicité [42]

létaux lourds	plantes	Animaux	ensité (g/cm <sup>3</sup> )
Cd	T	T	8.65
Cr	-	E	7.20
Cu	E	E	8.92
Ni	T	E	8.90
Pb	T	T	11.34
Zn	E	T	7.14
Mn	E	T	7.20

T : toxique ,E :essentiel

## II-4 Impact des métaux lourds sur l'environnement

### II-4-1 Contamination du sol

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.[42]

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.[43]

#### **II-4-2 Contamination de l'air**

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.[42]

#### **II-4-3 Contamination de l'eau**

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et car cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres:

- 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, alors que 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 acidogénèse,
- le potentiel redox du sol,
- la composition minéralogique du sol: il peut y avoir formation de composés,
- la teneur en matières organiques du sol:(complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes: les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc. [42]

## II-5 Toxicité des métaux lourds

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie.

-En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie.

-Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations.

-les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne.[42, 44]

Certains métaux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement [42].

## II-6 Impact des métaux lourds sur l'homme

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine; le plomb et le cadmium peuvent prendre la place du calcium et de la vitamine D en cas de carence) ou par inhalation (les vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires - le mercure et le plomb tétraéthyl peuvent être à l'état vapeur à température ambiante - ; quant aux particules, celles de diamètre supérieur à 20 µm sédimentent mais celle de diamètre compris entre 10 et 20 µm ont un impact sur le nasopharynx, celle de diamètre compris entre 1 et 5µm sédimentent dans la trachée, celles de diamètre inférieur à 1µm atteignent les bronchioles et la circulation sanguine.[44]



### II-6-1 Adsorption par voie respiratoire

Beaucoup de métaux lourds se trouvent dans l'air sous une forme inhalable par l'homme et peuvent être à l'origine d'une contamination par la voie respiratoire. Plus encore que dans les sols, l'eau ou les aliments, cette présence des métaux lourds dans l'air est difficile à mettre en évidence et à éviter. En l'état actuel de la contamination de l'air, on peut dire que les phénomènes toxiques aigus ne s'observent pratiquement que dans des situations locales très particulières (concentration forte dans une pièce mal aérée...) mais on ne sait presque rien de la contribution de ces métaux lourds sous forme volatile dans les phénomènes de toxicité chronique. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

Soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée (c'est le cas du mercure même à température ambiante); soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion (c'est le cas du plomb sur les particules formées dans les moteurs à explosion et le cas de tous les métaux sur les particules formées dans les incinérateurs d'ordures ménagères).

Pour des raisons de thermodynamique et de cinétique, les métaux lourds présents ont en effet tendance à s'accumuler sur les particules solides formées lors des réactions de combustion. Dans les deux cas (gaz ou fines particules), les métaux peuvent pénétrer dans les voies aériennes supérieures lors d'une inhalation normale et attaquent tous les organes, ce qui fait de la voie respiratoire une voie de contamination très efficace.[42]

### II-6-2 Adsorption par voie orale

Les métaux lourds contenus dans notre environnement (eau, air, sols) peuvent, par des cycles parfois complexes, se retrouver dans une étape végétale de notre chaîne alimentaire et entraîner une contamination de l'homme par voie orale. Toutefois, un simple passage passif dans notre chaîne alimentaire aurait un impact limité, sans l'existence d'un phénomène très particulier pour les métaux lourds qui est la bioaccumulation, qui est un phénomène, existant pour les métaux lourds mais également mis en évidence pour d'autres composés chimiques, qui a pour conséquence une concentration en polluant dans un organisme vivant supérieure à la concentration de ce polluant dans le biotope de l'organisme. Dans le cas des métaux lourds, c'est la bioaccumulation qui se transmet tout

au long de la chaîne alimentaire qui explique que l'homme puisse être exposé à des quantités dangereuses de métaux lourds par son alimentation.

Cette bioaccumulation est le fait des êtres vivants qui peuvent être végétaux ou animaux. Pour tous les métaux lourds, il est possible de trouver une plante ou un animal appartenant à la chaîne alimentaire de l'homme qui sert d'accumulateur vivant de métaux lourds. A l'inverse, il existe très peu d'espèces capables de détoxiquer ou d'éliminer efficacement ces métaux lourds de la chaîne alimentaire. Par conséquent, lorsqu'un bio accumulateur de métaux lourds apparaît dans la chaîne alimentaire, ses effets sur la teneur finale des aliments se poursuivent jusqu'à l'homme (lorsqu'il n'y a pas intervention de plusieurs bio accumulateurs, ce qui est souvent le cas). Si on ajoute à cela que l'homme lui-même ne possède pas de métabolisme efficace des métaux lourds susceptible de les éliminer, on comprend comment peut survenir la toxicité chez l'homme (qui devient lui-même un bio accumulateur).[45]

En effet, dans la chaîne alimentaire de l'homme, les aliments ne sont pas les seuls à être contaminés par des métaux lourds, les boissons peuvent l'être également. Les eaux de boisson que nous utilisons quotidiennement participent donc à notre contamination chronique en métaux lourds, même si leur participation reste faible.[44]

## II-7 plomb

### II-7-1 Définition

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82, du couleur gris bleuâtre. Le mot et le symbole viennent du latin plumbum, qui signifie lourd, en lien avec la grande masse volumique de cet élément.

Est un métal très maniable et tendre qui se trouve principalement dans des minerais comme la galène et le sulfure de plomb (PbS). Les plus grands gisements sont aux États-Unis, et en Australie. En Europe, la Suède et la Pologne possèdent la plupart des gisements.[45]

La teneur moyenne du plomb dans la croûte terrestre est de l'ordre de 16 milligrammes par kilogramme. Cette valeur classe ce métal entre l'étain (40 mg/kg) et le gallium (15 mg/kg) dans la liste des métaux les plus répandus. Nettement plus rare que le cuivre (70 mg/kg) et le zinc (132 mg/kg), le plomb est plus fréquent que le cadmium (0,15 mg/kg) et l'argent (0,1 mg/kg). [46]

## II-8 Propriétés du plomb

### II-8-1 Propriétés physiques

Le plomb est un produit difficilement inflammable et explosible, sauf sous forme pulvérulente (poussières) exposée à la chaleur ou aux flammes.

Les agents d'extinction recommandés sont le sable sec, de la dolomite ou du graphite (secs).

Certains composés du plomb, notamment le nitrate, le nitrure, le thiocyanate, le chlorate, le bichromate, peuvent donner lieu à des explosions sous l'action de la chaleur, d'un choc ou par contact avec des composés oxydants ou réducteurs.

Il est malléable, déformable, souple, et résiste bien à la corrosion et aux UV. En revanche, il conduit mal l'électricité.

La basse température de fusion est un avantage lorsque le métal est mis en forme par moulage (grilles d'accumulateurs, caractères d'imprimerie, soudure).

La densité élevée permet de réaliser des masses et des matériaux insonorisants de faible encombrement, mais elle est le plus souvent ressentie comme un inconvénient dans les batteries.[47]

**Tableau N°7 : les propriétés physiques du plomb[47]**

État ordinaire	solide
Point de fusion	327,46 °C
Point d'ébullition	1 749 °C
Énergie de fusion	4,799 kJ·mol <sup>-1</sup>
Énergie de vaporisation	179,5 kJ·mol <sup>-1</sup>
Volume molaire	18,26×10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
Pression de vapeur	1,3 mbar (973 °C)

### II-8-2 Propriétés chimiques

Le plomb n'est pas inerte chimiquement mais présente une remarquable résistance à la corrosion (par formation, à la surface du métal, d'un film de produit de corrosion insoluble, imperméable et adhérent).

À température ambiante, le plomb résiste bien à l'action des acides sulfurique, phosphorique, chromique, fluorhydrique, mais il est attaqué par l'acide nitrique. Il est également attaqué par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentrés et bouillants.

De nombreux métaux forment des alliages avec le plomb fondu. Le monoxyde de plomb s'altère lentement à la lumière ; il peut être réduit par certains métaux (Ca, Al, Mg).

Le dioxyde de plomb se décompose lentement à la lumière et se transforme en monoxyde à 290 °C. Chauffé, c'est un oxydant puissant qui réagit (parfois de façon très brutale) avec un grand nombre de métaux. Le chromate de plomb réagit de façon explosive quand il est mélangé avec des oxydants forts, l'aluminium, le sodium et le potassium, les colorants azoïques... Le sulfate de plomb réagit de façon violente avec le potassium ; il peut être complètement réduit par l'hydrogène et, à chaud, par le fer, le zinc, l'aluminium.[48]




## II-9 Utilisation du plomb

Le plomb est l'un des premiers métaux à avoir été utilisé par l'homme :

Il est généralement admis que sa métallurgie a débuté il y a près de 7000 ans. Issu de minerais relativement faciles à identifier et à extraire, et ne nécessitant pas de réducteur puissant ni de température élevée, sa production s'est développée dès l'Antiquité.

Le plomb est un élément très abondant et largement répandu dans la croûte terrestre, généralement sous forme de dérivés peu solubles. Des dérivés inorganiques sont souvent présents dans les différents compartiments de la biosphère comme les eaux, sédiments, sols, atmosphère, éventuellement à l'état de micro traces chez les organismes vivants. Au cours de son histoire il a été utilisé pour de très nombreuses applications, dont beaucoup sont aujourd'hui totalement abandonnées, en raison de sa disponibilité et de ses caractéristiques physicochimiques.

Traditionnellement employé dans l'imprimerie et la métallurgie, à l'état pur ou sous forme d'alliages, le plomb est aussi présent dans de nombreux autres secteurs d'activités:

-  La fabrication et la réparation des accumulateurs au plomb;
-  La récupération des batteries ou de vieux métaux;
-  Le découpage au chalumeau des tôles et de charpentes recouvertes de vieilles peintures au plomb;

- ✚ La fabrication et l'application des émaux et frites au plomb (poterie, faïencerie);
- ✚ L'ébarbage et le polissage de tous les objets en plomb ou en alliage de plomb;
- ✚ Le soudage à l'étain;
- ✚ La fabrication et l'utilisation de pigments au plomb pour certaines peintures (chromate de plomb,...);
- ✚ Certains traitements de surface;
- ✚ Verres au plomb (cristal, verres techniques,...).

En 1987, la consommation mondiale de plomb est estimée à  $5,6 \cdot 10^6$  tonnes dont 60% étaient utilisés pour la production d'accumulateurs. Depuis 1989, plus de la moitié du métal consommé dans le monde provient de métal recyclé.

Le plomb se situe juste après le fer sur les statistiques mondiales de consommation métallique. Sa consommation est principalement répartie entre les accumulateurs (69%), la chimie (10%), les revêtements et canalisations en plomb (10%), les câbles (5%) et la métallurgie (2%).[46]

## II-10 Les sources naturelles du plomb

Parmi les sources naturelles de plomb dont l'environnement, nous pouvons citer les suivantes :

### II-10-1 Le plomb dans la croûte continentale

A la surface de la terre, le plomb entre majoritairement dans la composition chimique de près de 200 minéraux naturels identifiés. En plus de son caractère lithophile (affinité pour la silice et les phases minérales), c'est un élément à fort caractère chalcophile, c'est pourquoi il apparaît naturellement sous forme de sulfures.

Le plomb est bien représenté dans toutes les roches de la surface des continents à l'état de trace. Les teneurs moyennes en plomb de la croûte continentale varient selon les estimations de 16 à 20 milligrammes par kilogramme de roches avec des variations selon l'origine de ces roches.

La quantité totale de plomb répartie au sein de la croûte continentale a été estimée à quelques  $4 \cdot 10^{14}$  tonnes dont environ  $5 \cdot 10^9$  tonnes seraient piégées dans les sols.[49]

### II-10-2 Le plomb dans l'atmosphère

Les auteurs s'accordent sur le fait que les deux principales sources d'émission naturelle de plomb dans l'atmosphère sont l'érosion éolienne et les émissions volcaniques. Les particules minérales sont arrachées de la surface des continents par les vents et redistribuées de manière aléatoire au gré des circulations atmosphériques globales.

Ce plomb est alors sous la même forme chimique qu'au sein des roches non altérées dont il provient. La quantification de cette érosion, bien que délicate à établir représente une valeur moyenne autour de  $16 \cdot 10^3$  tonnes de plomb par an. Le volcanisme, quant à lui, émet des quantités importantes de poussières et de gaz dans l'atmosphère mais sur des lieux bien précis et pendant des temps très courts.

Ainsi, l'impact de ces poussières à l'échelle planétaire n'est pas direct. Néanmoins, ces émissions volcaniques représentent en moyenne  $64 \cdot 10^3$  tonnes par an et peuvent atteindre exceptionnellement  $96 \cdot 10^3$  tonnes par an. Le plomb est alors principalement émis sous forme gazeuse, en association avec des halogènes.

Une fois dans l'atmosphère, le plomb se recombine rapidement avec le soufre présent dans les fumerolles volcaniques pour former des poussières.

Le reste du plomb atmosphérique est attribué à la végétation qui émet du plomb, soit sous forme de cendres lors des feux de forêts ( $0,5 \cdot 10^3$  tonnes/an), soit directement par les feuilles ( $1,6 \cdot 10^3$  tonnes/an) sous la forme d'exsudats foliaires ou de poussières déposées sur ces feuilles et qui sont réémises par les vents [50].

### II-10-3 Le plomb dans les fleuves et les océans

A la surface des continents, l'érosion fluviale est le principal vecteur du plomb naturel et le transfert des continents aux océans. Dans les rivières, le plomb est préférentiellement sous forme particulaire, transporté au sein des minéraux silicatés arrachés aux roches mères des bassins versants. Ces matières en suspension dans des rivières possèdent des teneurs variant entre 15 et 40 microgrammes par gramme de minéraux.

Le plomb transporté par les fleuves aboutit aux océans, qui sont le principal puits de la surface de la terre pour cet élément chimique. Le plomb particulaire est rapidement stocké dans les sédiments côtiers où en milieu anaérobie, il aura tendance à se recombinaison avec son élément de prédilection, le soufre, pour former des associations type Pb-S.

## II-11 Sources anthropiques du plomb

Les émissions totales de plomb issu de sources anthropiques s'élèvent à près de 200 mille tonnes par an. Ces sources anthropiques sont classées en quatre catégories distinctes :

### II-11-1 Les sites miniers ou métallurgiques

Les minerais de plomb sont aujourd'hui presque exclusivement des sous-produits de l'extraction du zinc et des métaux précieux. Les principales formes émises lors de l'extraction minière sont la galène (PbS) et à des degrés bien moindres l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>) et la cérusite (PbCO<sub>3</sub>).

En ce qui concerne la métallurgie les formes majeures émises sont le métal à l'état élémentaire, des silicates ferro-calciques éventuellement de l'arséniate de plomb ou du sulfate de plomb et des poussières des minerais.

Toutefois, les poussières émises par l'industrie minière et métallurgique se trouvent sous formes relativement grossières et sont ainsi inaptes au transport aérien à grande distance et affectent essentiellement les sols à proximité du point d'émission.[46]

### II-11-2 Les sites d'utilisation du plomb

Les sources les plus significatives d'émission atmosphérique, seules susceptibles d'excéder les 10 tonnes/an, sont les verreries et cristalleries industrielles et les unités de production des dérivés alkylés. Les fabriques d'accumulateurs, fonderies et câbleries peuvent présenter des émissions de l'ordre de la tonne par an.

Il est à noter que la plus grosse consommatrice de plomb, la batterie de démarrage (70% de la production française), dont chacune contient près de 9 kg de plomb, est entrée dans une chaîne de recyclage bien établie. Soumises à la réglementation des installations classées, les batteries sont recyclées à hauteur de 90%. Les autres activités telles que les industries chimiques diverses, les fabricants de peintures et des matières plastiques, la production de munitions, de frites céramiques, les cosmétiques, etc. présentent de faibles facteurs d'émission.[46]

### II-11-3 les sources liées aux produits contenant du plomb

Les composés organiques du plomb sembleraient provenir essentiellement des carburants et ce depuis la découverte des propriétés antidétonantes des alkyles de plomb introduits dans l'essence (1923). La diffusion de ce polluant, principalement au voisinage

des voiries des grands centres urbains mais également à longue distance, est un phénomène planétaire. L'introduction de la technologie du pot catalytique entraîne un abandon plus ou moins rapide de ce carburant au plomb dans les pays industrialisés, mais celui-ci reste prédominant à l'échelle du globe.

Concernant les formes minérales, en plus des carburants les sources d'émission sont nombreuses et diverses, parmi elles on peut citer les verres industriels utilisés pour les écrans cathodiques, les plombs de chasse, les stabilisants pour les matières plastiques, les câbles et les laminés de plomb ainsi que les grilles métalliques et les dérivés de plomb contenus dans les accumulateurs qui constituent de loin la principale application actuelle du plomb.[51]

#### **II-11-4 les sources liées au traitement de matière contenant du plomb**

Dans la mesure où le plomb est un élément naturel, présent à des degrés divers dans toute matière, il est inévitable que les activités mettant en œuvre des flux de matières importants entraînent la présence de quantités significatives de plomb. C'est le cas des charbons, des minerais de fer et des principaux métaux non ferreux.

Le traitement des déchets industriels ou ménagers est aussi une source de plomb, en effet les ordures ménagères peuvent contenir entre 100 et 1000 ppm de plomb. Si on procède à l'enfouissement des déchets le risque d'émission le plus à craindre est le transfert du plomb vers les milieux aqueux par contre si on procède à l'incinération

Le plomb se retrouve dans les mâchefers et dans les fumées sous forme d'oxydes ou d'halogénures de plomb. De ses composés dans l'atmosphère. En 1996, leurs émissions journalières se situent dans la gamme de 2,2 à 67,4 kg/jour.[46]

#### **II-12 Méthodes de dépollution**

La récupération des métaux à partir de liquide, est basée sur les mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme solubilisée vers une phase solide. La récupération finale du métal implique alors des opérations parfois complexes de décantation et filtration. D'une façon générale, ces procédés de transfert solide liquide sont relativement mal adaptés à un recyclage des métaux lourds, mais ils sont par contre, l'avantage d'être assez simples à conduire. Les travaux actuels visent étendre leurs possibilités vers les concentrations résiduelles en métaux les plus faibles possibles de façon à satisfaire les spéciations d'épuration des eaux de plus en plus exigeants.



### II-12-1 Séparation par adsorption

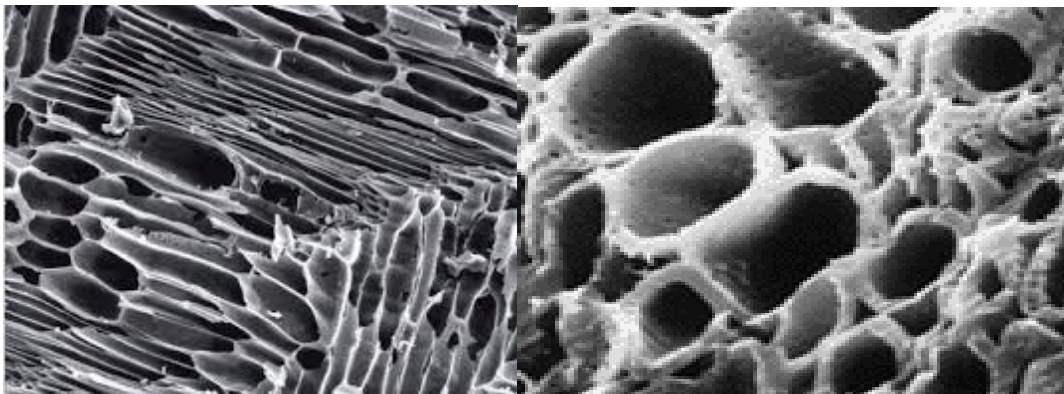
Le principe d'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant soluté à la surface de l'adsorbant. Un pouvoir d'extraction est donc obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. L'adsorbant le plus fréquemment utilisé en traitement d'eau est le charbon actif. Cependant les travaux récents ont surtout cherchés à développer des matériaux alternatifs moins coûteux.

Le lignite et la tourbe et certains charbons sont des exemples de ces tentatives récentes. Après utilisation, ces adsorbants peuvent être incinérés. Les cendres chargées en métaux lourds doivent alors être mises en dépôt dans des décharges contrôlées.[51]

#### II-12-1-1 Charbon actif

Le charbon actif est un média connu pour ses propriétés adsorbantes sur plusieurs éléments organiques et minéraux. Il est le résultat d'un traitement thermique en atmosphère contrôlée de divers matériaux naturels. Ce traitement ne laisse que le squelette carboné des matériaux et la structure microporeuse résultante est idéale pour le traitement de par sa surface interne très grande (500 à 1500 m<sup>2</sup>/g).

Il présente une bonne capacité de fixation des métaux lourds, tel que le cobalt et le mercure. Le prix élevé des charbons actifs et leurs performances assez moyennes par rapport aux nouvelles résines échangeurs d'ions (0.5mol/kg à comparer à 2-3mol/kg pour ces résines) limite fortement le développement commercial de ce type d'application.[52]



**Figure N°5 : Vue au microscope électronique d'un grain de charbon actif**

### II-12-1-2 Les argiles

Une particularité remarquable est très importante au point de vue pratique des argiles en particuliers ceux du groupe de la montmorillonite, sont leurs hautes capacités d'adsorption. En effet ces minéraux sont susceptibles d'extraire d'un liquide ou d'un gaz, diverses impuretés en suspension.[53]



**Figure N°6 : argile à différents couleur / Vue au microscope électronique d'une argile verte.**

### II-12-2 Modèles d'isothermes

D'après les modèles des isothermes on peut citer :

#### II-12-2-1 modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ;

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- ✚ l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- ✚ chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- ✚ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins;[54]

A une température constante, la quantité adsorbée  $Q_e$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$  et à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté par l'équation[55,56]:

$$Q_e = Q_m [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \dots\dots\dots 1$$

Avec

$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

$Q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

$Q_m$  : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

$K_L$  : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption le terme  $K_L C_e$  tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut-être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra :

$$Q_e = Q_m \cdot K_L C_e$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée,  $K_L \cdot C_e$  devient largement supérieur à 1 ce qui implique que  $Q$  tend vers  $Q_m$ . La linéarisation de l'équation donne

$$C_e / Q_e = [1 / Q_m] \cdot C_e + 1 / (K_L \cdot Q_m)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente  $1 / Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1 / (K_L \cdot Q_m)$  [57].

Ce modèle est simple en raison des hypothèses restrictives qui ont permis de l'établir à savoir: l'équivalence de tous les sites d'adsorption, la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. [58]

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres  $Q_m$  et  $K_L$  qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de  $K_L$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide. La valeur de  $Q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. [59]

### II-12-2-2 modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \dots\dots\dots 2$$

Avec

$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

$Q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

$K_F$  : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

$1/n$  : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéarisée :

$$\text{Log } Q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. [60,61]:

### II-12-3 Séparation par échangeurs d'ions

Les interactions ioniques ou électrostatiques ont lieu entre un soluté chargé (ionique) et une phase solide portant des charges opposées à celle du soluté. Deux cas d'échanges peuvent se présenter : cationique (entre charges positives) et anionique (entre charges négatives). Ces interactions sont fortement dépendantes du pH et généralement sujettes à des cinétiques relativement longues.

Les échangeurs d'ions sont utilisés :

- ✚ d'une façon générale pour modifier la concentration et la composition ionique d'une solution, et notamment,
- ✚ pour l'adoucissement et la déminéralisation de l'eau,
- ✚ pour traiter des eaux industrielles chargées en métaux lourds avant leur rejet,
- ✚ pour la séparation chimique à des fins analytiques, pour la séparation d'éléments radioactifs. [62]

#### II-12-3-1 Résines synthétique

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice polymérique sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels, ce sont ces groupements qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ion.

Le transfert des ions présents en solution vers la résine résulte d'un échange avec des cations  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$  (pour une résine cationique) ou des anions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{OH}^-$  (pour une résine anionique), dont la résine préalablement saturé.

Les résines échangeuses d'ions sont employées, pour éliminer et recycler, les métaux des eaux résiduaires générées par les industries du traitement de surface, des engrais et des pigments. Les métaux peuvent être récupérés par électrolyse de la solution concentrée obtenues au cours de la régénération.

La régénération de la résine se fait par une solution qui annule le pouvoir de fixation.

Les limites d'utilisation des résines échangeuse d'ions résultent souvent de la complexité et de la variabilité de l'effluent à traiter.[63]

### II-12-3-2 Zéolithe naturelle

Une zéolithe, ou zéolite est un minéral microporeux appartenant au groupe des silicates, elle est constituée en plusieurs centaines ou milliers d'années, à l'endroit où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec des eaux souterraines alcalines, ou dans les couches de dépôts organiques de bassins superficiels .[ 64]

Bien que leur capacité de fixation soit inférieure à celle des résines synthétiques ont été réalisés sur les zéolithes naturelles en raison de leur faible coût. la fixation des métaux par clinoptilolites va de 1.6meq/g pour le plomb à 0 pour  $Hg^{+2}$ .

Les métaux fixés peuvent être stabilisés par vitrification de la zéolithes (pont de fusion  $593^{\circ}C$ ) ou récupérer par élution du lit de zéolithe par une solution de NaCl à pH élevé et électrodéposition.[65]

Les zéolites sont utilisées dans l'industrie comme échangeurs de cations, adsorbants sélectifs et catalyseurs. Elles sont même capables de retirer certains cations de leurs solutions aqueuses très diluées et de les fixer d'une façon irréversible. [66]



Figure N°7 : zéolithe naturelle / cristaux de la zéolithe naturelle.

#### II-12- 4 Séparation par complexation

Les interactions complexantes ou métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives. Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer et un cation métallique fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et (ou)covalente.

#### II-13 Conclusion

Comme la radioactivité, on ne les voit pas, on ne les sent pas, on ne détecte leur présence que dans les laboratoires d'analyse. Ils ont envahi, la terre, le ciel, la mer, et ils s'accumulent dangereusement dans les organismes de tous les êtres vivants. Aujourd'hui, les "métaux lourds" représentent une sérieuse menace pour l'équilibre de la nature et la survie de nombreuses espèces vivantes.

La présence des métaux lourds dérange profondément l'équilibre biochimique et en plus détruit la biologie de nos cellules. Il faut alors absolument aider le corps à se détoxiquer pour prévenir toutes sortes de maladies. Déjà en 1975, l'organisation mondiale de la santé, (O.M.S.) déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale.

# *CHAPITRE III*

### III-1 Introduction

Ce chapitre traite la méthode de synthèse hydrothermale ayant permis de préparer des magadiite-Na dans le système  $C_2H_5OH-NaOH-SiO_2$ .

Les techniques permettant d'obtenir une information globale sur le matériau, comme la diffraction des rayons X et l'analyse thermique

Les techniques permettant d'obtenir une information à l'échelle locale, comme l'ultra-violet, spectrométrie infra rouge.

### III-2 Réactifs utilisés

Les principaux réactifs utilisés au cours de notre travail sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau N°8 : liste des principaux réactifs utilisés.**

Protocole	Réactifs	Caractéristiques
Synthèse de la magadiite	Solide colloïdale ludox AS40	40% $SiO_2$ , 60% $H_2O$
	Tétraéthylorthosilicate (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$
	Hydroxyde de sodium (NaOH)	98%
	Ethanol	96%
	Nitrate de plomb	$Pb(NO_3)_2$
Extraction	Xylenol orange	/



### III-3 Protocoles utilisées

#### III-3-1 Le protocole de synthèse

Synthèse de la magadiite (synthèse thermique)

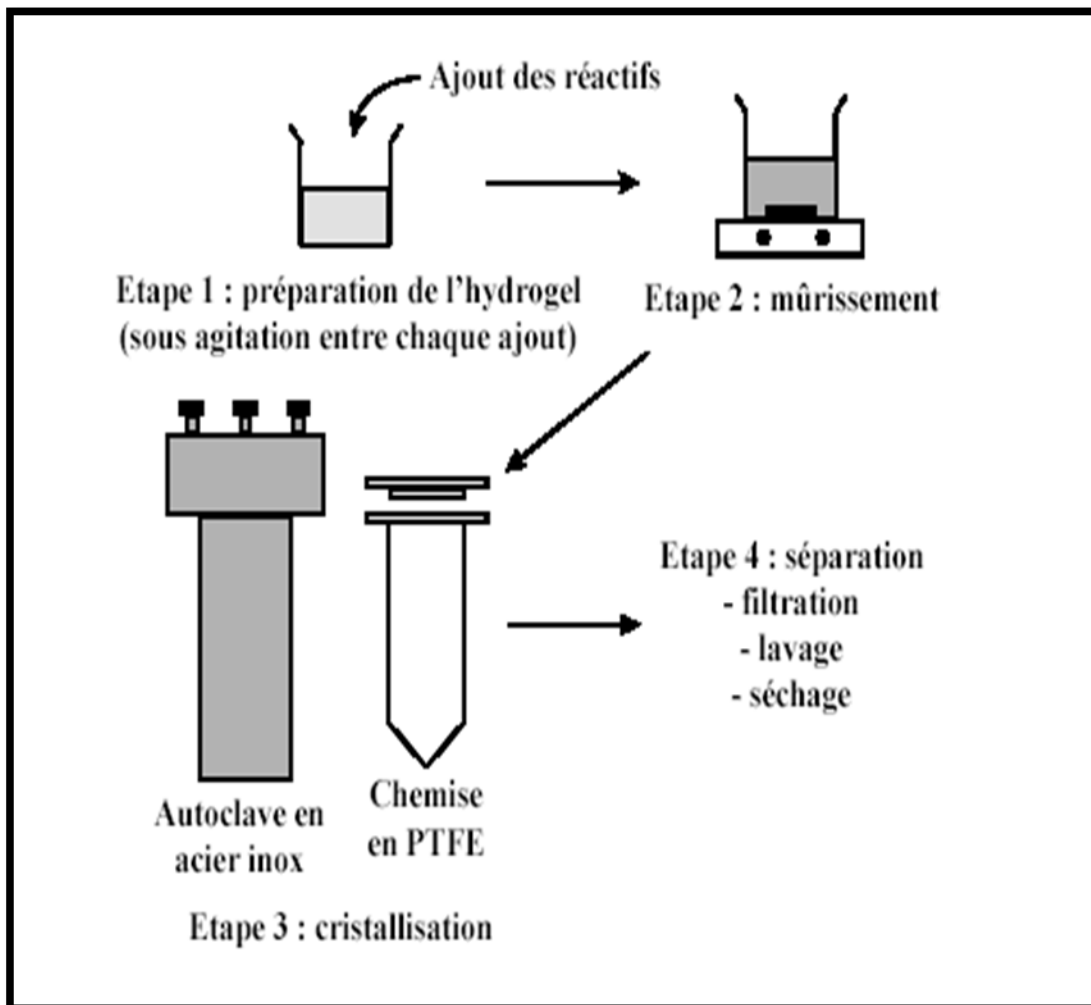


Figure N°8 : étapes de synthèse hydrothermale

### III-3-1-1 Préparation de l'hydrogel

#### a) Mode opératoire

Le mélange réactionnel aqueux, appelé hydrogel, est réalisé en mélange directement les différents réactifs. La composition souhaitée de l'hydrogel, calculée en fonction de la nature et de la composition de silicium (LUDOX) désirée, est exprimée en fonction des rapports molaires des différents réactifs utilisés. Elle est de type :  $a\text{SiO}_2$ ,  $b\text{NaOH}$ ,  $c\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $d\text{H}_2\text{O}$  .

Les réactifs sont mélangés dans l'ordre : eau distillée, source de sodium, source de silicium (LUDOX), et enfin l'éthanol. Le mélange est agité vigoureusement au cours de l'ajout des réactifs. Le gel ou la suspension obtenu après addition du dernier réactif est appelé hydrogel.

#### III-3-1-2 Mûrissement

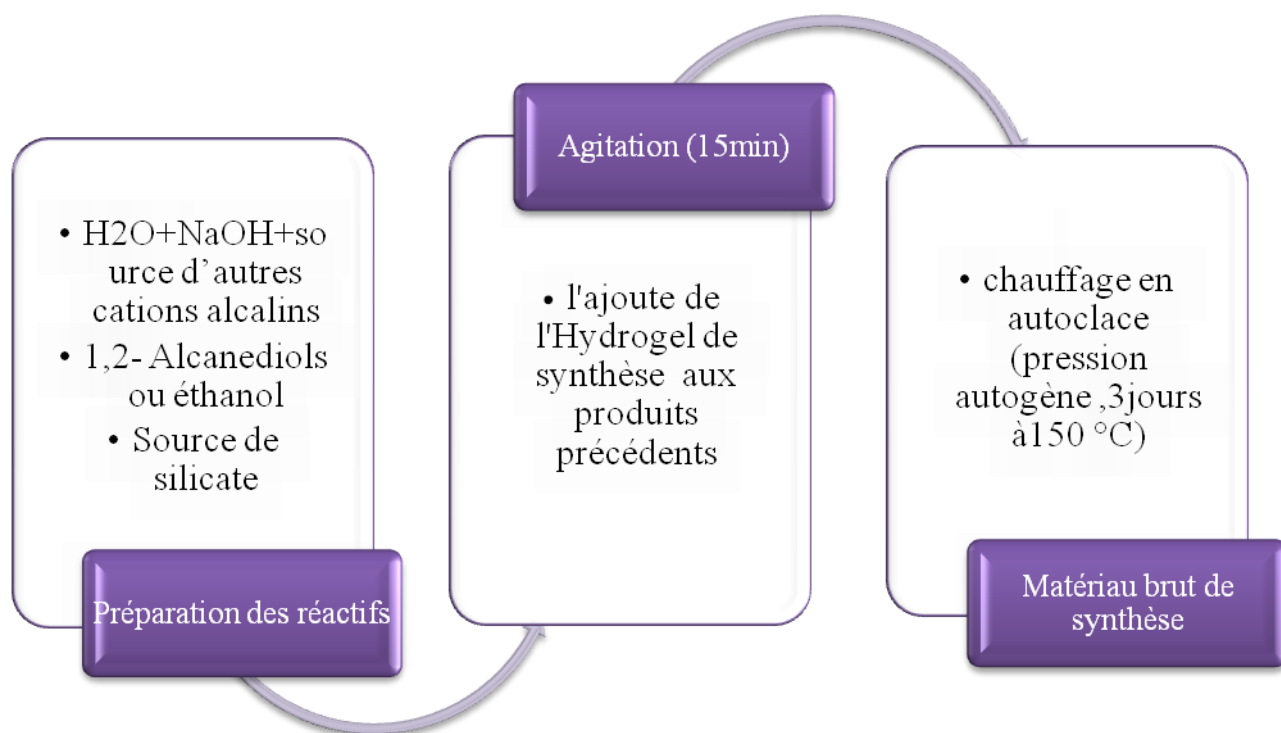
Le mûrissement consiste à maintenir l'hydrogel sous vive agitation, à température ambiante et durant une période plus ou moins longue (de quelque dizaine de minutes à plusieurs heures). Cette opération permet d'homogénéiser le mélange réactionnel.

#### III-3-1-3 Cristallisation

Après la phase de mûrissement, l'hydrogel est transvasé dans un réacteur en acier chemisé de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Celui-ci est ensuite porté à une température appelé température de cristallisation, sous pression autogène. La durée de synthèse peut s'étendre de quelques heures à plusieurs jours.

#### III-3-1-4 Récupération de solide

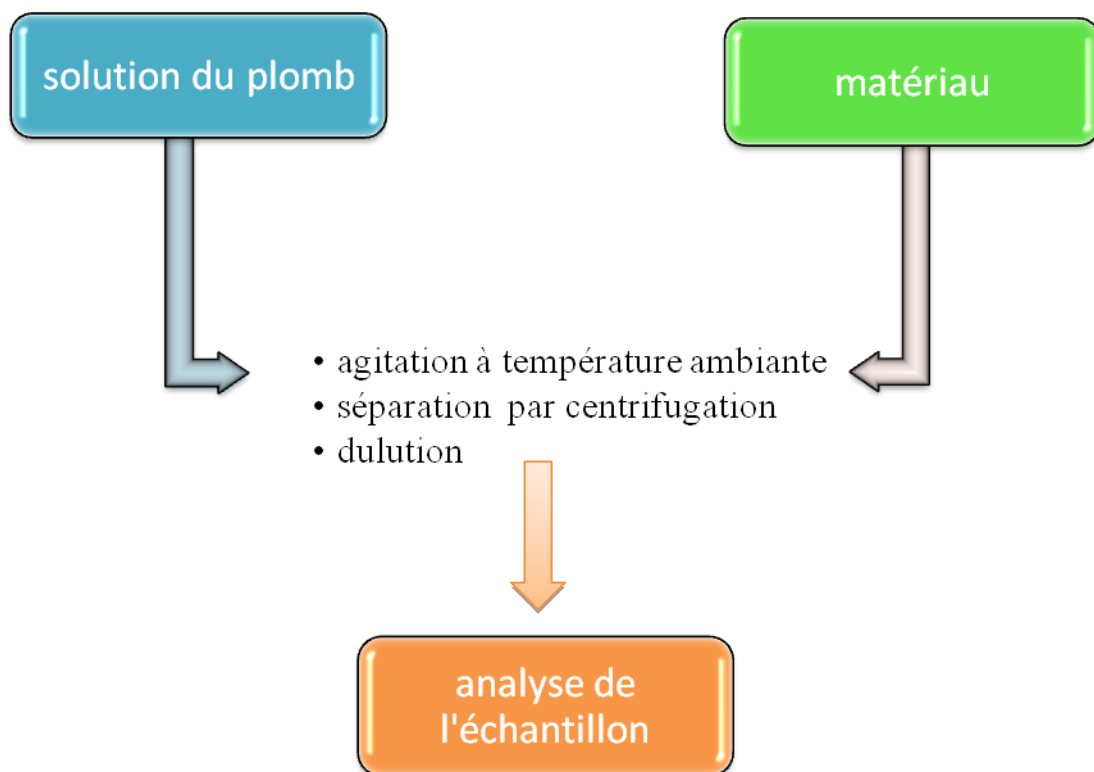
A l'issue de la phase de cristallisation, le réacteur est amené à température ambiante en le refroidissant. Le solide est ensuite séparé par filtration, lavé à l'eau distillée et séché à  $60^\circ\text{C}$  durant une nuit. Le protocole adopté est présenté par la figure suivante :



**Figure N°9: procédé de préparation de gel réactionnel**

### III-4 Protocole d'extraction

Nous avons suivi le protocole élaboré au laboratoire de chimie des matériaux de l'université d'Oran. Celui-ci est présenté sur la figure N°10 .



**Figure N°10 : protocole d'extraction**

## III-5 Techniques de caractérisation utilisés

### III-5-1 Diffraction des rayons X

La technique de diffraction de rayon X est à la base de la cristallographie. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique PHILIPS travaillant sur la radiation monochromatique  $K^{\alpha}$  du plomb ( $\lambda = 283.8 \text{ \AA}$ ) et comprenant un monochromateur arrière permettant d'éliminer la fluorescence du fer. Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 2 mm, plus une fente supplémentaire à l'arrière de 0.2mm. Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation  $0.01^{\circ}\text{s}^{-1}$  avec un pas de  $0.01^{\circ}$  et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies.

Le domaine observé de l'angle  $2\Theta$  est compris entre 1 et  $70^{\circ}$ .

### III-5-2 Microscopie électrique à balayage

Cette technique a été utilisée pour étudier plus précisément la morphologie de certains échantillons obtenus. L'appareil utilisé au laboratoire est un microscope PHILIPS XL30.

La préparation d'un échantillon consiste à déposer celui-ci sur un support recouvert d'une pastille de graphite à doubles faces adhésives. Celui-ci est ensuite métallisé (10 à 20 nm d'or) sous vide par pulvérisation cathodique à fin de rendre la surface des cristallites conductrices.

### III-5-3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge idéale pour confirmer la présence de groupement fonctionnel. Elle est devenue une technique essentielle pour l'étude des matériaux. Elle complète les résultats des analyses chimiques, des analyses thermiques et celle de la diffraction des rayons X. On étudie idéale pour confirmer la présence de groupement fonctionnels.

### III-5-4 Analyse thermique

Si l'on soumet des minéraux à des températures de plus en plus élevées, ils subissent un certain nombre de modifications (déshydratation, désorganisation et réorganisation structurales).

L'ATD (analyse thermique différentielle) est une technique permettant de suivre les différences de températures entre l'échantillon à étudier et un corps de référence

soumis à la même loi d'échauffement. Sous l'effet de la température, le changement de phase, la désorption ou de la composition ou de la décomposition des molécules présentes dans l'échantillon donnent lieu à des phénomènes thermiques (endothermique et/ou exothermique).

### III-5-5 Manométrie d'adsorption d'azote à 77k

La manométrie d'adsorption d'azote est une technique importante pour l'étude des composés poreux. Les isothermes obtenues peuvent être utilisées pour calculer les différentes caractéristiques de porosité, à savoir :

La surface spécifique, c'est-à-dire la mesure de la surface totale (interne et externe) accessibles à la molécule d'azote, rapportée à l'unité de masse ( $m^2/g$ ), par la méthode BET.

-le volume poreux, c'est à dire le volume des pores accessibles, rapporté à l'unité de masse ( $cm^3/g$ ).

Le diamètre des pores et leur répartition, par la méthode HK (microporeux)[66] ou BJH (mésoporeux).[68]

La détermination des isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur des solides microporeux a été effectuée à 77K sur un appareil micromeritics ASAP2010. Elle consiste à tracer la courbe ;  $V = f(P/P_0)$

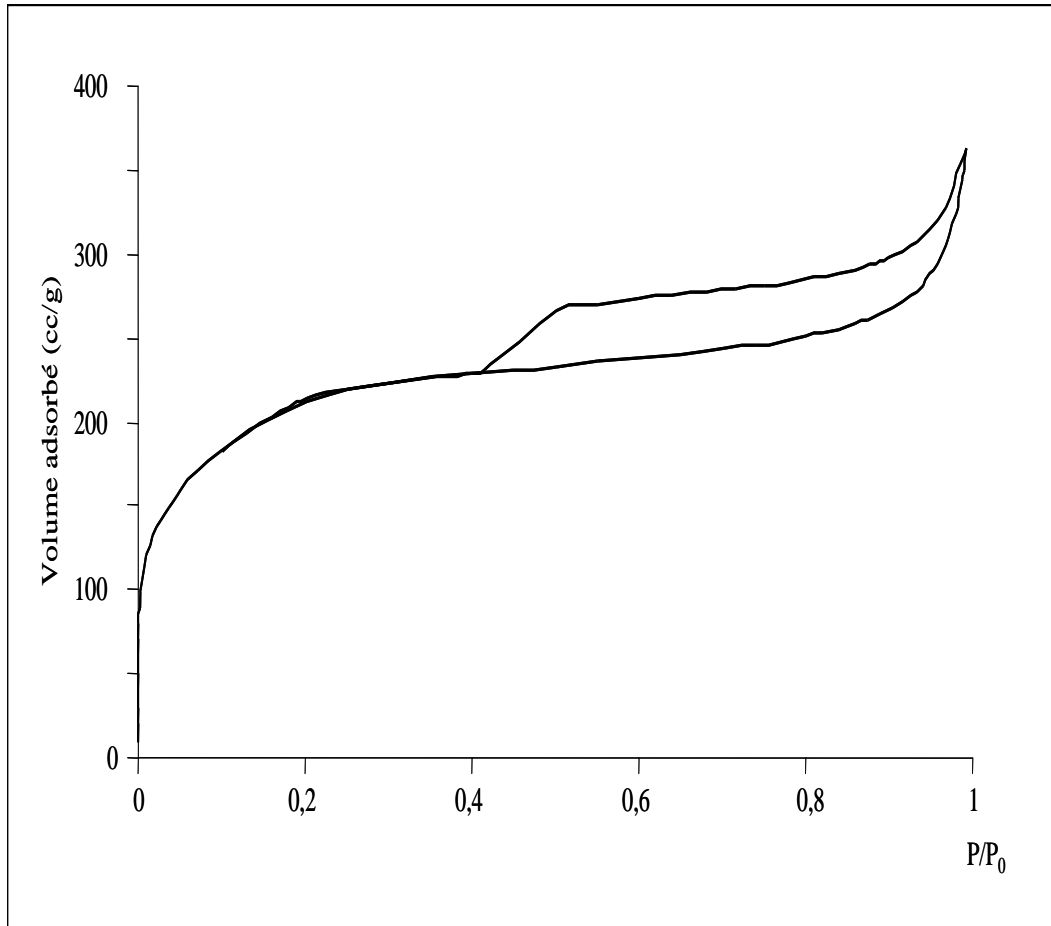
Ou V désigne le volume de gaz adsorbé,  $P_0$  la pression de vapeur saturante du gaz et  $P$  la pression réelle du gaz utilisé.

Avant de commencer les mesure d'adsorption , il est nécessaire de réaliser un « dégazage » de l'échantillon, c'est-à-dire de rendre sa surface aussi exempte que possible de vapeurs adsorbées, d'une part, la température de dégazage ne doit en aucun cas d'être supérieurs à la température du dernier traitement thermique subi par l'échantillon, sous peine d'en modifier la structure. De ce fait, les produits calcinés subiront un dégazage sous vide dynamique comprenant une première étape d'une heure à  $90^\circ C$ , suivi d'une seconde étape à  $300^\circ C$  pendant une nuit.

Les isothermes d'adsorption d'azote de quelques matériaux préparés dans le présent travail sont du type  $I_b$ , selon la classification de Brunauer, Deming et Teller (BDDT).celles-ci présentent un « genou » avant d'atteindre l'équilibre et correspondent à des matériaux ayant de grands micropores (micropores secondaires).

C'est le cas, par exemple, de la zéolithe Béta aluminosilicique (figure N°11) . Dans ce cas, l'équation BET est vérifiée dans un faible domaine de pression. De ce fait, l'aire

BET est calculée pour  $P/P_0$  inférieure à 0.1 et la surface microporeuse par la méthode du t-plot [68]. Enfin, la méthode décrite par Horvath et Kawazoe[67] est employée dans la détermination de la distribution de la taille des pores de nos solide.



**Figure N°11 : isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K d'une zéolithe Béta aluminosilicique.[68]**

### III-5-6 Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

La Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une méthode d'analyse largement exploitée en analyse quantitative, depuis fort longtemps.[69]Le domaine spectral UV-VISest divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées :

- proche UV (185-400 nm).
- VISIBLE (400-700 nm).
- très proche infrarouge (700 -1100 nm).

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm.[70]

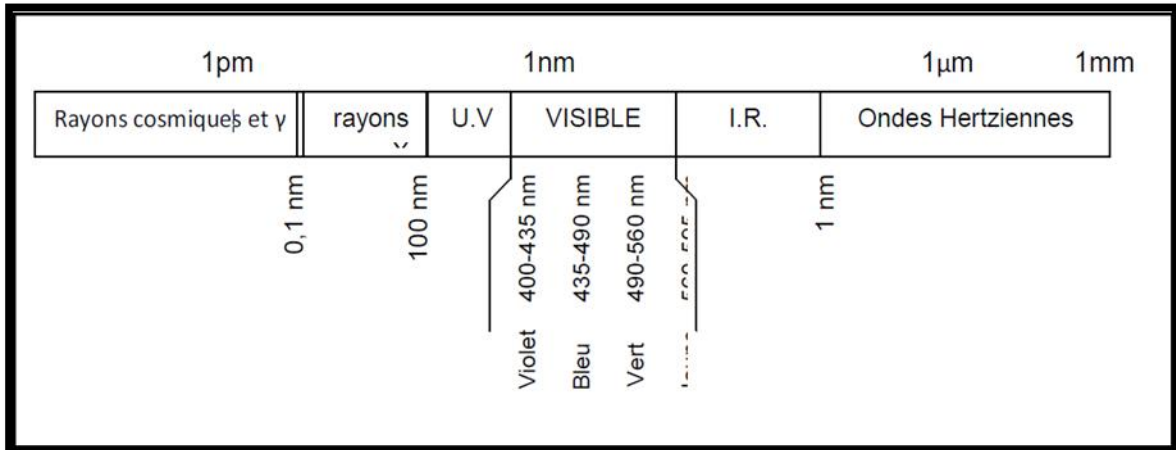


Figure N°12 : schéma représente le domaine spectral UV-VIS[70]

Les mesures de l’UV/visible reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l’absorption de la lumière à la concentration d’un composé en solution.

**Loi de Beer- Lambert :**

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \dots\dots\dots 1$$

**A** : désigne l’absorbance (paramètre optique sans dimension).

**ε** : Coefficient d'absorption moléculaire (l. mol<sup>-1</sup> .cm<sup>-1</sup>).

**l** : l’épaisseur de la solution traversé ou trajet optique (cm).

**c** : la concentration molaire de l’échantillon dans la solution (mol/l).

Où **A = log<sub>10</sub> I<sub>0</sub>/I** et **T = I/I<sub>0</sub>**



D'où  $I_0$ : intensité de faisceau lumineux incident (avant l'absorption).

$I$ : 'intensité de faisceau lumineux sortant (après l'absorption).

$T$  : transmittance (sans dimension).

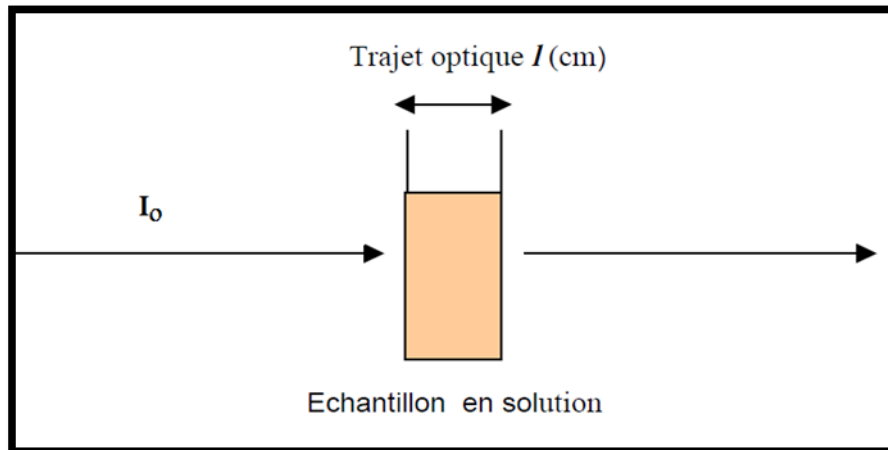


Figure N°13 : schéma représente le trajet optique.[69]

# *CHAPITRE IV*

## IV-1 Introduction

L'objectif recherché sera donc un procédé de traitement physico chimique d'une eau chargée en métaux lourds. Cette étude va nous permettre dans un premier temps de tester l'efficacité de la molécule organique en temps qu'extractant et de déterminer, dans un deuxième temps, les paramètres opératoires optimums relatifs à la réaction d'extraction du plomb, à savoir : le temps d'agitation, le pH de la solution, et la concentration initiale de la solution.

## IV-2 Appareils et instruments de mesure

Les agitations sont faites à l'aide d'un agitateur Jar test

Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre type en utilisant une électrode en verre combinée,

Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique,

L'analyse des solutions est faite sur un spectromètre d'absorption UV-Visible,

La séparation des surnageants se fait à l'aide d'une Centrifugeuse.

## IV-3 Préparation de la solution du plomb

On pèse 1g de plomb, puis on le fait dissoudre avec 1 litre avec de l'eau distillée.

Dans des fioles jaugées de 50 ml, on a introduit des volumes bien mesurés de la solution mère, puis on a complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge afin d'avoir des solutions filles de concentrations 2, 4, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 160, 200 mg/l



Figure N°14 : les solutions préparées

#### IV-4 Etablissement de la courbe d'étalonnage

##### IV-4-1 Méthode d'analyse

Les analyses ont été réalisées par La spectrophotométrie UV en utilisant un colorant (xynol orange) comme agent de réaction.

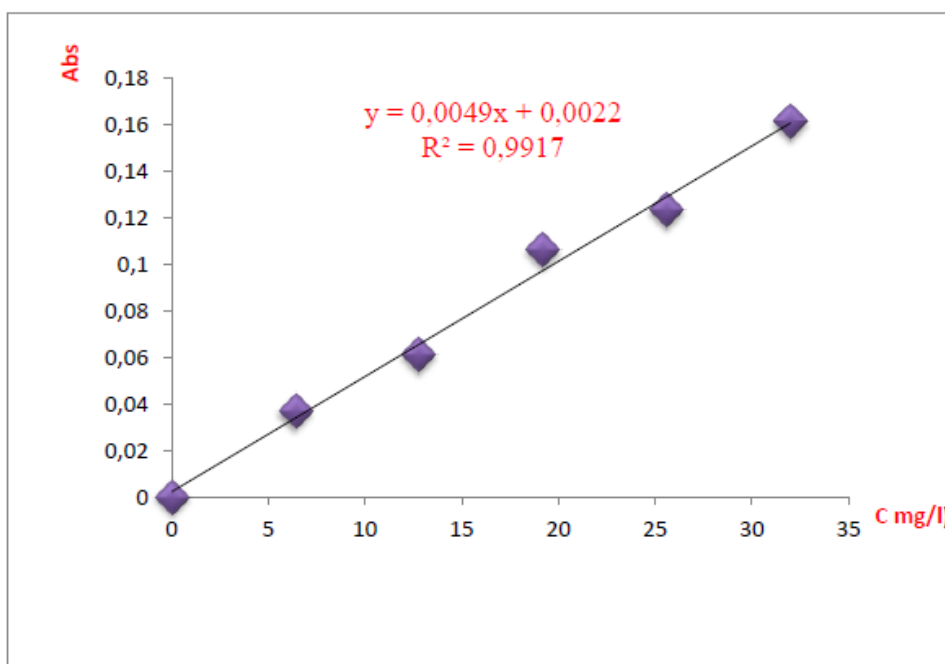
Dans un tube à essai, on introduit 2 ml de la solution à analyser, et on ajoute le colorant

On mesure l'absorbance de la solution obtenue à  $\lambda_{\text{max}} = 283.8 \text{ nm}$ , comme solution de référence, on a utilisé l'eau distillée.



Figure N°15 : l'emplacement des échantillons dans la spectrophotométrie UV

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure N°16 :



**Figure N°16 : La courbe d'étalonnage**

La courbe d'étalonnage du  $Pb^{+2}$  est une droite de coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9917$  dans le domaine de concentration choisi, La droite a une équation:  $Abs = 0,0049 [Pb^{+2}] + 0,0022$ . De cette équation, on tire la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance. Cette relation sera utilisée dans la suite de notre travail.

#### **IV-5 Synthèse de la magadiite**

A une solution alcaline de soude et d'ammoniaque, on ajoute sous agitation la source de silice (LUDOX); puis de l'éthanol, le mélange réactionnel de composition stœchiométrique molaire  $340H_2O, 3NaOH, 22,5SiO_2, 40C_2H_5OH$  est cristallisée à  $150^\circ C$  pendant 3 jours, sous pression autogène. Le produit obtenu est lavé à l'eau distillée, filtré et séché à  $60^\circ C$  pendant une nuit. Le matériau obtenu nommé HB est caractérisé par plusieurs techniques d'analyse.

## IV-6 Technique de caractérisation

### IV-6-1 Diffraction des rayons X

Le diffractogramme de rayon X de la magadiite-Na synthétisée est présenté sur la figure N°17 nous notons plusieurs réflexions 001 correspondant à une périodicité  $d_{001}$  de  $15.6\text{\AA}$ . Un tel diffractogramme est caractéristique de la magadiite -Na et en accord avec les travaux de Brindly [71] et la carte ICDDn°42-1350.

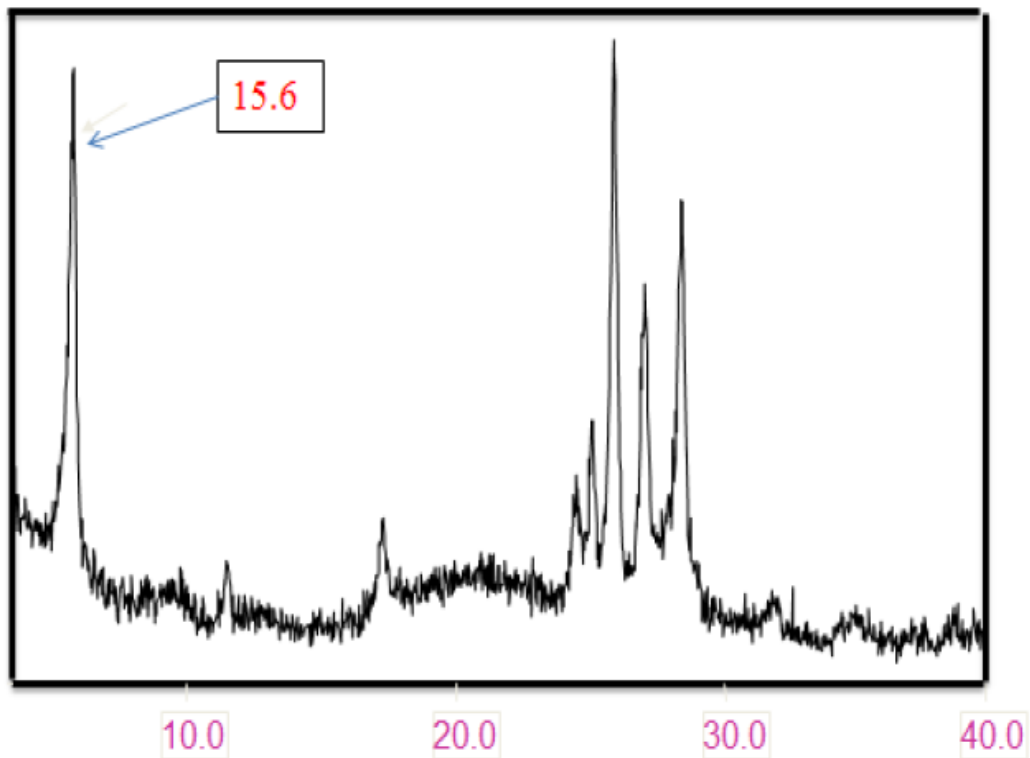
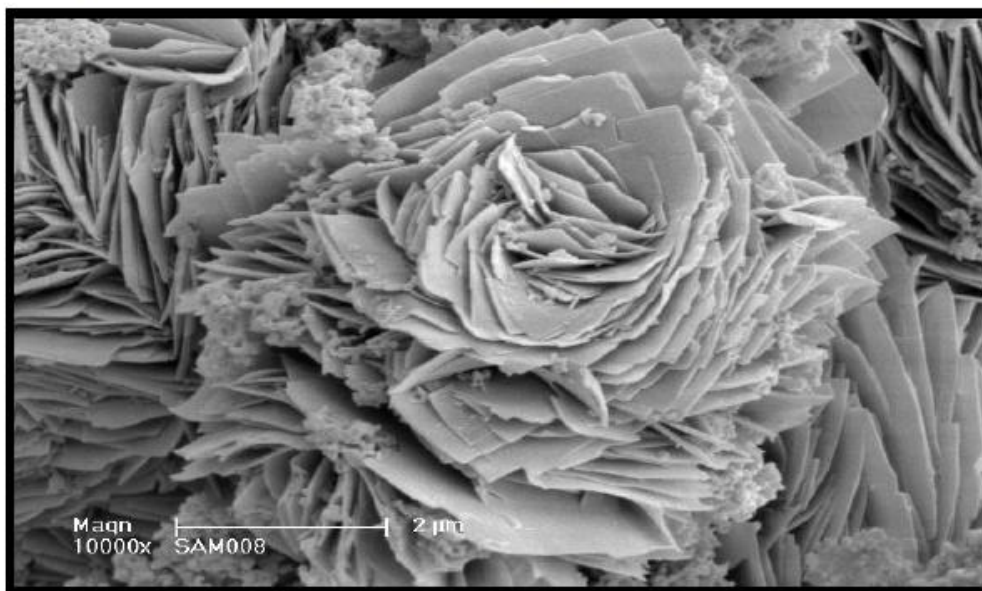


Figure N°17 : diffractogramme de rayon X caractéristique de magadiite-Na synthétique (échantillon HB).

### IV-6-2 Morphologie

Les cristaux de la Na-magadiite (échantillon HB) se présentent sous forme d'agrégats ayant une morphologie sphérique. Les sphères ont un diamètre moyen d'environ 5µm et sont constituées de pétales minces qui leur donnent un aspect « rose de sable ».



**Figure N°18 : clichés de microscopie électronique à balayage montrant des cristaux de Na-magadiite.**

### IV-6-3 Analyse chimique

La composition chimique de magadiite-Na synthétisée dans le milieu éthanol eau (échantillon HB) a été déterminé en combinant les analyses chimiques et thermiques (tableau N°8). D'après les résultats du tableau, la formule empirique suivante :  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a été proposée pour la magadiite-Na de synthèse (échantillon HB). Cette composition chimique est similaire à celle proposée par Lagaly et al. en 1973 [72].

Tableau N°9 : la composition chimique de l'échantillon de la magadiïte-Na synthétique (échantillon HB)

Echantillon	Perte de masse (%) <sup>a</sup>	Sodium (%en poids) <sup>b</sup>	Silicium (%en poids) <sup>b</sup>
Magadiïte-Na	13.5	4.2	36.9
Echantillon (HB)			

<sup>a</sup> : déterminée par TG à 1000°C.

<sup>b</sup> : déterminée par spectroscopie d'adsorption atomique.

#### IV-6- 4 Manométrie d'adsorption d'azote à 77k

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77k est du type Ib de la classification de Brunauer Deming ,Deming and Teller (BDDT) [71], celui correspondant à l'échantillon HB est donné en figure N°19 , la courbe d'adsorption présente une région arrondie dans le domaine  $P/P_0$  allant de 0.05 à 0.3 indiquant la présence de micropores secondaires. Pour un rapport  $P/P_0$  compris entre 0.3 et 0.4 un pseudo- plateau est observé.

Entre 0.4 et 0.8, la courbe d'adsorption présente une légère pente qui s'accroît au de la  $P/P_0 = 0.8$  . la courbe de désorption montre une hystérèse de type H4 due à effet de gonflement similaire à celui observé dans les matériaux argileux. [ 73]



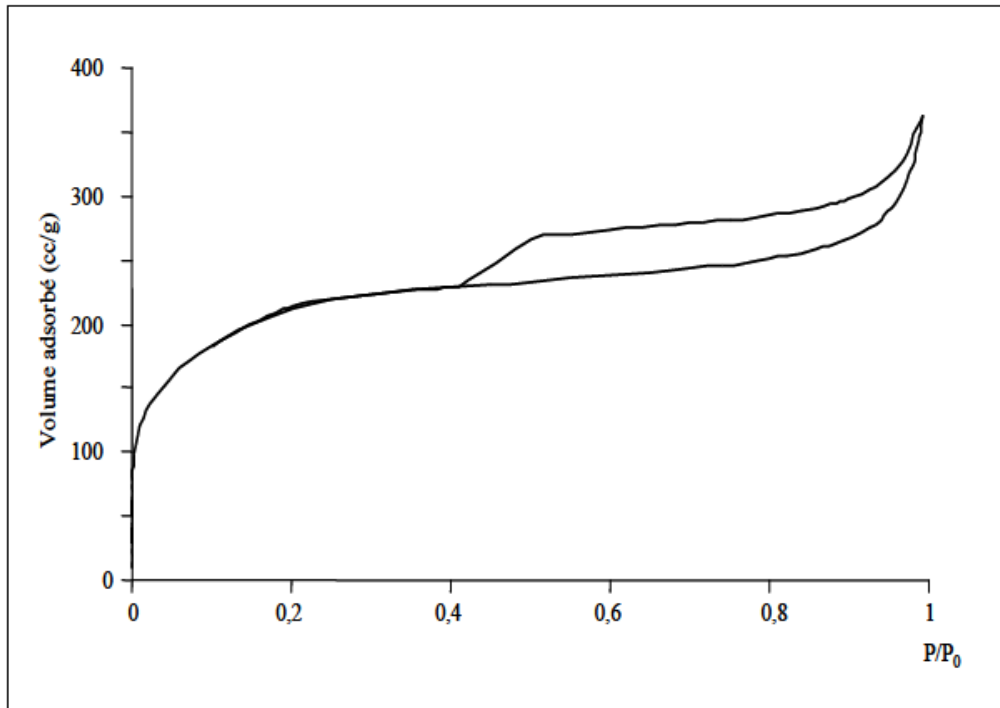


Figure N°19 : isotherme d'adsorption /désorption d'azote à 77k de l'échantillon HB

#### IV-7 Etude d'extraction

Dans cette étude on a suivi l'influence de quelques paramètres sur l'extraction du plomb par la magadiïte synthétisé (l'échantillon HB) tels que le temps d'agitation, le pH initial de la solution et la concentration initiale de la solution pour connaître les meilleures conditions de cette extraction.

##### IV-7-1 l'influence du pH initiale de la solution

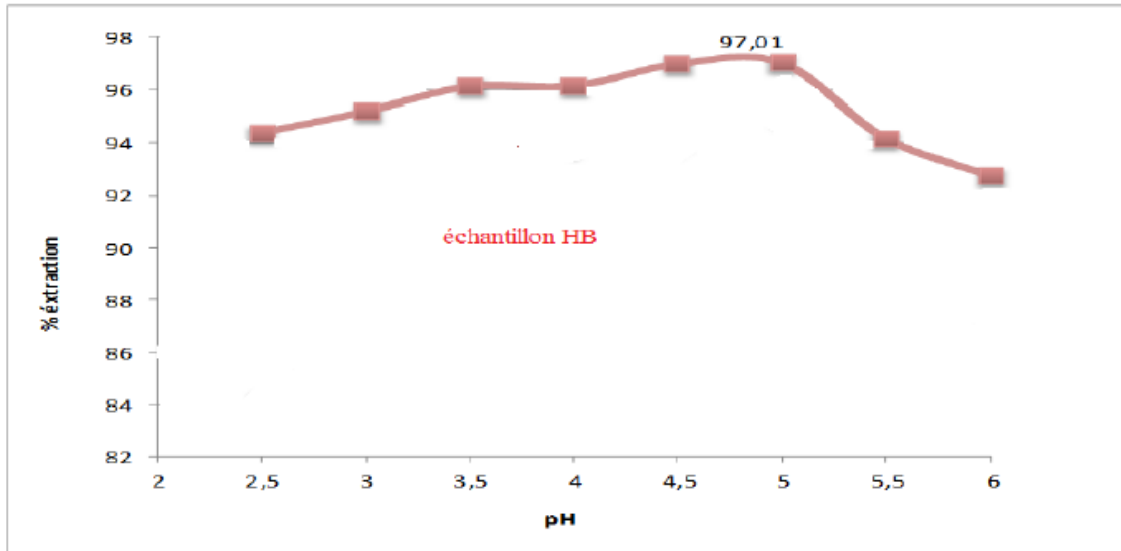
On a étudié l'influence de pH initial de la solution du plomb à fin de trouver le taux maximum d'extraction de cette solution par le matériau synthétisé (échantillon HB) pour cela, les solutions sont préparées sous la manière suivante :

0.05g du matériau (magadiïte synthétisée, échantillon HB) ajouté à 10 ml d'une solution préparée du  $Pb^{+2}$ , sa concentration est égale 100 ppm.

On a ajouté l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'acide nitrique ( $NHO_3$ ) pour chaque solution à fin d'ajuster les désirées du pH. Ces derniers sont compris entre 2.5 et 6.

Les solutions préparées sont agitées pendant une heure à température ambiante, après l'agitation on sépare les suspensions par centrifugation pour analyser les surnageant

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure N°20.



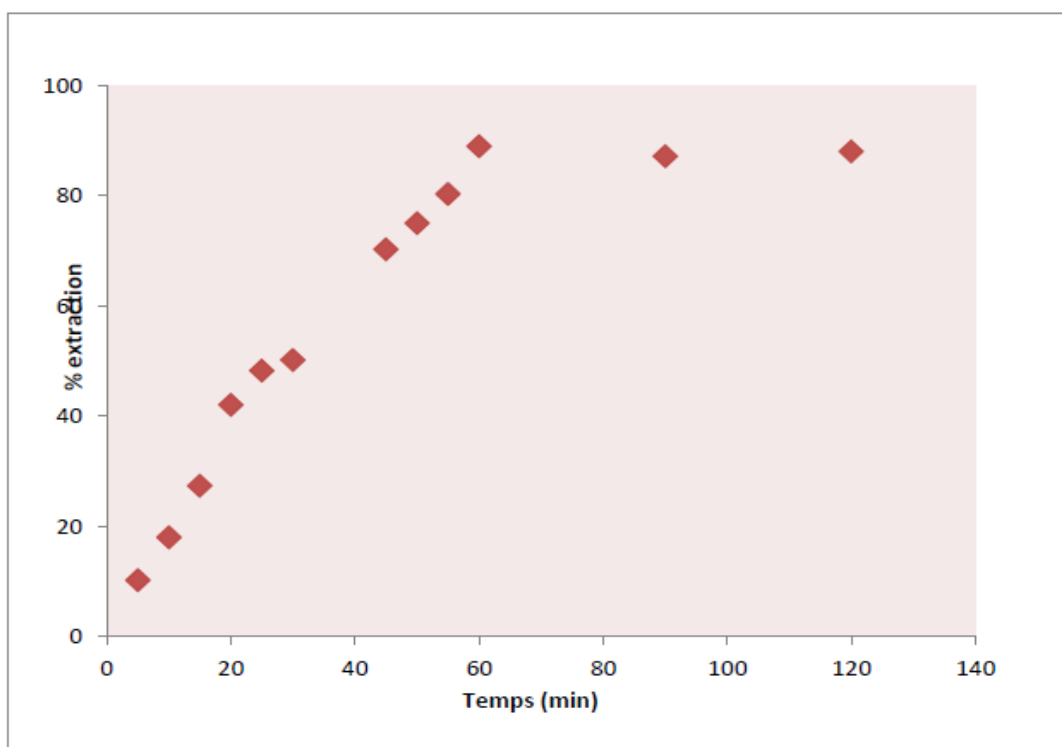
**Figure N°20 : isotherme de l'influence de pH sur l'élimination du  $Pb^{+2}$  par l'échantillon HB**

La figure N°20 : montre que dans l'intervalle de pH compris entre 2 et 6, l'échantillon HB donne un taux d'extraction élevé même à une faible PH (pH=2.5).

En remarque aussi qu'il y a une augmentation de ce taux en fonction de pH jusqu'à la valeur 5 qui nous donne un taux maximum d'extraction égal à 97.01. Cette valeur est utilisée dans la suite du travail. Après cette valeur du pH le taux est diminué, on peut expliquer cette diminution par la déformation de la structure du matériau (échantillon HB) due aux valeurs élevées du pH.

#### IV-7-2 Influence du temps de réaction

Des suspensions de 0.05 g de l'échantillon HB dans 10ml d'une solution de  $Pb^{+2}$  de concentration 100mg/l et de pH fixé à 5 sont mises sous agitation pendant des temps de réaction allant de 5 à 60 minutes à température ambiante. Les suspensions sont ensuite séparées par centrifugation et les surnageants analysés. Les résultats pour l'échantillon HB sont donnés sur la Figure N°21 :



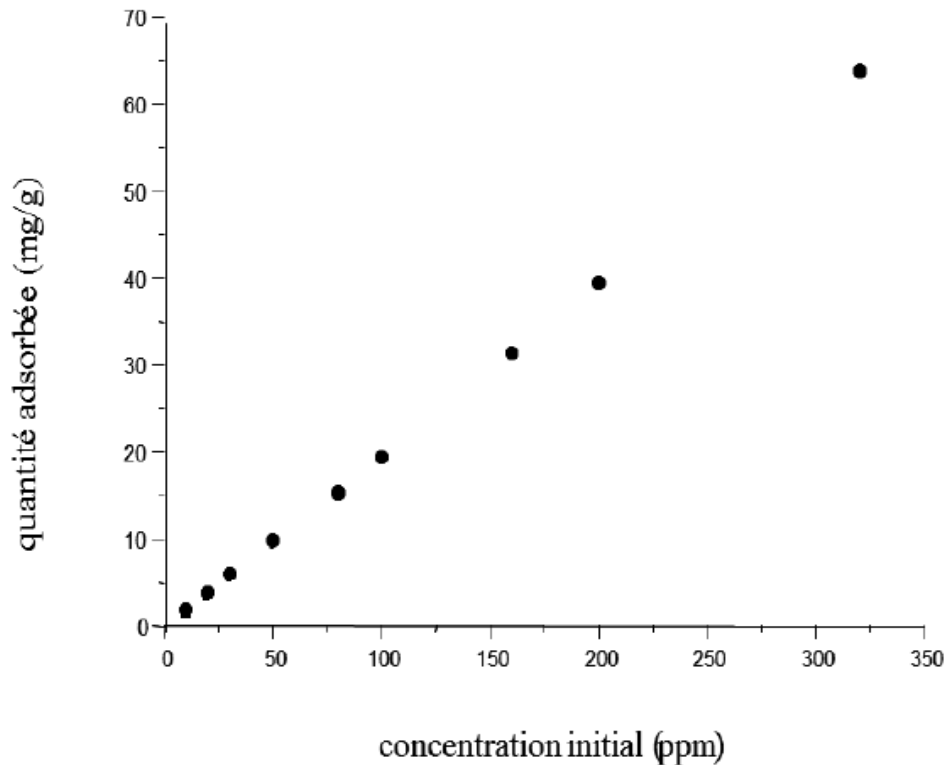
**Figure N°21 : Isotherme de l'influence du temps sur l'élimination du  $Pb^{+2}$  par l'échantillon HB**

La figure montre que le taux d'extraction en plomb augmente avec le temps de réaction pour atteindre un maximum après 60 minutes de réaction environ. Ce temps pour lequel le taux d'extraction est maximum est utilisé dans la suite de ce travail.

#### **IV-7-3 Influence de la concentration initiale de la solution**

On a étudié l'influence de la concentration initiale à fin de comprendre le comportement du matériau synthétisé en présence des solutions à différentes concentrations en plomb, pour cela on a préparé différentes suspensions à la base d'une quantité égale à 0.05g du matériau synthétisé (échantillon HB) et un volume de 10ml de solution  $Pb^{+2}$  de concentration varie entre 10 et 320 mg/l, avec un pH = 5 pendant une heure d'agitation en température ambiante. Après cette manipulation on sépare les suspensions par centrifugation et on analyse les surnageants.

Ces analyses nous donnent les résultats présentés dans la figure N°22 :



**Figure N°22 : isotherme d'influence de concentration initiale sur l'élimination de  $Pb^{+2}$**

La figure précédente donne la variation de la quantité du plomb adsorbée exprimé en mg de métal par gramme du matériau utilisé en fonction de la concentration initiale de la solution pour l'échantillon HB. on constate que la magadiite présente une grande activité dans l'extraction du plomb.

La quantité absorbante augmente de façon linéaire avec la concentration initiale du métal dans la solution.

Tableau : résultats d'élimination de  $Pb^{+2}$  par l'échantillon HB pour différents concentrations initiales, à pH=5

(mg/l)	abs	Ce (mg/l)	x/m (mg/g)	Extraction %
10	0.015	0.352	1.93	96.48
20	0.017	0.48	3.9	97.6
30	0.040	0.0475	5.99	99.48
50	0.045	0.6925	9.86	98.62
80	0.090	3.705	15.26	95.37
100	0.089	2.985	19.4	97.015
160	0.134	2.8125	31.44	98.24
200	0.123	2.4075	39.52	98.79
320	0.161	0.77	63.846	99.76

*CONCLUSION*

*GENERALE*

La protection de l'environnement devient de plus en plus une préoccupation collective. Pour cela des chercheurs ne cessent de travailler pour lutter contre la pollution de l'environnement.

Trois procédés sont connus pour être utilisés en fonction de la nature du traitement des eaux et des déchets : sont : Catalyse, échange ionique et adsorption

Dans ce travail on a essayé un petit peu de toucher ces sérieux problèmes de l'environnement nous avons concentré sur l'adsorption des métaux lourds par un matériau microporeux de grande surface spécifique avec des arrangements structuraux qui permettent non seulement l'intercalation mais également les réactions d'immobilisation.

Ce matériau dit magadiite est préparé par une synthèse hydrothermale dans un réacteur en présence eau distillée, source de sodium, source de silicium (LUDOX), et enfin l'éthanol.

Notre matériau caractérisé par plusieurs méthodes d'analyses tel que diffraction des rayons X, la micro sonde électronique à balayage, ces résultats prouvent que la rétention du plomb est possible.

La magadiite est ensuite utilisée dans l'élimination du plomb par extraction.

Objectif de la réaction d'extraction du plomb consiste à mettre en évidence l'efficacité de notre matériau comme extractant. Les résultats montrent que notre matériau extrait bien le plomb.

La réaction d'intercalation est fortement influencée par le temps de réaction ainsi que par le pH et la solution et la concentration initiale de la solution



*REFERENCES*

*BIBLIOGRAPHIQUES*



- [1] G. Lagaly, K. Beneke, A. Weiss, Magadiite and H-rnagadiite. 1: Sodium rnagadiite and some of its derivatives, *Am. Miner.* 60 (1975), 642-649.
- [2] R.A. Fletcher, D.M. Bibby, Synthesis of Kenyaite and Magadiite in the presence of various anions, *Clays Clay Miner.* 35 (1987), 318-320.
- [3] I.A. Crone, K.R. Franklin, P. Graham, J. Mater. Chem. 5 (1990), 2007-2011.
- [4] H.P. Eugster, Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded cherts, *Science*, 157 (1967), 1177-1180.
- [5] I.J. Bear, I.E. Grey, I.C. Madsen, I.E. Newnham, I.J. Rogers, Structures of the basic zinc sulfates  $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $m=3$  and  $5$ , *Acta Crystallographica*, B, B42(1986), 32-39.
- [6] Céline EYPERT-BLAISON Etude des propriétés physico chimiques de silices lamellaires synthétiques: le rôle de l'eau Septembre 2001.
- [7] White R. E., Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource, *The Journal of Applied Ecology*, 36 (1), 186 (1999).
- [8] Eslinger E., Peaver D., Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [9] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier (2006).
- [10] Fangxia.F, Kenneth.J, Balkus.Jr, Microporous and Mesoporous Materials 69, 2004, 85–96.
- [11] Sassi.M, Miché-Brindle.J, Patarin.J, Bengueddach.A, "Na-magadiite Prepared in water/alcohol medium: synthesis, characterization and use as a host material to prepare alkyltrimethylammonium- and Si-pillared derivatives". *Clay Minerals* 40, 2005, 369-378.
- [12] Liebau.F, Structural chemistry of silicates. Structures, bonding and classification. Berlin: Springer Verlag, 1985.
- [13] Shuqing.S, Qiuming.G, Jinhua.J, Lu.G, Ling.Y, *lettres matériaux* p62, 2008.
- [14] T.ZOLTAL, *amer .Mineral* ,p45, 1960, 960
- [15] I.KOSTOV, *Geochem Mineral ,Petrol.* Volume 1, 1975.
- [16] L.RYLAND, W.TAMELE, N.WILLSON, Publishing Cie, New York , United States , p93, 1960.
- [17] FRIPAT, J.LEONARDA, J.B.UYTTERHOEVEN, *Ithaca*, 69, 1965, 3274-3279
- [18] Eugster.H.B, *Science* 157, 1967, 1177.

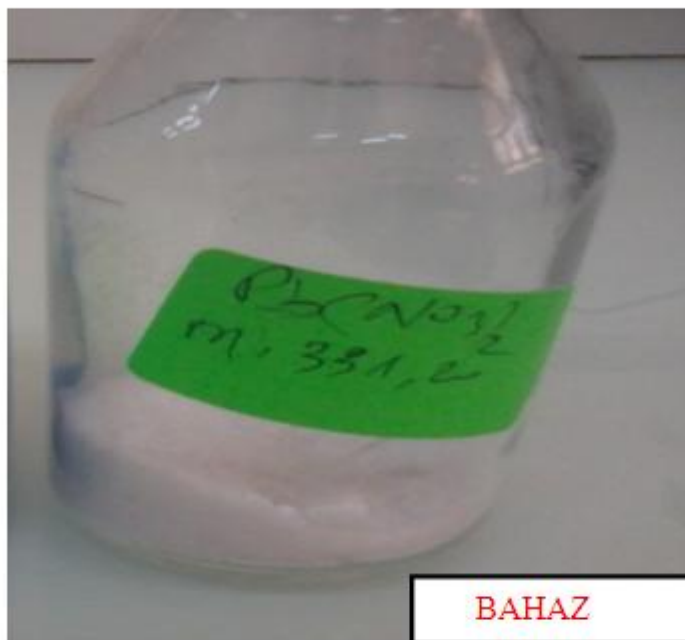
- [19] S.CAILLÈRE S. HENIN M. RAUTUREAU Minéralogie des argiles, Tome 1, structure et propriétés physico-chimiques, 2<sup>ème</sup> édition, INRA : actualités agronomiques8, édition.Masson, p189, 1982.
- [20] Z.JOHAN,G.MAGLIONE ,Mineral cristal,95,1972,371-382.
- [21] Mcatee.J.L, House.R. etEugester.H.B. Am. Miner, 53, **1968**, 2061.
- [22] Schwieger.W, Heideman.D et Bergk.K.H. REV. Chimie Minéral . 22, 1985,639.
- [23] Annehed.H et Falth.L. 5th International Conference on zeolites, Napoli, Recent Progress.Reports and Discussion, Edited by Sersale, C.Collela and Aiello,R, Giannini-Napoli, p5,1980.
- [24] Annehed.H, Falth.L et Lincoln.F.J et Kristallogr.Z. 159,**1982**,203.
- [25]Almond.G.G, Harris.R.k et Franklin.K.R.J. Mater.Chem, 74,**1997**,681.
- [26] Lagaly.G, Beneke.K, Weiss.A, Amer. Mineral. 60, **1975**, 642-649.
- [27] Yuh-Ruey.w, Sea-Fue.W, Li-Chung.C, Applied Clay Science 33, **2006**, 73-77
- [28] Fletcher.R.A, Bibby.D.M, Clays Clay Miner. 35, **1987**,318.
- [29] Lagaly.G, Beneke.K, Weiss.A, Amer. Mineral. 60, **1975**, 642-649.
- [30] Beneke.K, Lagaly.G, Amer Mineral, 68,**1983**, 818-826.
- [31] Spring.R, Davis.M.E, Kaufian.J.S, Dybowsky.C, IndEng.Chem.Res, 29, **1990**, 213-220.
- [32] Muraishi.H, Amer Mineral, 74,**1989**, 1147-1151.
- [33] Kwon.O.Y, Jeong.S.Y, Suh.J.k, Lee.J.M, **1995**.Hydrothermal syntheses of Na-magadiiteand Na-kenyaite in the presence of carbonate, Bull.KoreanChem. Soc. 16 (No. 8), 737-741.
- [34] Benkhatou.S, Mémoire de magister en chimie. « Extraction des métaux lourds par des silicates en feuillets intercalés par des molécules complexantes». Laboratoire des sciences et techniques de l'eau.**2007**.
- [35] Brenn.U, Schwieger.W, Karege.H.G, In Proc. 12th Inter.Zeolite..

- [36] Onyestyak.G, Pal-borbely.G, Beyer.H.K, Micropor.Mesopor.Mater. 43, **2001**, 73.
- [37] M. Di Benedetto,METHODES SPECTROMETRIQUESD'ANALYSE ET DE CHARACTERISATION Dossier SAM 1997 LES METAUX LOURDS, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- [38] Baba Ahmed Abderrazzak , étude de contamination et d'accumulation de quelques métaux lourds dans des céréales ,des légumes et des sols agricoles irrigués par des eaux usées de la ville de Hammam Boughrara,2012.
- [39]JaapSteketeeTauwby, Cahiers SKB Métaux lourds Fondation Développement et transfert de connaissances sur le sol ,Février 2010 .
- [40]Lutful I. Khanet M. Sahidul Alam, Members of ASCE,Heavy metalremovalfromsoil by coupledelectric-hydraulic gradient,1994.
- [41] Miquel, M. Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé.Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat. 2001.
- [42] INRS (Institut de Recherche et de Sécurité). Métaux et composés minéraux. Tirés à part des Cahiers de notes documentaires –, 1<sup>er</sup> trimestre 1998, n° 170-FT n° 59, 8p.
- [43] Schuhmacher, M. Granero, S. Bellés, M. Lobet J. et Domingo, J L, Levels of metals insoils and vegetation in the vicinity of a municipal solidwasteincinerator, 1995.
- [44]Lauwerys .R,toxicologie industrielle et intoxication proffesinnelle, 3<sup>ème</sup> édition Masson Paris ; 1990
- [45] site de l'Université de Nottingham : <http://www.periodicvideos.com/>.
- [46] M B. BENADDA, mesure des émissions et le traitementdes métaux dans les fumées Cas du cadmium, du mercure et du plomb Etat de l'Art , LAEPSI INSA de Lyon avril 2012.
- [47]guide méthodologique du plomb appliquée à la gestion des sites et des sols polluées. Rapport final juin 2004.
- [48]Fiche établie par les services techniques et médicaux de INRS N.Bonnard, M.Facly ,A.Hesbert ,D.Jacot , F.Pillière ,O.Schneider ,P.Serre ,édition 2006
- [49]NRIAGU, J. O., PACYNA, J M. Quantitative assessment of worldwide contaminationof air, water and soils by trace metals. Nature, vol. 333, n° 12, p 134-139.1998.

- [50] CHIMIE ET ECOLOGIE. Impact des métaux lourds sur l'homme et l'environnement influencé de la spéciation - Le cas du plomb. Paris : Chimie Ecologie, p73, 1998,
- [51] INSERM (Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale). Plomb dans l'environnement : quels risques pour la santé. Paris : INSERM, 1999, p 461.
- [52] Lebeau, T., Lelièvre, C., Wolbert, D., Laplanche, A., Prados, M., & Côté, P. Effect of natural organic matter loading on the atrazine adsorption capacity of an aging powdered activated carbon slurry. *Water Research*, 33(7), 1695-1705. 1999.
- [53] J.B. HARSH, H.E. DONER, *Soil Science. Am.j* ,48,1984,1034-1039.
- [54] M. Bouvet. Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia, 2005.
- [55] Crini G, Badot P. M, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bio-adsorption et oxydation chimique. Université de Franche-comté, 2007.
- [56] Chitour C. E, *Physico – chimie des surfaces: l'adsorption gaz – solide et liquide – solide*, Tome 1, 2<sup>ème</sup> édition, OPU, Alger, 1981.
- [57] BOULKRAH H, étude comparative de l'adsorption des ions de plomb sur différents adsorbants, p55, 2008.
- [58] OUFFAD. Z, étude de la sorption des composés phénoliques sur des bentonites modifiées, 2011
- [59] Crini G, Badot P, Guibal E, Chitine et chitosane: Du biopolymère à l'application, université de Franche-Comté, (2009).
- [60] Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43-92 (1999).
- [61] Koch D., 2002. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cutoff walls, *Applied Clay Sci.* 21, 1-11.
- [62] J. R. Dean, *Extraction Methods for Environmental Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [63] E. GONZALEZ –PRADAS, M. VILLAFRANCA-SANCHEZ, F. CATON-CRUZ, M. SOCIAS-VICIANNA, *chemical technology and biotechnology*, 1994.

- [64] KUHN. PH , zéolithe et chimie organique, élaboration des nouvelles voies de chimie verte, université Strasbourg ,2011.
- [65]S,GUPTAA, GRISHNA ,G.BHATTACHARYYAB.Applied Clay Science ,p30,2005.
- [66] JACOBS . Pierre Auguste, « ZÉOLITES », EncyclopædiaUniversalis consulté le 8 mai 2015. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/zeolites/>
- [67] G.HORVATH,K.KAWAZOE.p16,1983,470.
- [68] S.J.GREGG,SING,K.S.W, In adsorption surface area and porosity, ED.GREEG,S.J.ET SING,K.S.W, AcademicPress, London,1991.
- [69]KARANFIL T., KILDUFF J.E. (1999), "Role of granularactivatedcarbon surface chemistryon the adsorption of organic compounds.1 Prioritypollutants, Environmental Science andTechnology, **33** (18), 3217-3224.
- [70]Dieter L, corrosion et chimie des surfaces des métaux, 1er édition, université Romandes, Lausanne, (1993).
- [71]BRINDLEY,GW ;AM , Miner ;54,1969,1583
- [72] M.BOUCHEKARA,ADJAFRI,N.VANTHYNE ,C.ROUDDEL,X ,2002,72-79
- [73] SING,K.S.W ;EVERTT, D,H,HAUL, R.A.W, MOUCOU,L,PIRDITI, RAROUQUE  
SOL ET SIEMIENIEWSKA,T, pure applchem ;57,1985 ;603

**ANNEXE**



BAHAZ

Photo 1: produit de nitrate du plomb



BAHAZ

Photo 2 : les solutions du plomb

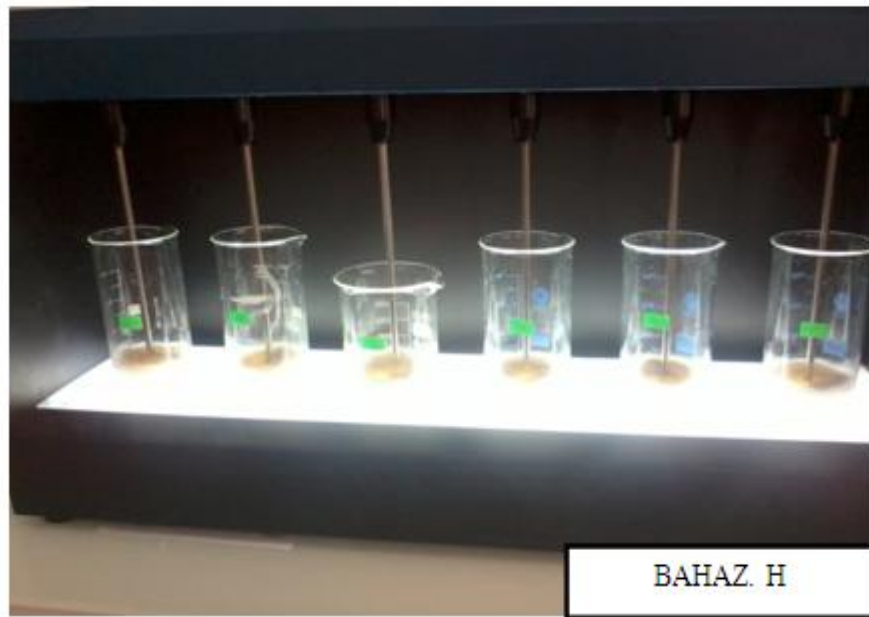


Photo 3 : Agitation des suspensions par jar test



Photo4 :La centrifugeuse





Photo 5 : Le pH mètre



Photo 6 : poudre de silice



Photo 7 : réacteur de synthèse



Photo 8 : spectrophotomètre UV