

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



**Université de Ghardaïa**

N°d'ordre

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:**

**Extraction d'un métal lourd (plomb) par une  
argile« Montmorillonite »**

**PAR:**

**BENABDERRAHMANE Hadjer**

**Jury:**

**M<sup>r</sup>: Hadj Seyd Abdelkader**

**M<sup>r</sup>: MECHRI BACHIR**

**M<sup>me</sup> Bouamer Kheira**

**M<sup>me</sup> Moulai Kerroumia**

Maitre de conférences A Univ. Ghardaïa

Maitre Assistant A Univ. Ghardaïa

Maitre Assistant A Univ. Ghardaïa

Maitre Assistant A Univ. Ghardaïa

**Président**

**Examinateur**

**Examinatrice**

**Promotrice**

**ANNEE UNIVERSITAIRE: 2014/2015**

## *Dédicace*

*À ceux qui n'ont jamais cessé de se sacrifier pour mon avenir, À ceux que je dois mon bonheur et mes joies,  
À mes très chers parents.*

*À mes chers frères pour leurs aides, leurs encouragements et leur présence à côté de moi pendant toute la vie universitaire ;*

*À mes fidèles sœurs pour leur présence à tout moment et leur soutien moral ;*

*À tous les membres des familles : BENABDERRAHMANE et BENAMMARE*

*Sans exception.*

*À tous mes amies.*

*À tous mes collègues de spécialité Hydraulique.*

*BENABDERAHMANNE Hadjer*

# Remerciement

*Merci à notre bon Dieu, notre guide, notre force, notre bonheur, et la raison de notre existante. C'est lui qui nous a fait comprendre le but de cette vie, et qui nous a donné le pouvoir d'aimer les gens et d'apprécier les choses. Merci qu'il soit avec nous dans les moments les plus difficiles.*

*Il m'est très agréable d'exprimer toute ma gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à ma promotrice **M. MOULAY Karaumia**, pour m'avoir dirigée, orientée, conseillée et pour leur présence le long de ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont aussi à : **Mr. HADJ SEYDA, M. BOUAMERK, M. BABAAMER.Z, Mr. BEN ADDA.L, Mr. MECHRI B, Mr. Et OULED Belkhair C**, pour leurs aides et leurs précieux conseils.*

*Je voudrais remercier les laborantins au laboratoire de chimie et d'hydraulique à l'université de Ghardaïa surtout **Mlle. BOURTIMMA, M et MOULAI, A**, qui ont mis à moi tous les moyens nécessaires et pour leur conseils et leur patiences*

*Mes remerciements s'adressent aussi aux membres de jury qui ont accepté d'examiner ce modeste travail afin de l'enrichir à travers leurs critiques et conseils.*

*Merci à l'ensemble des enseignants que j'ai eu la chance de connaître durant mes études et surtout les enseignants du département Science et technologie.*

*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.*

**Merci**

# *Liste des abréviations*

<b>μm</b>	: Micromètre.
<b>Å</b>	: Angström.
<b>O</b>	: Couche Octaédrique.
<b>T</b>	: Couche tétraédrique.
<b>C.E.C</b>	: Capacité d'Echange Cationique.
<b>Méq</b>	: Milli équivalent.
<b>OMS</b>	: Organisation Mondial de la Santé.
<b>B.E.T</b>	: Brunauer,Emmett,et Teller.
<b>SiO<sub>4</sub></b>	: Silicate.
<b>S<sub>sp</sub></b>	: Surface spécifique.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	: Silice.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: Oxyde d'aluminium.
<b>CaO</b>	: Oxyde de calcium.
<b>MgO</b>	: Oxyde de magnésium.
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	: Oxyde de sodium.
<b>K<sub>2</sub>O</b>	: Oxyde de potassium.
<b>Abs</b>	: Absorbance.
<b>C°</b>	: Degré Celsius
<b>K°</b>	: Degré Kelvin.
<b>T</b>	: Transmission.
<b>pH</b>	: Potentiel d'Hydrogène.
<b>DRX</b>	: Diffraction de rayon X.
<b>UV</b>	: Ultra-Violet.

# Table des matières

Introduction .....	1
--------------------	---

## Chapitre I: Généralité sur les argiles

I.1. Introduction.....	04
I.2. Historique.....	04
I.3. Origines des argiles.....	05
I.4. Définition .....	05
I.5. Structure et cristalochimie des argiles .....	05
I.5.1. Couche tétraédrique .....	06
I.5.2. Couche octaédrique.....	06
I.5.3. Espace interfoliaire .....	06
I.6. Classification des minéraux argileux.....	07
I.6.1. Minéraux à 7Å .....	07
I.6.2. Minéraux à 10Å .....	08
I.6.3. Minéraux à 14Å .....	08
I.6.4. Les argiles interstratifiées .....	13
I.6.5. Les minéraux à couches discontinues et à fascié fibreux.....	13
I.7. Propriétés des argiles .....	13
I.7.1. Colloïdalité.....	14
I.7.2. Dispersion .....	14
I.7.3. Adsorption d'ions.....	14
I.7.4. Gonflement et hydratation .....	14
I.7.5. Capacité d'échange .....	15
I.7.6. Surface spécifique.....	15
I.8. La montmorillonite .....	16
I.8.1. Historique.....	16
I.8.2. Forme naturelle .....	16
I.8.3. Structure de la montmorillonite .....	17
I.8.4. Applications de la bentonite.....	20
I.9. Conclusion .....	20

## Chapitre II: Généralité sur les métaux lourds

II.1. Introduction .....	22
II.2. Generalite.....	22

<a href="#">II.3. Origines des metaux lourds dans l'environnement</a> .....	23
<a href="#">II.3.1. Les sources naturelles</a> .....	<u>23</u>
II.3.2. Les sources entropiques .....	24
<a href="#">II.4. Impact toxicologique</a> .....	24
<a href="#">II.4.1. Exposition</a> .....	24
<a href="#">II.4.2. Effets des metaux lourds sur le milieu aquatique</a> .....	25
<a href="#">II.5. Normes et reglementation</a> .....	26
<a href="#">II.6. plomb</a> .....	28
<a href="#">II.6.1. Proprietes physico-chimiques du plomb</a> .....	29
<a href="#">II.6.2. Origines de la pollution au plomb</a> .....	30
II.6.1. Plomb d'origine naturelle.....	30
II.6.2. Plomb d'origine anthropique.....	30
II.6.3. plomb dans l'environnement.....	30
<a href="#">II.6.4. La toxicite du plomb</a> .....	32
<a href="#">II.6.5. Les voies d'exposition</a> .....	32
<a href="#">II.6.6. Les sources d'exposition humaine au plomb</a> .....	33
<a href="#">II.6.7. Les principaux effets toxiques du plomb pour l'homme</a> .....	34
<a href="#">II.6.7.1. Les effets chez l'adulte</a> .....	34
<a href="#">II.7. Methodes de depollution</a> .....	34
<a href="#">II.7.1. L'adsorption</a> .....	35
<a href="#">II.7.1.1. Description du phenomene d'adsorption</a> .....	35
<a href="#">II.7.1.2. Caracteristiques de l'adsorption</a> .....	36
<a href="#">II.7.1.3. Isothermes d'adsorption</a> .....	36
<a href="#">II.7.1.4 Isotherme d'adsorption a l'interface solide liquide</a> .....	37
<a href="#">II.7.1.5 Modelisation des isothermes d'adsorption</a> .....	37
<a href="#">II.7.1.6. Les types d'adsorbants</a> .....	39
<a href="#">II.7.1.7. Facteurs influençant le phenomene d'adsorption</a> .....	40
II.8. <a href="#">Conclusion</a> .....	42

## ***Chapitre III: Matériels et méthodes***

<a href="#">III.1. Introduction</a> .....	44
<a href="#">III.2. Protocole expérimental</a> .....	44
<a href="#">III.2.1. Préparation de bentonite</a> .....	44
<a href="#">III.2.2. Techniques de caractérisation utilisées</a> .....	45

<a href="#">III.2.3. Etude d'élimination du plomb II</a> .....	47
<a href="#">III.2.3.1. Réactifs et matériels utilisés</a> .....	47
<a href="#">III.2.3.2. Préparation de solution du plomb</a> .....	47
<a href="#">III.2.3.3. Spectrophotométrie ultraviolet/visible</a> .....	47

## ***Chapitre IV: Résultats et discussions***

<a href="#">IV.1. Introduction</a> .....	50
<a href="#">IV.2. Caractérisation de bentonite</a> .....	50
<a href="#">IV.2.1. Fluorescence X</a> .....	50
<a href="#">IV.2.2. Spectroscopie infrarouge</a> .....	51
<a href="#">IV.2.3. DRX</a> .....	54
<a href="#">VI.3. Etude d'extraction</a> .....	56
<a href="#">IV.3.1. Influence du temps de réaction</a> .....	56
<a href="#">IV.3.2. Influence du pH</a> .....	57
<a href="#">IV.3.3. Influence de la concentration initiale de la solution</a> .....	58
<a href="#">Conclusion générale</a> .....	61
<a href="#">Références bibliographiques</a> .....	63
<a href="#">Annexes</a> .....	70

## *Liste des figures*

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>Figure 01</b>	Composition des couches tétraédriques et octaédrique.	07
<b>Figure 02</b>	Argile de type 1:1.	09
<b>Figure 03</b>	La structure d'une argile de type 2:1.	10
<b>Figure 04</b>	Structure d'une argile de type 2:1:1.	11
<b>Figure 05</b>	Représentation schématique de la structure de la Montmorillonite sans substitution.	18
<b>Figure 06</b>	Schéma structural de la Montmorillonite (Modèle EDELMAN-FAVEJEE).	19
<b>Figure 07</b>	Phénomène d'adsorption	35
<b>Figure 08</b>	La bentonite utilisée.	44
<b>Figure 09</b>	Spectre-Infra Rouge de la Bentonite	53
<b>Figure 10</b>	Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite.	55
<b>Figure 11</b>	Courbe d'étalonnage de UV de Pb <sup>+2</sup> .	56
<b>Figure 12</b>	Isothermes d'élimination de Pb <sup>+2</sup> par BE-Na à différents temps de contact.	57
<b>Figure 13</b>	Isothermes d'élimination de Pb <sup>+2</sup> par BE-Na à différent pH.	58
<b>Figure 14</b>	Isotherme d'influence de concentration initiale sur l'élimination de Pb <sup>+2</sup> .	59

## Liste des tableaux

<b><i>N°</i></b>	<b><i>Titre</i></b>	<b><i>page</i></b>
<b>Tableau 01</b>	Classification des phyllosilicates.	12
<b>Tableau 02</b>	Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds.	24
<b>Tableau 03</b>	Principaux effets des métaux lourds.	26
<b>Tableau 04</b>	Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable (Législation Française, OMS) .	27
<b>Tableau 05</b>	Normes des métaux lourds.	28
<b>Tableau 06</b>	Caractéristiques du plomb.	29
<b>Tableau 07</b>	Les réactifs utilisés.	47
<b>Tableau 08</b>	Analyses chimiques avec la fluorescence X.	50

## *Liste des relations*

<b><i>N°</i></b>	<b><i>page</i></b>
<b>Relation II-1</b>	38
<b>Relation II-2</b>	38
<b>Relation II-3</b>	38
<b>Relation II-4</b>	38
<b>Relation II-5</b>	39
<b>Relation II-6</b>	45
<b>Relation II-7</b>	45
<b>Relation II-8</b>	46
<b>Relation II-9</b>	48

---

# *Introduction*

---

## Introduction générale

Depuis plus de cinquante ans, la pollution est l'un des plus graves problèmes auxquels est confronté notre monde moderne.

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes s'accompagne d'une pollution des eaux et de l'atmosphère. Cette civilisation industrielle galopante modifie considérablement l'environnement et de ce fait peut altérer la santé des hommes.

A la suite d'incidents de pollution par des éléments toxiques tels que le nickel, le cuivre, le plomb, le zinc, le cadmium, ...etc. On s'est attaché à une recherche rigoureuse de moyens d'épuration des eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel.

Si l'efficacité et la sélectivité des résines échangeuses d'ions et du charbon actif ne sont plus à démontrer, leurs prix de revient élevés sont des inconvénients que l'on ne saurait négliger.

Il est donc intéressant de trouver un autre moyen d'épuration tout aussi efficace mais aussi plus économique. Pour répondre à ces différentes contraintes de la lutte contre la pollution, nous avons entrepris l'étude de la fixation du Plomb sur une argile algérienne : la Bentonite de Maghnia. Le choix de cette argile nous a été fixé d'une part sa grande disponibilité en Algérie mais aussi par son bas prix de revient. Cette argile possède des propriétés particulières de rétention des métaux lourds.

Les propriétés spécifiques de ces argiles (hydratation, gonflement, piégeage des polluants, etc....) expliquent l'essentiel de leurs propriétés d'isolement et d'adsorption.

Dans ce présent travail, nous nous sommes attelée à étudier la fixation du plomb sur des matériaux argileux.

Ce travail comporte 2 parties :

La première partie, théorique est consacrée à une approche bibliographique en premier lieu généralités sur les argiles en cas particulier la montmorillonite, sa structure et ses applications. En deuxième lieu généralités sur les métaux lourds en cas particulier le plomb, ses propriétés, sa toxicité, et son élimination.

Dans la deuxième partie, expérimentale nous exposons les protocoles et les techniques d'analyses suivies de notre travail : les méthodes de caractérisations et d'analyses effectuées de notre matériau (DRX, Infrarouge, fluorescence X) .Ensuite utilisation de cette dernière dans la réaction d'extraction du plomb (II) à partir de solution à différentes concentration.

# Introduction

---

Ainsi plusieurs facteurs tels que le temps de réaction, le pH et la concentration initiale de la solution, seront étudiés.

Enfin, une conclusion générale est présentée à la fin de ce mémoire.

*CHAPITRE I :*

---

*Généralité sur les argiles*

---

# Généralité sur les argiles

---

## I.1. Introduction

Les argiles sont des nanoparticules, particulièrement remarquables par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillet offre une grande surface spécifique, et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique. L'étude de leur réactivité est un enjeu majeur en science de l'environnement, avec des retombées importantes, tant sur le plan fondamental appliqué en particulier dans la gestion et la protection des ressources comme l'eau.

L'intérêt qui lui est accordé, se justifie par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charge sur la surface, leur possibilité d'échange des cations et aussi par une large disponibilité dans la nature.

## I.2. Historique

Au microscope, les argiles Kaoliniques apparaissaient comme un fin grisé et c'est sur ce fond d'allure amorphe, colloïdal, qui se montraient de fines paillettes de Kaolinite. La taille des particules était donc telle que l'examen au microscope optique ne fournissait aucune donnée relative à de telles particules [1].

La première analyse chimique a été faite sur Kaolin en 1746, ces analyse furent multipliées, mais dans la confusion. La moindre impureté, le moindre mélange, faisait varier les compositions chimiques obtenues.

Par la suite, l'étude cristallographique des argiles a fait un très grand progrès. Les travaux de L.Pauling en 1930 qui exploitait les données antérieures obtenus par L.Bragg et C.Maugin, ont permis la détermination des structures cristallines des micas et des chlorites au moyen de la diffraction des rayons X [2].

En outre, la méthode d'analyse thermique différentielle des argiles inaugurée par Le Chatelier, lui a permis de classer les diverses argiles d'après la façon dont elles se comportent à la cuisson [3].

Enfin, grâce au microscope électronique, la connaissance de la structure des fines particules d'argiles a pu être précisée en accord avec l'analyse radio cristallographique, et l'on admet maintenant que toutes les argiles sont des particules primaires, formés elles-mêmes par un empilement de sorte de cristallites élémentaires disposées en feuillets dont l'épaisseur est de quelques angströms [3].

# Généralité sur les argiles

---

## I.3. Origines des argiles

Les argiles sont des matériaux sédimentaires de la couche superficielle de l'écorce terrestre, obtenus par dégradation et altération par l'hydrolyse des minéraux des roches éruptives et magmatiques sous l'action physique et chimique des eaux de surface. Ces résidus détritiques sont déplacés par voie glaciaire, fluviale ou éolienne et se déposent dans les bassins de sédimentation. Le terme argile possède différents sens qui ne se recouvrent que globalement. Il peut désigner des minéraux de structures et propriétés particulières, des roches argileuses composées pour l'essentiel de ces minéraux ou bien la partie la plus fine d'une analyse granulométrique d'un sol meuble inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , cependant cette dernière sont des minéraux argileux résultant de la destruction des roches (les roches sédimentaires contiennent 50 %, les schistes 50 à 80 % et les roches éruptives donnent, par décomposition, des argiles). On dit qu'un sol est argileux s'il contient plus de 50% de minéraux argileux [83].

Les minéraux d'argiles sont fondamentalement constitués de silicium, aluminium, oxygène et ions hydroxyles. Ce sont des phyllo silicates d'alumine hydratés, le préfixe «phyllo» désignant des minéraux qui prennent des formes de feuillets, cette structure leur confère des propriétés adsorbants et plastiques.

## I.4. Définition

Les argiles sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, à structure en feuilles (phyllo-silicates) ; elles sont douées de propriétés particulières : par leurs charges négatives, elles retiennent des cations sous la forme échangeable ; certaines ont la capacité d'absorber de l'eau entre les feuillets (argiles gonflantes), ce qui provoque d'importantes variations de volume entre les saisons sèches et humides. Comme des colloïdes elles peuvent se trouver dans le sol à l'état dispersé (en milieu fortement alcalin par exemple) ou à l'état floculé (en présence de cations polyvalents,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ) et jouent de ce fait un grand rôle dans la formation d'agrégats dont elles constituent, avec la matière organique, les ciments [4].

## I.5. Structure et cristallographie des argiles

Les argiles sont des matériaux lamellaires constitués par l'empilement de feuillets, elles ont quatre niveaux d'organisation :

- ❖ Les plans sont constitués d'atomes ;
- ❖ Les couches tétraédriques et octaédriques sont constituées de combinaison de plans;

## Généralité sur les argiles

---

- ❖ Les feuillets tétraédriques et octaédriques sont constitués de combinaison des couches ;
- ❖ Ainsi le cristal est le résultat de l'empilement de ces couches.

Les principaux constituants de l'argile sont le silicium et l'aluminium, qui forment sa charpente. Ces ions occupent les centres des structures tétraédriques et les autres cations métalliques occupent les centres des octaèdres, en plus des molécules d'eaux.

Si deux des centres de la couche octaédrique sur trois sont occupés par un ion métallique trivalent tel que  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , cette argile est dite dioctaédrique, par contre si la totalité des cavités de cette même couche octaédrique est occupée par des ions métalliques bivalents, tels que le  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , on dira que cette argile est trioctaédrique.

Il peut exister une substitution isomorphique au sein de la structure de l'argile telle que ;  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent remplacer le  $\text{Si}^{4+}$  dans les couches tétraédriques ou  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  peuvent aussi remplacer le  $\text{Al}^{3+}$ . Le résultat de ces substitutions donne naissance aux déficits de charges, ce qui nous permet de définir le rôle des ions compensateurs (afin de rendre à l'argile son électroneutralité). Ces structures peuvent être décrites comme suit:

### I.5.1. Couche tétraédrique

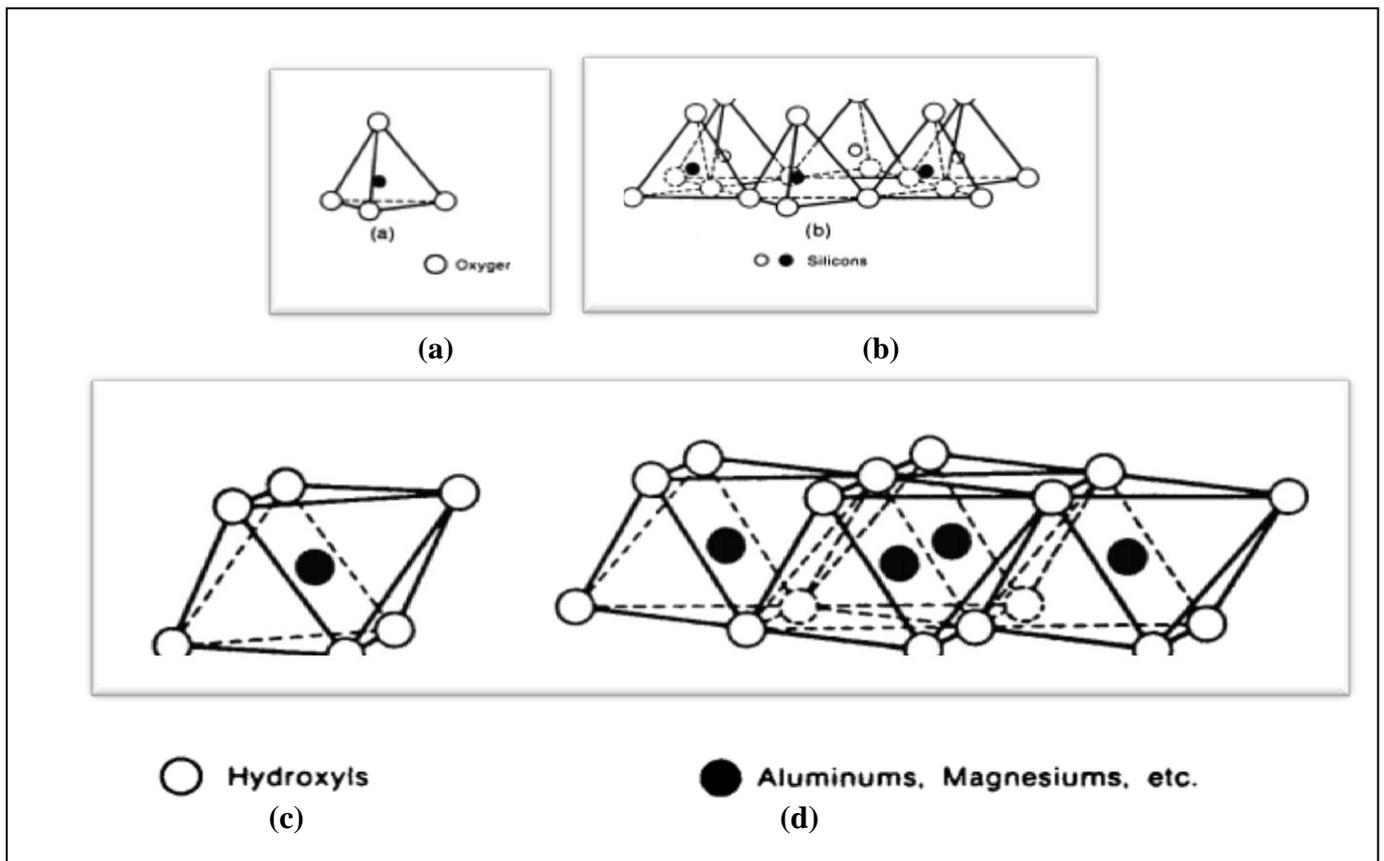
Un tétraèdre est composé d'un atome de silicium (Si) entouré de quatre atomes d'oxygène (O) (figure 1(a)). Ces tétraèdres s'agencent entre eux formant des mailles hexagonales en se partageant des oxygènes, ceci donne naissance à un empilement tétraédrique comme le montre la figure 1 (b).

### I.5.2. Couche octaédrique

Selon la figure 1(c), un octaèdre est formé de cations métalliques tels que le  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  entourés de six atomes d'oxygène. La couche octaédrique est constituée d'un enchainement d'octaèdres (figure 1(d)).

### I.5.3. Espace interfoliaire

Dans la structure des argiles, la distance qui sépare deux feuillets élémentaires parallèles est appelée espace interfoliaire. Chaque argile possède son propre espace interfoliaire.



**Figure 01 : Composition des couches tétraédriques et octaédriques: (a) Tétraèdre, (b) couche tétraédrique, (c) octaèdre, (d) couche octaédrique.**

## I.6. Classification des minéraux argileux

Selon l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA), ainsi que d'autres auteurs internationaux comme Brindley et Brown [5], Caillière et Henin [6] et Grim [7], ont classé les phyllosilicates selon des critères bien définis :

- ❖ Type de combinaison des feuillets : T/O ou 1:1 ; T/O/T ou 2:1 ; T/O/T/O ou 2:1:1 ;
- ❖ La charge de la couche ;
- ❖ Le contenu de l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau...).

Cette classification se base sur l'épaisseur de l'espace interfoliaire et la structure du feuillet, ainsi on définit l'existence de trois classes:

### I.6.1. Minéraux à 7Å

La structure de ce groupe est composée d'une couche tétraédrique liée avec une

## Généralité sur les argiles

---

couche octaédrique, comme l'explique la figure 2. Cette classe est dite de type T/O ou de type 1:1, l'épaisseur du feuillet est de 7Å. La principale famille de ces minéraux est la kaolinite formule générale  $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ , Cette argile est dite dioctaédrique [8].

### I.6.2. Minéraux à 10Å

Ces minéraux ont une structure de type T/O/T ou 2:1, ils se composent d'une couche octaédrique qui se trouve entre deux couches tétraédriques dont l'une est renversée par rapport à l'autre comme le montre la figure 3. Ce genre de minéraux regroupe des argiles trioctaédriques et des argiles dioctaédriques.

### I.6.3. Minéraux à 14Å

La structure de ces minéraux est constituée de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, comme reporté dans le tableau 1 [23], ces argiles sont dites de type T/O/T/O ou 2:1:1 (figure 4).

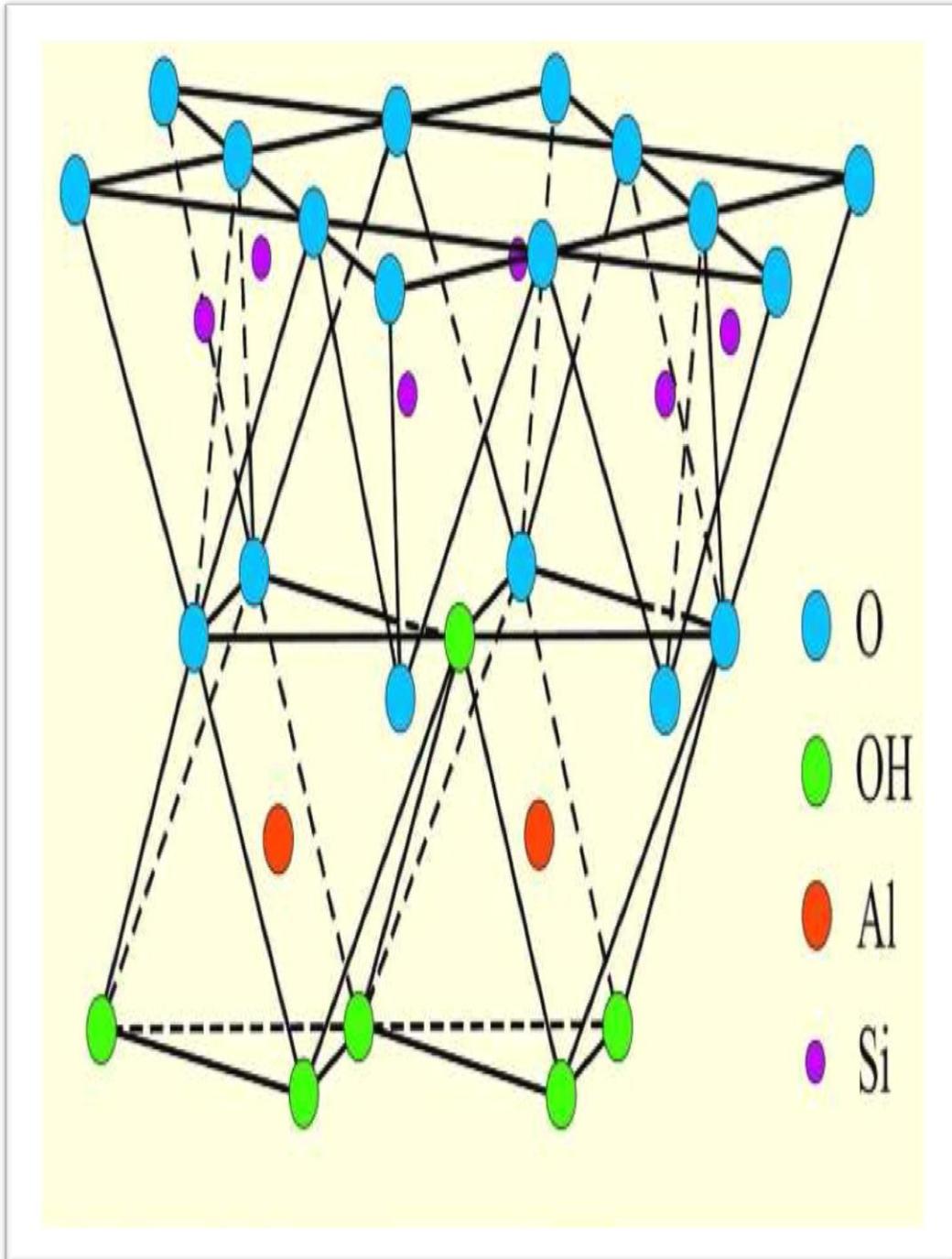


Figure 02 : Argile de type 1:1.

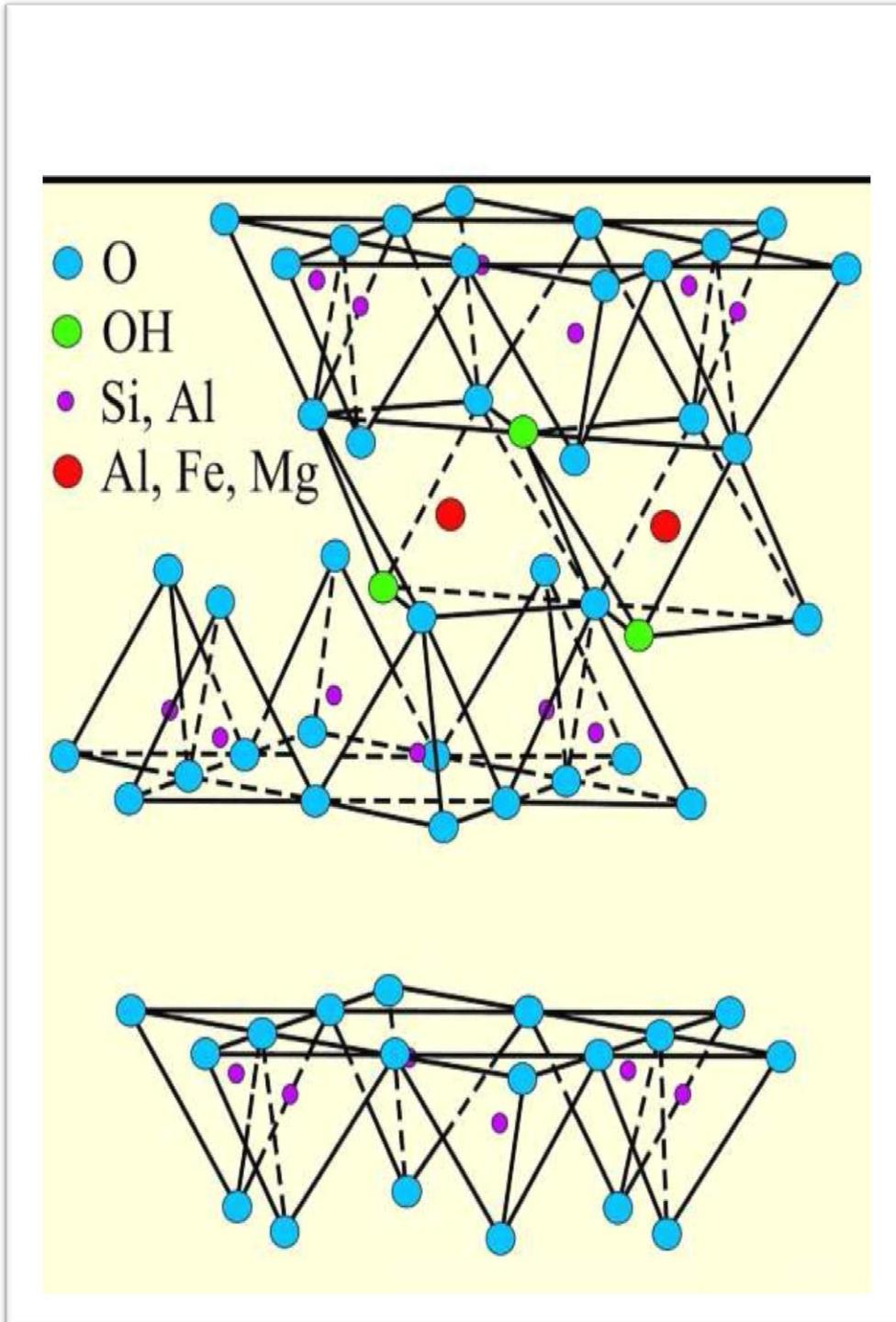


Figure 03 : La structure d'une argile de type 2:1.

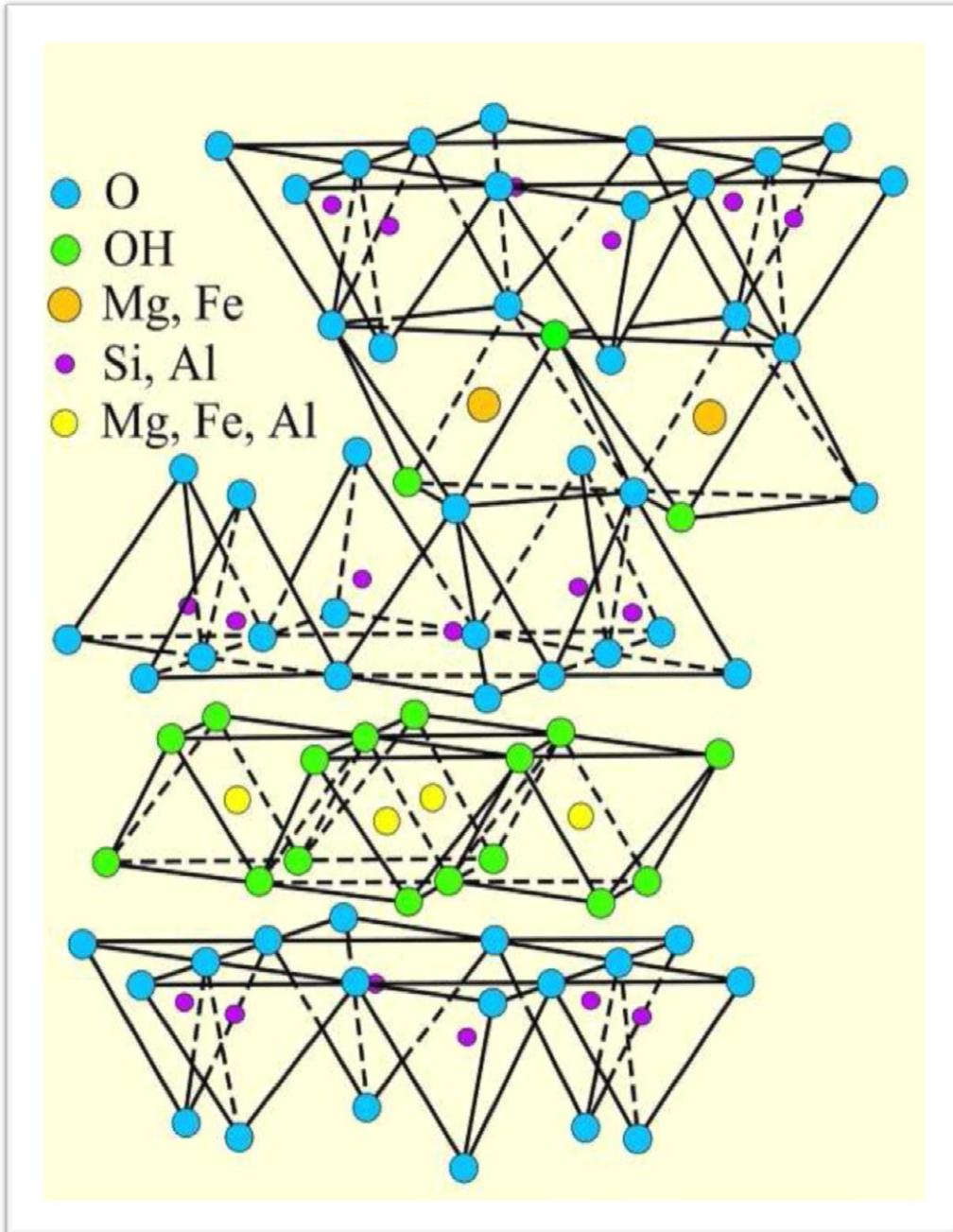


Figure 04 : Structure d'une argile de type 2:1:1.

## Généralité sur les argiles

**Tableau 01: classification des phyllosilicates [23].**

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1:1	Kaolinite	kaolinites	dichite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	kaolinite		$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
	métahalloysitehalloyte		$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$	
	serpentine	antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	
		pyrophyllite	Pyrophilite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
talc	talc	talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	
	smectite	smectites dioctaédriques	montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
smectites trioctaédriques		saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$	
2:1	Vermiculites	vermiculite dioctaédriques	Vermiculite dioctaédriques	$(Al.Fe...)_2(Si.Al)_4O_{10}(OH)_2$
		vermiculite trioctaédriques	Vermiculite	$(Mg.Fe...)_2(Si.Al)_4O_{10}(OH)_2$
	micas	micas dioctaédriques	muscovite	$K.Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		micas trioctaédriques	phlogopite	$K.Mg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
2:1:1	chlorite	chlorite trioctaédriques	Espèces différentes	$(Mg.Fe...)_6(Si.Al)_4O_{10}(OH)_2$

# Généralité sur les argiles

---

## I.6.4. Les argiles interstratifiées

Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux ou plusieurs types de feuillets. Il ne s'agit pas d'un simple mélange physique de différents composés mais d'un minéral à part entière. L'interstratification est due :

- ❖ Aux liaisons fortes dans les feuillets individuels mais faibles entre les feuillets ;
- ❖ A la configuration proche de tous les feuillets avec l'oxygène pointant vers l'extérieur.

Il s'agit de minéraux très fréquents dans la nature, mais souvent négligés en raison de l'impossibilité d'être quantifiés par diffraction des rayons X.

Les critères de classification sont en fonction des types de couches impliquées, du pourcentage de chaque couche et de la séquence verticale de l'empilement (régulier ou non).

## I.6.5. Les minéraux à couches discontinues et à fascié fibreux

Ces minéraux sont aussi dits des minéraux à pseudo-feuillets. Ces derniers se caractérisent par la discontinuité de leurs feuillets. Ces argiles présentent une structure de base de type 2:1, les tétraèdres sont reliés entre eux et l'oxygène apical pointe toujours vers le haut et le bas dans les rubans adjacents.

Les couches tétraédriques sont continues, tandis que, les octaédriques sont discontinues [9], ce qui crée un large espace entre les chaînes [10,11], appelé les canaux qui se remplissent d'eau et de cations échangeables. Cette structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres. Ces rubans sont disposés de telle façon que la structure présente en coupe donne l'aspect d'une brique creuse [12,13]. Ainsi en suivant la longueur du ruban, on constate que les argiles fibreuses comptent deux familles : les sépiolites et les palygorskites.

## I.7. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux ont un comportement particulier vis-à-vis de l'eau. Une particule argileuse en suspension dans l'eau est colloïdale, se disperse, gonfle et adsorbe des quantités d'eau.

### I.7.1. Colloïdalité

Le terme colloïdal désigne des substances assez divisées pour que les particules ne soient visibles qu'au microscope électronique [14]. Donc la colloïdalité est liée à l'extrême finesse des particules. On sait qu'à ce stade de division, les particules forment des suspensions stables et donnent lieu à des phénomènes de prise grâce à leur grande surface d'interaction [14].

## Généralité sur les argiles

---

La colloïdalité vient du fait que des charges négatives sont présentes à la surface des particules. Pour respecter l'électroneutralité des grains d'argiles, celles-ci vont s'entourer d'une double couche. L'une fixe et l'autre diffuse.

### I.7.2. Dispersion

Les argiles se dispersent dans l'eau et forment des suspensions plus ou moins stables [14]. La dispersion de l'argile est due à :

- ❖ La propriété colloïdale ;
- ❖ La capacité d'échange ;
- ❖ L'appartenance au groupe des silicates.

L'édifice silicate est un stabilisateur des propriétés relatives aux colloïdes échangeurs de cations [14].

### I.7.3. Adsorption d'ions

Outre l'eau et les solvants polaires, les argiles gonflantes sont susceptibles d'insérer toute espèce cationique organique, inorganique ou organométallique. Plusieurs mécanismes d'insertion sont possibles [15]:

- ❖ Echange cationique comme dans le cas du bleu de méthylène [16,17] ;
- ❖ La solvation des cations : de nombreuses molécules polaires telles que les cétones, les acides aminés, les alcools solvatent les cations interfoliaires même lorsque ce sont des alcalins ou des alcalino-terreux. La solvation se fait par pont hydrogène à une molécule d'eau liée au cation [18,19] ;
- ❖ La formation des complexes : lorsque les cations échangeables sont des cations de transition, il est fréquent d'observer la formation de complexes [14, 20,21].

### I.7.4. Gonflement et hydratation

L'eau interfeuillet est responsable du phénomène de gonflement. Dans les smectites, les cations échangeables jouent le même rôle lors de l'hydratation intracristalline. Ainsi, une smectite échangée au Na, Li, H et Ag provoquent un gonflement illimité entre chaque couche.

Au contraire, lorsqu'on opère avec les cations divalents l'hydratation est très forte aux faibles humidités et limitée à trois couche aux humidités fortes.

Lorsqu'on passe d'une smectite échangée aux cations cités plus haut ; au cation potassium, on observe des difficultés de gonflement (généralement limité à une couche). Il est de même pour tous les cations plus gros que K [14].

# Généralité sur les argiles

---

## I.7.5. Capacité d'échange

Les atomes de valence n substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence généralement inférieure, ont créé un feuillet de charge globale négative. La composition de cette charge est faite par des cations échangeables, localisés dans l'espace interfoliaire. Ce sont des cations de Na, Ca etc.....Le nombre et la nature du cation échangeable caractérise l'argile.

Certains auteurs [6] parlent de capacité d'échange liée aussi aux phénomènes de bordure. C'est à dire que chaque fois qu'un cristal est brisé les valences situées dans le plan de rupture ne sont pas saturées. Les éléments de charge opposée viennent généralement neutraliser ces charges.

Donc on peut dire que l'ensemble de ces charges mobiles ou échangeables peut être estimé et se nomme Capacité d'Echange Cationique (C.E.C).

La mesure de la C.E.C. est un remplacement de ces internes par des cations venus de l'extérieur. La connaissance de cette quantité donnera la CEC en Méq/ 100 g d'argiles.

Plusieurs méthodes d'analyse existent, entre autres la méthode au bleu de méthylène [16,22], la méthode au cobalt [23] et la méthode conductimétrique [24].

## I.7.6. Surface spécifique

C'est la surface des feuillets et de leurs bordures exprimé en  $m^2$  ou  $cm^2$  par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- ❖ La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique [6].

- ❖ L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité. J ESCARD, lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux [14]. mesure une surface spécifique apparente par BET inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croit à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile, mais les dernières traces d'eau rendent inaccessible une partie de la surface spécifique. Les voies de passage du gaz sont obstruées par les molécules d'eau fixées par les cations. Lorsqu'on élimine les dernières traces d'eau la surface spécifique diminue.

S.CAILLIERE [6] parle de deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol).L'azote présente une faible affinité pour les liaisons interfoliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol peut au contraire réagir avec les cations échangeables. On met alors en évidence toutes les surfaces susceptibles

# Généralité sur les argiles

---

d'entrer en contact avec le liquide. C'est la surface totale. La surface interne calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale.

## I.8. La montmorillonite

Notre travail ayant l'objet, d'utilisation de la bentonite de Maghnia, nous nous intéressons ici à la montmorillonite qui est son constituant essentiel.

### I.8.1. Historique

La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés près de Montmorillon dans la Vienne [25]. Elle se rencontre dans la nature sous forme de mélanges très hétérogènes et en particulier dans les bentonites auxquelles elle confère des propriétés particulières.

Les bentonites découvertes dès 1988 contiennent au moins 75% de montmorillonite [26,27]. La montmorillonite provient en fait de la transformation naturelle de cendres volcaniques dont l'altération s'est produite, il y a des millions d'années, par lessivage acide ou alcalin [28].

### I.8.2. Forme naturelle

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre, ayant à peu près la consistance du Kaolin, c'est-à-dire friable, onctueuse au toucher et happant légèrement à la langue. Sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée de jaune. Son grain est extrêmement fin.

La forme et l'exiguïté des particules joueront d'ailleurs un rôle de base dans les applications [28].

### I.8.3. Structure de la montmorillonite

Les particules de montmorillonite résultent de l'empilement de feuillets élémentaires. La structure du feuillet élémentaire consiste en un enchaînement dans le plan horizontal de « maille unitaire ». Cette dernière comporte sept couches atomiques superposées. La couche médiane d'Al est dans le plan de symétrie du cristal.

Il existe deux hypothèses principales concernant la structure de la maille de Montmorillonite :

- ❖ l'hypothèse d'HOFMANN-HENDRICKS-MARSHALL,
- ❖ l'hypothèse d'EDELMAN-FAVEJEE.

## Généralité sur les argiles

---

**Selon la première hypothèse**, le cristal est constitué d'une couche médiane d'octaèdre situé entre deux couches externes de tétraèdres. Les sommets des octaèdres sont constitués de 4 atomes d'oxygène et de deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordinance. Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygènes des octaèdres par des liaisons de covalences (figure 5).

**Selon la seconde hypothèse**, un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  sur deux serait inversé. La couche externe obtenue marque l'émergence de groupement hydroxyles (figure 6). Ce modèle structural présente alors l'inconvénient majeur de conférer à la montmorillonite une valeur calculée de la capacité d'échange de cations, environ, cinq fois plus grande que celle observée expérimentalement [28].

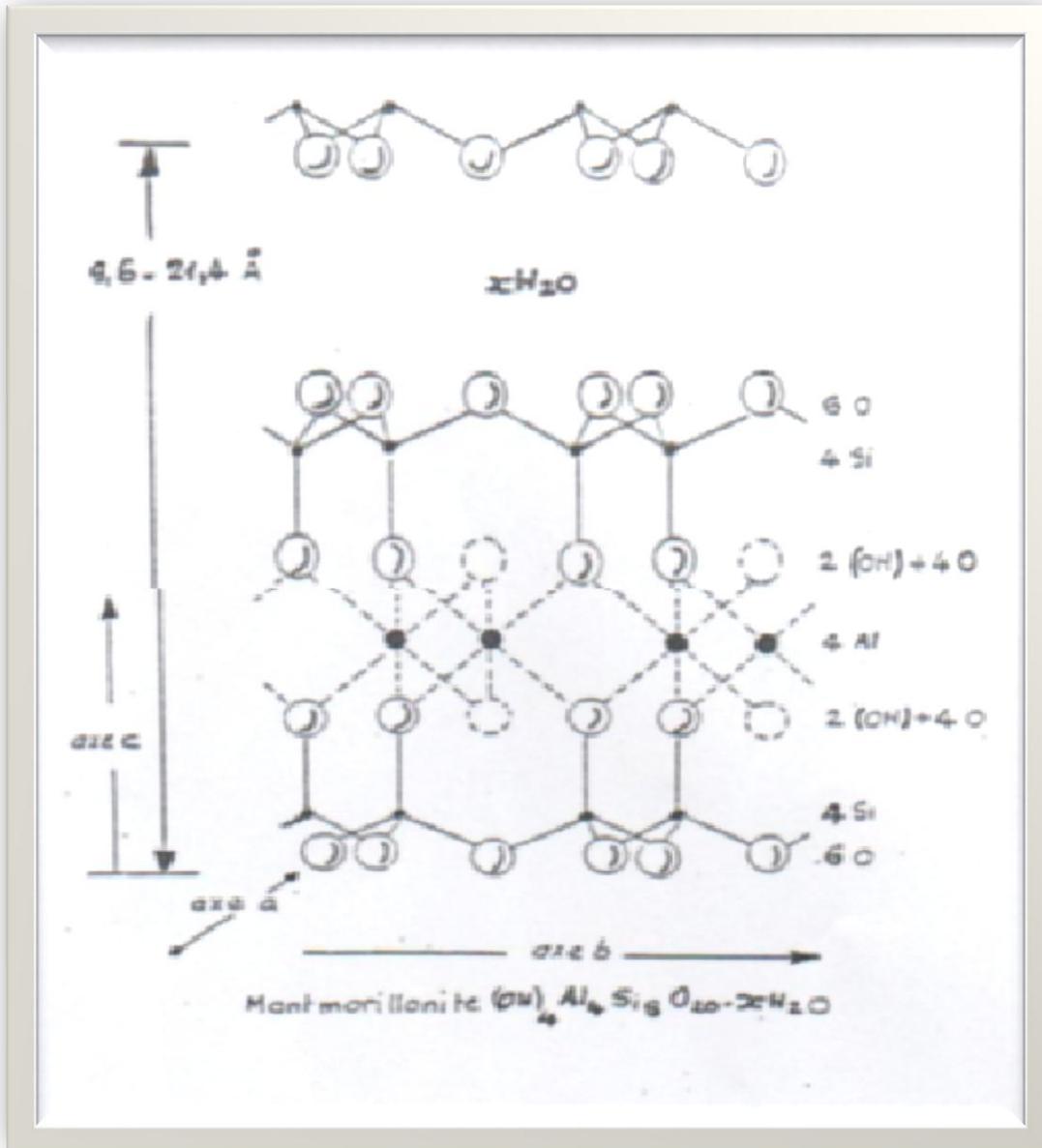
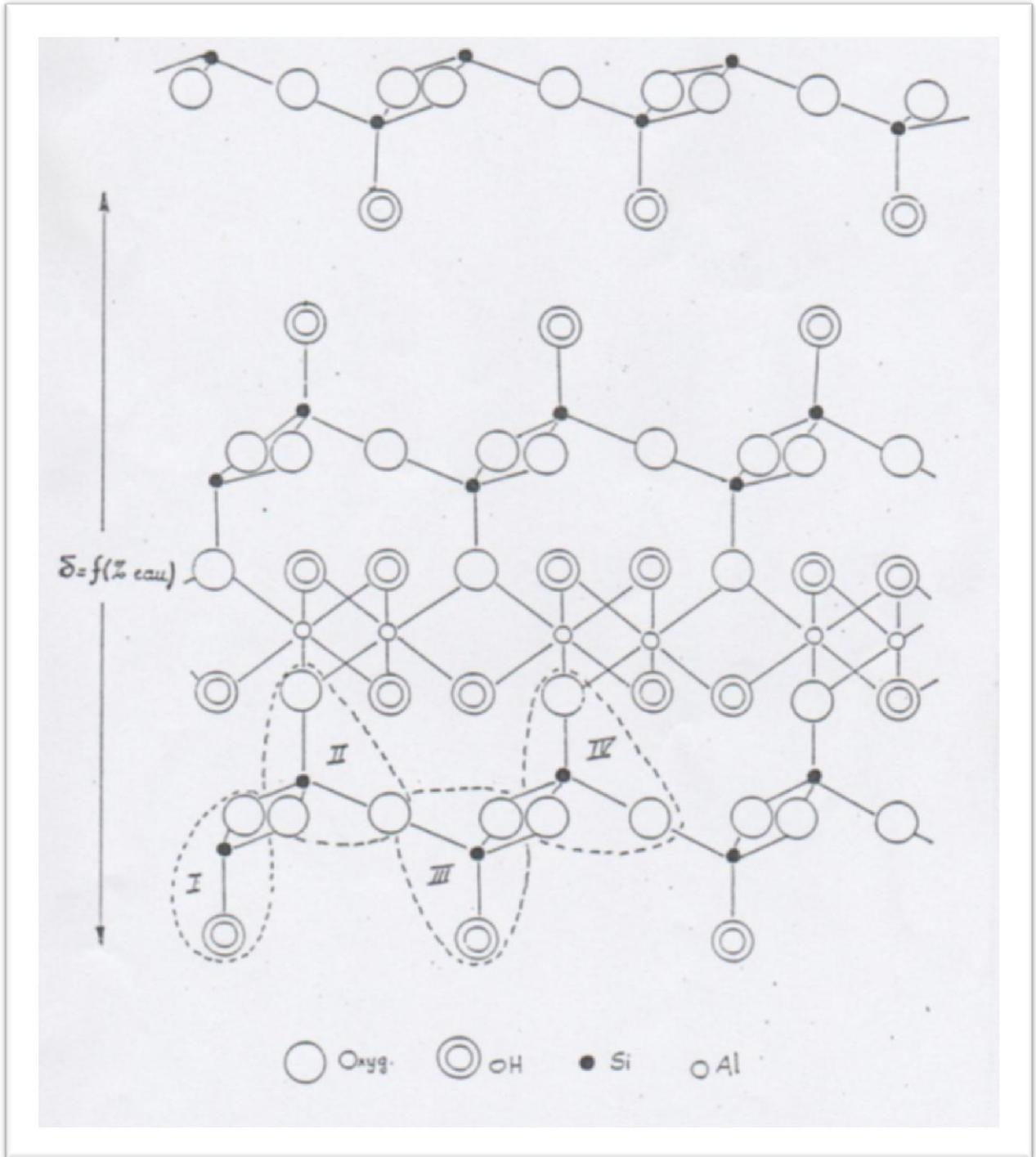


Figure 05: Représentation schématique de la structure de la montmorillonite sans substitution [28].



**Figure 06: Schéma structural de la montmorillonite (Modèle EDELMAN-FAVEJEE) [28].**

#### I.8.4. Applications de la bentonite

L'intérêt porté à la montmorillonite s'explique par les propriétés suivantes:

## Généralité sur les argiles

---

- ❖ une capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau lui permettant de fixer dix à quinze fois son volume d'eau [29] ;
- ❖ une capacité de fixation de cations comparable à celle de tous les échangeurs d'ions naturels.

Les applications des argiles à Montmorillonite résultent de leurs propriétés de gonflement et d'échange. Nous pouvons rappeler quelques-uns des domaines dans lesquels les bentonites sont couramment employées :

- ❖ la chromatographie, papeterie, sucrerie comme terres adsorbants décolorantes le traitement des vins, vinaigre et bières ;
- ❖ la fabrication des boues de forage ;
- ❖ la fonderie en mélange avec du sable ;
- ❖ l'industrie du pétrole comme catalyseurs de cracking et de reforming ;
- ❖ l'agriculture comme support de produits insecticides et fongicides.

Cette simple énumération indique d'une façon exhaustive la variété des utilisations de ce matériau [28].

### **I.9. Conclusion**

De la revue bibliographique que nous avons effectuée, nous pouvons conclure que cette étude montre le grand intérêt que présente l'argile (montmorillonite) à cause de ses propriétés intrinsèques, ce qui a encouragé un grand nombre de chercheurs, ces dernières années à entamer des études approfondies sur le sujet.

La disponibilité de la documentation en question, nous a permis de nous familiariser avec les travaux de certains chercheurs en matière de protocoles expérimentaux.

*CHAPITRE II:*

---

*Généralité sur les métaux  
lourds*

---

### II.1. Introduction

La pollution de l'environnement par les métaux est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque. L'activité humaine n'apporte pas de changement dans les quantités de métaux existantes (ni création, ni suppression) mais elle change la répartition entre les compartiments abiotiques et biotiques de l'environnement, leurs combinaisons et leurs concentrations. Les métaux sont désormais présents dans tous les compartiments de l'environnement [30].

On appelle métaux lourds en général les éléments métalliques naturels caractérisés par une masse volumique importante (supérieure à 5 grammes par centimètre cube).

Chaque année, les industries rejettent entre 300 et 500 millions de tonnes de métaux lourds, solvants, boues toxiques et autres effluents. 70% des déchets industriels générés par les pays en développement sont rejetés dans l'eau sans traitement préalable et polluent l'eau utilisée pour des besoins domestiques [30].

Les métaux lourds sont présents dans le sol et dans l'eau et chaque emplacement présente ses propres problèmes pour toutes les tentatives de récupérations [31]. Dans le sol, les métaux à cause de leurs charges positives, sont étroitement liés aux structures anioniques des zéolites du sol. Dans l'eau, les métaux sont présents, à l'état libre, lorsque le milieu est acide ou basique. Dans la majorité des cas, les métaux sont présents sous forme de mélanges ce qui complique leurs récupérations dans un état pur et nécessitent le développement de procédés d'extraction sélectifs et non polluants.

### II.2. Généralité

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse  $5\text{g/cm}^3$ [32].

Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxique pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes.

Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre.

En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...).

En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés naturels présents à très faible concentration.

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme.

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) [32-33].

### II.3. Origines des métaux lourds dans l'environnement

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques.

Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères.

Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [34].

#### II.3.1. Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [35]. Le tableau 2 montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel.

### II.3.2. Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes [36]. Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- ❖ Activités pétrochimiques ;
- ❖ Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment) ;
- ❖ Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations) ;
- ❖ Incinération de déchets ;
- ❖ Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages) ;
- ❖ Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration), agricoles.

**Tableau 02 : Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds [37].**

Elément	Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)
Cadmium	1, 897
Mercure	27, 500
Chrome	1,610
Arsenic	2, 786
Plomb	34, 583

## II.4. Impact toxicologique

### II.4.1. Exposition

Les hommes sont exposés par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels.

Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique.

Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire).

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires,... [38].

#### II.4.2. Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique

##### a) Effets sur la santé

En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant [42].

Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques (tableau 3) [40].

Les effets toxicologiques en matière de santé publique pour le cadmium, le mercure et le plomb ont été largement mis en évidence par des travaux antérieurs. En effet, la toxicité du plomb vis-à-vis du système nerveux et des reins a été soulignée en 1999 [41]. Le saturnisme a été la première maladie professionnelle reconnue [42]. La toxicité du cadmium résulte principalement de l'inhibition des enzymes thiols ainsi que de son affinité pour les hydroxyles et les carboxyles.

Il est également l'agent étiologique de la maladie qui se manifeste par des troubles osseux et l'augmentation du taux de phosphatase alcaline [43-44]. L'exposition chronique

à de faibles doses en cadmium provoque des dommages aux tubules rénaux, suivis de protéinurie, lésions pulmonaires, hypertension artérielle [45].

La transformation du mercure en un dérivé alkylé, le méthyl mercure, a été à l'origine de la catastrophe écologique de la baie de Minamata [46] ; la contamination par le mercure peut causer des pharyngites, des gastroentérites, des néphrites, des troubles de la circulation ou des dépôts au niveau des neurones.

**Tableau 03 : Principaux effets des métaux lourds [46].**

<b>Eléments</b>	<b>Effets</b>
<b>As</b>	Toxique, possible cancérigène.
<b>Cd</b>	Hypertension, dommage sur le foie.
<b>Cr</b>	Hypertension, dommage sur le foie.
<b>Cu</b>	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés.
<b>Hg</b>	Toxicité chronique et aigue.
<b>Ni</b>	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène.
<b>Pb</b>	Toxique.
<b>Se</b>	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées.
<b>Zn</b>	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs.

### II.5. Normes et réglementation

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes.

L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier.

Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains.

Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes: les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices tableaux (4 et 5).

**Tableau 04 : Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable (Législation Française, OMS) [47].**

<b>Elément</b>	<b>Décret n°2001-1220</b>	<b>Recommandations OMS</b>
<b>As</b>	10 µg/l	10 µg/l
<b>Cd</b>	5,0 µg/l	13,0 µg/l
<b>Cr</b>	50 µg/l	150 µg/l
<b>Cu</b>	2 ,0mg/l	12,0 mg/l
<b>Hg</b>	1,0 µg/l (mercure total)	1,0 µg/l (mercure total)
<b>Ni</b>	20 µg/l	120 µg/l
<b>Pb</b>	10 µg/l	110 µg/l
<b>Se</b>	10 µg/l	10 µg/l

Tableau 05 : Normes des métaux lourds [48].

Composé toxique	Concentration Maximum	Rejets industriels
<b>Mercure</b>	1 µg/l	-
<b>Argent</b>	10 µg/l	-
<b>Plomb</b>	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
<b>Nickel</b>	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
<b>Cuivre</b>	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
<b>Zinc</b>	5 mg/l	2 mg/l si rejet > 20 g/j
<b>Chrome total</b>	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j 0.1 mg/l si rejet > 1 g/j (Cr VI)
<b>Arsenic</b>	50 µg/l	-

## II.6. Plomb

Le plomb est connu depuis la haute antiquité. C'est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleuté brillant, très mou, très malléable et ductile [34]. Le plomb est un métal lourd largement utilisé dans les activités

métallurgiques dès l'antiquité et redécouvert au moment de la révolution industrielle. On le trouve principalement dans des minerais comme la galène et le sulfure de plomb (PbS) [49].

La galène est de loin la première source de production de plomb, elle est souvent associée à d'autres minéraux, en particulier à ceux contenant du zinc et du cadmium.

Le minerai broyé est enrichi par flottation. Le plomb métallique est obtenu après fusion et purification.

Le plomb peut aussi être obtenu par raffinage de résidus contenant du plomb. En particulier les batteries mises au rebut sont converties en plomb ou en alliages de plomb par des procédés pyrométallurgiques adaptés.

### II.6.1. Propriétés physico-chimiques du plomb

Les principales données concernant les propriétés physico-chimiques du plomb et de ses dérivés proviennent des ouvrages de Pascal et de Baillar [50-51].

Le plomb métal présente les caractéristiques suivantes:

**Tableau 06 : caractéristiques du plomb.**

Symbole	N° atomique	Poids-atomique	Densité	Point de fusion	Point d'ébullition
Pb	82	207,2	11,34	327,43°C	1740°C

Il existe 20 isotopes, dont 16 sont radioactifs et 4 naturels:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ . Leur abondance relative est respectivement de 1,48 %, 23,6 %, 22,6 % et 52,3 %. Le rapport  $^{206}/^{204}$  varie selon l'âge géologique des sols. Ainsi, dans les massifs les plus anciens (1 700 millions d'années), le rapport est d'environ 16, alors que dans les massifs les plus récents (400 millions d'années), il est de 18,1. Le plomb est un métal gris bleuté qui se ternit à l'air. Il est mou, malléable, flexible, facile à laminier et à tréfiler. Le plomb a une faible conductivité électrique. Sa masse élevée lui confère un important pouvoir d'absorption des rayonnements électromagnétiques, X et  $\gamma$ .

Il s'oxyde à la température ordinaire. En présence d'eau, d'air et de gaz carbonique, il se forme une couche protectrice d'oxycarbonate de plomb. Ce métal est lentement dissous par l'acide chlorhydrique, beaucoup plus rapidement par l'acide nitrique. Les acides

organiques, acétiques, citriques ou tartriques, souvent présents dans l'alimentation, l'attaquent facilement pour donner des sels solubles. Les solutions de bases fortes, comme la soude et la potasse, donnent des plombites solubles  $[\text{Pb}(\text{ONa})_2 \text{ ou } \text{Pb}(\text{OK})_2]$ . Le plomb n'est pas attaqué par l'eau en absence d'air. Sa solubilité dans l'eau en absence d'air est de 311, mg/l à 24 °C. La dissolution du plomb dans l'eau distillée atteint une valeur minimale à un pH de 7 et augmente fortement de part et d'autres de la zone des pH compris entre 6 et 8. Le pouvoir de dissolution du plomb par l'eau est fortement diminué par la présence de faibles quantités de carbonates et de silicates. Les carions du plomb sont sous deux valences, les dérivés divalents, qui sont les plus stables, et les dérivés tétravalents. Les divalents prédominent dans la chimie inorganique et les tétravalents dans les dérivés organiques.

### II.6.2. Origines de la pollution au plomb

La pollution au Pb a des origines naturelles mais relève aussi et surtout d'émissions variées de produits hétérogènes occasionnées par les activités de l'homme. Ces émissions sont des poussières atmosphériques ramenées par les pluies ou des rejets directs dans les matrices environnementales.

En particulier, les impératifs économiques de productivité et de rentabilité soumis aux industries d'extraction et de transformation des minerais en produits à plus haute valeur ajoutée sont le reflet de pollutions importantes par les métaux lourds [52]. Parmi la variété de polluants en métaux lourds qui affectent en particulier le sol figure le Pb en ce sens qu'il n'est pas biodégradable et s'accumule dans le sol tant que la source de contamination perdure [52].

#### II.6.2.1. Plomb d'origine naturelle

Le Pb d'origine naturelle résulte de l'altération et de l'effritement de la roche-mère puis transfert des débris sous forme d'alluvions, de colluvions, etc. qui contribueront à former le sol.

En particulier, le Pb se trouve dans la nature sous différentes formes inorganiques dans la croûte terrestre tels les carbonates, les sulfures, les chlorures, etc. Ainsi, on distingue divers minerais du plomb tel la galène  $\text{PbS}$  (86,6%) la plus exploitée dans la métallurgie du Pb, la cérusite  $\text{PbCO}_3$ , l'anglésite  $\text{PbSO}_4$ , etc [53]. D'autres sources de Pb méritent d'être signalées :

- ❖ Les plantes absorbent des métaux dans le sol via le cycle biogéochimique<sup>3</sup> ou bien par voie atmosphérique, puis les redéposent à la surface (feuilles mortes, décomposition des végétaux) ;
- ❖ Lessivage du sol et érosion en surface ;
- ❖ Apports lointains d'origine atmosphérique: poussières et aérosols transportés par les vents [52].

### II.6.2.2. Plomb d'origine anthropique

Les activités de l'homme contribuent pour une grande part à la pollution des matrices environnementales par le Pb. L'évaluation quantitative de l'impact de l'activité humaine sur les émissions globales en métaux lourds se fait en se référant au facteur d'interférence atmosphérique qui n'est autre que le rapport entre les émissions d'origine anthropique totales et les émissions naturelles totales. Selon Bolger [54] cité par Sirven [52], ce rapport qui reste, par ailleurs, difficile à déterminer est estimé à 28.

Différentes sources anthropiques de Pb ont été documentées: secteur agroalimentaire (épandages de lisiers, engrais, foies et rognons de bœuf et de veau, légumes verts, fruits à baies et concentrés de tomates), contamination ponctuelle (peintures des habitations anciennes, accumulateurs au Pb, plastiques, sidérurgie-métallurgie-fonderie, traitements de déchets notamment par incinération de déchets ménagers et municipaux, textiles, antirouille, mastics, munitions, jouets, poteries, émaux, les poids utilisés pour la pêche et dans la soudure, des pigments de Pb ajoutés au verre pour empêcher l'exposition aux rayonnements des écrans de télévision et d'ordinateur, aux conteneurs de stockage des déchets nucléaires et aux tabliers de protection contre les rayons X, etc [55-53-56]. En particulier, l'incinération de déchets ménagers et municipaux revêt une grande importance dans la pollution des matrices environnementales en Amérique du Nord. En effet, les résidus de contrôle de la pollution de l'air ainsi que les chaux usées résultant des incinérations des déchets ménagers et municipaux représentent 1,5 millions de tonnes et constituent des déchets dangereux car riches en métaux lourds dont le Pb [57].

### II.6.3. plomb dans l'environnement

Le plomb a été et reste encore utilisé par les technologies innovantes depuis quelques décennies. La dispersion de Pb résultant des activités industrielles (fabrication de peinture, d'accumulateurs au Pb, de piles, des plastiques,...), agricoles et minières affecte les

matrices environnementales telles le sol, l'eau et l'air et à partir desquelles il migre dans différents maillons de la chaîne alimentaire.

La pollution du sol, de l'air et de l'eau, a fait apparaître de nouveaux problèmes de santé. En particulier, la qualité de vie des humains et des récepteurs écologiques à proximité, voire loin des centres industriels [58], a été affectée par la recrudescence de nouvelles maladies ou de nouveaux risques environnementaux. La teneur en Pb est notable dans des lieux où étaient concentrés des centres industriels susdits utilisant Pb comme matière première ou des solides à base de ce métal, à proximité des routes et décroît exponentiellement quand on s'en éloigne comme l'ont montré différentes [59-60].

L'accumulation massive dans les sols du Pb indestructible et peu mobile, demeurant en particulier dans les horizons supérieurs des sols où il reste très accessible, par contact, à l'homme et surtout aux enfants, représente donc une menace permanente pour la santé des populations [53-61]. La mobilité et la biodisponibilité du Pb dans les sols dépend de leurs propriétés physico-chimiques (conditions redox, CEC, pH)

Ainsi, dans certains sols, le Pb pourrait se présenter sous formes de composés insolubles alors que dans d'autres, il se trouverait en grande proportion sous forme soluble. Cette mobilité et sa biodisponibilité se concluent en particulier par sa concentration (par sa diffusion dans l'atmosphère sous forme particulaire et par percolation vers les aquifères) [62]. Peu d'études ont été menées sur l'adsorption et la désorption du Pb dans les sols sablonneux contaminés au Pb et amendés par des solides biologiques et minéralogiques. En effet, l'adsorption et la désorption prouveraient, en premier lieu, la capacité d'un sol sablonneux de retenir le Pb et, en deuxième lieu, l'efficacité des amendements apportés à ce type de sol en tenant compte de la variabilité des facteurs tels la concentration en Pb, le pH, la température, le rapport solution/solide [63] c.à.d. la surface de contact disponible (quantité d'adsorbant ou de mélange d'adsorbants par rapport à celle de la solution), la nature et le type d'amendement pour l'optimisation de la capacité d'adsorption.

#### **II.6.4. La toxicité du plomb**

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y

compris le développement intellectuel et le développement comportemental [64].

### II.6.5. Les voies d'exposition

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies : [65]

- ❖ Par inhalation de vapeur de plomb ou de poussières ;
- ❖ Par ingestion, qu'il s'agisse du plomb d'abord inhalé et ingéré à la suite des processus d'épuration pulmonaire, ou du plomb ingéré directement avec les aliments ou avec les poussières se trouvant sur les mains ou les objets portés à la bouche notamment chez le jeune enfant ;
- ❖ Par voie cutanée, plus rarement.

L'importance relative de ces différentes voies diffère selon qu'il s'agit d'un enfant ou d'un adulte.

### II.6.6. Les sources d'exposition humaine au plomb

#### a) Alimentation

L'ingestion d'aliments contenant du plomb est une voie d'exposition au plomb :

- ❖ Les plantes contaminées par déposition de poussières de plomb ou par le sol,
- ❖ Les produits d'origine animale ;
- ❖ Les produits industriels contaminés lors de la production.

La consommation d'eau de boisson issue des réseaux de distribution d'eau potable, chargée en plomb lors de son séjour dans des canalisations en plomb (conduite ou soudures).

Une étude de la santé [65] a montré que les apports de plomb dus aux aliments varient:

- ❖ Entre 6 et 12 (g/j) pour les nourrissons ;
- ❖ Entre 16 et 33 (g/j) pour les enfants ;
- ❖ Entre 50 et 100 (g/j) pour les adultes.

#### b) Poussières

L'inhalation de poussières fines émises dans l'atmosphère à partir de sources générant du plomb est une voie d'exposition au plomb. Les fumées de cigarettes contiennent également de très faibles quantités de plomb.

**c) Peintures**

Les peintures anciennes peuvent contenir de 5 à 40 % de plomb. L'ingestion d'écaillés de peintures déposées par exemple sur le sol en habitat ou en extérieur constitue une voie d'exposition au plomb, et particulièrement pour les enfants. Les poussières de peintures peuvent également être inhalées dans les habitats.

**d) Eau potable**

La quantité de plomb dans les sources naturelles d'approvisionnement en eau est très faible. Il reste que le plomb peut s'introduire dans le réseau d'approvisionnement en eau par les soudures au plomb de la plomberie, par les branchements d'alimentation faits de plomb ou les tuyaux en plomb des maisons. L'eau est responsable de 50 % des apports en plomb chez le nourrisson [64].

**II.6.7. Les principaux effets toxiques du plomb pour l'homme****II.6.7.1. Les effets chez l'adulte**

Le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang [66].

**a) Effets sur le système nerveux**

Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès. En cas d'intoxication moins sévère, on a observé des troubles neurocomportementaux et une détérioration intellectuelle.

**b) Effets sur la moelle osseuse et le sang**

Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.

**II.7. 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 liquide –solide sont relativement mal adaptés à un recyclage des métaux lourds, mais ils ont par contre, l'avantage d'être assez simples à conduire. Les travaux actuels visent à étendre leurs possibilités vers les concentrations résiduelles en métaux les plus faible possible de façon à satisfaire les spéciations d'épuration des eaux de plus en plus exigeantes.

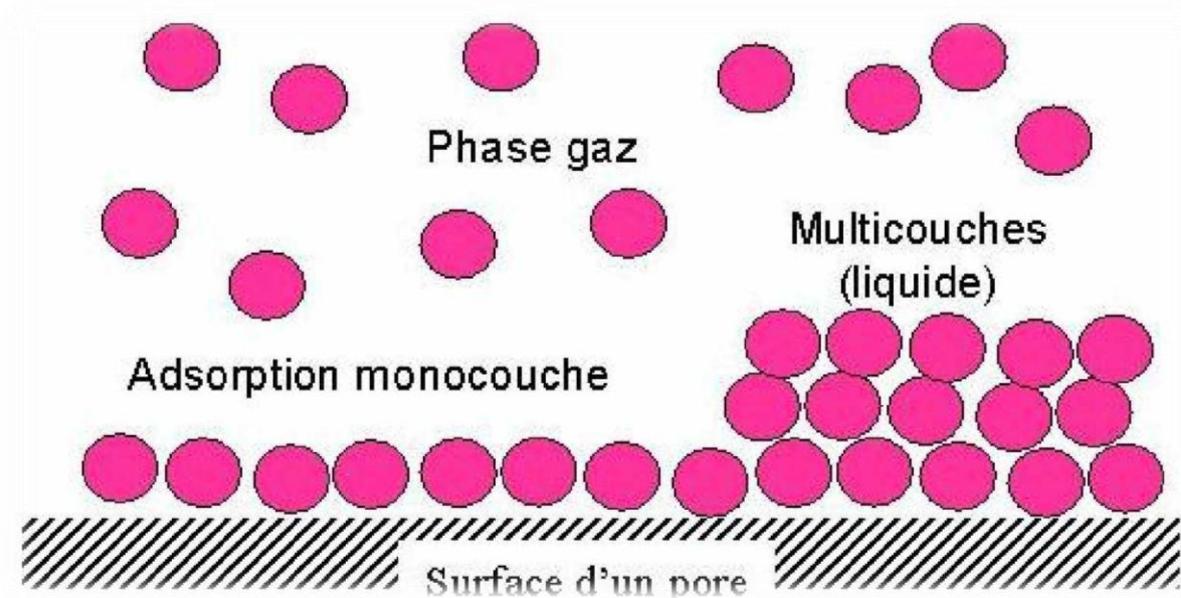
### **II.7.1. L'adsorption**

Une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants tels que les métaux lourds.

#### **II.7.1.1. Description du phénomène d'adsorption**

L'adsorption [67] est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (figure 7).

On appelle« adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.



### II.7.1.2. Caractéristiques

Figure 07: phénomène d'adsorption [82].

#### a) Adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals [68].

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [69].

- ❖ La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de  $20 \text{ kJ / mole}$  ;
- ❖ La vitesse du processus d'adsorption est très rapide ;
- ❖ La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température ;
- ❖ L'adsorption Physique est complètement réversible. Le temps de résidence est de 1 ns à température  $293^\circ\text{K}$  ;
- ❖ □L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

#### b) Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la

surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [70].

### II.7.1.3. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz.

Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [71].

### II.7.1.4 Isotherme d'adsorption à l'interface solide liquide

#### a) Adsorption à l'interface solide liquide

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant soluté à la surface de l'adsorbant. L'adsorption à l'interface solide liquide peut être vue de deux façons différentes :

- ❖ L'adsorption est essentiellement confinée à une monocouche au-dessous de la surface. Ce cas est analogue à la chimisorption de gaz ; mais contrairement à la chimisorption, la chaleur d'adsorption des corps dissous est beaucoup plus faible que la chaleur d'adsorption de la chimisorption ;

- ❖ L'adsorption se fait en multicouche. La couche interfaciale est formée de 20 25 monocouches empilées [72].

### II.7.1.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [73]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois

isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

### a) Le modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir [74] permet de rendre compte d'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption. 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 ;

Il est décrit par l'expression suivante :

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

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 :

$$Q_e = Q_m \cdot K_L C_e \dots\dots\dots(II.2)$$

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

$$C_e / Q_e = [1 / Q_m] \cdot C_e + 1 / (K_L \cdot Q_m) \dots\dots\dots(II.3)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente  $1/Q$  met d'ordonnée à l'origine  $1/(K_L \cdot Q_m)$

**a) Le modèle de Freundlich**

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution. L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \dots\dots\dots (II.4)$$

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 :

$$\log Q_e = \log K_F + 1/n \dots\dots\dots (II.5)$$

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.

Selon la valeur de  $1/n$ , diffèrent les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- ❖  $1/n = 1$  l'isotherme linéaire de type C ;
- ❖  $1/n > 1$  l'isotherme concave de type S;
- ❖  $1/n < 1$  l'isotherme convexe de type L ;
- ❖  $1/n \ll 1$  l'isotherme de type H.

Plus  $1/n$  est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [75 -76].

### II.7.1.6. Les types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physique des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

#### a) Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m<sup>2</sup>/g.

Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus [77].

#### b) Les adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

##### ❖ Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants.

##### ❖ Les zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub>, de formule globale (AlO<sub>2</sub>M, nSiO<sub>2</sub>) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et n>1. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants.

Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépassent pas 900 m<sup>2</sup>/g. mais, ils présentent une bonne sélectivité [78].

##### ❖ Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)<sub>4</sub> en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un gel de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les

microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m<sup>2</sup> /g [79].

### II.7.1.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants, la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

#### a) La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

#### b) Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- ❖ de l'énergie de liaison de la substance à adsorber ;
- ❖ de sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- ❖ de sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
- ❖ de sa concentration.

#### c) Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

##### ❖ La surface spécifique

La surface spécifique une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

##### ❖ La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

❖ **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [80 - 81].

## **II.8. Conclusion**

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

*CHAPITRE III :*

---

*Matériel et Méthodes*

---

### III.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous présentons en premier lieu les techniques de la caractérisation de notre matériau (fluorescence X, Infrarouge, DRX).

En deuxième lieu, les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du Plomb sur la bentonite, nous décrirons les techniques du dosage du Plomb, en l'occurrence spectrophotométrie ultraviolet/visible.

### III.2. Protocole expérimental

#### III.2.1. Préparation de notre bentonite

Nous avons travaillé sur une bentonite qui provient des gisements benthonique de Maghnia. C'est une roche beige sur lequel tout notre travail porte jusqu'à la fin de notre projet.

Pour commencer, on doit avoir une poudre fine de cette bentonite. Pour cela, on lui fait subir les opérations unitaires suivantes:

- ❖ Concassage de la roche benthonique en morceaux en utilisant un mortier.
- ❖ Le broyage de petites parties concassées jusqu'à obtention de poudre fine.
- ❖ Tamisage de la poudre de bentonite à l'aide de 4 tamis de différents diamètres (400 $\mu$ m, 250 $\mu$ m, 200 $\mu$ m, et 63 $\mu$ m).



**Figure 08** : La bentonite utilisée.

### III.2.2. Techniques de caractérisation utilisées

#### a) Fluorescence x

Quand un matériau est irradié par une source émettant des photons ou des particules de grande énergie, on observe une photoluminescence située dans le domaine des rayons X, produite par les atomes ionisés. L'étude du spectre correspondant montre qu'il s'agit de radiation de fluorescence dont les longueurs d'ondes sont des caractéristiques des atomes et elles sont indépendantes des combinaisons chimiques dans laquelle ils se trouvent.

La fluorescence X n'est pas applicable pour déterminer les éléments en-dessous du bore ( $Z=5$ ) et en-dessus de l'uranium ( $Z=92$ ). Pour les éléments légers, les énergies de liaison sont très faibles, ce qui entraîne des longueurs d'onde des raies caractéristiques très grandes.

#### b) Spectroscopie infrarouge

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celles entre les états de vibration sont relativement faibles. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements.

##### ❖ Spectre infrarouge

Le spectre d'absorption se présente sous forme d'un graphique portant la transmission  $T$  en fonction de la longueur d'onde exprimée en  $\mu\text{m}$  ou du nombre d'onde  $1/\lambda$ , noté  $\gamma$  est exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . La transmission est fréquemment exprimée en pourcentage; elle est donnée par le rapport:

$$T = \frac{I}{I_0} \dots\dots\dots(\text{III.6})$$

Elle est liée à l'absorbance  $A$  (densité optique) par la relation suivante:

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot l \cdot C \dots\dots\dots(\text{III.7})$$

Avec :

$I_0$ : intensité de la radiation incidente.

$I$ : intensité de la radiation après absorption.

$\varepsilon$ : Coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire).

$l$ : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm.

$C$ : concentration de la substance analysée en  $\text{mol.dm}^{-3}$ .

### c) Diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une étape essentielle dans l'étude d'une argile. Elle permet, entre autre, la détermination des différentes phases minérales du matériau et de la distance interfoliaire. Elle fait partie des connaissances indispensables pour l'analyse de l'évolution structurale du matériau.

On applique une différence de potentiel entre une cathode et une anode. Les électrons arrachés à la cathode bombardent la cible, l'anode. Il y a, alors, interaction électrons-matière, d'où production de rayons X. Enfin, grâce à un monochromateur ou un filtre, seule la raie du composant de l'anode est sélectionnée. C'est ce rayonnement d'émission du composant de l'anode est sélectionnée. C'est ce rayonnement monochromatique qui va interagir avec le matériau à étudier et permettre d'enregistrer les diagrammes de diffraction. Le tube à rayons X est refroidi grâce à une circulation d'eau. Il faut une pression et un débit minimaux si l'on veut que l'appareil fonctionne.

L'équivalence entre l'angle de réflexion et la distance inter réticulaire  $d$  ( $h, k, l$ ) est donnée par la Loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin(\Theta) = n \cdot \lambda \dots\dots\dots(\text{III.8})$$

Avec :

$d$  : équidistance entre les plans cristallographiques ( $h, k, l$ ).

$\Theta$ : Angle du rayon incident.

$n$ : ordre de la réflexion.

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé.



### III.2.3. Etude d'élimination du plomb II

#### III.2.3.1. Réactifs et matériels utilisés

Les réactifs utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau 07 : Les réactifs utilisés.**

<b>Argile</b>	<b>Bentonite de Maghnia</b>
<b>Nitrate de plomb</b>	<b>Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>
<b>Hydroxyde de sodium</b>	<b>NaOH</b>
<b>Acide nitrique</b>	<b>HNO<sub>3</sub></b>
<b>Xynol orange</b>	<b>/</b>

Les matériels utilisés sont:

- ❖ pH-mètre ;
- ❖ L'agitation des réacteurs est effectuée à l'aide d'un agitateur Jar test ;
- ❖ Centrifugeuse ;
- ❖ Spectrophotomètre UV .

#### III.2.3.2. Préparation de solution du plomb

##### Mode opératoire

On pèse 1g de plomb, puis on le fait dissoudre avec 1 litre avec de l'eau distillée. Les solutions filles étalons sont préparées à partir de la solution mère par dilution.

##### Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées à 100ml, on prépare à partir de la solution mère du plomb 11 dilutions de concentrations 2, 4, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 160, 200 mg/l.

#### III.2.3.3. Spectrophotométrie ultraviolet/visible

Cette technique est une méthode de dosage directe qui ne nécessite pas la détermination de standard. Pour les expériences, nous avons utilisé un spectromètre thermospectronique (He) dont le principe repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde qui traverse l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de cuve qui mesure l'absorption du rayon incident.

Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage (densité optique en fonction de la concentration), l'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation :

$$A = \mu \cdot l \cdot c \dots\dots\dots (III.9)$$

Avec :

A: densité optique, nombre sans dimension ;

$\mu$ : coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;

l: longueur de la cuve;

c: concentration de l'espèce à doser.

### Dosage spectrophotométrie

A l'aide d'un spectrophotomètre UV, on peut lire directement les absorbances du plomb.

Au préalable on doit faire une courbe de calibration :

- ❖ On prépare des solutions standards diluées du plomb à partir d'une solution mère de concentration 1g/l puis on y ajoute deux à trois gouttes de la solution colorée (xynolorange).
- ❖ On passe les solutions dans le spectrophotomètre UV et on note la valeur donnée.
- ❖ On trace ensuite en courbe de calibrage qui relie la valeur lue sur l'appareil en fonction de la concentration de nos solutions standard.

Une fois la courbe de calibration obtenue, on fait passer nos échantillons à analyser.

*CHAPITRE IV:*

---

*Résultats et Discussions*

---

### IV.1. Introduction

Cette étude englobe une caractérisation de notre matériau suivie par une application dans l'adsorption du plomb (II) à partir de solution à différentes concentration. Ainsi plusieurs facteurs tels que le temps de réaction, le pH et la concentration initiale de la solution, seront étudiés.

### IV.2. caractérisation de notre matériau (bentonite)

#### IV.2.1. fluorescence X

L'analyse a été effectuée à la cimenterie de Saida, à l'aide d'un appareil Philips Analytique.

Les résultats obtenus pour la composition chimique de la bentonite, sont donnés par le tableau 08 :

**Tableau 08** : Analyses chimiques avec la fluorescence X.

composé chimiques	Bentonite de Maghnia (%)
SiO <sub>2</sub>	65.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.68
CaO	0.52
Na <sub>2</sub> O	2.56
MgO	2.82
K <sub>2</sub> O	2.53
Perte au feu	6.06
Total	99,9
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8

Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la bentonite égale à 3.8 peut être expliqué par la grande teneur en  $\text{SiO}_2$  (silice libre). La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2:1), a par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 50%), ce qui conduit à un rapport massique  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 2 et 4 [57].

La teneur en  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{MgO}$  est très élevée. Le magnésium, sodium, et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette teneur très élevée, suggérerait aussi la présence de dolomite,  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ .

#### IV.2.2. Spectroscopie infrarouge

L'analyse a été effectuée à l'université de Saida à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer 337 sur échantillon broyé et après pastillage au KBR. La figure 09 présente le spectre infrarouge d'un échantillon de bentonite étudiée. Nous remarquons la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

##### Groupements OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre  $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$  et entre  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ .

- ❖ la bande qui s'étale entre  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- ❖ la bande située dans l'intervalle  $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ , avec un pic intense et des épaulements à  $3625$  et  $3440\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements  $\text{OH}^-$  de la couche octaédrique coordonnée soit à  $1\text{ Al} + 1\text{ Mg}$  ( $3640\text{ cm}^{-1}$ ) soit à  $2\text{ Al}$  ( $3620\text{ cm}^{-1}$ ).
- ❖ les vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  sont caractérisées par la bande  $3440\text{ cm}^{-1}$ .

- ❖ la bande centrée vers  $1630 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées entre les feuillets.

### **Liaisons Si-O**

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- ❖ la bande intense située entre  $900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1040 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

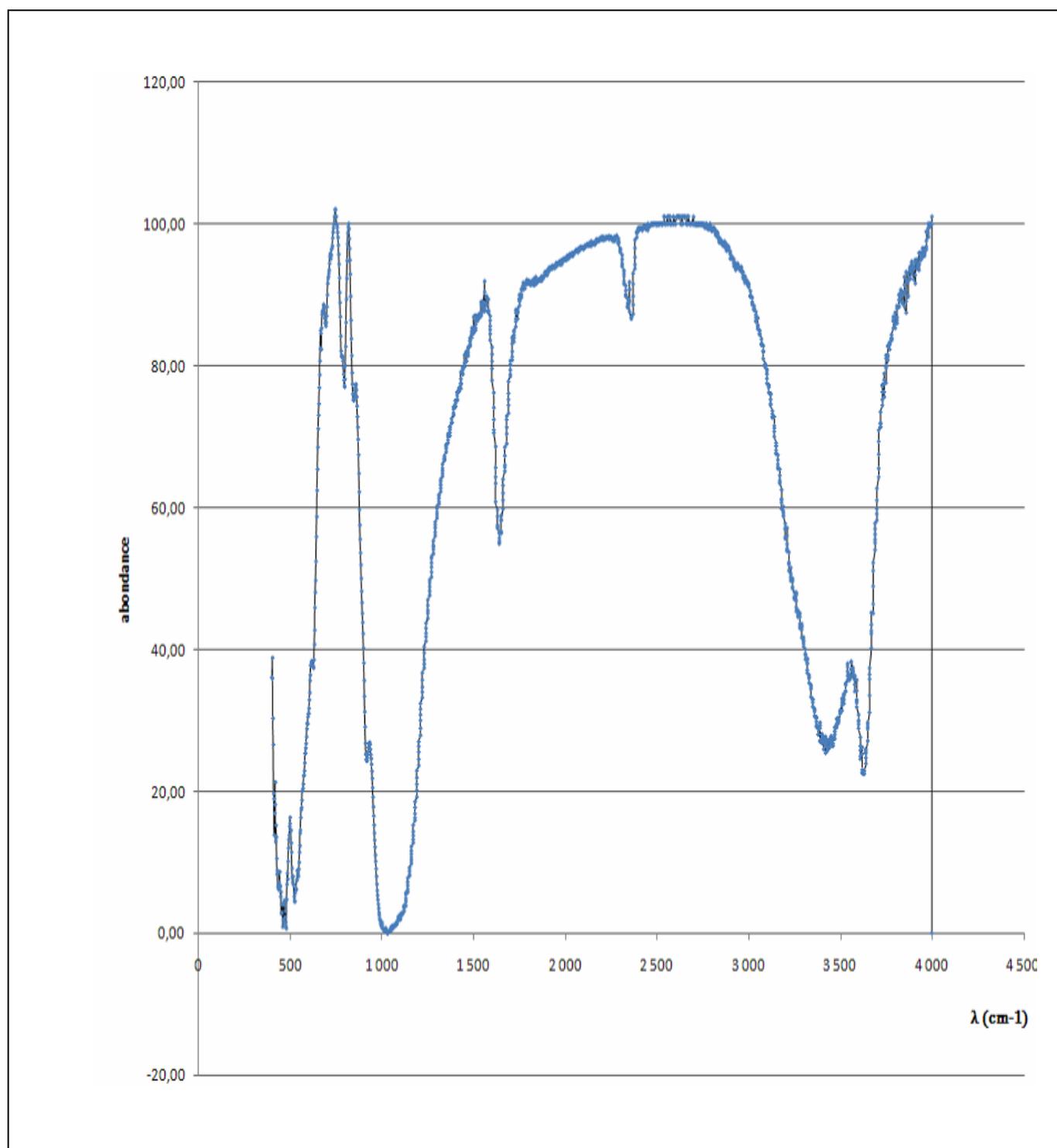
### **Liaisons M(VI)-OH (M=Al, Mg, Fe)**

Dans les montmorillonites, les vibrations Al(VI)-OH se manifestent à  $920 \text{ cm}^{-1}$ . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de  $815\text{-}915 \text{ cm}^{-1}$ , c'est le cas de l'échantillon analysé de la bentonite brute qui présente un pic à  $850 \text{ cm}^{-1}$ . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées. Les vibrations Mg-O, localisées à  $530 \text{ cm}^{-1}$ , sont difficiles à distinguer car elles apparaissent dans le même domaine des vibrations de déformation Si-O.

### **Liaisons Si-O-M(VI)**

La notation M(VI) désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle  $400\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ .

Deux bandes distinctes sont enregistrées aux environs de  $528$  et  $478 \text{ cm}^{-1}$ ; elles sont attribuées, respectivement aux vibrations de déformation Si-O-Al(VI) et Si-O-Mg(VI).



**Figure 09: Spectre-Infra Rouge de la Bentonite**

### IV.2.3. DRX

L'analyse a été effectuée à l'université d'Oran à l'aide d'un diffractomètre Philips équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre.

La diffraction des rayons X (DRX) nous permet de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite et de préciser autant que possible la nature des minéraux argileux.

Le spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite est montré sur la figure 10 ci-après.

L'examen du diffractogramme d'un échantillon de bentonite brute, montre la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à  $d = 4.46 \text{ \AA}$  et  $2\theta = 19.91^\circ$ , et des impuretés cristallines (quartz). Cela nous permet de nous assurer de l'identité du produit brut comme étant de la bentonite. Par contre les pics à ( $d=2.56 \text{ \AA}$ ,  $2\theta=34.95^\circ$ ) et à ( $d=1,68 \text{ \AA}$ ,  $2\theta=54.91^\circ$ ) sont attribués à la présence de l'illite.

Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à ( $d=3,34 \text{ \AA}$ ,  $2\theta= 26.72^\circ$ ) et à ( $d=4,24 \text{ \AA}$ ,  $2\theta=20.91^\circ$ ) comme impureté majeure dans la bentonite brute. La calcite à ( $d=2,99 \text{ \AA}$ ,  $2\theta =29.89^\circ$ ) et ( $d=2,28 \text{ \AA}$ ,  $2\theta =39.54^\circ$ ) existe en très faible quantité sur l'échantillon. Les réflexions à ( $d=4,04 \text{ \AA}$ ,  $2\theta=22.00^\circ$ ) et à ( $d=1,54 \text{ \AA}$ ,  $2\theta=60.04^\circ$ ) sur le spectre prouvent la présence de dolomite.

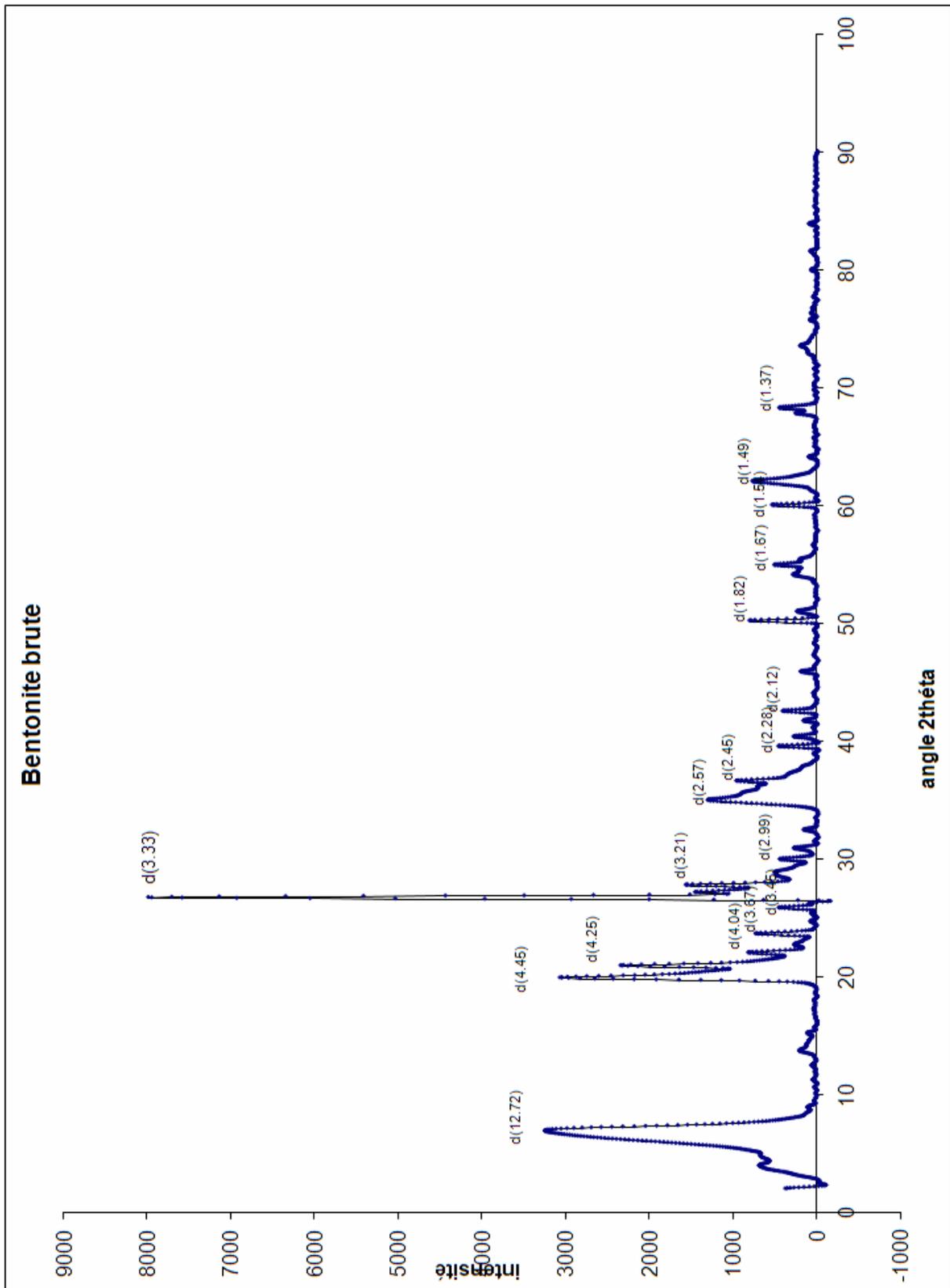


Figure 10 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite.

### VI.3. Etude d'extraction

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'analyse du plomb. Pour ce faire une courbe d'étalonnage a été faite. Ainsi, des solutions étalons de  $Pb^{+2}$  de concentration située dans le domaine de linéarité de l'absorption du plomb à 283.8 nm (de 4 mg/l à 20 mg/l) ont été préparées et analysées par spectrophotomètre UV en utilisant un colorant.

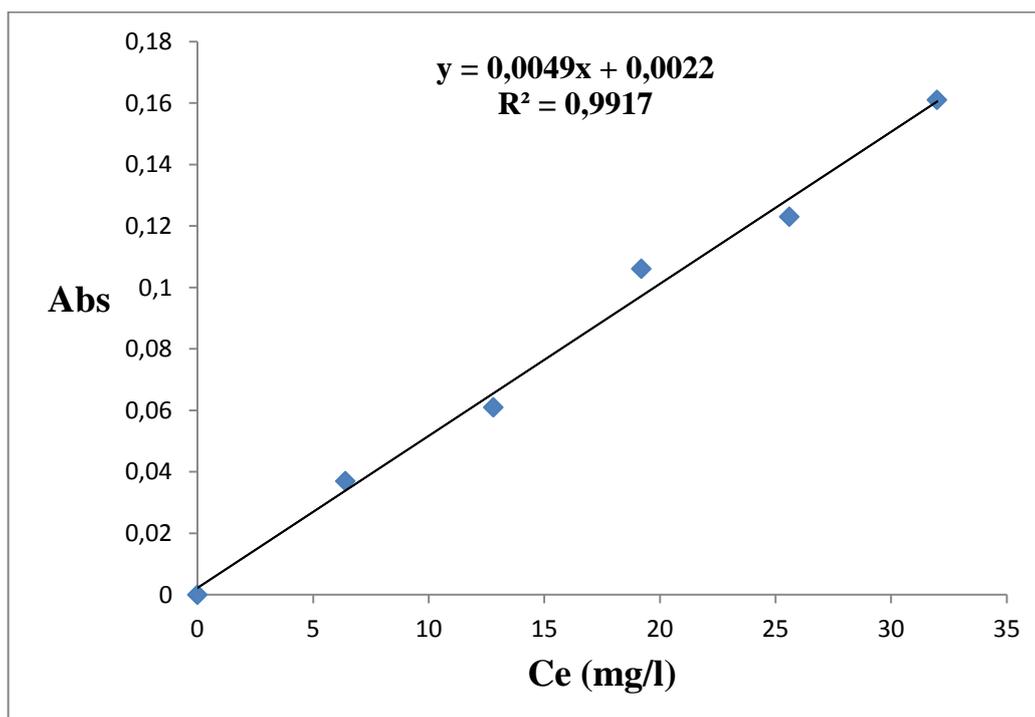
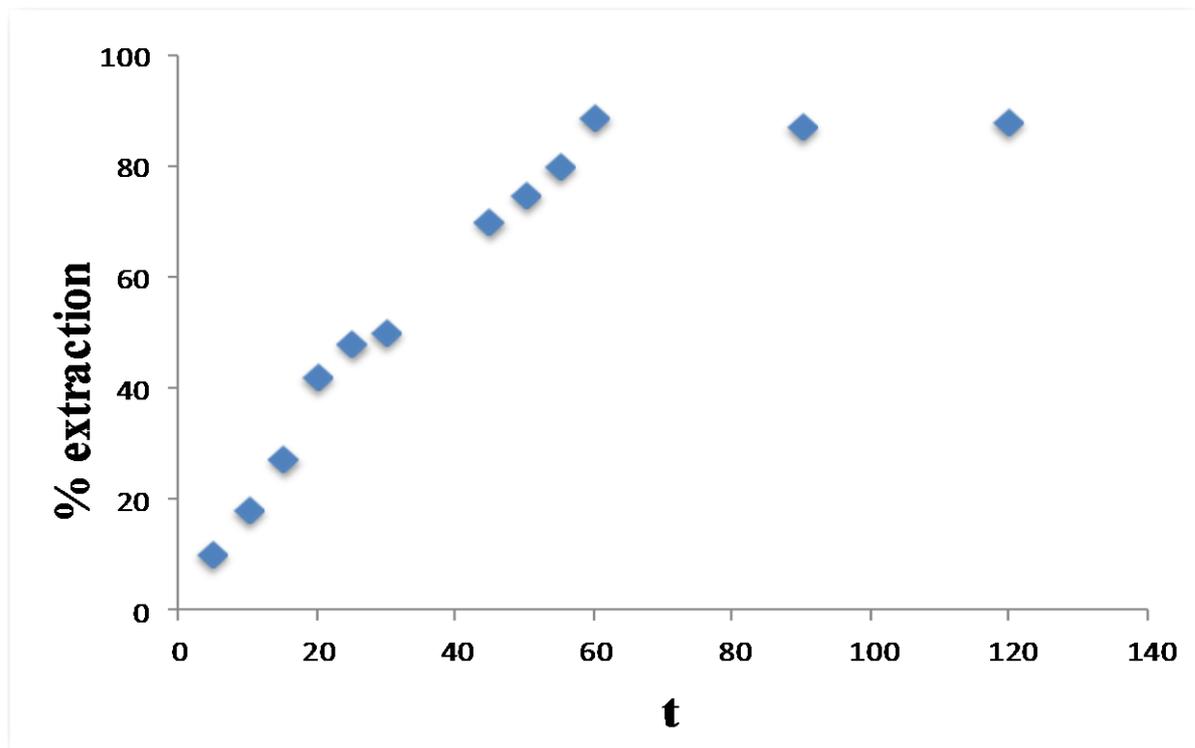


Figure 11 : Courbe d'étalonnage d'UV de  $Pb^{+2}$ .

#### IV.3.1. Influence du temps de réaction

Dans le réacteur du dispositif, on introduit 0,05 g de solide, puis, on ajoute 10 ml de la solution métallique du plomb à 100 mg/l, le mélange est agité à 200 tr/min pendant des temps de réaction allant de 5 à 120 minutes à température ambiante. Au temps d'équilibre des prélèvements sont effectués, centrifugés pendant 30 minutes, et les surnagent analysés par Spectrophotométrie UV. Les résultats sont donnés sur les figures



**Figure 12 : Isothermes d'élimination de  $Pb^{+2}$  par BE-Na à différents temps de contact.**

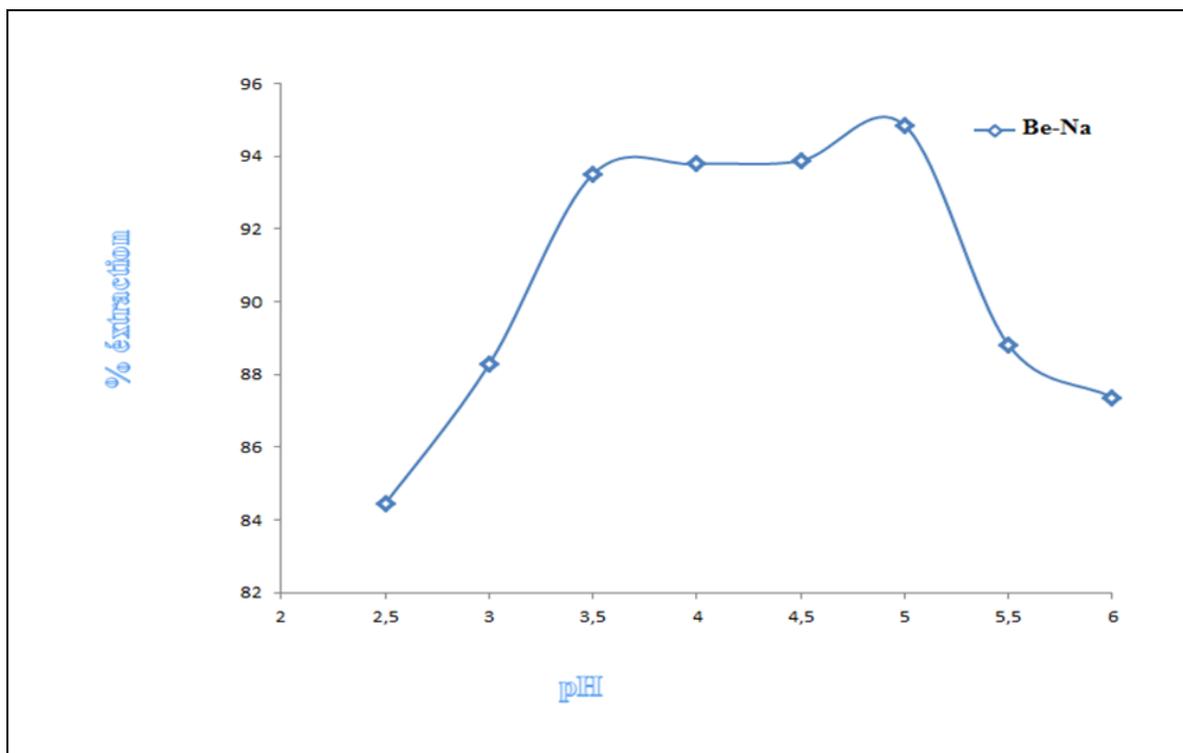
Le tracé de cette courbe montre que le taux d'extraction en plomb augmente avec le temps de réaction pour atteindre un maximum après 60 minutes de réaction. Ce temps pour lequel le taux d'extraction est maximum est utilisé dans la suite de ce travail.

#### **IV.3.2. Influence du pH**

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des cations métalliques sur des substrats minéraux, en effet il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations.

L'étude de l'adsorption du plomb sur la Bentonite est effectuée, pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 6, et les suspensions de bentonite sont préparés par ajout, sous agitation, 0.05 g du matériau à 10 ml d'une solution de  $Pb^{+2}$  d'une concentration égal à 100 ppm. Le pH de chaque solution a été préalablement ajusté à la valeur désirée par ajout de sodium ou de l'acide nitrique à 0.1 N. Après 1 heure d'agitation à température ambiante, les suspensions sont séparées par centrifugation et les surnageant analysés.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :

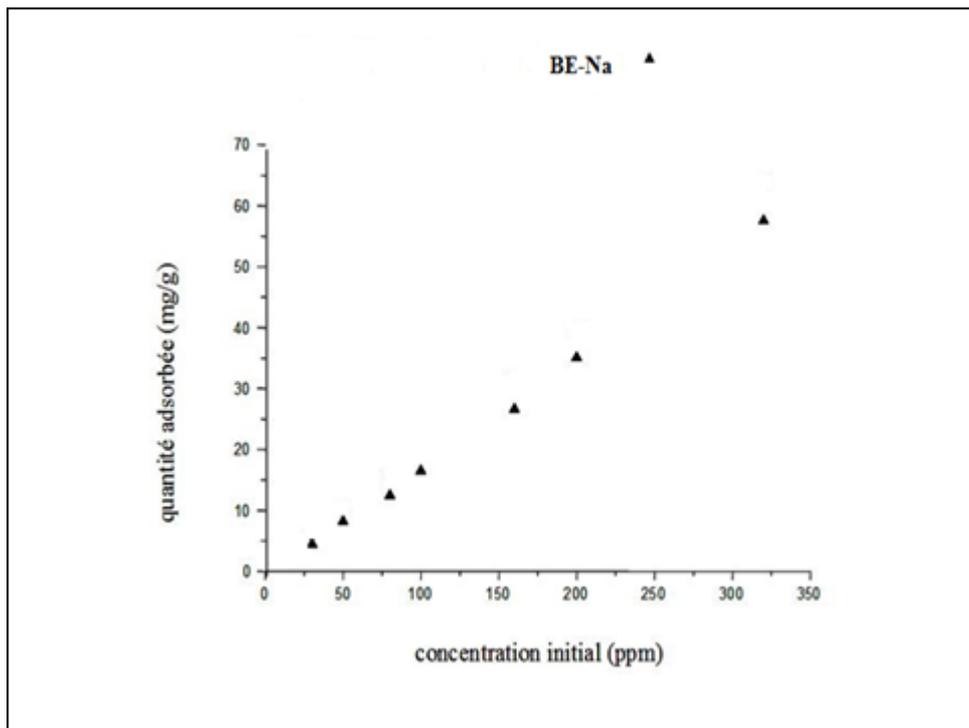


**Figure 13 : Isothermes d'élimination de  $Pb^{+2}$  par BE-Na à différent de pH.**

La figure montre que le taux d'extraction du plomb par l'échantillon BE-Na à faible PH=2.5 est très important. Ce taux augmente ensuite avec le pH pour atteindre un pseudo plateau dans le maximum est situé à pH=5. Cette valeur de pH pour laquelle le taux d'extraction de plomb est maximum est utilisée dans la suite de ce travail.

#### **IV.3.3. Influence de la concentration initiale de la solution**

L'étude de ce paramètre, nous permis de voir le comportement de matériau utilisés en présence de solution à différents concentration en Plomb. Les suspensions de Bentonite sont préparées par ajout, sous agitation, de 0,05 g de ce produit à 10 ml de solution Plomb de concentration allant de 10 à 320 mg /l et de pH =5. Après 1 heure de réaction à température ambiante, les suspensions sont séparées par centrifugation et les surnageant analysés. Les résultats sont donnés sur la figure suivante :



**Figure 14 : isotherme d'influence de concentration initiale sur l'élimination de  $Pb^{+2}$ .**

Ce graphe représente la quantité de métal adsorbée, exprimée en mg de métal par gramme du matériau utilisé (mg/g), en fonction de la concentration initiale de la solution pour l'échantillon BE-Na. On observe que la quantité adsorbée augmente linéairement avec la concentration initiale du métal dans la solution, et on constate que la bentonite présente une grande activité dans l'extraction du plomb.

---

## *Conclusion*

---

# Conclusion

---

## Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons fait une analyse bibliographique sur les argiles en particulier la bentonite et son utilisation dans l'élimination des polluants comme les métaux lourds.

Les méthodes d'élimination des métaux lourds semblent inefficaces et génératrices d'importante quantité de boues à grand risque pour l'environnement. Pour cela élaboration d'un procédé d'élimination qui serait efficace et réduirait le volume de boues était le seul objectif par l'utilisation de nouveaux matériaux.

Ce travail traite le phénomène d'adsorption du plomb par un matériau qui s'appelle la bentonite classe montmorillonite de la région de Maghnia. Ce matériau particulièrement remarquable par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillet offre une grande surface spécifique.

L'étude se fait à fin de tester leur capacité de rétention vis-à-vis de ce métal, la bentonite a été caractérisé par différentes méthodes d'analyses (fluorescence X, Infrarouge, DRX). Et porté sur l'optimisation des paramètres cinétiques telles que : le temps de réactions, le pH, et la concentration initiale de la solution.

L'étude de la fixation du plomb sur cette bentonite à l'état naturel a montré qu'après un contact argile-solution de près de 5 minutes, l'argile retient près de 10% en plomb. En effet, l'argile fixe les cations  $Pb^{+2}$  dans un temps relativement court. L'équilibre atteint au bout de 60 minutes semble par la suite être stable.

La réaction d'adsorption est fortement influencée par le pH atteindre un maximum a pH=5 et par la concentration de la solution.

Enfin, nous insistons sur le fait que les résultats obtenus à cette étape de la recherche sont encourageants et incitent à être poursuivis pour encore améliorer le rendement de cette argile et déterminer les conditions de sa mise en œuvre à l'échelle semi-pilote.

---

## *Références bibliographiques*

---

## *Références bibliographiques*

---

- [1] L.MORET, (1967) « précis de Géologie » Tome I et II Edition Massons, Paris
- [2] S.CAILLERES et COL, (1982) « Minéralogie des argiles » Tome I et II, Edition Masson, Paris.
- [3] A. BETEKHTINE, (1968) « Manuel de Minéralogie Descriptive » Edition Mir Moscou.
- [4] Bonneau (M.), Souchier (B.), (1994). Pédologie . « Constituantset propriétés des sols » Tome 2.. Masson, Paris, 665p.
- [5] C.NAMASIVAYAM, K.THAMARAISELVI, R.J.YAMUN, Pest. Scie. , (1994) 7-12.
- [6] A.K.BHATTACHARY, C.VENKOBACHARE, J. Environ, Eng. , (1982) 110-115.
- [7] A.K.SINGH, D.P.SINGH, K.K.PANADAY, V.N.SINGH, J. Chem. Technol. Biotechnol., (1988) 39-45.
- [8] A.TABAK, E.EREN, A.AFSIN, B.CAGLAR, (2009) « Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions», Journal of Hazardous materials, 1087-1094.
- [9] J.HUANG, Y.LIU, Q.JIN, X.WANG, J.YANG, (2007) « Adsorption of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified Attapulgitic clay», Journal of Hazardous Materials, 541-548.
- [10] A.AL-FUTAISI, A.JAMRAH, R.AL-HANAI, « Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite», Desalination, (2007) 327-342.
- [11] Y.S.HO, G.MACKAY, (2000) « The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum mass peat», Water Res., 735-742.
- [12] F.WU, R.TSENG, R.JUANG, (2001) « Kinetic modeling of liquid phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan », Water Res., 613-618.
- [13] V.P.VINOD, T.S.ANIRUDHAN, (2003) « Adsorption behavior of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay, Water, air, Soil». Pollut. 193-217.
- [14] J.MERING « Gonflement, dispersion et hydratation des argiles» Inst. Nation. De recherche. Chimie Appli. Paris 115-123.
- [15] H.VAN DAMME ,F.BERGAYA et L.GATINEAU, (1987) « Contraintes structurales sur la réactivité dans les argiles et les solides très divisés». J.Chim.phys, 84(9), 1075-1082.
- [16] PHAM THI HANG et G.W.BRINDLEY,(1970) « Methylene blue absorption by clay minerals: determination of surface areas and cation exchange capacities ». Clays and clay Min., 18 , 203-212

## Références bibliographiques

---

- [17] C.BREEN B.ROCK, (1994) « The competitive adsorption et methylene blue on to montmorillonite from binary solution with thioflavin T, proflavin and acridin yellow:steady – state dynamic studies ». Clay Miner , 29, 179-189
- [18] F.KAOUAH, (1987) « Elimination sur quelques argiles Kaolinitique de composés oorganiques azotés présents dans les eaux résiduaires». Ann.Des Sciences et de la Technologie ,U.S.T.H.B.ALGER ,Vol. 6,1-13
- [19] A.BOUALIA, A.MELLAH, T.T.AISSAOUI , K.MENACER et .SILEM (1993) « Adsorption of organic matter contained in industrial H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> onto bentonite :batch-Contact time and Kinetic study Applied Clay Science », 7, 431 -445
- [20] J. FIJAL, Z. KALPYTA, J.ZIETKIEWICZ et M. ZYLA, (1976) « Studies on the fluoroderivatives of layer silicates. II-The effect of fluoride solution on the structure and surface properties of montmorillonite ».
- [21] M.TOKARZ et J.SHB TAL, (1985) , Mineralogia Polonica , 7,(2), 27-36 « Cross-linked smectite .IV .Preparation and properties of hydroxyaluminium pillared Ce and La – Montmorillonite and fluorinated NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Montmorillonite». Clays and clay Min. ,33(2) ,89 98.
- [23] Duaufour P, (1977 « Pédologie. Pédogénèse et classification». Masson, Paris.
- [24] Y.C. CHIU ,L.N.HUANG , C.M.VANG j.F.HUANG, (1990) « Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes Colloid and Surfaces»,46,327-337.
- [25] Deribere,M.,Esme,A, (1943) « la bentonite »,Dunod,2<sup>ème</sup> Edition.
- [26] Davis,C.W.,Vacher,H.C., (1928) Technical Paper, N° 438, US Bureau Minis., Washington.
- [27] Frylander, J.H., (1929) Rev. Prod.Chim. et Act.Sc., 32, 325.
- [28] Mohellebi, F, (2001) « Analyse et régénération des huiles usagées », Thèse de Doctorat d'Etat, Département Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique.
- [29] Boutaric,A. et Fabrys,S .,( 1948),Bull. Soc .Chim.Biol., 27, 621.
- [30] Abderrahim O., (2006) « Etude de l'extraction Liquide-Solide de Différents Métaux par des Résines Imprégnées de D2EHPA/TOPO et par L'acide Polyethylenimine méthylène Phosphonique». Etude Comparative. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

## *Références bibliographiques*

---

- [31] Rapport relatif au Plomb et Cadmium. Octobre 2005
- [32] Adriano D.C, (1986). « Trace elements in the environment». Springer Verlag, New York.
- [33] Fergusson J. E, V, (1980) « Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants». New Zetland journal of science.vol 23, p2830.
- [34] Académie des sciences, (1998) « Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion». Rapport 42.
- [35] Darmendrail, D. ; Baize, D. ; Barbier, J. ; Freyssinet, P. ; Mouvet, C. ; Salpéteur, I. ; Wavrer, P, (2000) « Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale»,BRGM/RP-50518-FR, 93.
- [36] Mckenzie, A B, (1997) « Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesuim in swttish ombrophic peats». The science of the total environment, vol.203,2, p. 115-127.
- [37] Miquel, M, (2001). 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.
- [38] Ramade, F, (1979) « Ecotoxicologie». (2ème édition). Masson, Paris.
- [39] Tarras-Wahlberg, N H; Flachier, A; Lane, S N; Sangfors D, (2001) « Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by smoll scale gold mining: The Puyango River basin, southern Ecuador». Sci Total Environ ; 278 : 239-61.
- [40] El Hraiki, A, Kessabi M, Sabhi, Y, Bernard, P, Buhler, DR, (1992) « Contamination par le cadmium, le chrome, le mercure et le plomb des produits de la pêche marocaine prélevés en mer Méditerranée». Rev Med Vet. 143 : 49-56.
- [41]Roony, CP, McLaren, RG and Cresswel, RJ,(1999) « Distribution and phytoavailability of lead in soil contaminated with lead shot». Water Air and Soil. 116 : 535-48.
- [42] Derache, R, (1989) « Toxicologie et sécurité des aliments». Paris: Tech Doc-Lavoisier, 159-78.
- [43] Nomiya, K, (1973) « Toxicity of cadmium mechanism and diagnosis. Proceeding of the international conference Health». Nashville (Tennessee) Pergamon Press, 15-23.
- [44] Purves, D (1977) « Trace element contamination of the environment». Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier. 170-82.
- [45] Bertouille, S, (1978) « Absorption et localisation du cadmium chez le soja». Mémoire de licenciés en sciences botaniques, Université catholique de Louvain, 68 p.
- [46] Ui, J, Kitamura, S, (1971) « Mercury in the Adriatic». Mar Pollut Bull ; 2 : 56-8.

## *Références bibliographiques*

---

- [47] Bourgois J, 2000 « Traitements chimiques et physicochimiques des déchets, technique de l'ingénieur», G 20070-9.
- [48] WHO, (2004) « Guidelines for drinking-water quality, third edition – Chemical fact Sheets».
- [49] Plomb dans l'environnement Quels risques pour la santé ? Synthèse et recommandations Janvier 1999.
- [50] PASCAL P. « Nouveau traité de Chimie Minérale». Tome VIII, 3è fascicule, Masson et Cie, ed., Paris, 1963.
- [51] BAILLAR JC, EMELEUS H, NYHOLM R. TROTMEN-DICKENSON AF, (1973) « Comprehensive inorganic chemistry». Pergamon Press ed., Oxford.
- [52] Sirven, J. –B, (2006) «Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) ». Thèse de doctorat Bordeaux, Université de Bordeaux I, 252p.
- [53] Bliefert, C. et Perraud, R,( 2009) « Chimie de l'environnement: Air, eau, sols, déchets», 2. Bruxelles: De Boeck Université.
- [54] Bolger, J. A. (2000). «Semi-quantitative Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Mineral Drill Core». Appl. Spectrosc. vol. 54, no 2, p. 181-189.
- [55] Blais, J.F., Salvano, E., Hammy, F. et Mercier, G, (2002) «Comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux». J. Environ. Eng. Sei. vol. Vol. 1, p. 265-273.
- [56] Santé Canada, (2009) «Santé de l'environnement et du milieu de travail. Trousse d'information sur le plomb -Questions couramment posées sur l'effet de l'exposition au plomb sur la santé humaine».
- [57] Levasseur, B., Chartier, M., Blais, J.-F. et Mercier, G. (2006). «Metals Removal from Municipal Waste Incinerator Fly Ashes and Reuse of Treated Leachates». Journal of Environmental Engineering. vol. 132, no 5.
- [58] Beaulne, Jean-Sébastien,( 2008) «Modélisation de la présence de mercure dans la chair des brochets et des dorés des lacs les plus pêchés de l'Abitibi-Témiscamingue: une approche

## Références bibliographiques

---

par les systèmes d'infonnation géographique». Mémoire, Montréal Université du Québec à Montréal, 138 p.

[59] Li, 1, (2006) «Retention Capacity and Environmental Mobility of Pb in Soils along Highway Corridor». *Water, Air, & Soil Pollution*. vol. 170, no 1, p. 211-227.

[60] Albasel, N., et A. Cottenie,( 1985) «Heavy metal contamination near major highways, industrial and urban areas in belgian grassland». *Water, Air, & Soil Pollution*. vol. 24, no 1, p. 103-109.

[61] INSERM, (1999) «Plomb, données biologiques et cliniques».

[62] CEAEQ,(1998) «Procédure d'évaluation du risque écotoxicologique pour la réhabilitation des terrains contaminés». Ministère de l'Environnement et de la Faune, Gouvernement du Québec.

[63] Gupta, V. K., Gupta, M., Sharma, S,(2001) «Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions lising red mud--an aluminium industry waste». *Water Research*. vol. 35, no 5, p. 1125-1134.

[64] Jacques VARET,(1999),BRGM. Communication au colloque « Santé-Environnement, les risques cachés».

[65] Morrow P.E. et coll , (1980) Pulmonary retention of lead: an experimental study in man.*Environmental Research*, 21, pp. 373-384..

[66] Levallois P. et *al*, (1991), « Lead exposure of children living in the Quebec City area», *Trace Substances in Environmental Health XXIV*. 308-314.

[67] Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-ClearyD,(1998),In: Meunier F Editor, «Fundamentals of adsorption». FOA-6», Paris : Elsevier, 75-80.

[68] Suzuki M, (1990) « Adsorption engineering». Elsevier.

[69] Slasli M. A, (2002) « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale»;Université de Neuchatel.

[70] Statterfield. C. N, (1978) «Heterogenous catalysis in practice ; cours dispensé au Massassuchet institut of technology»).

[71] Brunauer S., et al, (1723) : *J. Am. Chem. Soc.*;Vol. 62.

[72] Zabab N., (2000) « Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturelles traités». Thèse de Magister. Université d'Annaba.

## *Références bibliographiques*

---

- [73] R. Desjardins, « Le traitement des eaux », 2<sup>ème</sup> édition Revue améliorée. Ing/professeur à l'école polytechnique de Montréal.
- [74] M. Bouvet, (2005) « Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets », Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia.
- [75] V. Lenoble, (2003) « Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants », Thèse de doctorat, université de Limoge.
- [76] F. Stoeckli, A. Slasli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary, (2002) « Microporous and Mesoporous Materials » 51, 197
- [77] Fiani, (2000) « Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif ». Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur. INPG-EMSE, Saint-Etienne, France .
- [78] Barrer. « Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves ». Academic Press.
- [79] Moreno-castilla, C, (2004) « Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, carbon », 42, 83, 94.
- [80] Degremonts Memoto-Technique de l'eau Lavoisier et documentation (1989).
- [81] C.E Chittour, « Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide », p.415-17.
- [82] Laurette S, (2004) « Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N- glycosylation application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides ». Thèse de doctorat ; université de Limoge.
- [83] Medjnoun A, (2014) « Analyse caractérisation prévision et modélisation du comportement des argiles gonflantes », Thèse de doctorat ; université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou

---

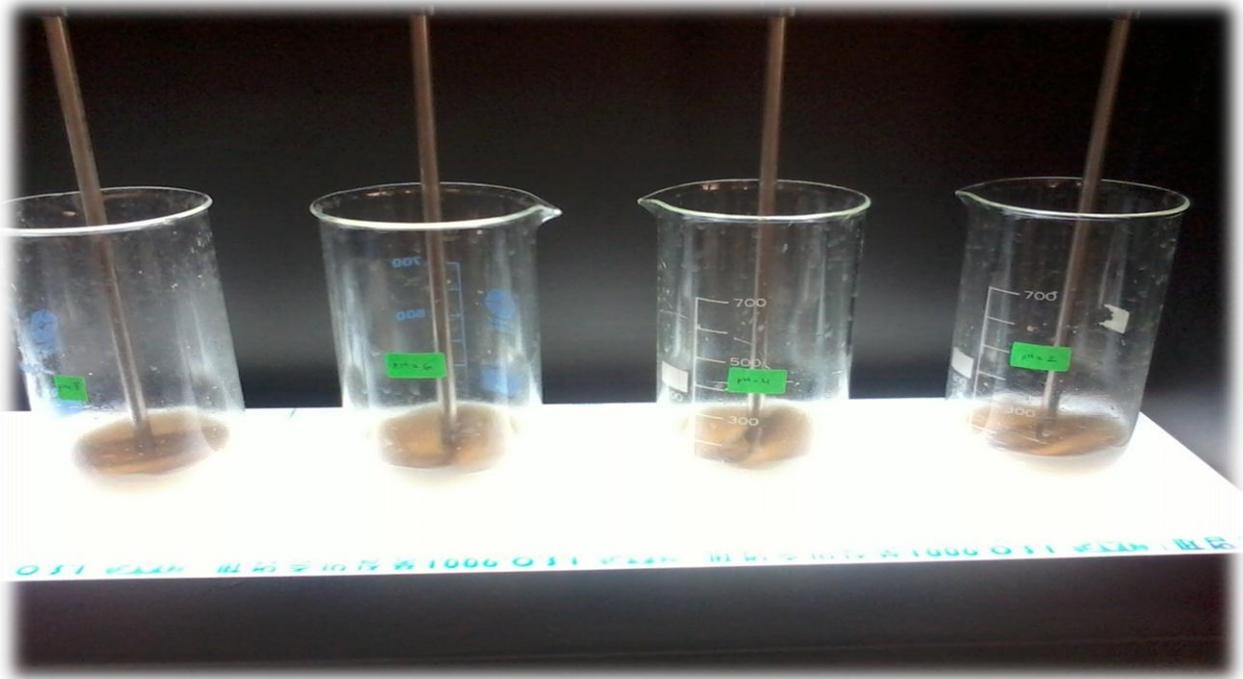
# *Annexes*

---

# Annexes

---

## Annexe 01



**Photo : Agitation des suspensions par un agitateur**

## Annexes

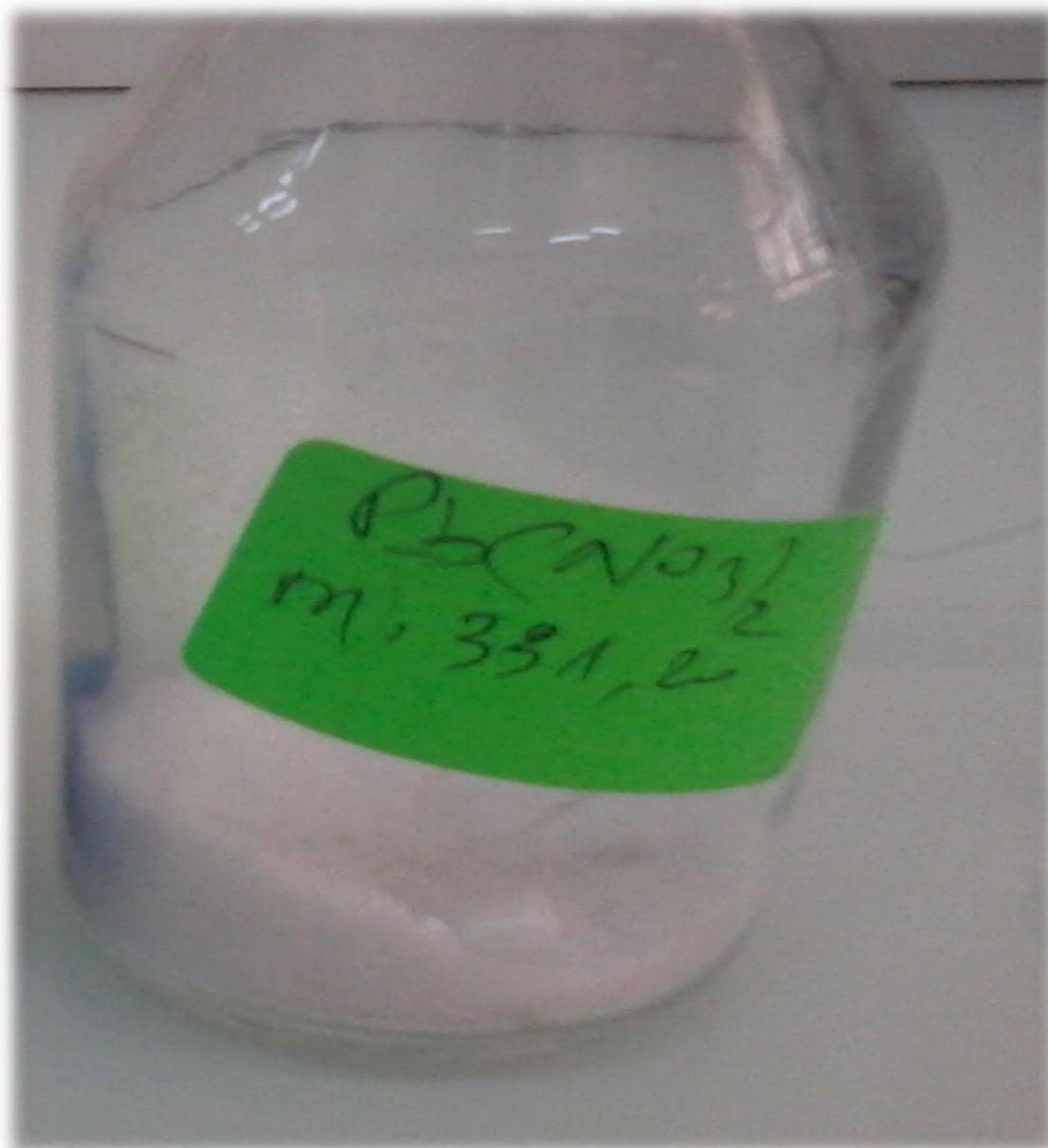
---



**Photo :Spectrophotomètre UV**

## Annexes

---



**Photo : Produit nitrate du plomb II**



**Photo : Centrifugeuse**

## Annexes

---



**Photo : Solutions du plomb**

## Annexes

---



**Photo : pH mètre**

## Annexes

---

**Tableau: résultats d'élimination de Pb<sup>+2</sup> par bentonite pour différents concentrations initiales, à pH=5**

<b>Ci (mg/l)</b>	<b>Ce (mg/l)</b>	<b>x/m (mg/l)</b>	<b>Extraction (%)</b>	<b>Abs</b>	<b>Ce/x/m</b>
<b>10</b>	<b>2.583</b>	<b>1.5</b>	<b>74.173</b>	<b>0,015</b>	<b>3,875</b>
<b>20</b>	<b>2.961</b>	<b>3.4</b>	<b>85.195</b>	<b>0,017</b>	<b>0,871</b>
<b>30</b>	<b>7.78</b>	<b>4.4</b>	<b>74.06</b>	<b>0,040</b>	<b>1,768</b>
<b>50</b>	<b>8.785</b>	<b>8.24</b>	<b>82.43</b>	<b>0,045</b>	<b>1,066</b>
<b>80</b>	<b>17.875</b>	<b>12.43</b>	<b>77.65</b>	<b>0,090</b>	<b>1,438</b>
<b>100</b>	<b>17.64</b>	<b>16.47</b>	<b>82.36</b>	<b>0,089</b>	<b>1,071</b>
<b>160</b>	<b>26.895</b>	<b>26.62</b>	<b>83.33</b>	<b>0,134</b>	<b>1,010</b>
<b>200</b>	<b>24.705</b>	<b>35.06</b>	<b>87.65</b>	<b>0,123</b>	<b>0,705</b>
<b>320</b>	<b>32.31</b>	<b>57.54</b>	<b>89.9</b>	<b>0,161</b>	<b>0,640</b>

## Résumé

L'objectif de la présente étude est de participer à la protection de l'environnement en traitant des eaux chargées en métaux lourds par un matériau d'origine local: la bentonite., pour prévoir sa performance dans la récupération du plomb, en utilisant des techniques de caractérisation de ce matériau par fluorescence X, Infrarouge, DRX.

Par la suite nous avons déterminé la cinétique d'adsorption afin d'établir le temps d'équilibre qui nous a servi, d'étudier quelque paramètre physicochimiques. Parmi ces paramètres, nous citerons celui dont les spécialistes qualifient par le plus important, à savoir : «pH et la concentration initiale». Aussi, nous avons réalisé ces essais uniquement sur cette argile à l'état brut où, il est recommandé de faire des purifications sur ce genre d'adsorbat.

**Mots clés :** argile, bentonite, adsorption, métaux lourds.

## Abstract

This study aims at participating to the environmental protection by treating water charged with heavy metals by a local material: the bentonite., to predict its performance in the recovery of lead, using characterization techniques of this material by XRF, IR, XRD. Subsequently, we determined the adsorption kinetics to determine the equilibrium time which we used subsequently to study several physicochemical parameters. Among these parameters, we will mention one that specialists describe the most important, namely : « pH and initial concentration ». Also, we performed these tests only on the clay in the rough where it is recommended to make purifications on this type of adsorbent.

**Key-words:** clay, bentonite, adsorption, heavy metals.

## المخلص

اردنا من خلال هذه المذكرة المشاركة في حماية البيئة من خلال معالجة المياه المحملة بالمعادن الثقيلة بواسطة مادة محلية هي: بنتونيت لمعرفة ادائه وقدرته على امتصاص الرصاص و ذلك باستخدام تقنيات توصيف المواد هي: فلورية الأشعة السينية, البلورات بالأشعة السينية و الأشعة تحت الحمراء. في ما بعد تابعنا حركية الامتزاز لمعرفة وقت حدوث التوازن و ذلك لغرض استعماله في دراسة المعايير الفيزيوكيميائية لهذا الطين و ادرجنا في هذه الدراسة اهم المعايير التي وضعها المتخصصون اهمها: درجة الحموضة الاولية و التركيز الابتدائي على هذا النوع من الطين الخام الذي كان من المفروض اجراء تطهير له.

**الكلمات الدالة:** الطين, بنتونيت, الامتزاز, المعادن الثقيلة.