

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique**  
**Université Mohamed Seddik Benyahia–Jijel**

**Faculté des Sciences et de la Technologies**  
**Département de Génie des Procèdes**



## *Mémoire de fin d'études*

En vue de l'obtention du diplôme : **Master**

**Filière** : Sciences et Génie de l'Environnement

**Option** : Génie des Procèdes de l'Environnement

## **Thème**

**Utilisation des argiles dans la  
l'élimination des métaux lourds(Plomb)**

Réalisé par : **DELLACHE Karima**

**BOUDJEDJOU Madjida**

**Membres de Jury:**

**Président : Pr.ZAZOUA Ali**

**Examineur :Dr.KRIKA Fouad**

**Encadreur: Dr .KAZANE imen**

**Promotion juillet 2019**

# **REMERCIEMENT**

*Nous tenons tout d'abord à remercier **le DIEU**, qui nous a donné la santé, la volonté, et la patience pour mener à terme nos études et pouvoir réaliser ce travail de recherche.*

*Nos remerciements les plus sincères vont aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.*

*Nous tenons aussi à remercier les **membres de jury** pour leur attention et intérêts portés envers notre travail. Merci de nous avoir honorés de votre présence.*

*Sans oublier de remercier le chef du département et tous les enseignants de Génie des Procèdes de l'Environnement de la faculté des sciences et de la Technologies.*

*Nous remercions tous les ingénieurs du laboratoire de pédagogie du département de Génie des Procèdes pour leur aide.*

*Enfin, nous adressons nos sincères sentiments de gratitude et de reconnaissance à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à toute personne qui a contribué de près ou de loin au succès de mon parcours d'études*

*A mes chers parents,*

*A ma sœur Amel,*

*A mon petit frère Moad,*

*A mon frère Walid et sa femme Imen,*

*A mon frère Mohamed et sa femme Souad,*

*A mes trois neveux : Ghait'h, Adem et Djassem,*

*A mon fiancé MOHAMED et ma belle famille,*

*Et à tous mes collègues et mes amies.*

*Madjida*

# *Dédicace*

*De mes profondes sensations de sagesse et sincérité je dédie ce  
travail*

*À ma mère la plus belle créature que Dieu a créée sur terre, qui  
a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, pour  
toute son assistance dans ma vie*

*À mon très cher Père Azzedine Aucun dédicace ne saurait  
exprimer l'amour, l'estime, le respect que j'ai toujours pour  
vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour  
mon éducation et mon bien être.*

*À celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce  
projet : mon mari YACINE.*

*Mes frère Naamane et Ismail*

*Mes sœurs imane, Asma, Nessorine, Dounia.*

*Mes petits (es) nièce : HibatRahman, Sami, Zineb, Lina Jawad,*

*Ayat Rahman.*

*A tout la famille DELLACHE et BOUCHAMA*

*Je remercie profondément tous les membres de ma promotion*

*Dellache karima*

## Chapitre I

<b>Figure I.1</b> : Eléments structuraux : les tétraèdres.....	6
<b>Figure I.2</b> : Eléments structuraux : les octaèdres. ....	6
<b>Figure I.3</b> : représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas des cations interfoliaire hydratés.....	7
<b>Figure I.4</b> : La kaolinite.....	8
<b>Figure I.5</b> : Modèle structural de kaolinite .....	8
<b>Figure I.6</b> : Représentation schématique de la structure d'une semectite .....	9
<b>Figure I.7</b> : La bentonite de Maghnia.....	12
<b>Figure. I.8</b> : La structure de la bentonite.....	13
<b>Figure I.9</b> : Le phénomène d'adsorption.....	22
<b>Figure I.10</b> : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	25
<b>Figure I.11.</b> : Classification des isothermes d'adsorption .....	27

## Chapitre II

<b>Figure II.1</b> : Analyse par Spectroscopie FTIR de la bentonite.....	32
<b>Figure II.2</b> : Images MEB de l'échantillon.....	33
<b>Figure II.3</b> : capacité d'adsorption du plomb sur la bentonite en fonction de temps.....	37
<b>Figure II.4</b> : Effet du pH sur l'adsorption.....	38
<b>Figure II.5</b> : Effet de la concentration initiale.....	38
<b>Figure II.6</b> : Effet de la masse de la bentonite sur l'adsorption.....	39
<b>Figure II.7</b> : cinétique du pseudo premier ordre.....	40
<b>Figure II.8</b> : cinétique du pseudo second ordre.....	40
<b>Figure II.9</b> : Isotherme de l'adsorption du plomb.....	41
<b>Figure II.10</b> : Application du modèle de Langmuir.....	42
<b>Figure II.11</b> : Application du modèle de Freundlich.....	43

## Chapitre I

<b>Tableau I.1</b> : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O.....	10
<b>Tableau I.2</b> : Surface spécifique de quelques minéraux argileux.....	11
<b>Tableau I.3</b> : présenter les Caractéristiques des argiles.....	11
<b>Tableau I.4</b> : Le tableau périodique.....	18
<b>Tableau I.5</b> : Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	21
<b>Tableau I.6</b> : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....	24

## Chapitre II

<b>Tableau II.1</b> : la composition chimique de la bentonite.....	33
<b>Tableau II.2</b> : Les conditions opératoires en spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme de plomb.....	35
<b>Tableau II.3</b> : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption.....	40
<b>Tableau II.4</b> : les constantes du modèle de Langmuir pour l'adsorption du plomb.....	42
<b>Tableau II.5</b> : les constantes du modèle de Freundlich pour l'adsorption du plomb.....	43

## Liste des abréviations

## Liste des figures

## Liste des tableaux

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

## CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

I.1 Introduction.....	3
I.2.Définition des argiles.....	3
I.3. Origine des argiles.....	4
I.3.1 Héritage et altération.....	4
I.3.2 Néof ormation en milieu conf ine.....	4
I.3.3 Transformation des minéraux argileux.....	4
I.4 Structure des minéraux argileux.....	4
I.4.1 Minéralogie et cristallographie des argiles.....	4
I.4.1.a La couche tétraédrique.....	5
I.4.1.b La couche octaédrique.....	6
I.5 Classification des minéraux argileux.....	7
I.6 Propriétés des argiles.....	10
I.6.1. La capacité d'échange cationique.....	10
I.6.2. La surface spécifique.....	10
I.6.3. La densité de charge spécifique.....	11
I.7. La bentonite.....	12
I.7.1 Origine de la bentonite.....	12
I.7.2 Définition de la bentonite.....	12
I.7.3 Structure de la bentonite.....	13
I.7.4 Caractères cristallographiques de la montmorillonite.....	13
I.7.5 Propriétés de la bentonite.....	14
I.7.6 Types de bentonites.....	14
I.7.6.a Bentonites naturelles.....	14
I.7.6.b Bentonites activées.....	15
II Les métaux lourds.....	16
II.1 Pollution des eaux.....	16



II.1.1. Pollution naturelle.....	16
II.1.2. Pollution industrielle.....	17
II.2 Définition des métaux lourds.....	17
II.3 La toxicité des métaux lourds.....	18
II.4 Contamination par les métaux lourds.....	18
II.4.1 Contamination des sols.....	18
II.4.2 Contamination de l'air.....	19
II.4.3 Contamination de l'eau.....	19
II.5 Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement.....	19
II.5.1 Effet sur la santé.....	19
II.5.2 Effet sur l'environnement.....	19
II.6 Caractéristiques générales des métaux lourds.....	19
II.6.1 Le plomb.....	19
II.6.1.a. Caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	20
II.6.1.b. Toxicité du plomb.....	21
III. Adsorption. ....	22
III.1 Définition.....	22
III.2 Types d'adsorption.....	23
III.2.1 Adsorption chimique.....	23
III.2.2 Adsorption physique.....	23
III.3 Mécanisme d'adsorption.....	24
III.4 Cinétique d'adsorption.....	25
III.4.1 capacité d'adsorption.....	26
III.4.2 Modèles cinétiques d'adsorption.....	26
Modèle du pseudo –premier ordre.....	26
Modèle du pseudo –second ordre.....	27
III.5 Les types des isothermes d'adsorptions .....	27
III.6 La Modélisation des isothermes d'adsorption.....	28
III.7 Facteurs influençant l'équilibre.....	29
Références Bibliographiques	

## CHAPITRE II : Partie expérimentale

Introduction.....	31
II.1 Nature et origine de l'échantillon.....	31

II.2 Techniques de caractérisation.....	31
II.2.1 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.....	31
II.2.2 Microscopie électronique à balayage.....	32
II.3 Composition chimique.....	33
II.4 Les méthodes de dosage des métaux lourds.....	34
II.4.1 Principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme.....	34
II.4.2 Les conditions opératoires en SAA à flamme.....	35
II.4.3 Etalonnage.....	35
II.4.4. Mise au point de l'appareil.....	35
II.5 Adsorption du plomb sur la bentonite.....	36
II.5.1 Etude de l'effet du temps de contact.....	36
II.5.2 Etude de l'effet du pH.....	36
II.5.3 Etude de l'effet de la concentration du plomb.....	36
II.5.4 Etude de l'effet de la masse de la bentonite.....	36
II.6 Résultats et discussions.....	37
II.6.1 l'influence de temps de contact.....	37
II.6.2 Influence du pH de la solution.....	37
II.6.3 Influence de la concentration du plomb.....	38
II.6.4 Influence de la quantité de la bentonite.....	39
II.6.5 L'ordre de la réaction.....	40
l'ordre du pseudo premier ordre.....	40
l'ordre du pseudo second ordre.....	40
II.6.6 L'isotherme d'adsorption.....	40
II.6.7 Modalisation d'équilibre .....	41
Modèle de Langmuir.....	41
Modèle de Freundlich.....	42
Conclusion.....	43
Conclusion générale.....	45

## Liste des abréviations

---

A° : Angstrom

C<sub>0</sub> : Concentration initiale du soluté (mg/l)

C<sub>e</sub> : Concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg/l)

V : Volume de la solution

m : Masse de l'adsorbant

q<sub>e</sub> : Capacité d'adsorption à l'équilibre

MMT : Montmorillonite.

T : Tétraèdre

O : Octaèdre.

Pb : plomb

t : Temps (min).

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

XRF : Fluorescence X

MEB : microscope électronique à balayage

CEC : Capacité d'échange cationique (meq/100g)

A : Absorbance ;

I<sub>0</sub> : intensité initiale ;

I : intensité finale ;

ε: coefficient d'extinction molaire ;

l : longueur de la cellule d'adsorption ;

c : concentration

**Chapitre I**

<b>Figure I.1</b> : Eléments structuraux : les tétraèdres.....	6
<b>Figure I.2</b> : Eléments structuraux : les octaèdres. ....	6
<b>Figure I.3</b> : représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas des cations interfoliaire hydratés.....	7
<b>Figure I.4</b> : La kaolinite.....	8
<b>Figure I.5</b> : Modèle structural de kaolinite .....	8
<b>Figure I.6</b> : Représentation schématique de la structure d'une semectite .....	9
<b>Figure I.7</b> : La bentonite de Maghnia.....	12
<b>Figure. I.8</b> : La structure de la bentonite.....	13
<b>Figure I.9</b> : Le phénomène d'adsorption.....	22
<b>Figure I.10</b> : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	25
<b>Figure I.11.</b> : Classification des isothermes d'adsorption .....	27

**Chapitre II**

<b>Figure II.1</b> : Analyse par Spectroscopie FTIR de la bentonite.....	32
<b>Figure II.2</b> : Images MEB de l'échantillon.....	33
<b>Figure II.3</b> : capacité d'adsorption du plomb sur la bentonite en fonction de temps.....	37
<b>Figure II.4</b> : Effet du pH sur l'adsorption.....	38
<b>Figure II.5</b> : Effet de la concentration initiale.....	38
<b>Figure II.6</b> : Effet de la masse de la bentonite sur l'adsorption.....	39
<b>Figure II.7</b> : cinétique du pseudo premier ordre.....	40
<b>Figure II.8</b> : cinétique du pseudo second ordre.....	40
<b>Figure II.9</b> : Isotherme de l'adsorption du plomb.....	41
<b>Figure II.10</b> : Application du modèle de Langmuir.....	42
<b>Figure II.11</b> : Application du modèle de Freundlich.....	43

## Chapitre I

<b>Tableau I.1</b> : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O.....	10
<b>Tableau I.2</b> : Surface spécifique de quelques minéraux argileux.....	11
<b>Tableau I.3</b> : présenter les Caractéristiques des argiles.....	11
<b>Tableau I.4</b> : Le tableau périodique.....	18
<b>Tableau I.5</b> : Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	21
<b>Tableau I.6</b> : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....	24

## Chapitre II

<b>Tableau II.1</b> : la composition chimique de la bentonite.....	33
<b>Tableau II.2</b> : Les conditions opératoires en spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme de plomb.....	35
<b>Tableau II.3</b> : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption.....	40
<b>Tableau II.4</b> : les constantes du modèle de Langmuir pour l'adsorption du plomb.....	42
<b>Tableau II.5</b> : les constantes du modèle de Freundlich pour l'adsorption du plomb.....	43

# *Introduction générale*

En Algérie, la dégradation de l'environnement constitue des menaces tangibles contre les ressources naturelles et la santé publique. Depuis l'indépendance, l'Algérie a investi considérablement, dans les différents secteurs économiques. Malheureusement, ces derniers ne bénéficièrent d'aucune stratégie qui permette la création d'un harmonieux équilibre avec la nature. L'essor industriel qui a amélioré le mode de consommation et l'augmentation exponentielle de la population, sont parmi les facteurs qui ont amplifié la crise environnementale. Ceci a contribué, d'une part à surexploiter les ressources naturelles, et d'autre part à une augmentation substantielle des déchets, estimée à 5,2 millions de tonnes par an [1]

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer divers polluants, notamment les effluents industriels et agricoles résultants de l'utilisation intensive des fertilisants et des pesticides. Les produits sanitaires et pharmaceutiques constituent aussi l'une des causes majeures de la pollution de l'environnement [1].

Parmi ces conséquences, la présence des métaux lourds, qui sont rejetés en quantités très faibles mais leur toxicité se développe par bioaccumulation [2].

Les métaux lourds présents dans l'environnement aquatique proviennent des sources naturelles (l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts) et des sources anthropogènes (les effluents d'extraction minières, industriels et domestiques). Cependant, l'industrie reste le premier responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux comme le Cuivre(Cu), l'Arsenic, le Zinc(Zn), le Plomb(Pb), le Cadmium(Cd) et le Chrome(Cr) [2].

Pour cela, diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. L'adsorption sur des matériaux d'origine naturels, est utilisée comme technique de dépollution. Ce procédé présente beaucoup d'avantages comme l'économie d'énergie en le comparant avec d'autres procédés électrochimiques, tels que l'oxydation avancée par plasma, l'électro-photon et la photocatalyse.

L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation des argiles.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles, se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations interfoliaires. Ces derniers sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [3].

Dans ce travail, la méthodologie qui a été adoptée, consiste en une étude de contribution aux procédés de traitement d'eau par élimination du plomb, par adsorption sur des argiles, tel que la bentonite à l'état naturelle.

Ce mémoire est constitué de deux chapitres :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique qui contient trois parties consiste en une synthèse des connaissances sur les argiles, les métaux lourds et le processus d'adsorption.
- Le deuxième chapitre, contient deux parties la 1<sup>ère</sup> est basé sur les caractéristiques physico-chimiques des échantillons argileux avec une étude spectroscopiques (IR, MEB ...) et la 2<sup>ème</sup> consacré à la présentation et la discussion des différents résultats concernant l'adsorption du plomb sur la bentonite de Maghnia.



## Références bibliographiques

- [1] F,Zahaf. Etude Structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de doctorat. Université de mascara. 2017.
- [2] C,Boukerche. Adsorption des métaux lourds (chrome et cadmium) par l'utilisation des adsorbants naturels: l'argile (bentonite). Mémoire de fin d'étude. Université m'hamed bougerra boumerdes. 2018.
- [3] F,Choumane. Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de doctorat. Université d'abou bekir belkaid – Tlemcen 2015.

***Chapitre 01 :***  
***Synthèse bibliographique***

## I.1 Introduction sur les argiles :

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreux domaines. Ces matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes des minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables [1] de formule générale  $(Al_2O_3, XSiO_2, YH_2O)$ . Chaque minéral argileux a été formé dans un environnement chimique et climatique précis, avec lequel il se trouve en équilibre, ainsi s'explique la variété des minéraux argileux [2].

## I.2 Définition des argiles :

Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique, ce qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [1].

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 2 micromètres ( $2\mu m$ ), appartenant à la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets) liés à des molécules d'eau par rapport aux autres silicates. Ces minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille [3] trouvé très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires [4].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par des nombreux laboratoires dans le monde se justifie par [5]:

- Leur abondance dans la nature.
- L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent.
- La présence des charges électriques sur ces surfaces.
- Capacité d'échange cationique, l'hydratation et le gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc....) et de certaines impuretés

Les impuretés sont constituées de [6] :

- Oxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite  $Fe_2O_3$ , la magnétite  $Fe_3O_4$ .
- Carbonates : la calcite  $CaCO_3$ .
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite  $Al(OH)_3$ .
- Matières organiques.

### **I.3 Origine des argiles :**

#### **I.3.1. Héritage et altération :**

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches peuvent soit restés sur place, soit être transportés sur de longue distance.

En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux sont différents.

En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques, peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine.

En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée. En climat tempéré humide, l'altération est modérée.

#### **I.3.2. Néof ormation en milieu conf ine :**

Les argiles fibreuses forment des croutes calcaires, dans des zones à climat à saison sèche.

#### **I.3.3. Transformation des minéraux argileux :**

Les minéraux néoformés ou hérités peuvent évoluer pour prendre un nouveau statut en équilibre avec le nouveau milieu. On distingue les transformations par dégradation (soustraction d'ion) et par aggradation (par fixation d'ion supplémentaire) [7].

### **I.4 Structure des minéraux argileux :**

#### **I.4.1 Minéralogie et cristallographie des argiles :**

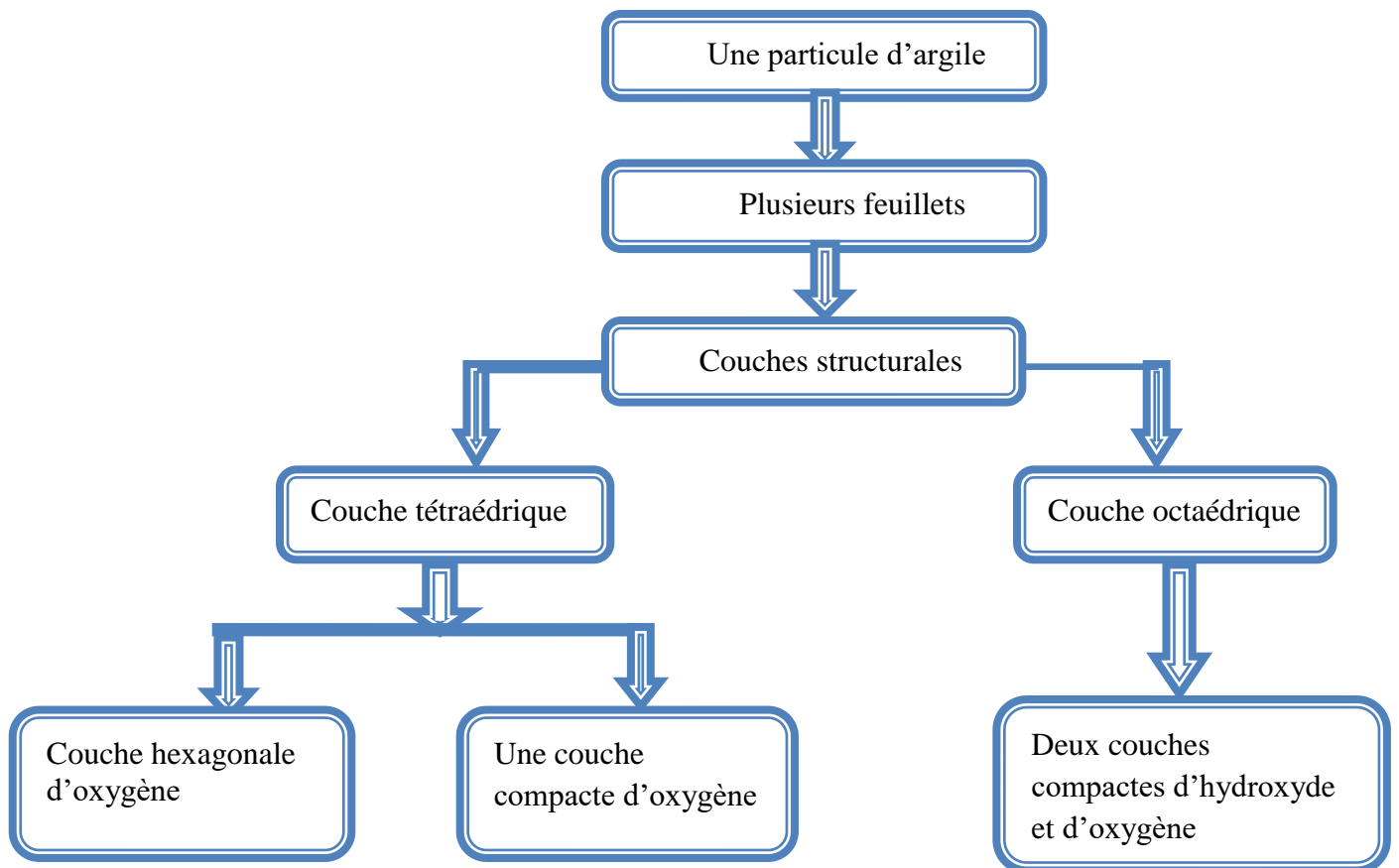
Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois des silicates de magnésium) dont la structure feuilletée permet de les ranger dans la famille des phyllosilicates [8].

Les phyllosilicates sont des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium) qui sont classés en fonction de leur structure microscopique, obtenue par diffraction des rayons X [9] et qui contient quatre niveaux d'organisation [10]:

- Les plans : sont constitués par les atomes.
- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdres ou des couches d'octaèdres.
- Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- Le cristal : résulte de l'empilement de plusieurs couches

Généralement, le feuillet est formé par deux types de couches : tétraédriques  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et octaédriques  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  reliées par une mise en commun d'oxygènes  $\text{O}^{2-}$  et des groupements  $(\text{OH}^-)$ . Ces liaisons s'établissent entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique.

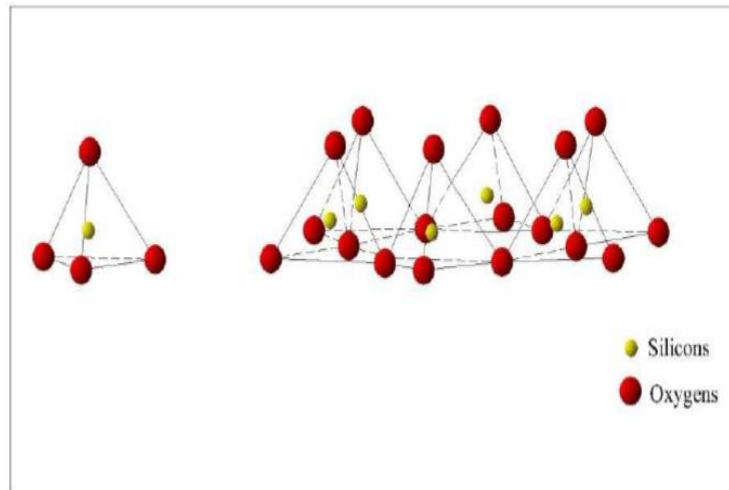
La représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile est donnée par l'organigramme suivant :



**Organigramme :** Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile.

#### I.4.1.a La couche tétraédrique

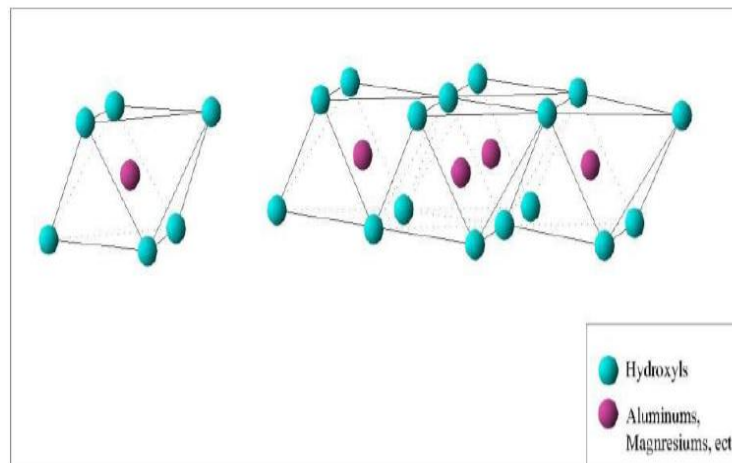
Elle est formée par un atome central le silicium ( $\text{Si}^{+4}$ ), entouré de quatre atomes d'oxygène occupant les sommets (figure I.1). Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles. La formule générale de cet ensemble est  $n [(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}]$ . L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de  $4,6\text{\AA}$  [11].



**Figure I.1:** Eléments structuraux : les tétraèdres [12].

#### I.4.1.b La couche octaédrique :

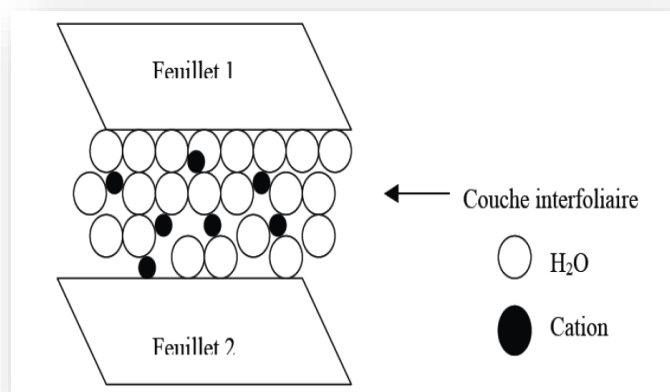
Elle est formée souvent par le cation d'aluminium ( $\text{Al}^{+3}$ ) ou de magnésium ( $\text{Mg}^{+2}$ ) au centre et six atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles disposés aux sommets de l'édifice. Les ions ( $\text{O}^{-2}$ ) et ( $\text{OH}^-$ ) ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å. La formule générale de ce groupement est  $[\text{nAl}_2(\text{OH})_6]$  ou  $[\text{nMg}_3(\text{OH})_6]$  (Figure I.2).



**Figure I.2:** Eléments structuraux : les octaèdres [12].

- ❖ Dans la structure des argiles la distance qui sépare deux feuillets élémentaires parallèles est appelée espace interfoliaire. Chaque argile possède son propre espace interfoliaire.
- ❖ Cette espace peut être vide ou occupé par des cations et molécules d'eau, il peut exister des substitutions dans les couches tétraédriques ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ) et dans les couches octaédriques ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) ces substitutions entraînent un déficit de charge

positive qui confère à l'ensemble du feuillet une charge négative et qui est compensée à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [13].



**Figure I.3** : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas des cations interfoliaires hydratés [13].

## I.5 Classification des minéraux argileux :

Il existe différentes classifications des minéraux argileux dans la littérature. La première classification adoptée en 1966 par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (AIPEA), s'appuie sur les grandes données structurales [14]. La deuxième prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 3 groupes [15] :

### I.5.1 Les minéraux à 7Å de type 1/1 (TO) :

La structure consiste en un feuillet tétraédrique « T » juxtaposé à un autre octaédrique « O » relié par leur base. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre, son épaisseur est d'environ 7Å. Ce type minéral est représenté par le groupe kaolin, avec la formule générale  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . La kaolinite, le minéral le plus commun dans ce groupe.

- **La kaolinite**

C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 1/1, souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspaths (figure I.4) [16].

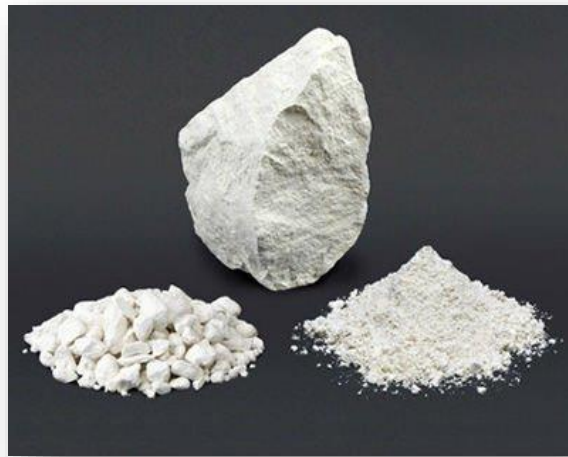


Figure I.4 : La kaolinite.

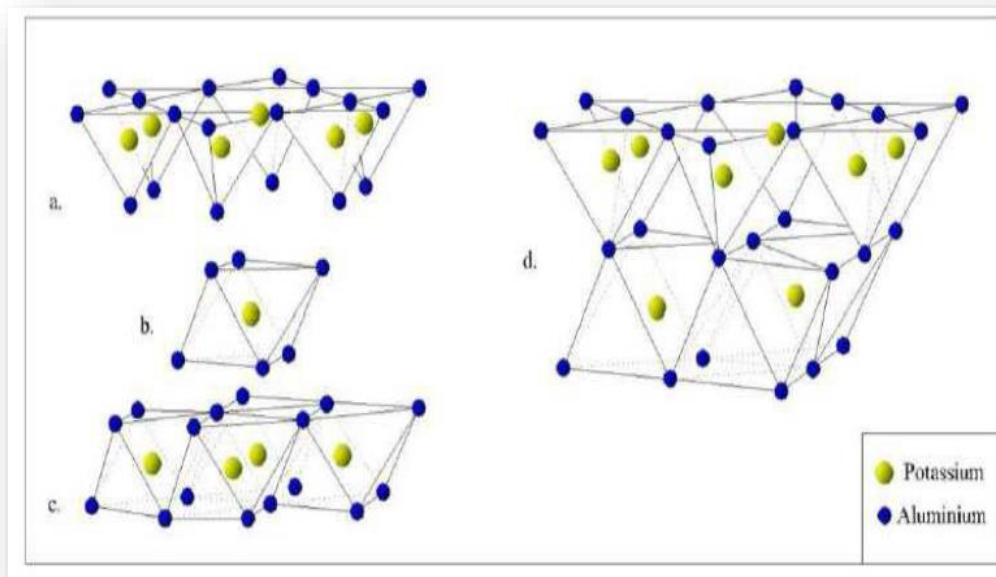


Figure I.5 : Modèle structural de kaolinite : **a-** feuillet tétraédrique, **b-** octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, **c-** feuillet octaédrique, **d-** modèle schématisé de la couche de kaolinite [16].

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche tétraédrique à cœur de silicium ( $\text{SiO}_4$ ) et une couche octaédrique à cœur d'aluminium ( $\text{AlO}_6$ ), la capacité d'échange d'ions est très faible de part une occupation totale des sites octaédriques ce qui limite également les possibilités de substitutions d'ions. Néanmoins, il reste une possibilité d'échange en sites tétraédriques entre  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Cette substitution provoque l'apparition d'un défaut de charge qui est rééquilibré par le logement d'un cation compensateur très fortement retenu [16].



### I.5.2 Les minéraux à 10 Å de type 2/1 : (TOT)

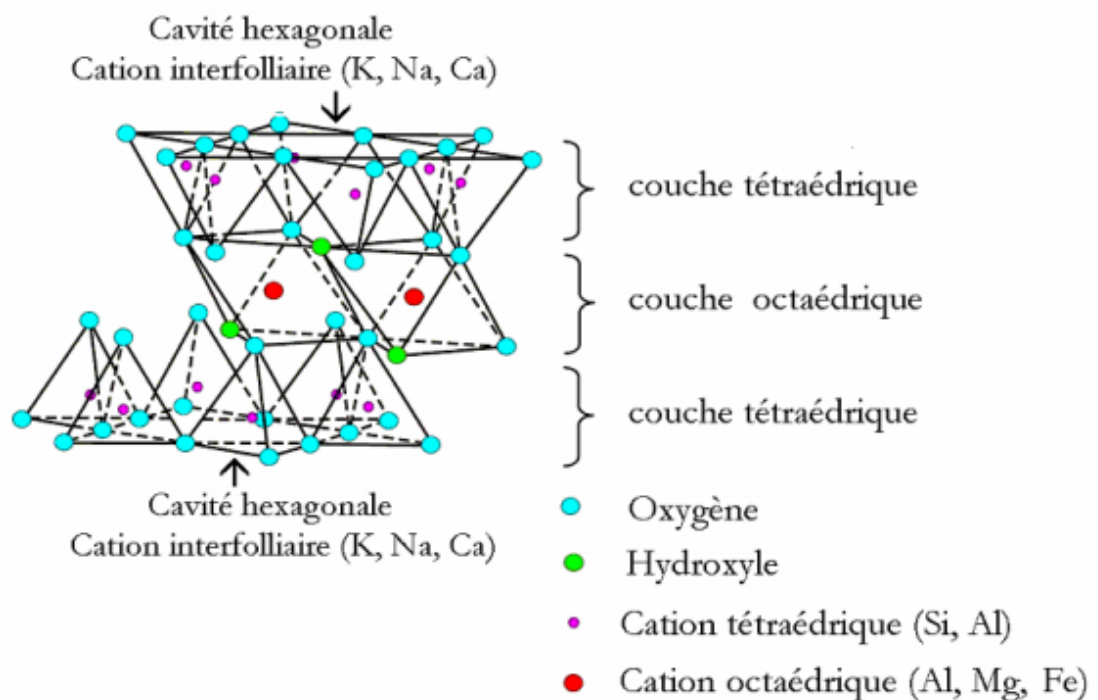
Ce type de minéraux est constitué d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques. Le feuillet de base est dit TOT. Son épaisseur varie de 10 à 12 Å.

On distingue deux grandes familles pour ce type de minéraux à savoir l'illite et les smectites. [17] Ici ces recherches porteront sur les smectites et leur feuillet de type 2/1 ou TOT car la bentonite appartient à cette famille.

- **Les smectites :**

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique (figure I.6). L'épaisseur totale du feuillet est d'environ 14 Å [18]. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite.

Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient des substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$ ). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [19].



**Figure I.6:** Représentation schématique de la structure d'une smectite [20].

### I.5.3 Minéraux de type 2 /1 /1 (TOTO) :

Le feuillet de type 2 /1 /1 est constitué de l'alternance de feuillet T-O-T et d'une couche octaédrique interfoliaire. L'équidistance caractéristique est d'environ 14 Å. Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites.

- **Les chlorites**

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température [21].

**Tableau I.1** : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O [22].

Type d'argile	Formule structurale	Charge à compenser	Groupe	Famille
1/1	$M_{2-3} Si_2 O_5 (OH)_4$	0	Kaolinite –serpentine	Dioctaédrique Trioctaédrique
2/1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2$	0 0.25-0.6 0.60-0.09 1 2	Pyrophyllite Smectite Vermiculite Mica, Mica cassant	Dioctaédrique Trioctaédrique
2/1/1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_{2-M} (OH)_{2-3}$	Variable	Chlorite	

## I.6 Propriétés des argiles :

### I.6.1 La capacité d'échange cationique (CEC)

Les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique caractéristique de chaque type d'argile. Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argiles et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique [23].

### I.6.2 La surface spécifique :

La surface spécifique est une propriété essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux, elle désigne l'ensemble des surfaces accessibles à des particules ioniques, elle est exprimée en  $m^2 /g$ .

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [23].

**Tableau I.2** : Surface spécifique de quelques minéraux argileux [24].

Minéraux	Surface interne (m <sup>2</sup> /g)	Surface externe (m <sup>2</sup> /g)	Surface totale (m <sup>2</sup> /g)
Kaolinite	0	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
Smectites	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Chlorite	-	100-175	100-175

**Tableau I.3** : Les Caractéristiques des argiles [23].

Nom	Type	Nombre de feuillets par particule (µm)	Diamètre d'une particule (µm)	Epaisseur d'une particule (µm)	Surface spécifique en m <sup>2</sup> /g	C.E.C en meq/100g
<b>Kaolinite</b>	<b>1/1</b>	<b>100-200</b>	<b>0.1-4</b>	<b>1-10</b>	<b>10-20</b>	<b>3-15</b>
<b>Illite</b>	<b>2/1</b>	<b>1-10</b>	<b>0.1-1</b>	<b>0.003-0.01</b>	<b>65-100</b>	<b>10-40</b>
<b>Montmorillonite</b>	<b>2/1</b>	<b>1</b>	<b>0.1</b>	<b>0.001</b>	<b>700-840</b>	<b>80-150</b>
<b>Chlorite</b>	<b>2/1/1</b>	<b>1</b>	<b>0.1</b>	<b>0.005</b>	<b>800</b>	<b>10-40</b>

**I.6.3 La densité de charge spécifique :**

La densité de charge spécifique est le rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique S de la particule argileuse. Deux types de charge existent dans les milieux argileux [23]:

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques [(Al<sup>3+</sup>) pour (Si<sup>4+</sup>) dans la couche tétraédrique ,(Mg<sup>2+</sup>) ou (Fe<sup>2+</sup>) pour Al<sup>3+</sup> dans la couche octaédrique].
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer donc une diminution de son épaisseur.

## I.7 La bentonite :

### I.7.1 Origine de la bentonite

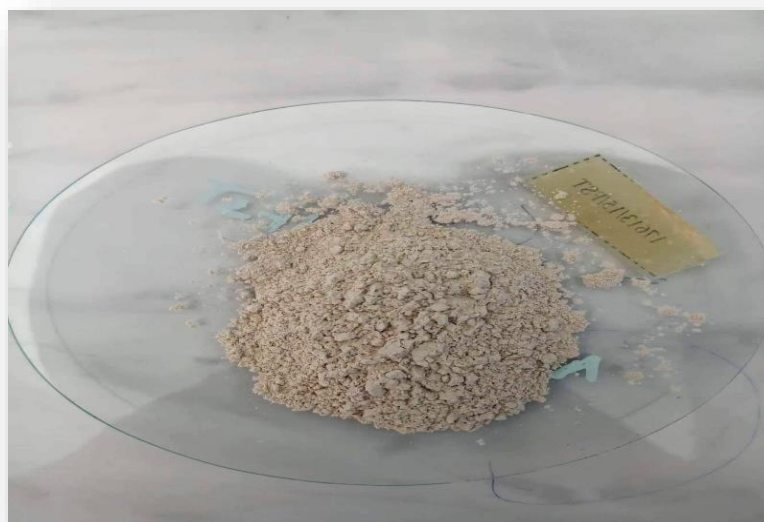
Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux États-Unis [25].

### I.7.2 Définition de la bentonite :

La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite.

La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite [26].

Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de la France. Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulгите, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [20].



**Figure I.7 :** la bentonite de Magnhia

### I.7.3 Structure de la bentonite :

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates (famille des smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale des actions échangeables ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ ) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité [27].

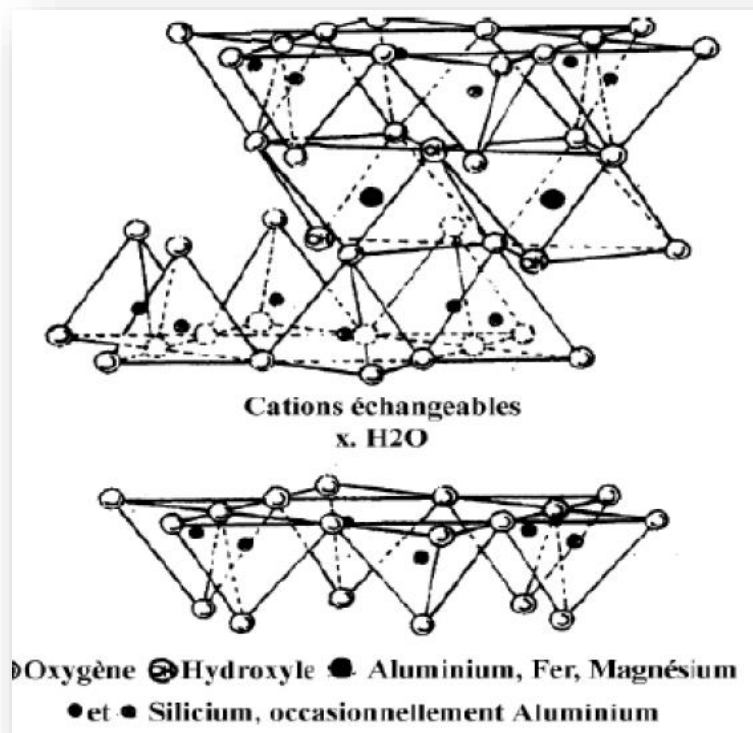


Figure I.8 : La structure de la bentonite [27]

### I.7.4 Caractères cristallographiques de la montmorillonite (MMT) :

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [28].

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite est décrit comme suivant :



Le complexe entre crochets indique : le nombre des tétraèdres et octaèdres dans le feuillet.

$M(x+y)$ : est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire.

$x$  : est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique.

$y$  : est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

- La montmorillonite est une argile blanche, de densité égale à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique.

### I.7.5 Propriétés de la bentonite :

En présence d'eau, une bentonite peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets.

Les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates, il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å.

La Capacité d'échange cationique de la montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. La compensation électrique est assurée par l'insertion de cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [28].

### I.7.6 Types de bentonites :

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention des molécules organiques, qui sont : Bentonite sodique naturelle, Bentonite calcique naturelle, Bentonite active.

#### I.7.6.a Bentonites naturelles :

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- **Les bentonites sodiques** : où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.

- **Les bentonites calciques** : où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

#### **I.7.6.b Bentonites activées :**

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées, on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques.

Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou des granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [29].

## **II Les métaux lourds :**

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, ces dernières années, sont les micropolluants métalliques, plus précisément, les métaux lourds. Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo-halogénés, présentent toute fois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable.

En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement [30].

Les métaux lourds tels que le plomb, le cuivre, le cadmium, le chrome et le nickel constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [31].

### **II.1.Pollution des eaux :**

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique.

Elle concerne les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Elle a pour origine principale l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [32].

On distingue deux types de pollution :

#### **II.1.1. Pollution naturelle :**

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds (par exemple l'arsenic), des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures, peuvent aussi être à l'origine de cette pollution [33].



### II.1.2. Pollution industrielle :

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriels [34].

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaire, la chimie, les traitements de surface et l'industrie du cuir [35].

Parmi les principaux types de polluants, on distingue :

- Les matières organiques fermentescibles.
- Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates) provenant essentiellement de l'agriculture et des effluents domestiques.
- Les hydrocarbures ;
- Les métaux lourds.

### II.2 Définition des métaux lourds :

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux. D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels,

Et d'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

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

Dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement. [36-37].

Donc Les métaux lourds regroupent classiquement : le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), l'étain (Sn), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le

molybdène (Mo), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn). L'arsenic (As), qui est un métalloïde, et le sélénium (Se), bien que non métallique, sont souvent classés comme métaux lourds à cause de leur toxicité.

**Tableau I.4:** Le tableau périodique [38].

<b>Bloc S</b>												<b>Bloc p</b>					
H		<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> <b>Métaux lourds de densité &gt; 5</b> </div>															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	<b>Bloc d</b>										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	<b>Bloc f</b>														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

### II.3 La toxicité des métaux lourds :

La toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes et mauvais pour la santé sur toute forme de vie, telles qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme telle que le foie.

L'impact toxicologique des métaux lourds dépend de :

- La forme dans la quelle un élément se trouve (ion, complexe inorganique et organique, en solution ou absorbes sur des aérosols...).
- De la manière dont il est absorbé (exp : par voie orale).
- Du type d'organisme où il se trouve (exp : plante, animal...).
- De la concentration à un certain endroit de l'organisme [39].

### II.4 Contamination par les métaux lourds :

#### II.4.1 Contamination des sols :

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques.

On parle de contamination d'un sol lorsque sa teneur en élément trace est supérieure à la concentration naturelle, mais sans influence sur la qualité du sol. [40].

#### **II.4.2 Contamination de l'air :**

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent ailleurs, après un transport sur de très longues distances.

Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

- Sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles dont la pression de vapeur saturante est élevée.
- Sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion. [41]

#### **II.4.3 Contamination de l'eau :**

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption [42].

### **II.5 Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement :**

#### **II.5.1 Effet sur la santé :**

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques et respiratoires [43].

#### **II.5.2 Effet sur l'environnement :**

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson [44].

### **II.6 Caractéristiques générales des métaux lourds**

Les caractéristiques générales données ne concernent que les métaux lourds retenus dans cette étude, à savoir : le plomb (Pb).

#### **II.6.1 Le plomb (Pb) :**

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes. Il existe à l'état naturel à des teneurs variées dans des zones géographiques réparties à travers le monde. Il se manifeste surtout sous forme de sulfure dans la galène, principal minerai du quel il est extrait. Sous forme métallique, il apparaît avec un aspect gris-blanchâtre. Actuellement

utilisé pour la fabrication de batteries, d'accumulateurs, de munitions, de dispositifs de protection contre les rayonnements nucléaires, il rentre également dans la composition chimique de certains alliages comme le laiton et le bronze . Son utilisation ancienne dans la conception des canalisations d'eau à causé de nombreux dégâts sur la santé. Très toxique à faible dose, il est responsable de plusieurs maladies [45].

### **II.6.2 Les caractéristiques et propriétés du plomb :**

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes.

Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux des chlorures, des chromates, des nitrates, des phosphates et des sulfates [46].

#### **II.6.1.a. Caractéristiques physico-chimiques du plomb :**

Le plomb est un solide brillant. Frotté entre les mains, il leur communique une odeur sensible. C'est l'un des métaux les plus mous, sans sonorité et il est rayé par presque tous les autres corps, même par les ongles on peut s'en servir pour tracer des caractères sur le papier, très malléable. Sa ténacité est peu considérable. Sa densité est de 11,445. Après le mercure, le potassium, le sodium, l'étain et le bismuth, c'est le métal le plus fusible, sa fusion a lieu vers 260°C de chaleur [47].

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau suivant :

**Tableau I.5** : Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb.

Fiche technique	
Paramètres	Valeurs
Numéro atomique	82
Masse atomique	207.2 g/mol
Electronégativité de Pauling	1.8
Masse volumique	11.44g.cm <sup>-3</sup>
Température de fusion	260°C
Température d'ébullition	1755°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.154nm
Rayon ionique	0.132nm (+II), 0.084nm (+IV)
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6P <sup>2</sup>

**II.6.1.b. Toxicité du plomb :**

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortel 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 [47].

La présence du plomb dans les eaux potables n'est pas un problème récent, sa toxicité est connue depuis plus de deux mille ans. Il peut s'accumuler dans le corps humain. Il peut être absorbé par le corps par inhalation, ingestion et par contact avec la peau. La présence du plomb dans le corps humain est liée au développement de l'hypertension, l'anémie, les maladies du cœur et des reins, et parfois le cancer.

Ces dernières années, la régulation des eaux potables a continué de diminuer le niveau maximum de la contamination par les métaux lourds. Selon l'union Européenne, l'USEPA (United State environmental Protection Agency) et l'organisation mondiale de la santé (WHO), la valeur maximale du plomb dans l'eau potable est de 15µg/L [48].

### III. phénomène d'adsorption

#### III.1 Définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz (figure I.9).

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention [49].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans l'environnement, elle peut être physique ou chimique.

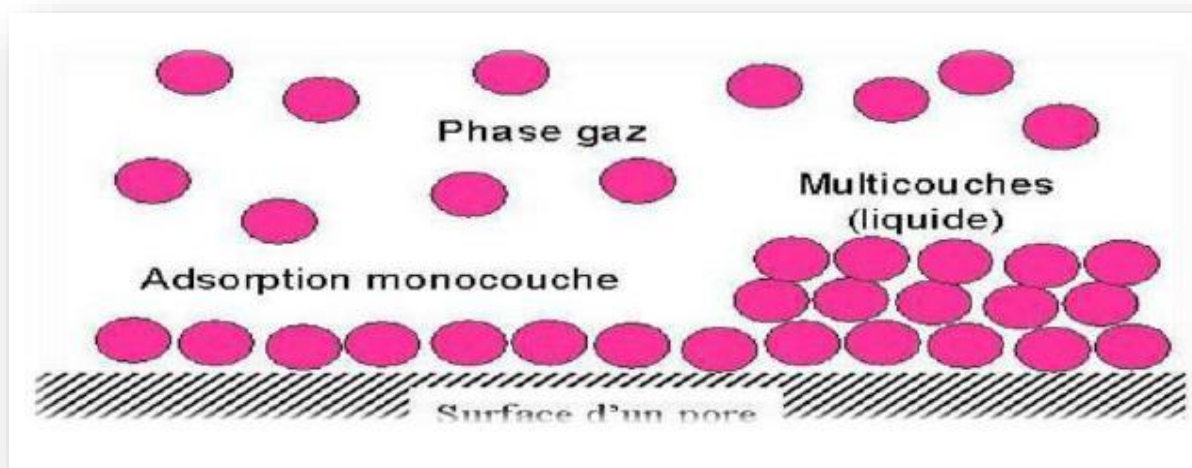


Figure I.9: Le phénomène d'adsorption [49].

## III.2 Types d'adsorption :

### III.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption) :

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique [50].

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire, on peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente [51].

Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées.

### III.2.2 Adsorption physique (ou physisorption) :

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [52-53].

- ❖ les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont rassemblés dans le tableau I.6

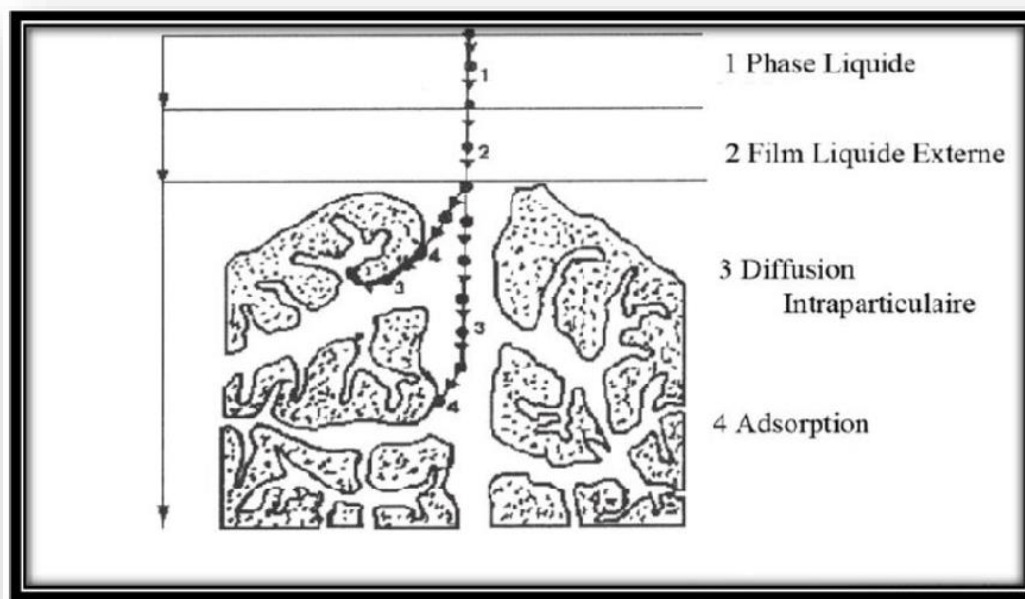
Tableau I.6 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique [53].

	Adsorption chimique	Adsorption physique
<b>Nature des interactions</b>	Liaison forte (grande affinité adsorbat/adsorbant)	Liaisons faibles force de van der waals
<b>Quantité adsorbée</b>	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au minimum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
<b>Caractère de la surface</b>	Homogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
<b>Caractéristique de phénomène</b>	Spécifique	Non spécifique
<b>Vitesse d'adsorption</b>	Limitée	Très marquée
<b>Mobilité des espèces Adsorbées</b>	Limitée	Très grande
<b>Influence de l'élévation de la Température</b>	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

### III.3 Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [54].





**Figure I.10** : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [54].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [54].

### III.4 Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, comme la nature de l'adsorbant, adsorbat, ainsi que la vitesse d'agitation du milieu

Ces derniers paramètres ont montré que l'adsorption est relativement rapide sur un solide non poreux [55].

### III.4.1 capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat adsorbé par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle est exprimée par la relation suivant [56] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

Avec

Q : capacité d'adsorption (mg/g)

C<sub>0</sub> : concentration initiale du substrat (mg/l) a t=0.

C<sub>t</sub> : concentration du substrat (mg/l) a l'instant t.

V : volume de la solution (litre).

m : masse du support (g).

### III.4.2 Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut être décrite par plusieurs modèles :

- **Modèle du pseudo –premier ordre :**

Le modèle cinétique de pseudo –premier ordre exprime par la relation suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

q<sub>e</sub> : Quantité de soluté adsorbé a l'équilibre en mg/g

q<sub>t</sub> : Quantité de soluté adsorbé a instant t en mg/g

K<sub>1</sub> : constante de vitesse de pseudo premier ordre (min/s)

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact adsorbant/adsorbant :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

L'application de ce modèle pour un système donnée peut être vérifiée en examinant la linéarité du droit obtenue en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . pour calculer  $q_e$  théorique et la constante de la vitesse du pseudo premier ordre  $K_1$

- **Modèle de pseudo –second ordre :**

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible Il est représenté par la formule suivante [57] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre (g.mg<sup>-1</sup>.mn<sup>-1</sup>).

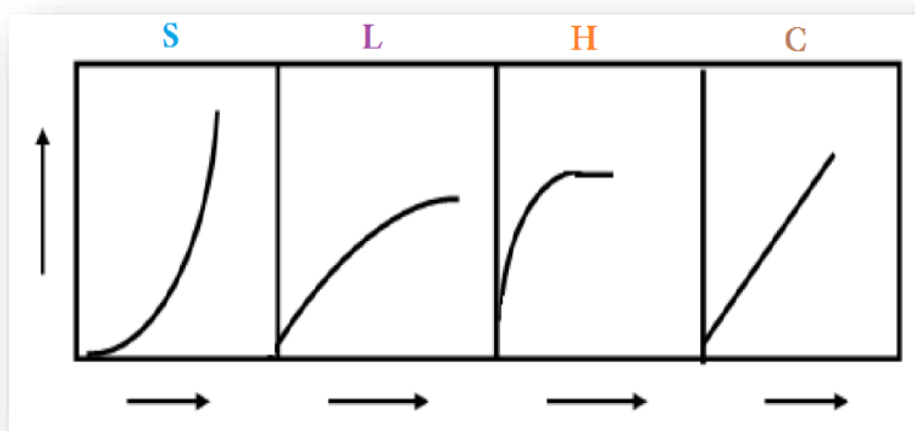
L'intégration de l'équation de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = (1/K_2 q_e^2) + (1/q_e).t$$

### III.5 Les types des isothermes d'adsorptions :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par gilles et coll [58].

En quatre principales classes (Figure I.11). Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [59]. Ce dans le substrat La concentration du soluté à l'équilibre dans la solution



**Figure I.11. :** Classification des isothermes d'adsorption [60].

**S** : Sigmoide ; **L** : Langmuir ; **H** : Haute affinité ; **C** : partition Constante

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [61]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique
- l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

#### **Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

#### **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

#### **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

#### **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

### **III.6 La modélisation des isothermes d'adsorption :**

Dans le but de modéliser les isothermes d'adsorption du plomb sur la bentonite, on a exploité les modèles classiques de Langmuir et Freundlich.

#### **III.6.1 Modèle de Langmuir : [62]**

C'est un modèle mathématique utilisé pour décrire l'isotherme d'adsorption des solutés et qui est construit à partir des hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).

- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre. L'équation de Langmuir est :

$$q_t = \frac{C_e \cdot a \cdot b}{1 + b \cdot C_e}$$

$q_t$  : concentration du polluant dans le solide (mg / g).

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

$a$  : la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

$b$  : un paramètre qui croît avec la force de l'interaction entre l'adsorbant et la surface dépend de la température.

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{C_e}{q_t} = \left[ \frac{1}{a \cdot b} + (C_e) \cdot \left( \frac{1}{a} \right) \right]$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/a$  et d'ordonnée à l'origine  $1/a \cdot b$ ,  $C_e$  qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $a$  et  $b$ .

### III.6.2 Modèle de Freundlich : [63]

Il s'agit d'une équation qui souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'argile. Elle se présente sous la forme de :

$$q_t = K_f \cdot C_e^{1/n_f}$$

$K_f$  : constante empirique corrélée à la capacité d'adsorption de l'adsorbant généralement supérieur à 1

$n_f$  : constante relative à l'affinité entre l'adsorbant et la surface.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\ln(q_t) = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente  $1/n_f$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_f$

### **III.7 Facteurs influençant sur l'équilibre :**

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de plusieurs facteurs, dont les principaux sont cités ci dessous :

#### **III.7.1 Nature de l'adsorbant :**

L'adsorption d'une substance donnée croit avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer les capillaires de la substance [64].

#### **III.7.2 Nature de l'adsorbat :**

Pour qu'il ya une bonne adsorption il faut qu'il y' ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté.

En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat [65].

#### **III.7.3 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 [64].

#### **III.7.4 Surface spécifique :**

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. La dépendance de la cinétique d'adsorption et la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour le choix de l'adsorbant, pourtant cette surface externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale apte à adsorber. Cette surface totale peut être augmentée par le broyage total du solide et ceci fait multiplier sa porosité totale [65].

#### **III.7.5 La polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses est importante avec des adsorbants hydrophobes, par contre elle est non significative avec les adsorbants polaires très hydrophiles [64].

- [1] M,HARRAT. Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site: unité Maghreb céramique de Touggourt. Thèse de doctorat. Université de Ouargla-Kasdi Merbah.2007.
- [2] N,Auguste. Formation de produits zéolitiques à partir de l'argile kaolinite. ETH Zurich, 1972.
- [3] F,CHAUSSIDON.Jean, et A,JELLI. Chimie-physique des phénomènes de surface: Applications aux oxydes et aux silicates. Masson. 1971.
- [4] M,Ferhat. Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique. Thèse de doctorat. Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri.2012.
- [5] F,Belaib .Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels.
- [6] O,BOURAS. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Limoges.2003.
- [7] M,TUCKER. Sedimentary Petrology an Introduction. Vol: 3. 1981.
- [8] M,MRAD. Modélisation du comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL.2005.
- [9] B,ROTENBERG. Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.2007.
- [10] R,BOUDCHICHA. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés a partir de kaolin-dolomite. These de Doctorat.Université El-HadjLakhder-BATNA (Algérie), 2010.
- [11] M,Lakhdar. Methodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de Comportement des sols fins soumis a des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de Msila). Thèse de doctorat. Université de M'Sila-Mohamed Boudiaf.
- [12] P ,LUCKHAM. et S,ROSSI. The colloidalThe colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Advances in colloid and interface science.vol. 82. no 1-3. p. 43-92.1999.

- [13] S,CALLIÈRE. HÉNIN. et M,RAUTUREAU. Minéralogie des argiles. Structures et propriétés physico-chimiques. 1982.
- [14] J,MÉRING et G,PÉDRO.Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. Bulletin du groupe français des argiles, 1969, vol. 21, no 21, p. 1-30.
- [15] Y.DENG.et al .Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 250, no 2, p. 379-393, 2002.
- [16] G,VELHO.et al. Minerais industriels: geologia, propriedades, tratamentos, aplicações, especificações, produções et mercados. 1998.
- [17] L,AMIROUCHE. Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Thèse de doctorat. UMMTO.2011.
- [18] D,Garmia. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques. Thèse de doctorat.2018.
- [19] M,Masakaz. et al.Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. Journal of Physical Chemistry, vol. 91, no 16, p. 4305-4310, 1987.
- [20] D,Milton et D,REYNOLDS. Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford: Oxford university press, 1989.
- [21] L,Sergeevich. Colloid chemistry of polymers. Elsevier, 1988.
- [22] S,DROUIN. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique pétrolière. Thèse de doctorat. Université d'Orléans.2007.
- [23] F,AZZOUZ. Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen. Mémoire de fin de formation en génie civil, vol. 267.2006.
- [24] E,ESLINGER et D,PEVEAR.Clay minerals for petroleum geologists and engineers. 1988.
- [25] F,Zahaf. Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants.thèse de doctorat. université de mascara. 2017



- [26] L,LE PLUART et J. DUCHET ,SAUTEREAU, H., et al.Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. Applied clay science, vol. 25, no 3-4, p. 207-219.2004.
- [27] S,SAFI. Etude du comportement de la bentonite et caractérisation physico-chimique par FTIR au niveau de la société BENTAL–unité de Mostaganem. 2014.
- [28] V,Bruce et al. Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance. Chapman and Hall Ltd, 1992.
- [29] N ,BOUGDAH. Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite>. Mémoire de magister. Université Skikda, 2007.
- [30] D, Adriano. Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry , bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York, 2001.
- [31] A, Loué.« Oligo-éléments en agriculture ». Ed. Nathan (ed), 45-177, 1993.
- [32] E, William Wesley. Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. 1982.
- [33] F.BERNE. et J,CORDONNIER, Refining, Petrochemicals and Gas Processing Techniques Industrial Water Treatment. *Paris*: Editions TECHNIP, 1995.
- [34] G,MIQUEL. Effet des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport 261. Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques. p. 365. 2001.
- [35] G,GROSCLAUDE. L'eau: Tome 2: Usages et polluants. Quae, 1999.
- [36] M,POPESCU. J,BLANCHARD, et J.,CARRÉ. Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels:(émissions, fumées, odeurs et poussières). Tec & doc, 1998.
- [37] B, Claus et R,PERRAUD. Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets. De Boeck Supérieur, 2007.
- [38] P,Bourrelrier and J,Berthelin, « Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion ». CR. Acc Sci, 42. Ed. Lavoisier, Paris, 1998.
- [39] K,Lachekhab.Etude des pouvoirs de rétention des argiles vis-à-vis des métaux lourds. Mémoire de master.Université de jijel. 2011.

- [40] E, Fourest. Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).
- [41] M,Dietrich Klinghardt, Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich. Le 14 mai (1998).
- [42] P,FENOUILLET et CH,CHAFFOT. Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents. 1997.
- [43] N,SEDIRA. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Thèse de doctorat. University of Souk Ahras.2013.
- [44] I,BRISSON.S,HADDAD .Strontium stable dans l'eau potable–revue des connaissances et soutien aux directions de santé publique. 2014.
- [45] L,THÉNARD. Traité de chimie élémentaire, théorie et pratique, 6e éd. 1836.
- [46]R,GOHARIL. J,MATSUURA, et al.Adsorptive removal of Pb (II) from aqueous solution by novel PES/HMO ultrafiltration mixed matrix membrane. Separation and Purification Technology, vol. 120, p. 59-68.2013.
- [47] J.Walter . et B. VAN VLIET. Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: overview and experimental comparisons. Journal-American Water Works Association. vol. 73, no 8, p. 420-426.1981.
- [48] J.GAGE. et LITCHFIELD, M. H. The migration of lead from polymers in the rat gastrointestinal tract. Food and cosmetics toxicology, 1968, vol. 6, no 3, p. 329-338.
- [49] S,ARRIS. Étude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. Thèse de doctorat. Thèse de Doctorat: génie des procédés.2008
- [50] N,BOUZIANE. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. 2007.
- [51] R,HUCHON. Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports" medias": application à la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse de doctorat. Lyon 1.2006.

- [52] M, SLASLI. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux. Thèse de doctorat. Université de Neuchâtel. 2002.
- [53] C, TOMLIN. The Pesticide Manual, British Crop Protection Council. Surrey. UK. 1997.
- [54] J, Laffranque, N, Pollet, B. Garforth, Phytoma, 449, 49-51, 1993.
- [55] C, AYRAL. Elimination des polluants aromatiques par oxydation catalytiques sur charbon actif. thèse de doctorat. Université de Toulouse, 2009.
- [56] M, MEDJHDI. Préparation d'un monolithe carboné pour l'élimination d'une matière organique polluante. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem. 2016
- [57] C.C. Travis, E.L. Etnier, « A survey of sorption relationships for reactive solutes. Journal of Environmental Quality 10, 3-17, 1981.
- [58] H, Irwin, et al. Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase. 1980.
- [59] E, OTABBONG. Chemistry of Cr in some Swedish soils. 6. Native P transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. Communications in soil science and plant analysis, vol. 21, no 9-10, p. 687-703. 1999.
- [60] E, SINNER, et G, OTTEN. Resistenz des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach Folsäureinjektion. Virchows Archiv A, vol. 353, no 3, p. 207-220. 1971
- [61] F, BENAMRAOUI. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse de doctorat. 2018.
- [62] I, Langmuir. J. Am. Chem. Soc. 40. 1361. 1918.
- [63] H, Freundlich. Trans. Farad. Soc. 28. 195. 1932
- [64] S, DEGRÉMONT. Mémento technique de l'eau, édition du cinquantenaire, 9<sup>e</sup> édition. LAVOISIER (Éditeur), Paris, France, tomes, vol. 1. 1989.
- [65] N, BOUGDAH. Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite>. Mémoire de magister. Université Skikda, 2007.

***Chapitre II***  
***Etude Expérimentale***

## Introduction :

La contamination de l'eau par les métaux lourds est souvent liée aux activités humaines, industrielles et agricoles et pose des problèmes de santé et d'écologie. L'objectif de cette étude est d'éliminer le plomb ( $Pb^{+2}$ ) de l'eau par adsorption sur l'argile qui est la bentonite de Maghnia.

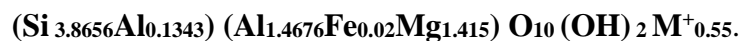
La connaissance des mécanismes d'adsorption ou de rétention des adsorbats par les solides passe avant tout par une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales des adsorbants utilisés.

Pour cela, la bentonite a été caractérisée par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques à savoir, l'infrarouge et la microscopie électronique à balayage. (Ces analyses ont été effectuées dans la société ENOF).

Il existe aussi plusieurs techniques de dosages des métaux comme la spectroscopie par absorption atomique.

### II.1 Nature et origine de l'échantillon :

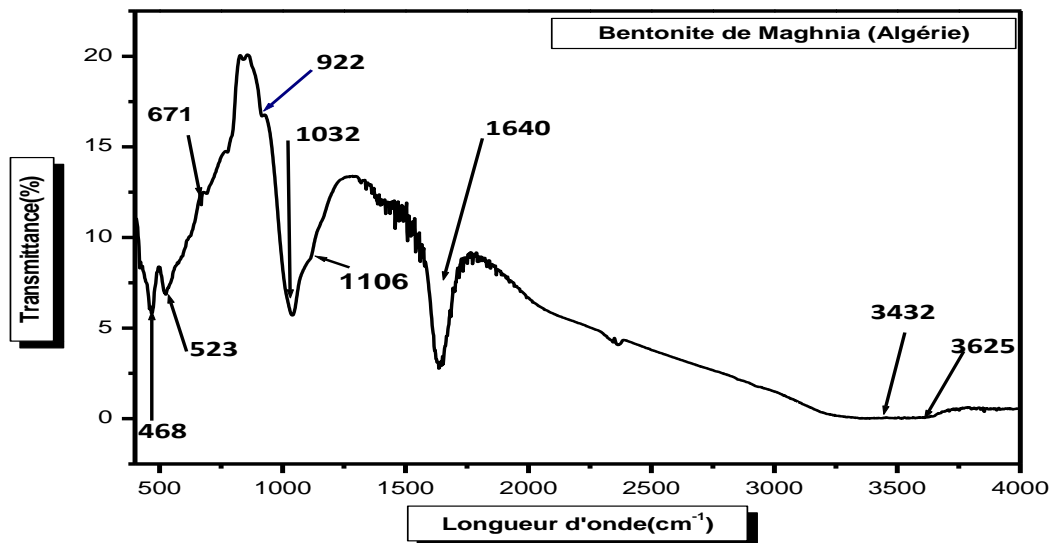
La bentonite choisie pour cette étude est une montmorillonite des gisements de hammam Boughrara, situé à 25 km au Nord-Est de Maghnia, à l'ouest Algérien. Le gisement est exploité actuellement par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux et des Substances Utiles (ENOF, SPA). Sa formule structurale moyenne est la suivante :



### II.2 Techniques de caractérisation :

#### II.2.1 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

La spectroscopie infrarouge permet de fournir des renseignements très précieux sur l'identification des liaisons internes de la structure ainsi que sur les substitutions susceptibles d'exister dans l'argile. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux [1].



**Figure II.1 :** Analyse par Spectroscopie FTIR de la bentonite [2].

Les spectres d'adsorption de l'échantillon ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre 4000-500 cm<sup>-1</sup>. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge à transformée du Fourier de type Agilent (FTIR) Cary 630.

A partir du spectre IR de l'argile bentonite représentée sur la figure II-2, une bande de transmittance observée près de 3607 cm<sup>-1</sup> est affectée à la vibration d'étirement des molécules d'eau faiblement hydrogénées H-O-H liées au Si-O de la surface.

Les fréquences de déformation se trouvent près de 922 cm<sup>-1</sup>. Une large bande observée à 3432 cm<sup>-1</sup> est attribuée à l'étirement H-O-H fréquence de vibration de l'eau hydratée, tandis que la fréquence de vibration de déformation est située à 1640 cm<sup>-1</sup>.

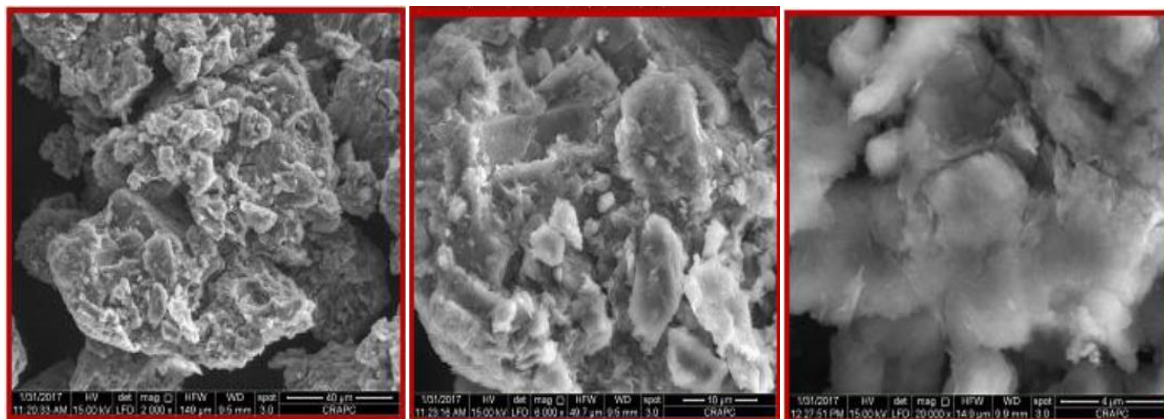
La large bande trouvée à 1032 cm<sup>-1</sup> est due à la fréquence d'étirement de la silice. Les pics observés à 523, 468.15 et 671 cm<sup>-1</sup> sont dus à la déformation des Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Si respectivement [3-4].

### II.2.2 Microscopie électronique à balayage MEB :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique complémentaire de caractérisation largement utilisée pour l'analyse des particules finement divisées, outre l'identification chimique et structurale des matériaux argileux [5,6]. Elle permet d'obtenir des images avec des grossissements très importants pour l'étude de la morphologie, la taille des cristaux et les défauts de la structure.

L'étude MEB a été effectuée sur un microscope dans la société ENOF, pour observer l'organisation et la morphologie des agrégats des particules solides.

Ils sont présentés sur la figure II.2.



**Figure II.2 :** Images MEB de l'échantillon [2].

Les images de microscope électronique à balayage montrent la formation des agrégats hétérogènes de forme et de taille différente. Il apparaît que ces grains constituent un empilement de feuillets représentant vraisemblablement les couches argileuses. A la surface de l'échantillon, une petite cristallite lumineuse se dépose, possible qu'il s'agit de la silice libre.

### II.3 Composition chimique :

Les résultats de l'analyse chimique quantitative de la bentonite naturelle réalisée par fluorescence X sont représentés dans le tableau suivant:

**Tableau II.1 :** la composition chimique de la bentonite [2].

Composant	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
Pourcentage	59.92	17.79	1.42	2.86	3.99	0.39	1.75	0.04	0.21

La silice, l'alumine et la chaux sont les oxydes constitutifs majoritaires de cet échantillon. Le rapport silice sur alumine (SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est égale **3.3** pour la bentonite. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre (environ 60%). Certains auteurs présentent ce rapport comme le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de Montmorillonite, notamment sa valeur qui varie entre 2 et 5,5 [7,8].

La teneur en oxyde de fer, est assez importante dans cette bentonite.

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

## II.4 Les méthodes de dosage des métaux lourds

Les méthodes de dosage des métaux à l'état de traces sont peu nombreuses et d'autant plus délicates, et difficiles à mettre en œuvre que l'on désire en augmenter la sensibilité ou sa spécificité.

Dans ce travail, on s'est référé au dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique.

### II.4.1 Principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme :

Le principe de cette technique, est basé sur l'absorption d'énergie sous forme de lumière de longueur d'onde spécifique par un atome libre (vapeur) pour se mettre en un état excité. Des atomes libres sous forme de vapeur monoatomique sont donc susceptibles d'absorber des radiations spécifiques, on utilise pour cela une lampe à cathode creuse de même nature que l'élément à doser. L'absorbance de ce faisceau est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Loi de Beer-lambert :

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C$$

A : Absorbance ;

$I_0$  : intensité initiale ;

I : intensité finale ;

$\epsilon$ : coefficient d'extinction molaire ;

l : longueur de la cellule d'adsorption ;

C : concentration [9].



### II.4.2. Les conditions opératoires en spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme [10] :

**Tableau II.2 :** Les conditions opératoires en spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme du plomb.

Elément trace	Longueur d'onde (Z)	Band pass (fréquence) (mm)	Courant (mA)	Débit flamme Air/Acétylène (ml/m <sup>3</sup> )	Brûleur (mm)	Temps d'intégration pour le calculateur (s)
Pb	217.0	0.5	10	28	100	3

### II.4.3. Etalonnage:

Il a été réalisé avec une gamme relative à la concentration des échantillons. Pour chaque métal à analyser, les solutions standard (2 mg/l et 4 mg/l) sont préparées à partir de solutions mères (1000 mg/l). Les concentrations des échantillons à analyser doivent être comprises dans l'intervalle des concentrations des solutions standard [10].

### II.4.4. Mise au point de l'appareil :

Avant l'analyse des échantillons et pour une meilleure sensibilité, l'appareil doit être parfaitement réglé ; pour ce faire, il fallait suivre effectué les étapes suivantes :

- Régler la longueur d'onde, le courant de la lampe, aux valeurs indiquées pour chaque métal.
- Régler le brûleur en sa position optimale.
- Allumer la flamme en réglant les débits.
- Laisser absorber une solution d'eau désionisée pour stabiliser l'aiguille de l'énergie
- Passer tour à tour les étalons pour l'étalonnage de l'appareil. Enfin, l'appareil est prêt pour l'analyse des échantillons [10].

## **II.5. Adsorption du plomb sur la bentonite :**

L'étude de l'adsorption du plomb a été réalisée avec des concentrations différentes qui ont été préparé à partir d'une solution mère de nitrates de plomb  $Pb(NO_3)_2$  de concentration 1000mg/l.

### **II.5.1. Etude de l'influence de temps de contact :**

Dans 500 ml de la solution de plomb de concentration 5 mg/l, 1 g de la bentonite est dispersée. Durant les 150 minutes d'agitation à 800 tr/min, on prend des prises à des intervalles de temps différents. Les quantités prises sont filtrées et le filtrat récupéré, est analysé par la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme.

### **II.5.2. Etude de l'influence du pH :**

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'élimination des polluants dans les solutions aqueuses par adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats [11-12].

Le pH initial a été ajusté en utilisant des solutions de NaOH et HCl pour les différentes valeurs de pH (variant de 2 jusqu'au 6.5), en fixant le temps d'agitation à 40 min, la masse de la bentonite à 1 gramme et la concentration du plomb à 25 mg/l.

Pour éviter la formation du précipité  $Pb(OH)_2$ ; on limite l'étude jusqu'à pH = 6.5 [13].

### **II.5.3. Etude de l'effet de la concentration du plomb :**

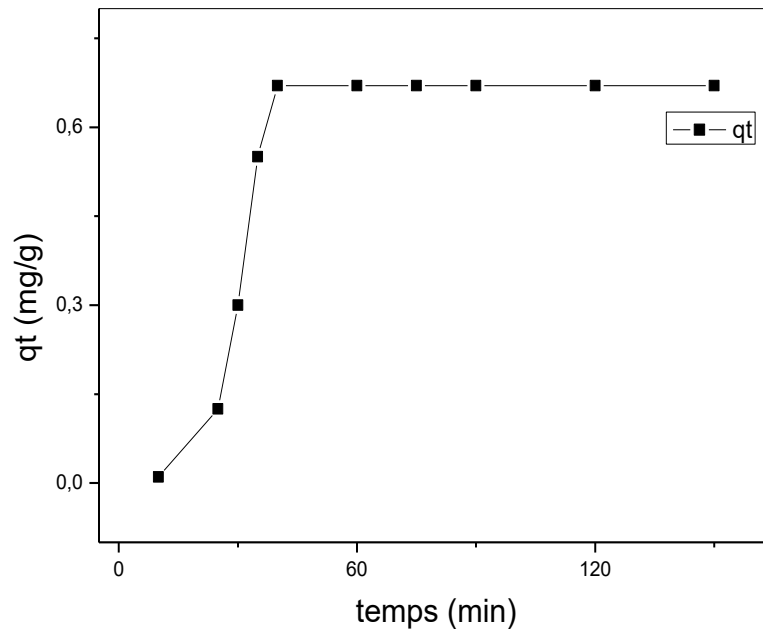
Une masse de 1 gramme de la bentonite est dispersée dans des solutions de plomb de volume 500 ml et de concentration variant de 5 à 250 mg/l, les échantillons sont mis sous agitation pendant 40 minutes.

### **III.5.4. Etude de l'effet de la masse de la bentonite :**

Pour étudier l'influence de la masse de la bentonite sur l'adsorption, le temps d'agitation a été fixé à 40 minutes et la concentration du plomb à 250 mg/l, en variant la masse de la bentonite de 0.5 à 2 grammes.

## II.6. Résultats et discussions :

### II.6.1. l'influence de temps de contact :



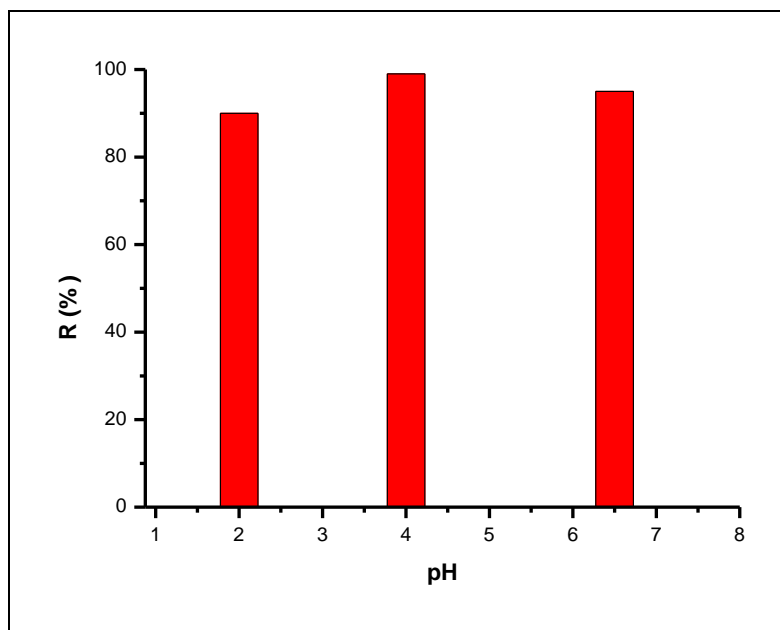
**Figure II.3 :** Capacité d'adsorption du plomb sur la bentonite en fonction du temps ( $T= 25^{\circ}\text{C}$ )

#### Discussion :

La courbe représente la variation de la Capacité d'adsorption du plomb en solution en fonction du temps. Cette Capacité croît rapidement avec le temps de contact ; ce qui signifie l'existence des sites considérablement libres sur la surface de la bentonite jusqu'à atteindre une valeur limite. La quantité maximale de plomb adsorbée est obtenue au bout de 40 minutes.

### II.6.2 Influence du pH de la solution :

Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure (II.4).



**Figure II.4 :** Influence du pH sur l'adsorption du plomb sur la bentonite.

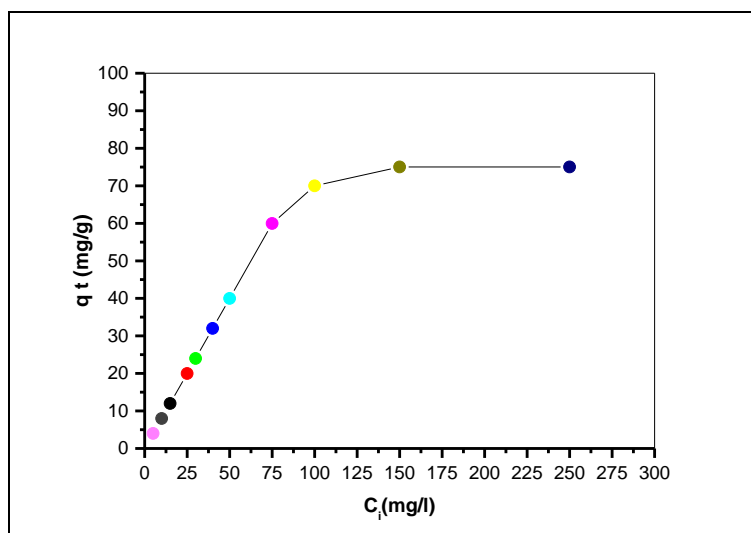
#### Discussion :

D'après la figure, on remarque que le rendement de la capacité d'adsorption croit en augmentant le pH de la solution jusqu'à pH égale à 4 ; au-delà de cette valeur la capacité d'adsorption diminue, alors on constate que l'adsorption est favorable en milieu acide.

Donc, on choisi le pH égale à 4.

#### II.6.3 Influence de la concentration du plomb :

Après la filtration et l'analyse par S.A.A, les résultats sont présentés dans la figure suivante :



**Figure II.5 :** L'influence de la concentration du plomb sur la capacité d'adsorption de la bentonite

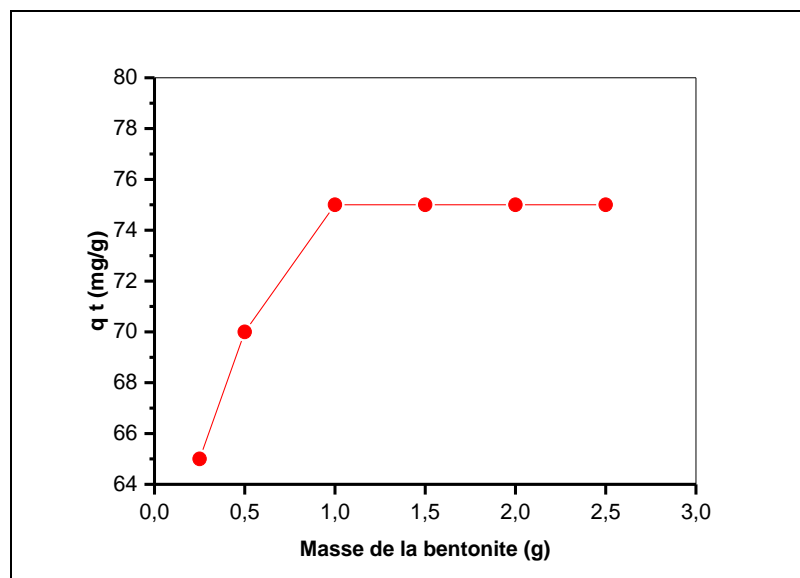
**Discussion :**

La figure présente la quantité du plomb adsorbée en fonction de la variation de la concentration initiale.

On constate que la quantité du plomb adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration de plomb mise en solution jusqu'à la saturation.

**II.6.4 Influence de la quantité de la bentonite :**

Les résultats de la S.A.A sont présentés dans la figure II.5.



**Figure II.6 :** Effet de la masse de la bentonite sur l'adsorption.

**Discussion :**

La figure II.6 relative à la fixation du plomb en fonction de la quantité de la bentonite utilisée, montre que la fixation du plomb augmente avec la masse de la bentonite mise en jeu. L'effet maximum est atteint à partir de 1 gramme de la bentonite.

### II.6.5 Etude du mécanisme cinétique de l'adsorption du plomb :

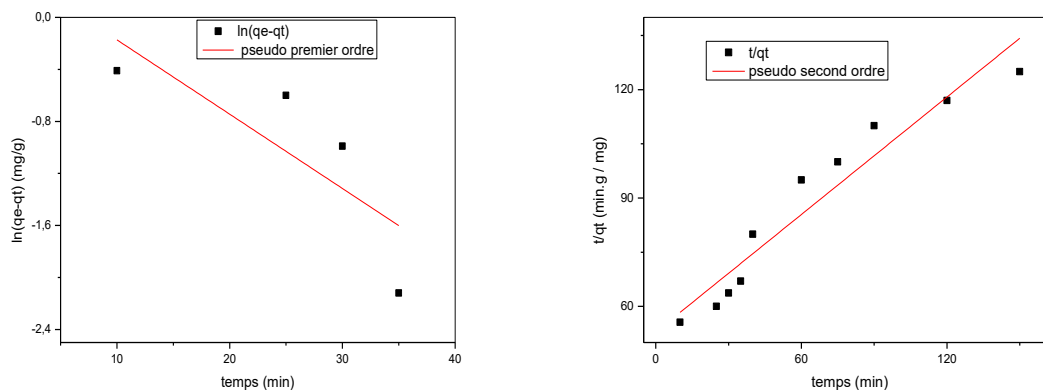


Figure II.7 : cinétique du pseudo premier ordre    Figure II.8 : cinétique du pseudo second ordre

Tableau II.3 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du plomb sur la bentonite.

/	$C_0$ (mg/l)	$q_{e,exp}$	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
			$K_1$	$q_{e,cal}$	$R^2$	$K_2$	$q_{e,cal}$	$R^2$
<b>Adsorbant</b>								
<b>Bentonite</b>	5	0.67	0.03	1.47	0.47	0.05	0.7	0.95

D'après les résultats du tableau II.3 et les figures (II.7, II.8) nous observons que :

La valeur de coefficient de corrélation du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre calculé est plus près de l'unité que le modèle cinétique de pseudo premier ordre et aussi la valeur de la quantité d'adsorption calculée par ce modèle est proche de celle expérimentale ceci affirme que l'adsorption du plomb sur la bentonite suit une cinétique de pseudo deuxième ordre.

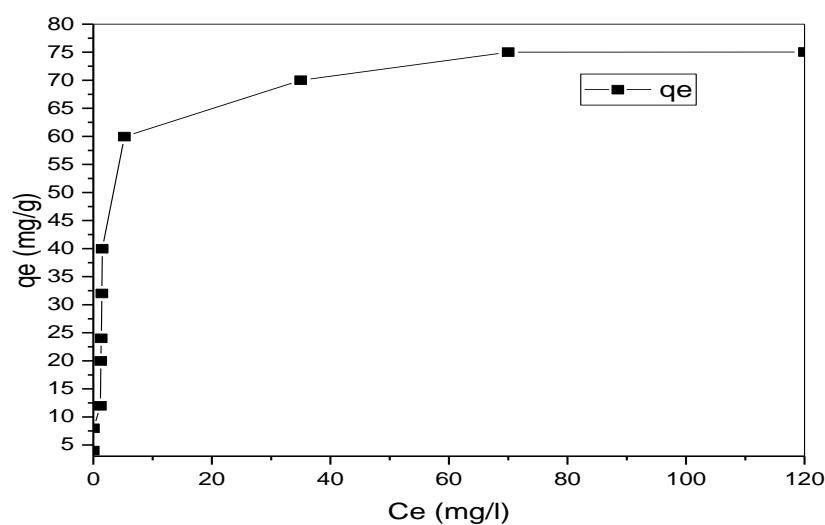
### II.6.6 Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues par la représentation graphique de  $q_e = f(C_e)$  où  $q_e$  et  $C_e$  sont respectivement la

quantité du composé métallique adsorbé par g de bentonite utilisé et la concentration résiduelle de ce composé métallique à l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption du plomb a été étudiées à la température ambiante, à des concentrations initiales en ions métalliques de 250 mg/l et cependant un temps de contact de 40 minutes. Pour cela, on reprend les mêmes résultats trouvés dans l'étude de l'effet de la concentration du plomb.

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans la figure suivante:



**Figure II.9** : Isotherme d'adsorption du plomb sur la bentonite.

[ pH= 4 ; T= 25°C ; t= 40 min]

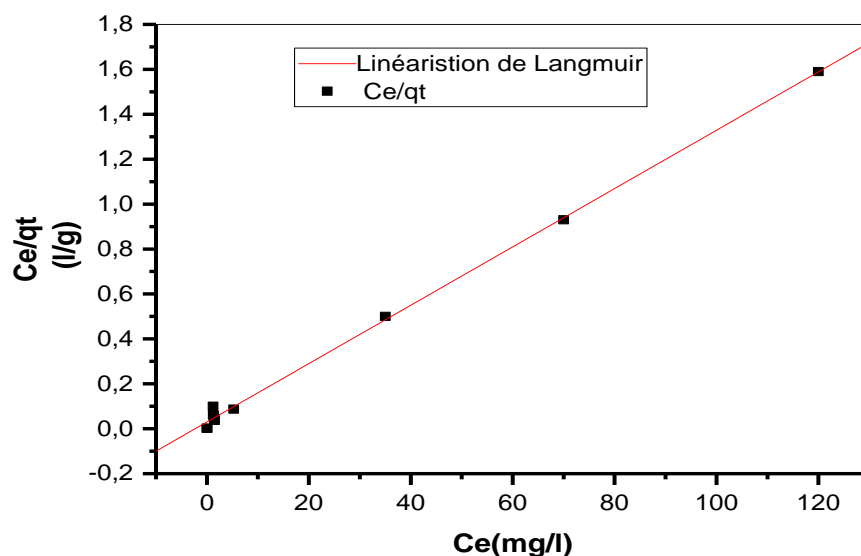
D'après la classification de Giles et al. (1974) [14]

L'allure de l'isotherme du  $Pb^{+2}$ , indique que l'isotherme est de type C, les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

### II.6.7 Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

#### Modèle de Langmuir :

On trace  $Ce/q_t = f(Ce)$  on obtient la figure II.10 suivante :



**Figure II.10 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du plomb.

**Tableau II.4 :** Les constantes du modèle de Langmuir pour l'adsorption du plomb.

/	Langmuir		
	a(mg/g)	b (l/mg)	R <sup>2</sup>
Matrice argileuse			
<b>Bentonite</b>	<b>76.98</b>	<b>0.78</b>	<b>0.9985</b>

#### Discussion :

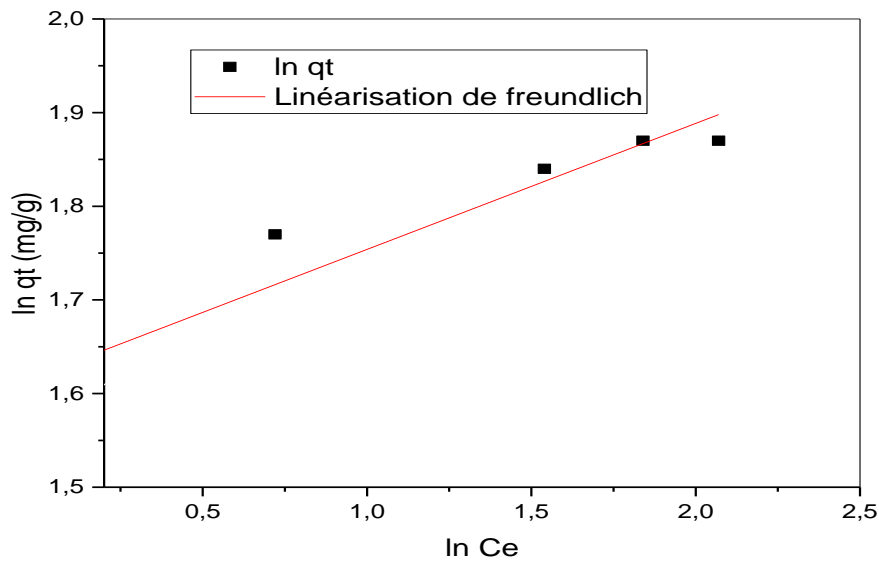
La linéarité de la courbe (II.10) et les résultats du tableau II.4 montrent que le phénomène est bien régi par un isotherme de type Langmuir, en donnant un coefficient de régression très élevé (0.998).

Les capacités d'adsorption maximale déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine **a** (mg/g) (tableau (II.4)) représente le taux maximum de recouvrement des surfaces. Elle est très proche de celle déterminée expérimentalement (76mg/g)

#### Modèle de Freundlich :

Les résultats sont illustrés sur le tableau (II.5) et la figure (II.11).





**Figure II.11:** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du plomb.

**Tableau II.5 :** les constantes du modèle de Freundlich pour l'adsorption du plomb.

/	Freundlich		
	$K_f$ (l/mg)	$1/n_f$	$R^2$
<b>Matrice argileuse</b>			
<b>Bentonite</b>	<b>0.02</b>	<b>0.12</b>	<b>0.89</b>

### Discussion :

La modélisation des isothermes d'adsorption du système étudié par le modèle de Freundlich a permis d'aboutir à une valeur de coefficient de corrélation non favorable (0.89).

### Conclusion :

Les essais réalisés au cours de ce travail ont eu pour objectif l'application du procédé d'adsorption du plomb sur la bentonite. On a observé l'effet du pH du milieu, de la masse de l'adsorbant ainsi que l'influence de la concentration initiale en adsorbat sur le taux d'élimination de ce métal.

Les résultats observés ont permis de conclure que le pourcentage d'élimination du plomb est étroitement lié à différents facteurs à savoir le pH dont l'élimination est maximale à un pH égal à 4.0.

La variation de la concentration initiale en adsorbat influe sur les rendements qui s'améliorent avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat.

L'application du modèle de pseudo-premier ordre pour la modélisation de la cinétique d'adsorption du plomb, a montré que c'est le modèle le plus adéquat caractérisé par un coefficient de corrélation très proche de 1.

En outre, le modèle de Langmuir fournit la meilleure modélisation d'isotherme d'adsorption du système avec meilleur coefficient de corrélation.

# *Référence bibliographique*

- [1] Z,Bekkouche Benziane. Récupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb. Mémoire de magister. Université d'Oran. 2006
- [2] Rapport de la filiale SPA CRAPC Expertise.
- [3] Erdal Eren. J. Hazard. Mater. 159 235–244.2008.
- [4] H,KHALAF. O,BOURAS et V,PERRICHON. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. Microporous Materials,8 .141–150. 1997.
- [5] C,Magnan.traité de microscopie électronique. 2 tomes.Herman Ed.1961.
- [6] H,Wenk. Electron Microscopy in Mineralogy.Springer Verlag Ed, Berlin (Allemagne). 564p. 1976.
- [7] J, Nevila .et al.Impacts «multi-échelle» d'un échange (Mg, Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. Comptes Rendus Geoscience. vol. 335.no 9.p. 729-736. 2003.
- [8] T,CHOUHANE. S,CHOUCHANE. et A,BOUKARI .Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique. Revue des Energies Renouvelables.vol. 16. no 2. p. 313-335. 2013.
- [9] K,Tizaoui. Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes. 2013. Thèse de doctorat. 2013.
- [10] Z,Bekkouche Benziane. Récupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb. Mémoire de magister. Université d'Oran. 2006.
- [11] N,Benosmane.B .et al. The Removal of Phenol From Synthetic Wastewater Using Calix(4)Resorcinarene Derivative Based Polymer Inclusion Membrane. Algerian Journal of Environmental Science and Technology. Vol.2. No2. 2016.
- [12] S,Sahnoun .et al. Trichlorophenol removal from aqueous solutions by modified halloysite: kinetic and equilibrium studies. Desalination and Water Treatment. vol. 57. no 34. p. 15941-15951. 2016.
- [13] V,Alexéev. Analyse qualitative. Ed. Mir-Moscou.U.R.S.S. 1980.
- [14] C.H Giles et D.Smith, 1974 «A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm», Journal of Colloid and Interface Science, 47, N° 3.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

---

Ce travail avait pour objectif, l'étude du comportement de l'argile vis-à-vis de la rétention d'un métal lourd qui est le plomb.

On a utilisé une argile algérienne provenant du gisement de Maghnia, les différentes analyses ont montré que la phase argileuse de cet échantillon naturel est constituée essentiellement de la montmorillonite.

L'utilisation de cette argile comme adsorbant du plomb, considéré comme un polluant à haut risque, a abouti à des résultats satisfaisants avec des capacités d'adsorption très importantes.

Il ressort de cette étude les résultats suivants :

- La cinétique d'adsorption obéit au modèle cinétique du pseudo second ordre.
- Les paramètres pH et la quantité d'adsorbant influent d'une façon plus importante sur la fixation du plomb sur la bentonite.
- Les isothermes expérimentales par les modèles d'adsorption ont montré la nature chimique des intercalations qui suivent le modèle de Langmuir.
- Ce travail ouvre plusieurs perspectives relatives à l'élimination des métaux lourds en utilisant des argiles modifiées pour améliorer la capacité d'adsorption avec une affinité de plusieurs métaux vis-à-vis de ces matrices argileuses préparées.