



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à la:

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

**Gaad Meryem Ibtissam**

Sur le thème

---

## **Rétention de plomb par l'utilisation d'adsorbants naturels (bentonite / kaolin )**

---

Soutenu publiquement le 08 octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

<b>Mme BENHACHEM Fatima Zohra</b>	MCB	UCM Maghnia	Présidente
<b>Mr TENNOUGA Lahcène</b>	Professeur	A l'école supérieur en science appliqué (ESSA) Tlemcen	Examineur
<b>Mr BOURAS Brahim</b>	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
<b>Mr MEDJAHED Kouider</b>	Professeur	Université de Tlemcen	encadrant

*Année Universitaire : 2019 ~ 2020*

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chères sœurs Amina , Asma , Hadjer et mon frère Sid ahmed pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mes chers collègues et ami(e)s , Abd eldjilil , Houria, Ikram , pour leur appui et leur encouragement,

A ma promo macro pour leur aides et supports dans les moments difficiles,

**Merci d'être toujours là pour moi.**

# Remerciement

*Ce travail de mémoire a été effectué au laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organique (LAEPO) à l'université ABOU BEKR BELKAID de Tlemcen.*

*Je commence par remercier ALLAH d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette mémoire de master.*

*Mes sincères remerciements à **Mme BENHACHEM Fatima Zohra** maitre de conférence B à l'université Maghnia pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger mon travail en étant présidente de jury.*

*Je tiens à exprimer mes sincères gratitudes à **Mr MEDJAHED Kouider** professeur à l'université de Tlemcen pour m'avoir encadré et dirigé tout au long de ce travail ainsi que pour les discussions enrichissantes. Merci pour ses conseils, ses orientations, sa disponibilité et ses encouragements.*

*Mes sincères remerciements également à*

*l'ensemble des membres du jury, **Mr BOURAS Brahim** maitre de conférence A à l'université Tlemcen, **Mr. TENNOUGA Lahcene** professeur à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliqué (ESSA) Tlemcen de m'avoir accordé leurs temps afin d'examiner et juger ce travail.*

*GAAD Meryem Ibtissam*

# ABREVIATION

**Pb** : plomb

°C : degré de température Celsius

**PAF** : perte au feu

**q<sub>e</sub>** : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

**C<sub>i</sub>** : concentration initiale (mg/L).

**C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre (mg/L).

**V** : volume de la solution (L).

**m** : masse de l'adsorbant (g).

**Ads** : Adsorption

# Liste des figures

Figure	Titre	Pages
<b>I.1</b>	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2:1	6
<b>I.2</b>	Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet 1:1	11
<b>III.1</b>	Représentation schématique de l'adsorption	25
<b>III.2</b>	Arrangement des couches d'adsorbat: (a) en monocouche, (b) en multicouches	26
<b>III.3</b>	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain 1-Diffusion externe ; 2- Diffusion interne (dans les pores) ; 3-Adsorption	28
<b>V.1</b>	Courbe d'optimisation de la masse d'adsorbant.	35
<b>V.2</b>	Courbe d'optimisation du temps de contact adsorbat-adsorbant.	36

# Liste des tableaux

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Les principaux usages industriels du Kaolin	12
<b>II.1</b>	Principaux minéraux et composés de plomb	16
<b>II.2</b>	Impact des métaux lourds	18
<b>II.3</b>	Propriétés physico - chimiques de l'élément de plomb	19
<b>III.1</b>	Différence entre adsorption chimique et adsorption physique	27
<b>III.2</b>	les Facteurs qui influents sur l'adsorption	29
<b>IV.1</b>	Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids).	32
<b>IV.2</b>	Composition chimique de kaolin naturelle de Maghnia (% en poids).	32

# Table des matières

**Dédicace**

**Remerciements**

**Abréviations**

**Listes des figures**

**Listes des tableaux**

Introduction générale.....	1
Référence bibliographique.....	2

## **PARTIE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **CHAPITRE I : Les argiles bentonite /kaolin**

I. Introduction .....	3
I.1. Classification et structure de minéraux argileux.....	3
I.2. Classification des argiles .....	4
I.2.1.Minéraux de type 1:1(ou T-O) .....	4
I.2.2.Minéraux de type 2:1(ou T-O-T) .....	4
I.2.3.Minéraux de type 2:1:1(ou T-O-T-O) .....	4
I.2.4.Minéraux interstratifiés .....	4
I.3. La bentonite.....	4
I.3.1 Origine de la bentonite.....	5
I.3.2 Structure de la bentonite .....	5
I.3.3 Types de bentonites .....	6
I.3.4 Fonctions de bentonite .....	7
I.3.5 Avantage de bentonite .....	8
I.3.6 Propriétés de la bentonite.....	8
I.3.7 Les principales utilisations de la bentonite.....	9
I.3.8 Autres utilisations.....	9

I.4 Kaolin .....	10
I.4.1 Origine de kaolin .....	11
I.4.2 Structure de kaolin .....	11
I.4.3 Propriétés physico-chimiques de kaolin .....	11
I.4.4 Domaines d'application des kaolins.....	12
Références bibliographiques .....	13

## **CHAPITRE II : Généralité sur le plomb**

II. Histoire de l'utilisation du plomb .....	16
II.1. Origine du plomb .....	16
II.2.Toxicité du plomb .....	17
II.3. Le plomb et ses propriétés physiques et chimiques .....	19
II.4. Différentes utilisations du plomb .....	20
II.5.Sources de plomb .....	20
II.6. les différentes formes de plomb .....	21
Références bibliographiques .....	22

## **CHAPITRE III : Adsorption**

III. Introduction.....	24
III.1.Principe de l'adsorption.....	25
III.2. Nature de l'adsorption.....	26
III.2.1.Adsorption physique ( physisorption).....	26
III.2.2. Adsorption chimique (chimisorption) .....	26
III.3. Mécanisme d'adsorption .....	27
III.4. Facteurs influents sur l'adsorption .....	29

Références bibliographiques.....	30
----------------------------------	----

## **PARTIE II**

### **ETUDE EXPERIMENTALE**

#### **CHAPITRE IV : Matériels et méthodes**

IV. Matériels et méthodes .....	32
IV.1. Les adsorbants utilisés.....	32
a. Bentonite.....	32
b. Kaolin.....	32
IV.2. Adsorbant utilisé.....	32
IV.3. Matériels utilisés.....	33
IV.4. Mode opératoire.....	33
IV.4.1. Purification de la bentonite et du kaolin .....	33
IV.4.2 Description du test d'adsorption .....	33
Références bibliographiques.....	34

#### **CHAPITRE V : Résultats et discussion**

V. Résultats et discussion.....	35
V.1. Influence de la masse de l'adsorbant.....	35
V.2. Influence du temps de contact.....	35
Références bibliographiques.....	37
Conclusion générale .....	38



## **Introduction**

La protection et la préservation de l'environnement sont l'un des piliers du développement durable, qui constitue actuellement un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de la planète. Actuellement, l'humanité se trouve devant une croissance alarmante de la pollution du milieu naturel par des matières organiques ou inorganiques diverses : des pesticides, des détergents, des métaux lourds, et autres substances toxiques...

Les métaux lourds représentent un groupe d'éléments qui a simultanément un poids économique considérable et un potentiel polluant indéniable. Parmi ces éléments, on distingue les éléments comme le chrome (Cr), le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le zinc (Zn) et le mercure (Hg). Ces éléments sont naturellement présents en faibles concentrations dans l'environnement (éléments traces) et l'augmentation de leur teneur résulte généralement des activités humaines. La majorité de ces éléments est toxique à forte concentration, mais certains d'entre eux sont très toxiques même s'ils sont en traces tels que les ions  $Pb^{+2}$  et  $Cr^{+6}$ . Ils sont non métabolisables et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire. D'autre part, leur toxicité dépend des formes chimiques sous lesquelles ils se présentent.

Le plomb (de symbole Pb et de numéro atomique 82) est un métal gris-bleu, ductile, dense, résistant à la corrosion avec un faible pouvoir conducteur. C'est pour ses nombreuses propriétés physico-chimiques, que ce métal a été largement utilisé par l'homme. De nos jours, le plomb continue à être utilisé dans de nombreux processus industriels [1]

Par conséquent, l'élimination de ces métaux des effluents liquides s'avère nécessaire pour la protection de l'environnement et de la santé publique. Les méthodes mises en oeuvre aujourd'hui pour traiter les rejets pollués par les métaux visent généralement à récupérer ces métaux, afin de les réutiliser et ainsi diminuer leur impact écotoxicologique.

Notre étude consiste en une série d'essais d'adsorption de plomb en solution sur deux types des argiles naturels kaolin et bentonite. Le choix de cet élément a été motivé par son caractère nocif, aussi bien pour l'environnement que pour l'homme.

Pour aboutir à notre objectif, le travail présenté comportera cinq grands chapitres :

le premier chapitre rassemble des généralités sur les argiles ( bentonite et kaolin ) en particulier.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique du métaux lourd le plomb.

Le troisième chapitre consiste les principes de base concernant l'adsorption, et les types

## *Introduction générale*

---

d'adsorption, ainsi que ses principales applications sont abordées particulièrement détaillées, les diverses étapes gouvernant le processus d'adsorption sont abordées ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption sont présentes et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoqués.

Le quatrième chapitre est consacré aux méthodes d'analyse et mises en œuvre expérimentaux.

Le dernier chapitre regroupe les résultats et leurs interprétations.

Enfin, nous terminons, cette étude par une conclusion générale, résumant l'ensemble des résultats.

## *Refrence bibliographique*

[1] **Sharma P., Dubey RS.**, 2005. Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 17 (1): 35-52.

## **I. Introduction :**

Le terme « argiles » désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieure à deux micromètres ( $<2\mu\text{m}$ ) [1].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde 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'échangeabilité des cations inter-foliaires [2,3].

Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [4,5].

### **I.1. Classification et structure des minéraux argileux**

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [6].

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates ; empilement des feuillets bidimensionnels silicatés.

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux sont formés par l'assemblage d'une ou de deux couches de tétraèdre siliceux  $\text{SiO}_4$  et d'une couche d'octaèdre alumineux, ferrifères et magnésiens.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédrique ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédrique  $\text{O}^{2-}$ .

Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches

octaédrique et tétraédrique dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles est désigné par le terme «espace interfoliaire».

Ce sont les différentes combinaisons entre les deux unités (le feuillet octaédrique d'alumine et le feuillet tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base, qui forment la gamme des minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes [7].

## **I.2. Classification des argiles**

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

### **I.2.1. Minéraux de type 1:1 (ou T-O)**

Ces types de minéraux sont constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La distance inter feuillets est de l'ordre de  $7\text{Å}$ . Les principaux représentants de cette famille sont les kaolinites et Halloysites [8].

### **I.2.2. Minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques de silice et d'une couche octaédrique alumineuse. L'équidistance caractéristique varie de  $9,4$  à  $1\text{Å}$  selon le contenu de l'inter feuillet. Ce type correspond les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [7].

### **I.2.3. Minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédriques inter foliaire. L'équidistance caractéristique est d'environ  $14\text{Å}$ . A ce type correspond le groupe du chlorite [7].

### **I.2.4. Minéraux interstratifiés**

Il existe bien entendu des minéraux interstratifiés, formés d'un empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents. Comme le cas de la Kaolinite montmorillonite, la saponite-chlorite [8].

➤ Dans ce chapitre, nous parlerons de deux types d'argiles bentonite et kaolin :

## **I.3. La bentonite**

Le terme BENTONITE désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite.

Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur [9] .

La bentonite est une argile dont le nom vient de **Fort Benton** aux **Etats-Unis**, connue aussi sous le terme de terre à foulon, elle peut être considérée comme une smectite, étant essentiellement type de phyllosilicate constituée de montmorillonite  $(\text{SiO}_2)_m (\text{Al}_2\text{O}_3)_n (\text{H}_2\text{O})_p$  80%, et un argile ce qui explique sa capacité de rétention d'eau, on trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite, les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale [10].

### **I.3.1 Origine de la bentonite**

Les bentonites sont issues de l'altération de produits du volcanisme soit par sédimentation de cendres en milieu lacustre ou lagunaire soit par altération des roches volcaniques sous forme de filons. Théoriquement, les bentonites sont des roches constituées à plus de 50 % de smectite. De nombreux autres minéraux, témoins des roches originelles, néoformées ou transportées peuvent y être associés. [11]

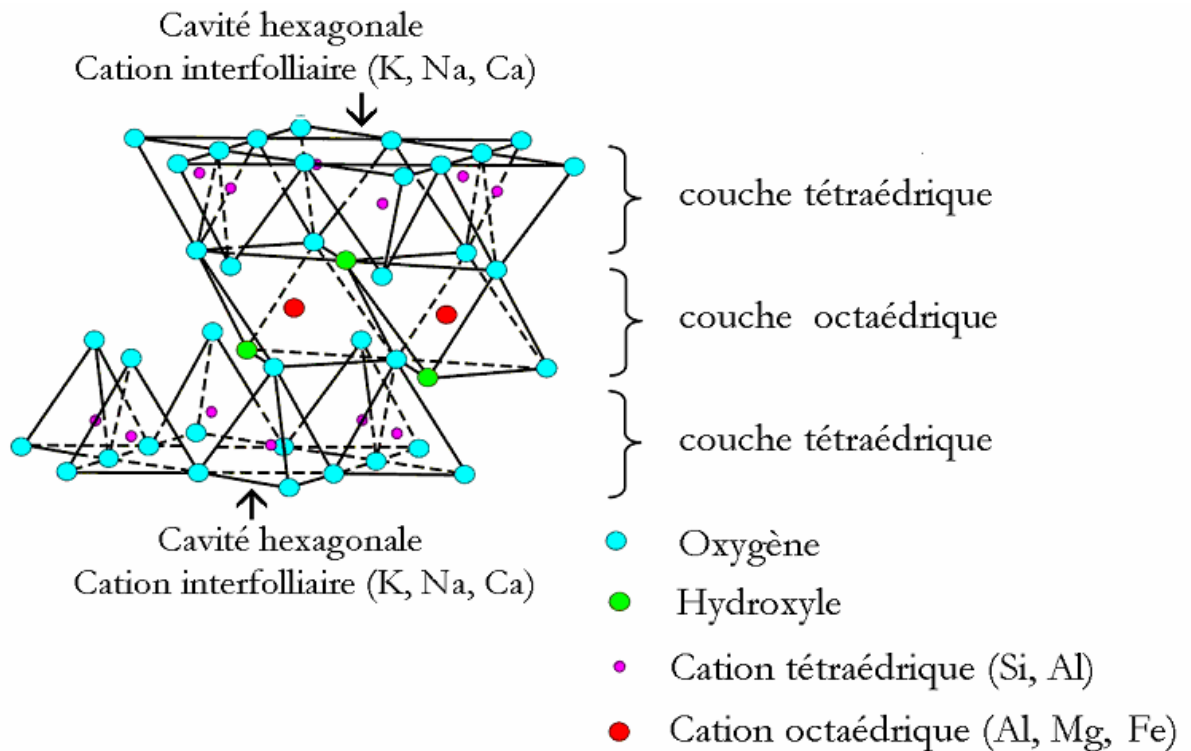
Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc. [12]

### **I.3.2 Structure de la bentonite**

La montmorillonite (Figure N°01) est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates 2:1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ ) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité [13] .

Les phyllosilicates sont des silicates particuliers pour lesquels les tétraèdres  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  sont disposés en couches (la couche tétraédrique T) selon un motif hexagonal par mise en commun de trois oxygènes. La base de la couche tétraédrique est

électriquement neutre. Les oxygènes apicaux sont reliés à une couche d'octaèdres (O). Lorsque la couche O est liée de part et d'autre à une couche T, on obtient le groupe des phyllosilicates TOT ou 2:1. L'épaisseur d'un feuillet est alors de 10Å, (voir figure I.1), ce groupe réunit de nombreux minéraux (talc, mica, illite, smectite) [14].



**Figure I.1:** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2:1. [14]

### I.3.3 Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont:

- Bentonite sodique naturelle.
- Bentonite calcique naturelle.
- Bentonite activée. [15]

#### 1. 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 broyées avant leur commercialisation.

### **2. Les 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. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de 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.

### **I.3.4 Fonctions de bentonite**

- ✓ Fluide de forage biodégradable.
- ✓ Performant dans toutes les conditions de sol (un seul fluide de forage).
- ✓ Viscosité élevée pour un nettoyage efficace du trou.
- ✓ Rentabilité et résistance au gel élevé pour une suspension optimale des débris et leur transport.
- ✓ Procure une stabilité exceptionnelle au trou de sonde dans des formations non consolidées.
- ✓ Procure une inhibition de l'argile et du schiste.
- ✓ évite une agglomération fragmentaire.
- ✓ Limite le couple de torsion (mouvement de rotation).
- ✓ Réduit le risque de dommages.
- ✓ Maximise le rendement des puits d'extraction (exemple : puits à eau).
- ✓ Produit un fluide de forage à faible teneur en boue/corps solides, augmentant ainsi le taux de pénétration (aucune impureté).

### I.3.5 Avantage de bentonite

- Non toxique.
- Dilution rapide et efficace dans de l'eau claire et saline.
- Stable durant le forage.
- Recyclable.
- 3 kilos de cette bentonite fournit la même viscosité que 60 kilos de bentonite qualité Génie Civil où 25 kilos de bentonite haut rendement.
- Naturellement biodégradable (un stabilisateur peut être rajouté pour retarder la biodégradation).
- Peut être détruit chimiquement avec de l'Hypochlorite de calcium.

### I.3.6 Propriétés de la bentonite

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes: [16]

- ❖ *l'hydratation interne ou gonflement* : Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.
- ❖ *Cations échangeables et adsorption*: Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ . Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions  $\text{Al}^{3+}$  par des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , en couche octaédrique, et des ions  $\text{Si}^{4+}$  par des ions  $\text{Al}^{3+}$  en couche tétraédrique. Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations. Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces inter foliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation

majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites. Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile: sodique, calcique ou magnésienne. BLADE et BOULTON cités par MARCHAL classent les bentonites en tenant compte des deux cations échangeables. Pour le Na et le Ca, ils obtiennent ainsi 4 Catégories: Na, Na-Ca, Ca-Na, Ca.

### I.3.7 Les principales utilisations de la bentonite

- **Fabrication de moules de fonderie** : 4 à 8 % de bentonite sont ajoutées au sable de silice pour la réalisation des moules permettant de couler les pièces en métaux ferreux et non ferreux.
- **Bouletage du minerai de fer** : Ce bouletage permet la réduction de minerais de fer pulvérulents ou trop fins dans des conditions rentables. Les boulettes sont préparées par addition au minerai de 0.5 à 0.7 % de smectique et 10 % d'eau.
- **Boues de forage** : Grâce à ses propriétés rhéologiques, une tonne de bentonite sodique permet de produire plus de 16 m<sup>3</sup> de boue, pour le forage en milieu non salé. Les propriétés de viscosité de ces boues permettent de remonter les « cuttings » en surface. Cette boue permet aussi de créer, sur les parois du trou, un revêtement étanche et lubrifie les tiges et l'outil de forage.
- **Génie civil** : Pour la création de voile d'étanchéité d'excavations, l'injection de coulis de ciment (la présence de bentonite permettant le maintien en suspension du ciment).
- **Terres décolorantes** : Les bentonites trouvent également des débouchés pour la décoloration des huiles et comme support de catalyse (bentonites activées à l'acide). [17]

### I.3.8 Autres utilisations

La bentonite est un nano composite recherché comme charge minérale dans les insecticides et pesticides, L'agroalimentaire, les peintures, les produits cosmétiques, les polymères, en pharmacie, comme pansement gastrique, etc.. [18]

#### → Les peintures

Dans l'industrie de la peinture, la bentonite est utilisée pour épaissir les liquides.

L'écoulement de la peinture doit être suffisant pour permettre une bonne couverture et doit pouvoir se structurer en gel dès l'arrêt du cisaillement. En effet la durée de

séchage des peintures (liée à la thixotropie) doit être ni trop courte sous peine de conserver les marques de pinceau, ni trop longue, puisqu'elle entraînerait des coulures. [19]

→ **L'agroalimentaire**

Dans l'agroalimentaire, la bentonite est utilisée pour ses propriétés structurantes en vue d'épaissir les aliments pour animaux, lier les aliments en comprimés ou en pastilles (1,5 à 3 % de la ration) ou comme agent antiagglomérant. [20]

Elle est également utilisée pour ses propriétés d'hydratation, la smectite est un bon agent absorbant qui permet de réduire les pertes liquides à un moindre coût par rapport aux agents de conservation habituels. De plus, la bentonite peut être ajoutée à un ensilage de maïs afin d'en augmenter le pH et donc la production d'acides organiques et l'incorporation de l'azote dans les corps microbiens. Cependant, la bentonite doit alors être utilisée en grande quantité (10 kg/tonne) ce qui augmente considérablement la quantité de minéraux dans l'ensilage et en réduit la digestibilité.[21]

Au cours de la vinification, la charge électrostatique négative de la montmorillonite interagit avec les protéines et la matière colorante colloïdale, chargées positivement au pH du vin. Les protéines insolubilisées sont éliminées du vin par un soutirage. L'ajout de bentonite évite ainsi l'apparition de trouble. Toutefois, au delà des doses habituelles d'utilisation (entre 50 et 100 g/hl), l'usage de la bentonite provoque un appauvrissement significatif de l'arôme variétal des raisins. [20]

→ **La pharmacie et la cosmétique**

Les smectites sont largement employées en dermopharmacie et dermocosmétiques pour leurs propriétés de gonflement (onctuosité, consistance) ainsi que leurs propriétés mécaniques. Les formulations doivent répondre à de nombreuses exigences telles que la facilité d'étalement (rhéofluidification) et la tenue après dépôt (restructuration liée à la thixotropie). Leur utilisation permet d'éviter l'utilisation de corps gras dans les shampooings, les crèmes et les pâtes de dentifrice. Les propriétés de gonflement des argiles sont également utilisées comme principes actifs (protection gastro-intestinale, laxatifs, anti-diarrhéiques) ou comme excipients (bases inertes, émulsifiants, lubrifiants). [22][11]

## I.4 Kaolin

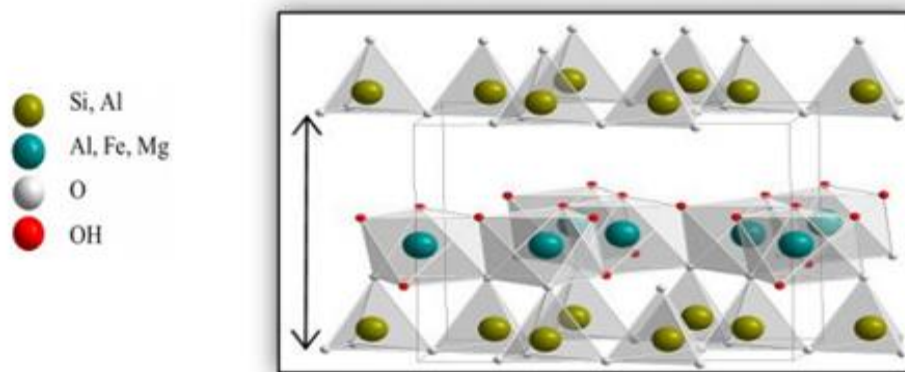
### I.4.1. Origine de kaolin

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques comme dans le cas du kaolin, sous l'influence de processus physique et chimique impliquant les eaux de la surface de l'écorce terrestre.

Le kaolin fait partie de la famille de phyllosilicates de type 1 :1 (c-à-d le feuillet est constitué deux couches alterné, une tétraédrique (silice) et l'autre octaédrique aluminium)).  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  ou l'halloysite  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$  (avec  $n = 4$ ).

### I.4.2. Structure de kaolin

Le kaolin est constitué d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. La couche tétraédrique est formée par la liaison de tétraèdre  $SiO_4$  dans un arrangement hexagonal. La base des tétraèdres, et leurs sommets pointent dans la même direction. La couche octaédrique est formée par des octaèdres d' $AlO_2(O_4)_4$ , L'aluminium, est l'élément le plus courant en position octaédrique. Les couches successives tétraédriques et octaédriques sont superposées de façon à former la structure de la kaolinite. [23-24]



**Figure I.2** : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet 1:1.

### I.4.3. Propriétés physico-chimique de kaolin

Le kaolin est caractérisé par les propriétés suivantes [25]

- Un minéral non gonflant.

- pH neutre ou basique.
- Doux et non corrosif.
- Bon pouvoir couvrant (utilisation comme pigment).
- Les cristaux élémentaires se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.
- Plastique, faiblement réfractaire et faiblement conducteur de chaleur et d'électricité.

#### **I.4.4. Domaines d'application des kaolins**

A partir de leurs propriétés physico-chimiques, le kaolin présente plusieurs applications industrielles. Les principales utilisations sont regroupées dans le tableau 1 suivant [26].

**Tableau I.1** : Les principaux usages industriels du Kaolin

<b>Rôle</b>	<b>Utilisation</b>
Couchage	Couchage de papier, peinture, encre
Charge	Charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum
Matière première	Catalyseur, fibre de verre, ciment, l'industrie du bâtiment, céramiques, plâtre, filtre, émaux, fonderies, production des composés chimiques d'aluminium, production des zéolites

### *Références Bibliographiques*

- [1] **K. Salim.**, Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET, Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine- Algérie, (2007).
- [2] **G. Pédro.**, Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson (1994).
- [3] **D. Michel.**, Annuaire des minéraux du Canada (2003).
- [4] **G. Millot.**, Géologie des argiles. Edition Masson, Paris (1964).
- [5] **J. Fabries et A. Weisbord**, Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre, (1991).
- [6] **Jerome Gaombalet**, « le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage », These de doctorat, 2004.
- [7] **Amirouche leila**, « étude de pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes », mémoire de magister, université MOULOUD MAAMERI de Tizi-Ouzou, 2011.
- [8] **Baziz Meriam**, « synthèses et caractérisation de nanocomposites polyaniline-sepiolite »,Mémoire de magister, Université mohammed boudiaf d'Oran. Faculte des sciences,2010.
- [9] **A.bendjama** « étude de la bentonite algérienne, application a la décoloration des huiles « thèse de magister ENP ALGER 1981.

- [10] **Adel Benchabane**, etude de comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. effets de l'ajout de polymères. thèse de doctorat.
- [11] **Bouras, o (2003)** ; propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. thèse de doctorat. université de limoges. france. 162p.
- [12] **Bougdah n. , 2007**. etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme magister, université 20 août 55, skikda .p 39.
- [13] **Chikhi kh., 2013**. adsorption du zinc sur la bentonite de maghnia mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme magister, université kasdi merbah ouargla.p 6.
- [14] **Benchabane, a (2006)** ; etude du comportement rheologique de melanges argiles - polymeres. effets de l'ajout de polymeres. these de doctorat. universite louis pasteur strasbourg i.france.228p.
- [15] **Bougdah n. , 2007**. etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme magister, université 20 août 55, skikda .p 40-p 41.
- [16] **Bougdah n. , 2007**. etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme magister, université 20 août 55, skikda .P 42.
- [17] **Chikhi kh., 2013**. Adsorption du zinc sur la bentonite de maghnia mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme magister, université kasdi merbah ouargla.p 33.
- [18] **De marcos, a (2014)** ; influence du procédé de coulage-congelation sur la microstructure et les propriétés de matériaux. Thèse de doctorat. Université de limoges. France. 139p.
- [19] **Bendeddouche, ch.k (2012)** ; nouvelles approches synthétiques utilisant l'argile de Maghnia et l'activation micro-ondes : application a l'obtention de cyclopropanes d'oxazoles et de furanes. Thèse de doctorat. Université d'oran. Algérie. 199p.
- [20] **Ben azouz, k (2012)**; relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères. Thèse de doctorat. Université de haute alsace.france.194p.
- [21] **Paumier, s (2008)**; « facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions de smectites ». thèse de doctorat. école supérieure d'ingénieurs de Poitiers. france. 250p.

[22] **kouloughli, s (2007)** ; étude expérimentale des mélanges sable bentonite leurs performances comme barrières de confinement dans les cet. thèse de doctorat. université mentouri Constantine. 201p.

[23] **Chen CY, Lan GS, Tuan WH (2000)** Ceram. Int, 26, Journal of the European Ceramic Society.

[24] **Bich C (2005)**. Thèse de Doctorat, Université de Lyon, France.

[25] **Murray HH (2007)**. Elsevier J 6 : 644-645.

[26] **Murray HH (1999)**. Clay Minerals. 34 : 39-49.

## II. Histoire de l'utilisation du plomb

Le plomb est un métal connu depuis plus de 5000 ans. En Egypte des composés de plomb étaient déjà utilisés lors de l'émaillage du travail de poterie, autour de 3000ans av. JC. La métallurgie du plomb a donc démarré à cette époque. Sous l'empire romain, le plomb était utilisé pour la fabrication de canalisations, la production de monnaie ou bien de la vaisselle, l'oxyde de plomb étant employé comme pigment. Ensuite son utilisation a été largement répandue aux XIXème et XXème siècles, sa production atteignant 1 Mt.an-1 à l'ère industrielle [1].

Pendant la première moitié du XXème siècle, le plomb a été utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures ; dans la seconde moitié du siècle, l'utilisation dominante était liée aux carburants automobiles, le plomb étant ajouté dans l'essence comme antidétonant [2].

### II.1. Origine du plomb

Le plomb est naturellement présent en moyenne à 0,002% dans la croûte terrestre (36e élément de la croûte terrestre) où il est alors présent essentiellement dans les roches éruptives et métamorphiques sous forme de sulfure (galène) [3,4]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérosite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique [5,6]. Les principaux minéraux porteurs de plomb sont présentés dans le tableau (II.1).

**Tableau II.1** : Principaux minéraux et composés de plomb [1].

Nom	Formule
Plomb	Pb
Galène	PbS
Anglésite	PbSO <sub>4</sub>
Boulangérite	Pb <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>11</sub>
Franckéite	Pb <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>14</sub>
Cerosite	PbCO <sub>3</sub>
Hydrocerosite	(PbO) <sub>3</sub> , (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
Phosgénite	PbCO <sub>3</sub> , PbC <sub>12</sub>
Crocoite	PbCrO <sub>4</sub>
Massicot	PbO
Minium	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Dioxyde de plomb	PbO <sub>2</sub>
Hydroxyde de plomb	Pb(OH) <sub>2</sub>
Chlorure de plomb	PbCl <sub>2</sub>

Bromure de plomb	$\text{PbBr}_2$
Pyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Hydroxypyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Fleuropymorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Arséniate de plomb	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$
Plumbogummite	$\text{Pb}_{13}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5, \text{H}_2\text{O}$
Raspite	$\text{PbWO}_4$
Wulfénite	$\text{PbMoO}_4$
vanadinite	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$

## II.2. Toxicité du plomb :

Toute la toxicologie se fonde sur ce que l'on appelle la relation « dose/effet », qui s'exprime simplement de la manière suivante :

- Il y a proportionnalité entre l'effet toxique et la dose ;
- Il existe pour tout effet toxique une dose « seuil » au-dessous de laquelle cet effet toxique ne se manifeste pas. On peut donc dire que c'est la dose qui fait le poison [7].

L'exposition régulière au plomb peut entraîner de nombreux problèmes de sante regroupes sous le terme de « saturnisme », et pouvant devenir très graves [8]. Sa toxicité se manifeste en générale vis-à-vis de l'homme, de la faune et de la flore.

Tableau II.2 : toxicité du plomb sur l’environnement et l’homme

	Effet sur la santé de l’homme	Impact sur l’environnement
Pb	<p>Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Perturbation de la biosynthèse de l’hémoglobine et anémie</li> <li>· Augmentation de la pression artérielle</li> <li>· Problèmes aux reins</li> <li>· Fausses couches</li> <li>· Perturbation du système nerveux</li> <li>· Dommages au cerveau</li> <li>· Déclin de la fertilité des hommes (problèmes au niveau du sperme)</li> <li>· Capacités d'apprentissage des enfants diminuées</li> <li>· Perturbation du comportement des enfants: agressivité [9].</li> </ul>	<p>Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions des phytoplanctons peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent [9].</p>

### II.3. Le plomb et ses propriétés physiques et chimiques

C’est le 36eme élément constituant l’écorce terrestre ; les minéraux les plus importants sont l’anglésite (PbSO<sub>4</sub>) ,la Cérusite (PbCO<sub>3</sub>) , la Cotonite ( PbC<sub>12</sub>) ,la Crocoite (PbCrO<sub>4</sub>) , la Galène( PbS ) , la Litharge PbO , le Minium Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> , la Penfield PbC<sub>12</sub>(OH), la pyromorfite Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl , la Raspite PbWO<sub>4</sub> , et la Vanadinite Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl [10].

Le plomb est un métal gris bleuâtre, de numéro atomique 82. Il fait partie du groupe 14 du tableau périodique des éléments. Sa structure cristalline est cubique centrée (a = 4.939 Å). Il a une densité de 11.34, il est ductile, mou, il fond à 327.46 °C et sa température d’ébullition avoisine les 1726.39 °C, le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche

protectrice en oxyde insoluble protège le métal, ses composés sont susceptible de prendre les valences +2, +3 et +4 [11].

Les principales propriétés physico-chimiques du plomb sont résumées dans le tableau (II.3) [12]. Le plomb élémentaire a une faible conductivité électrique et sa masse élevée lui confère un important pouvoir d'adsorption des rayonnements X, et électromagnétique [13].

**Tableau II.3 : Propriétés physico - chimiques de l'élément de plomb [12]**

Caractère	Valeur
Numéro atomique	82
Masse atomique (g /mol)	207,2
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) à 20 °c	11,34
Température de fusion (°c)	327
Température d'ébullition (°c)	1755
Rayon atomique (van der waals en nm)	0,154
Rayon ionique (nm)	0,132(Pb <sup>2+</sup> ) ; 0,084(Pb <sup>4+</sup> )
Nombre d'isotope et leur abondance	<sup>208</sup> Pb (53,6%) , <sup>207</sup> Pb (22,6%), <sup>206</sup> Pb (23,6%) , <sup>204</sup> Pb (1,48%).
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Energie de première ionisation (KJ/mol)	715,4
Energie de deuxième ionisation (KJ/mol)	1450,4
Energie de troisième ionisation (KJ/mol)	3080,7
Energie de quatrième ionisation (KJ/mol)	4082,3
Energie de cinquième ionisation (KJ/mol)	6608,0
Potentiel standard(V)	E° (Pb <sup>2+</sup> /Pb)=-0,13 E° (Pb <sup>4+</sup> /Pb <sup>2+</sup> )=1,80

#### II .4. Différentes utilisations du plomb

Le plomb dispose de propriétés intéressantes, flexibilité, résistance à la corrosion et à certains rayonnements, densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés.

Les principales applications du plomb sont les suivantes :

- La fabrication de batteries au plomb,
- Activités métallurgiques : Elles comprennent la métallurgie de première fusion lors

de laquelle le minerai de plomb subit différents traitements afin d'extraire le plomb et les autres métaux. Il existe aussi la métallurgie de recyclage pour récupérer les déchets contenant du plomb,

- Peintures, pigments dans l'industrie de céramique et de verrerie en cristal,

- Munitions (cartouches et grenailles de plomb) de pêche,

-Le plomb (en plaques métalliques, dans du caoutchouc ou dans du verre) sert de protection contre les radiations pour atténuer les rayons X et les rayons gamma grâce à sa densité et à ses propriétés absorbantes ,

-Production d'essence au plomb sous forme de tétraéthyle de plomb ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) [5, 14].

utilisé pour la fabrication de tuyaux d'évacuation (et autrefois d'adduction) d'eau, il est aussi utilisé comme élément de couverture de toits de terrasses de balcons, pour l'isolation contre le bruit, les vibrations, la protection de câbles, de fils d'acier ou de lignes téléphoniques.

En alliage avec d'autres métaux, il permet de produire des fils et des bâtons de soudure (Pb/Sn), des bronzes à ciseler, des projectiles de munitions (le trinitroresorcinate de plomb est également utilisé comme amorce de munition). [15,16].

## **II.5.Sources de plomb**

### **II.5.1.Sources naturelles :**

Le plomb est assez abondant dans la croûte terrestre. Il est sous forme de 170 espèces minéralogique différentes. Les principaux minerais sont la galène (**PbS**). La composition de ces cristaux s'approche beaucoup de la composition stoechiométrique idéale (**Pb 86,6%, S13,4%**), la cérussite (**PbCO<sub>3</sub>**) et l'anglésite (**PbSO<sub>4</sub>**). Dans le minerai naturel, le plomb est souvent associé à l'argent et au zinc. L'antimoine, l'arsenic, le bismuth et le cuivre sont d'autres éléments fréquemment présents dans les minerais de plomb. Les principales sources de ses minerais sont les émissions volcaniques. La production de plomb peut aussi résulter de la décomposition radioactive de l'uranium, de thorium et de radon, mais c'est une source naturelle mineure de cet élément [15].

### **II.5.2.Sources anthropogéniques :**

La consommation mondiale de plomb n'a pas cessé d'augmenter depuis le moyen âge.

Depuis deux décennies, elle a tendance à se stabiliser dans les pays développés, mais elle augmente rapidement dans les pays en voie de développement [16].

Depuis le début de l'ère industrielle, on observe une augmentation significative de la

concentration en métaux dans les sols. Cette augmentation est liée à l'apport, par voie atmosphérique, de métaux provenant, pour la plus grande part, d'activités humaines, telles que les industries minières et métallurgiques et la combustion des carburants fossiles. Ainsi, Nriagu [17] a estimé que plus de 95% de plomb serait d'origine anthropique.

Les activités d'extraction et d'affinage du plomb sont souvent source de contamination des travailleurs impliqués et de l'environnement. Les pollutions induites sont durable, par fois responsable d'intoxication d'animaux et d'êtres humains, longtemps après que l'activité industrielle a disparu [13].

## **II.6. les différentes formes de plomb**

Le plomb existe sous trois formes :

**a.** Le plomb métallique : est insoluble dans l'eau. Très malléable et résistant à la corrosion, il a longtemps été utilisé dans la fabrication de conduites d'eau [18].

**b.** Dérives inorganiques : le plomb prend une forme inorganique lorsqu'il s'associe à certains composés pour former des sels de plomb. Les plus fréquemment rencontrés, sont les chlorures, les chromates, les nitrates, les oxydes, les phosphates et les sulfates [19].

**c.** Dérives organiques : le plomb tétraéthyle ( $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ) et le plomb tétraméthyle ( $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ) sont les composés les plus importants de cette série [20].

*References bibliographique*

- [1] **V. Laperche, m.c. Dictor, B. Clozel-leloup et P. Baranger.** guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués. rapport final, brgm/rp-52881-fr, (2004).
- [2] **M.cecchi,** (2008), thèse de doctorat. devenir du plomb dans le système sol-plante. institut national polytechnique de toulouse.
- [3] **I. bodek.** environmental inorganic chemistry : properties, processes and estimation methods. edited by itamar bodek ... [et al.], pergamon press new york (1988).
- [4] **D.a. Gidlow.** book reviews: ipc., environmental health criteria 165. inorganic lead world health organisation, geneva. (1995).
- [5] **D. Baize et m. Tercé.** les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales, éditions inra, (2002) paris.
- [6] **Jo. Nriagu.**the biogeochemistry of lead in the environment. ed., elsevier/north-holland biomedical press, (1978).
- [7] **A.Rico,** « pollution et pratique agricoles. deux concepts : dose journalière admissible et chimiodéfense », académie des sciences, éditions scientifiques et médicales elsevier sas, 2000.
- [8] **L.labat, M.Lhermitte,** « sources, exploration et prise en charge de l'intoxication par le plomb », revue francophone des laboratoires, mars, n° 390,2007.
- [9] **L.Nieboer et Richardson,** «the replacement of the non descript term « heavy metal » by a biologically and chemically significant classification of metal ions», environmental pollution (series b) 1 3-26, departments of biology and chemistry, laurentian university, sudbury, ontario, p3e 2c6, canada, 1980.
- [10] Hand book of inorganic chemicals pradyot patnaik, ph.d isbn 0-07-049439-8.
- [11] Hand book of chemistry and physics ed. 62 et 63 (1982), new york.
- [12] **R .Garnier,** « toxicité du plomb et de ses dérivés », emc- toxicologie pathologie p.2, 67-88, 40, 2005.
- [13] **A. Pichard,** « plomb et ses dérivés », ineris, 2003.
- [14] **R. Goyer.** “lead,” in patty’s toxicology. e. bingham, b. cohrrsen, and c. h. powell, eds., new york, ny, usa, 5th edition, (2001).
- [15] **Ipcs,** « environmental health criteria 165 ».inorganic lead. geneva: who, 300 p, 1995.

[16] **Atsdr.** « toxicological profile for lead ».atlanta: us department of health and human services, 640p, 1999.

[17] **J.o.nrigu,** « a global assessment of natural sources of atmospheric trace metals », nature 338, p. 47-49, 1989.

[18] **Groupe-conseil tremdel inc,** « problématique des entrées de service en plomb : rapport préliminaire », p.172, 1994.

[19] **California environmental protection agency** « public health goal for lead in drinking water », p.17, 1994.

[20] **Agency for toxic substances and disease registry** «toxicological profile for lead», accessible a: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>.

### **III. Introduction**

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité. L'adsorption est la fixation des molécules dissoutes par la phase solide. Cette fixation est due à l'établissement de liaisons secondaires de surface entre l'adsorbant et la molécule adsorbée : liaison dipôle-ion, dipôle-dipôle ou liaison de Van der Waals. Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent à l'état de traces. L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et adsorption chimique. Dans l'adsorption physique, les forces de Van Der Waals agissent entre le composé adsorbé et l'adsorbant. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 KJ/mole. En chimisorption, un lien chimique s'établit entre la substance adsorbée et l'adsorbant ; des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/mole. L'équilibre d'adsorption, entre adsorbant et adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont le pH, la porosité, la température, la concentration, la nature de l'adsorbant (composition, structure, porosité et état granulométrique) et la nature de l'adsorbât. [1-4]

Elle est utilisée dans différents domaines à savoir [5] :

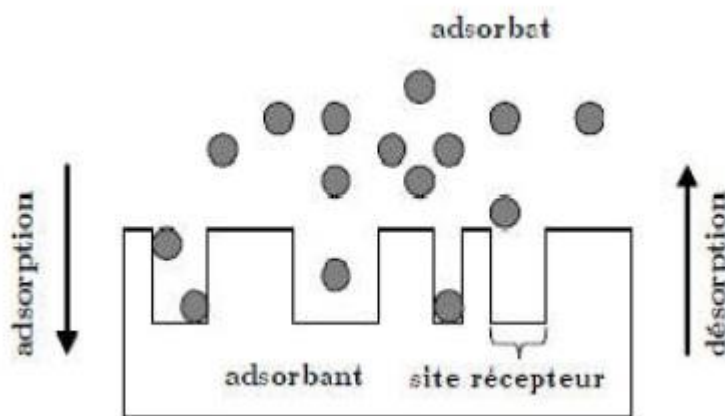
- Environnement : dans la récupération des molécules organiques et inorganiques contenues dans les eaux résiduaires industrielles, la récupération du gaz carbonique des fumées industrielles...
- Séparation et purification des gaz et des liquides, comme: la séparation du dioxyde de soufre de gaz d'évents par adsorption sur les zéolithes, séparation des molécules génératrices de goûts et d'odeur de l'eau potable par leur adsorption sur du charbon actif, séparation de sucres (adsorption du fructose sur des zéolithes pour le séparer du glucose et obtenir un sucre blanc)...
- Pétrochimie : dans la purification des gaz naturels.

### III.1.Principe de l'adsorption

L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.), constituant les impuretés de l'eau à traiter. Cette adsorption peut être physique, chimique et même spécifique.

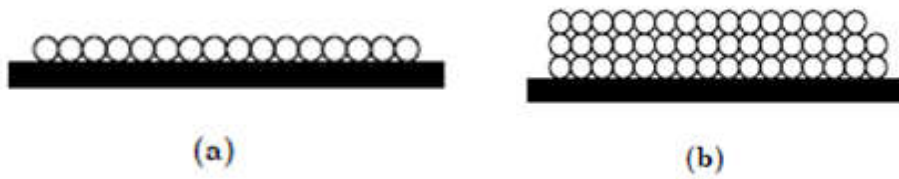
D'une manière générale, cette opération est un processus de transfert de matière de la phase gazeuse ou aqueuse vers la surface d'un adsorbant solide, qui met en jeu des forces, de faible intensité, appelées forces de Van der Waals et de Coulomb. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle [6].

Le processus inverse est la désorption (figure III.1) où les molécules initialement adsorbées migrent vers la phase gazeuse ou liquide. Ce processus n'est possible que dans des conditions thermodynamiques bien précises.



**Figure III.1 :** Représentation schématique de l'adsorption

Les molécules adsorbées sur la surface du substrat se présentent généralement, soit sous la forme d'une couche en contact direct avec la surface, soit sous la forme de plusieurs couches de molécules adsorbées (figure III.2). Dans le premier cas les molécules peuvent être liées physiquement ou chimiquement à la surface du substrat. Dans le deuxième cas, l'adsorption dépend des interactions entre les couches successives de molécules [7].



**Figure III.2:** Arrangement des couches d'adsorbat : (a) en monocouche, (b) en Multicouches [7].

### III.2.Nature de l'adsorption

Selon la valeur et la nature de l'énergie de liaison adsorbant /adsorbât on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique [7].

#### III.2.1.Adsorption physique (physisorption)

Adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physique entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide (adsorbant ou substrat) et les molécules de gaz ou de liquide (adsorbât) [8]. Elle met en jeu des forces faibles ; du type van der Waals, qui sont des forces intermoléculaires identiques à celles responsables de la condensation des vapeurs ou de la liquéfaction des gaz [9].

#### III.2.2.Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est un processus impliquant des liaisons covalentes et parfois ioniques entre les atomes de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbât [10]. Ce type d'adsorption provoque une modification profonde de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée [7]. Contrairement au phénomène d'adsorption chimique s'observe aux hautes températures, elle met donc en jeu une chaleur d'adsorption assez grande. La chimisorption dépend fortement de la nature de l'adsorbant et donc implique l'existence à la surface du solide d'un certain nombre de sites d'adsorption sur lesquels les molécules, radicaux ou ions peuvent se fixer. Elle engendre une couche mono moléculaire et elle est souvent difficilement réversible [10].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont récapitulées dans le (tableau III.1).

**Tableau III.1** : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique [7].

	<b>Adsorption chimique</b>	<b>Adsorption physique</b>
<b>Nature des interactions</b>	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant /adsorbât (forces ioniques)	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)
<b>Quantité adsorbée</b>	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés (multicouche)
<b>Caractère de la surface</b>	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique	Plus ou moins homogène
<b>Caractéristique du phénomène</b>	Spécifique	Non spécifique
<b>Chaleur d'adsorption</b>	>50 kJ/mol	< 50 kJ/mol
<b>Vitesse d'adsorption</b>	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
<b>Réversibilité du phénomène</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 a l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

### III.3.Mécanismes d'adsorption

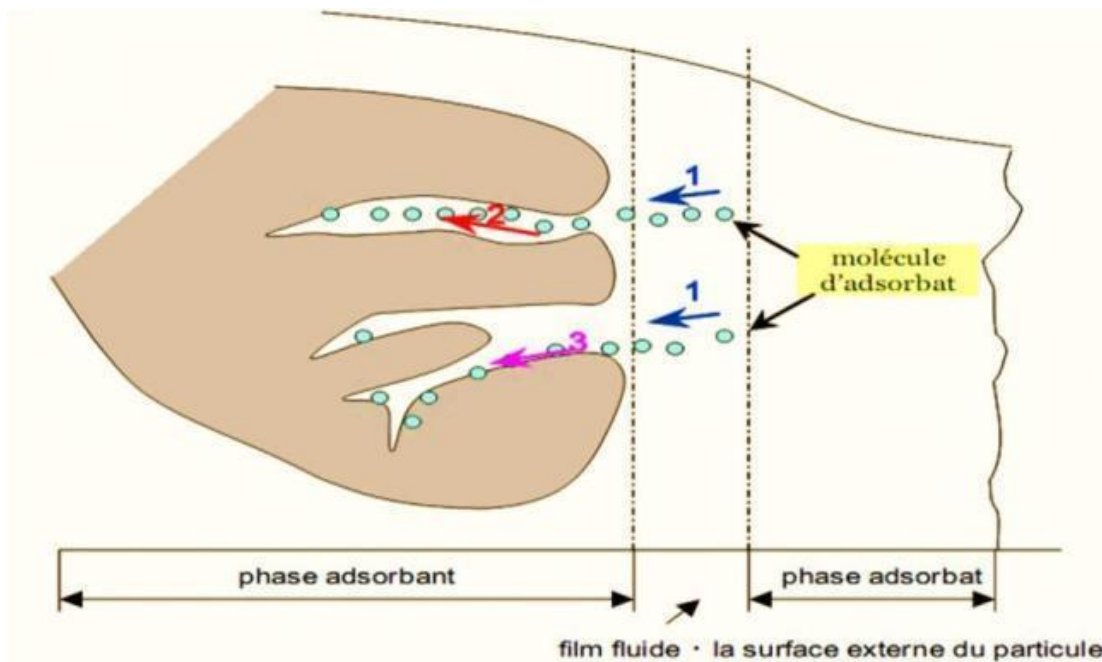
Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C-à-d ce processus s'opère au

sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [11].

**1. Diffusion externe :** les molécules de soluté traversent la couche limite entourant les grains de l'adsorbant ;

**2. Diffusion interne dans la structure poreuse du solide :** cette deuxième étape implique la diffusion de l'adsorbât t dans le système poreux de l'adsorbant sous l'effet d'un gradient de concentration ;

**3-Adsorption :** pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [12].



**Figure III.3:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain [13].

1-Diffusion externe ; 2- Diffusion interne (dans les pores) ; 3-Adsorption.

### III.4. Facteurs influents sur l'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption mentionnés dans le (tableau III.2 ) [13], parmi ces facteurs sont :

**Tableau III.2** : les Facteurs qui influents sur l'adsorption

La nature de l'adsorbat	La nature de l'adsorbant	Les conditions opératoires
Sa masse moléculaire ; Sa polarité ; Sa solubilité ; La taille des molécules ; La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques) [14].	La surface spécifique; La distribution de la taille des pores ; La densité et la nature des groupements fonctionnels qui se trouvent à sa surface ; Le taux de cendres [15].	Le pH du milieu ; La concentration en adsorbat et en adsorbant ; La température de la solution ; La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges); La vitesse d'agitation ; Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant [16]. La force ionique [17].

*References bibliographique*

- [1] **W.j. Masschelein**, processus unitaires du traitement de l'eau potable, edition cebedoc, liège ; 1996.
- [2] **J.c. Kruithof et al**, drinking waters production from surface water in the 1990s, *jwater srt-aqua*, vol 43, 2 47-57, 1994.
- [3] **Y. Richard**, les traitements d'oxydation et d'adsorption pour la production d'eau, conférence université de limoges, 1980.
- [4] **F. Edline**, l'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, edition cebedoc, 2ème edition, liège, 1992, p.252.
- [5] **A. Pichard, m. Bisson, n.houeix, g.gay**, nickel et ses dérivés, ineris - fiche de Données toxicologiques et environnementales des substances chimiques ([www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)), 2005.
- [6] **F. Stoeckli, a. Lavanchy et d. Hugi-cleary. Dubinin's theory** : a versatile tool in adsorption science, in "fundamentals of adsorption foa6". *F. Meunier ed, elsevier oxford*, 1998, vol. 6, p. 75-80.
- [7] **J. Fripiat, J. Chaussidon et A. Jelli**. Chimie-physique des phénomènes de surface: application aux oxydes et aux silicates. *Ed., masson et cie*, (1971) paris.
- [8] **M.Slasli**, « modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approche théorique et expérimentale », thèse de doctorat, université neuchâtel, 2002.
- [9] [www.iupac.org](http://www.iupac.org), international union of pure and applied chemistry, «monolayer and multilayer adsorption: adsorbent/fluid interface», 2002.
- [10] **M.r.huxstep**, inorganic contaminant removal from potable water by reverse osmosis,(task 49as, treatment of small community water supplies by reverse osmosis) charlotte harbor (fl) water association, inc, progress report,january 1- March 31, u.s. Environmental protection agency, 1982.
- [11] **Cherraye r**. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (effet de taux d'adjuvant), mémoire master académique, université Kasdi merbah-ouargla, 16/06/2012.
- [12] **Kanouri r. Labide a**. Adsorption du phénol sur la bentonite de maghnia,mémoire master académique, université kasdi merbah-ouargla, 2012/2013.
- [13] **J.f.blais, s. Dufresne, g. Mercier**, etat du développement technologique en matière D'enlèvement des métaux des effluents industriels,rev. Sci. Eau, 12 (4) , 2000;

[14] **I. I. Salam, t. J. Bandoz**, « *roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon* », journal of colloid and interface science 264, 37-312, 2005.

[15] **A. Talidi**, « *étude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée* », thèse de doctorat, université mohammed v-agdal rabat, 2006

[16] **M. Bagane**, « *élimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption* », annal de chimie paris, 2000.

[17] **F. Boudrahem**, « *contribution a l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des charbons actifs dans un réacteur agité fermé (r.a.f)* », mémoire de magister, université a. Mira-bejaïa, 2007.

## IV.Matériels et méthodes

### IV.1.Les adsorbants utilisés

#### a.Bentonite

La bentonite utilisée extraite du gisement Hammam-Bouhrara à Maghnia (Tlemcen).

Sa composition chimique est indiquée dans le tableau suivant:

**Tableau IV.1** : Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids).

Composés	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$K_2O$	$CaO$	$TiO_2$	$Na_2O$	$As$	$PAF$
% massique	62.4	17.33	1.2	3.56	0.8	0.81	0.2	0.33	0.05	13

PAF : 900 °C

#### b.Kaolin

Le kaolin utilisé provient du gisement de Tamazert (Mila). Il nous a été fourni par l'entreprise de la céramique de Ghazaouet (Tlemcen).

Le tableau (IV.2) montre les résultats d'analyse de la composition chimique de kaolin utilisé :

**Tableau IV.2** : Composition chimique de kaolin naturelle de Maghnia (% en poids).

Composés	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$K_2O$	$CaO$	$TiO_2$	$Na_2O$	$As$	$PAF$
% massique	48.12	36.23	0.51	0.4	0.65	0.64	0.34	0.55	0.05	12.94

PAF : 800 °C

### IV.2.Adsorbat utilisé

Dans la nature nous pouvons trouver différents adsorbats. Cependant pour notre étude nous avons choisi les métaux lourds, on distingue principalement: le plomb. C'est un élément qui ne se détruit pas, a une conductivité électrique élevée et surtout il présente une certaine toxicité pour l'homme. La norme applicable pour la potabilité d'une eau c'est de moins de 50µg/l pour le plomb. [1]

### IV.3.Matériels utilisés

Le dispositif expérimental est constitué de :

- ✓ Un agitateur
- ✓ Centrifugeuse

### IV.4.Mode opératoire

#### IV.4.1. Purification de la bentonite et du kaolin

Dans le but de purifier la bentonite, une quantité de bentonite est dispersée dans un bécher de 500 ml contenant 350 ml d'eau distillée avec une quantité de l'hexa phosphate de sodium  $(NaPO_3)_6$ , sous agitation pendant 24 h.

Le surnageant de la dispersion a été séparé par centrifugation à une certaine vitesse pendant 2 min, suivie d'un séchage du solide à 160 ° C.

#### IV.4.2 Description du test d'adsorption

Une quantité connue de l'adsorbant a été ajoutée à une solution de concentration initiale connue de plomb. Le mélange est soumis sous agitation magnétique (1h) ensuite filtré à travers un filtre à membrane de paroi 0,45 µm, le pH et la concentration résiduelle de plomb ont été mesurés pour chaque échantillon filtré.

### *Reference bibliographique*

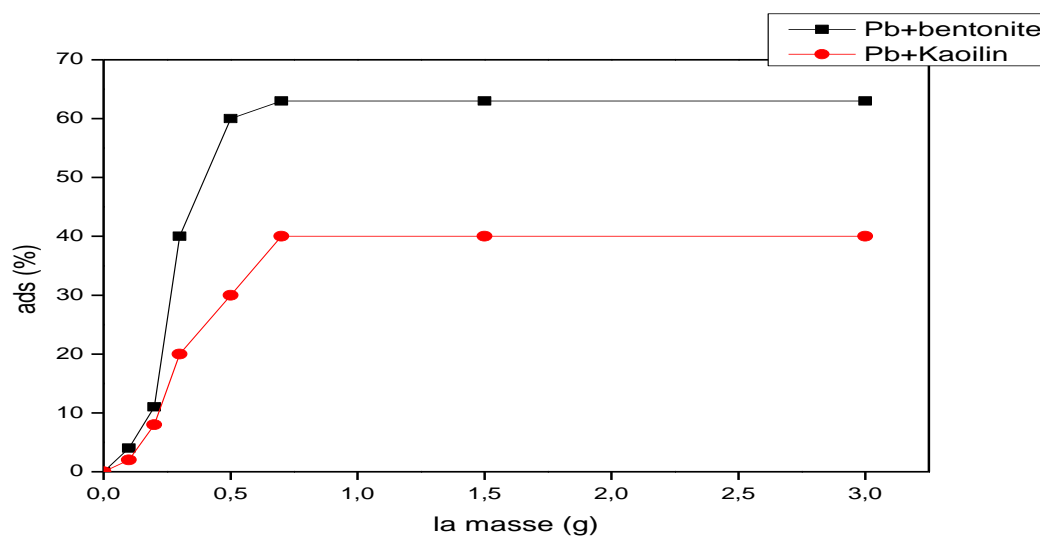
[1] **Singh B.R, Steinness E**, Soil and water contamination by heavy metals. In soil process and water quality, Edition Lewis, (1994) 233.

## V. Résultats et discussion

la rétention des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions, le procédé membranaire et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail pour la dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds. Cette technique peut être contrôlée par l'attraction physique, par complexation avec des groupes fonctionnels de surface ou par formation d'hydrate sur la surface [1,2].

### V.1. Influence de la masse de l'adsorbant

La figure (V.1) montre clairement que la quantité adsorbée en élément métallique croît avec la masse d'adsorbant. On remarque que quelque soit la masse du bentonite, il s'adsorbe toujours plus d'ions  $Pb^{2+}$  et inversement pour le kaolin. Une quantité optimale de 0,8 gr et 0,5 gr respectivement pour le kaolin et la bentonite sera nécessaire pour fixer le maximum d'ion métallique  $Pb^{2+}$ .



**Figure V.1 :** Courbe d'optimisation de la masse d'adsorbant.

### V.2. Influence du temps de contact

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases est un facteur important. En effet une adsorption rapide des polluants avec établissement de l'équilibre dans une période courte explique les propriétés remarquables de l'adsorbant pour son utilisation dans le traitement des effluents [3].

L'effet du temps de contact solide-liquide est représenté par les courbes cinétiques de matière transférée sur la figure (V.2). La quantité adsorbée est déterminée comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} + \frac{(C_i - C_e)}{m} V$$

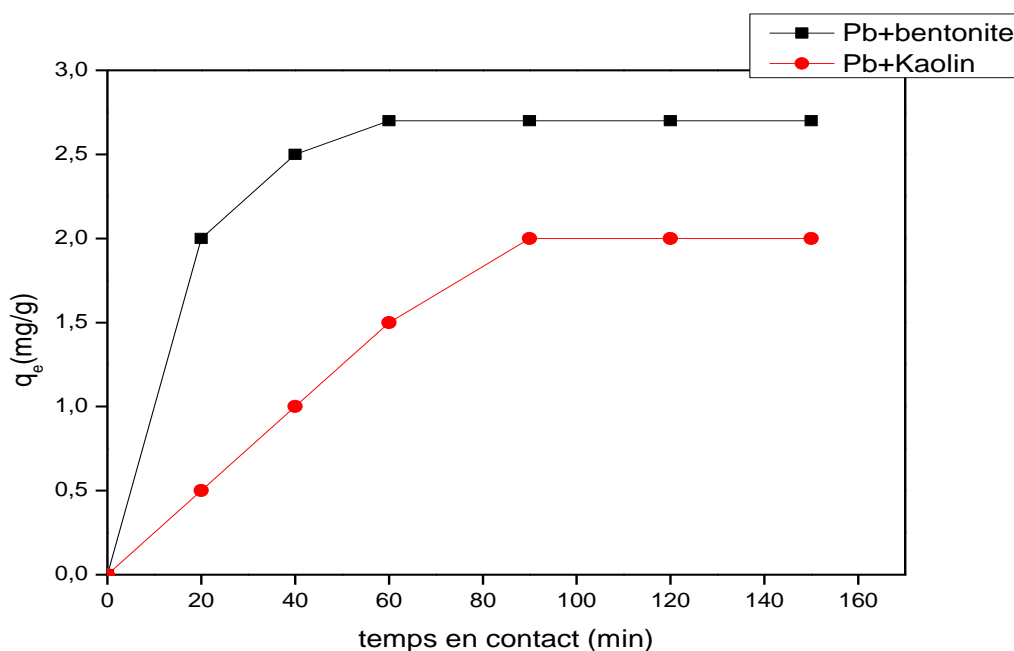
$q_e$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$C_i$  : concentration initiale (mg/L).

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

$V$  : volume de la solution (L).

$m$  : masse de l'adsorbant (g)



**Figure V.2 :** Courbe d'optimisation du temps de contact adsorbant- adsorbé.

Les courbes cinétiques de la figure (V.2) montrent une adsorption rapide pour les deux cas. Avec l'adsorbant bentonite qui est le plus adsorbé, par contre avec le kaolin. Cependant l'équilibre est atteint au bout de 90 minutes de contact quelque soit le type d'adsorbant. Ce temps de 90 minutes sera fixé temps de contact adsorbant-adsorbé.

### *References bibliographique*

- [1] **M.E. Romero-Gonzalez, C.J. Williams et P.H.E. Gardiner.** Study of the Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginated Seaweed Waste. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, Vol. 35, p. 3025– 3030.
- [2] **R.H. Crist, R.J. Martin, D.R. Crist.** Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and vaucheria and model substances alginic and humic acids. *Environ. Sci.Technol.*, 1999, Vol. 33, p. 2252– 2256.
- [3] **S.D. Khattria et M.K. Singh.** Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 167, p. 1089– 1094.

## Conclusion générale

---

Dans ce travail de mémoire nous nous sommes intéressés à l'analyse bibliographique de certains articles scientifiques sur la rétention des métaux lourds par des argiles (bentonite et kaolin). Nous avons choisi de suivre un métal lourd à savoir le plomb (Pb). L'intérêt de la rétention des métaux lourds avec l'utilisation d'adsorbant naturel bentonite / kaolin a été mis en évidence à travers la recherche bibliographique.

Les cinétiques d'adsorption de plomb par la bentonite et kaolin étaient étudiées pour les différents paramètres expérimentaux à savoir : la concentration de l'adsorbé, la quantité de l'adsorbant.

Le temps de contact élevé des ions métalliques avec l'adsorption augmente le taux de rétention, malgré, la rétention se fait généralement dans les premiers temps, soit dans les premières minutes ou la première, tout dépend de la cinétique de rétention rapide ou lente.

La fixation des ions  $Pb^{2+}$ , sur bentonite et kaolin, est un processus physique caractérisé par sa réversibilité, par la rapidité de l'établissement de l'équilibre (absence d'énergie d'activation) et par la liberté dont disposent les molécules pour couvrir toute la surface et non des sites particuliers.

Cette étude se veut ainsi être une contribution aux traitements des eaux : eaux domestiques pour une santé meilleure et eaux industrielles (dépollution des eaux résiduaires).

Enfin, on conclut que la bentonite constitue un excellent adsorbant pour les métaux lourds tels que le plomb.

## **Abstract**

Water pollution is one of the major concerns in terms of the environment and therefore the quality of life. The will to solve this general problem is marked both by a notion of time and the type of pollutants discharged (heavy metals, hydrocarbons, dyes, etc.). The retention of heavy metals is carried out in our study by adsorption on clays (bentonite / kaolin) from the Roussel deposit in Maghnia (western Algeria), and to determine different effects of the reaction parameters on the process. Experiments were carried out with synthetic solutions of distilled water. The efficiency of bentonite was compared to that of kaolin as a function of two parameters (contact time, mass of adsorbent). The kinetics of the adsorption results showed that the lead removal is maximal for bentonite 2.7 mg/g after 60 min and 1.9 mg/g for kaolin after 90 min. An optimal amount of 0.8g for kaolin and bentonite will be necessary to fix the maximum metal ion  $Pb^{2+}$  with an adsorption of 65% for bentonite and 40% for kaolin. Whatever the reaction parameter tested, it seems that bentonite is more efficient than kaolin.

**Key words: bentonite, kaolin, lead, adsorption**

## **Résumé**

La pollution des eaux est l'une des inquiétudes majeurs en terme d'environnement et donc de qualité de vie. La volonté de résoudre ce problème général est marquée à la fois par une notion de temps et de type de polluants rejetés (métaux lourds, hydrocarbure, colorant ...). La rétention de métaux lourds est effectuée dans notre étude par adsorption sur argiles (bentonite / kaolin) provenant du gisement de Roussel à Maghnia (ouest algérien), et de déterminer différents effets des paramètres de réaction sur le procédé. Des expériences ont été réalisées avec des solutions synthétiques d'eau distillée. L'efficacité de bentonite été comparée à celle de kaolin en fonction de deux paramètres ( temps du contact, masse de l'adsorbant ). La cinétique des résultats d'adsorption a montré que l'élimination du plomb est maximale pour la bentonite 2,7 mg/g après 60 min et 1,9 mg/g pour le kaolin après 90min. Une quantité optimale de 0,8g pour le kaolin et la bentonite sera nécessaire pour fixer le maximum d'ion métallique  $Pb^{2+}$  avec une adsorption de 65% pour le bentonite et pour le kaolin 40%. Quel que soit le paramètre de réaction testé, il semble que la bentonite soit plus efficace que le kaolin.

**Mots clés : bentonite, kaolin, plomb, adsorption**

تلوث المياه هو أحد الاهتمامات الرئيسية من حيث البيئة وبالتالي نوعية الحياة. وتتسم الرغبة في حل هذه المشكلة العامة بفكرة الوقت ونوع الملوثات التي يتم تفريغها (معادن ثقيلة ، هيدروكربونات ، أصباغ ، إلخ). يتم الاحتفاظ بالمعادن الثقيلة في دراستنا عن طريق الامتزاز على الطين (البنتونيت / الكاولين) القادم من رواسب روسيل في مغنية (غرب الجزائر) ، ولتحديد التأثيرات المختلفة لمعاملات التفاعل على العملية. أجريت التجارب باستخدام محاليل تركيبيية من الماء المقطر. تمت مقارنة كفاءة البنتونيت بكفاءة الكاولين كدالة لمعلمتين (وقت التلامس ، كتلة المادة الماصة). أظهرت حركية نتائج الامتزاز أن الحد الأقصى للتخلص من الرصاص للبنتونيت 2.7 مجم / جم بعد 60 دقيقة و 1.9 مجم / جرام للكاولين بعد 90 دقيقة. سيكون الكاولين والبنتونيت ضروريين لتثبيت الحد الأقصى من أيون المعدن  $Pb^{2+}$  مع امتصاص بنسبة 65% للبنتونيت وللكاولين 40%. بغض النظر عن معامل التفاعل الذي تم اختباره ، يبدو أن البنتونيت أكثر كفاءة من الكاولين

الكلمات المفتاحية: بنتونايت ، كاولين ، رصاص ، امتصاص