

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



Université de Ghardaïa

N°d'ordre :

N° de série:

Faculté des Sciences et Technologie  
Département des Sciences et Technologie

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

**Domaine :** Sciences et Technologie

**Filière :** Génie de procédé

**Spécialité :** Contrôle qualité

**PAR:**

**M<sup>me</sup>: BERRETIMA MERIEM**

### THEME:

*Extractions des métaux lourds  $Pb^{+2}$  et  $Cu^{+2}$  par un matériau microporeux « la magadiite-Na »*

**Soutenu publiquement le:** 31/ 05 / 2016

### Jury:

**Mr: Hadj Seyd Abdelkader**  
**Mr: Mechri Bachir**  
**M<sup>me</sup> Bouamer Kheira**  
**M<sup>me</sup> Moulai Kerroumia**

Maitre de conférences A Univ. Ghardaia  
Maitre Assistant A Univ. Ghardaia  
Maitre Assistant A Univ. Ghardaia  
Maitre Assistant A Univ. Ghardaia

**Président**  
**Examinateur**  
**Examinatrice**  
**Promotrice**

**ANNEE UNIVERSITAIRE: 2015/2016**

# Remerciement

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

*Il m'est très agréable d'exprimer toute ma gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à ma promotrice **M<sup>me</sup>. MOULAI.K**, pour m'avoir dirigée, orientée, conseillée et pour leur présence le long de ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont aussi à : **Mr. HADJ SEYD Abdelkader, M<sup>me</sup>. BOUAMER, K, Mr. MECHRI Bachir**, pour leurs aides et leurs précieux conseils.*

*Je voudrais remercier les laborantins et les ingénieurs au laboratoire de chimie et à l'université de Ghardaïa, qui ont mis à moi tous les moyens nécessaires et pour leur conseils et leur patiences*

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

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

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

**Merci**

## Liste des tableaux

<b>Tableau N°1</b> : Formule chimique des phyllosilicates .....	<b>10</b>
<b>Tableau N°2</b> : compositions chimiques et distances interréticulaires des polysilicates .....	<b>14</b>
<b>Tableau N°3</b> : classification des structures cristallines des polysilicates lamellaires dans le système de Liebau. ....	<b>16</b>
<b>Tableau N°4</b> : Classification des silicates suivant le type de feuillet.....	<b>17</b>
<b>Tableau N°5</b> : formule chimique des polysilicates .....	<b>18</b>
<b>Tableau N°6</b> : Modèles de structure proposés pour la magadiite .....	<b>20</b>
<b>Tableau N°7</b> : valeurs de capacité d'échange cationique de quelques matériaux .....	<b>21</b>
<b>Tableau N°8</b> : Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds .....	<b>25</b>
<b>Tableau N°9</b> : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement .....	<b>25</b>
<b>Tableau N°10</b> :Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (En mg/kg) .....	<b>27</b>
<b>Tableau N°11</b> : Principaux effets des métaux lourds .....	<b>29</b>
<b>Tableau N°12</b> : Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable (Législation Française, OMS) .....	<b>30</b>
<b>Tableau N°13</b> : Normes des métaux lourds .....	<b>31</b>
<b>Tableau N°14</b> : Caractéristiques physico-chimiques du plomb .....	<b>32</b>
<b>Tableau N°15</b> : Émissions atmosphériques naturelles de plomb .....	<b>33</b>
<b>Tableau N°16</b> : Evaluation des émissions atmosphériques de plomb .....	<b>33</b>
<b>Tableau N°17</b> : liste des principaux réactifs utilisés .....	<b>50</b>
<b>Tableau N°18</b> : composition chimique de la magadiite-Na synthétique (échantillon BM10) .....	<b>60</b>
<b>Tableau N°19</b> : composition chimique de la magadiite-Na et la magadiite-C <sub>16</sub> TMA. ....	<b>62</b>
<b>Tableau N°20</b> : résultats de l'élimination du pb <sup>+2</sup> par les échantillons BM10 et matériau à pilier de silice intercalé pour différentes concentration initial à ph 6 : .....	<b>71</b>
<b>Tableau N°21</b> : résultats de l'élimination du pb <sup>+2</sup> par les échantillons BM10 et le matériau intercalé par la molécule organique extractante pour différentes concentration initial à ph 6 : .....	<b>71</b>

## Liste des Figures

<b>Figure N° 1</b> : représentation schématique des néosilicates .....	3
<b>Figure N°2</b> : représentation schématique des sorosilicates .....	3
<b>Figure N°3</b> : représentation schématique des cyclosilicates .....	4
<b>Figure N°4</b> : représentation schématique des inosilicates .....	4
<b>Figure N° 5</b> : représentation schématique des phyllosilicates .....	5
<b>Figure N° 6</b> : représentation schématique des tectosilicates.....	5
<b>Figure N°7</b> : Structure générale des phyllosilicates. ....	7
<b>Figure N°8</b> : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite .....	8
<b>Figure N°9</b> : Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique. ....	9
<b>Figure N°10</b> : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique. ....	10
<b>Figure N°11</b> : Représentation Les phyllosilicates 1:1 .....	11
<b>Figure N°12</b> : Représentation Les phyllosilicates 2:1 .....	11
<b>Figure N°13</b> : principaux groupes de phyllosilicates .....	13
<b>Figure N°14</b> : Analyse par microscopie à balayage de la magadiite-Na pour deux grossissements : planche A (4800X-6µm) et planche B (4800X-2 µm) .....	15
<b>Figure N°15</b> : représentation de l'unité structurale de polysilicates lamellaires .....	18
<b>Figure N°16</b> : phénomène d'adsorption .....	44
<b>Figure N°17</b> : étapes de synthèse hydrothermale .....	51
<b>Figure N°18</b> : procédé de préparation de gel réactionnel.....	52
<b>Figure N°20</b> : Procède d'intercalation et de pontage .....	53
<b>Figure N°21</b> : profil de calcination de solide obtenu après intercalation par C16TMA et pontage par TEOS .....	54
<b>Figure N° 22</b> protocole d'intercalation par la molécule organique .....	54
<b>Figure N°23</b> : protocole d'extraction .....	55
<b>Figure N°24</b> : schéma représente le domaine spectral UV-VIS .....	57
<b>Figure N°25</b> : schéma représente le trajet optique .....	58
<b>Figure N°26</b> : diffractogramme de rayons X caractéristique de magadiite-Na synthétique (échantillon BM10) .....	60

<b>Figure N°27</b> : diffractogramme de rayons X caractéristique de magadiite-C <sub>16</sub> TMA intercalé .....	<b>61</b>
<b>Figure N° 28</b> : diffractogramme de rayon X de magadiite-C <sub>16</sub> TMA intercalé, ponté et calciné.....	<b>62</b>
<b>Figure N°29</b> : Courbe d'étalonnage d'UV de Pb <sup>+2</sup> .....	<b>63</b>
<b>Figure N°30</b> : Isothermes d'élimination de Pb <sup>+2</sup> par magadiite-Na à différents temps de contact..	<b>64</b>
<b>Figure N°31</b> : Isothermes d'élimination de Pb <sup>+2</sup> par magadiite-Na(BM10) à différent pH.....	<b>65</b>
<b>Figure N°32</b> : isotherme d'influence de concentration initiale sur l'élimination de Pb <sup>+2</sup> .....	<b>66</b>
<b>Figure N°33</b> : Courbe d'étalonnage d'UV de Cu <sup>+2</sup> .....	<b>67</b>
<b>Figure N°34</b> :Isothermes d'élimination de Cu <sup>+2</sup> par magadiite-Na à différents temps de contact....	<b>67</b>
<b>Figure N°35</b> : Isothermes d'élimination de Cu <sup>+2</sup> par magadiite-Na(BM10) à différent pH .....	<b>68</b>
<b>Figure N°36</b> : isotherme d'influence de concentration initiale sur l'élimination du cu <sup>+2</sup> .....	<b>69</b>

## Sommaire

### I. Introduction

I.1. introduction sur les silicates .....	1
I.2.les liaisons chimiques du silicium .....	1
I.3. Classification des silicates .....	2
I.3.1. Nésosilicates .....	3
I.3.2. Sorosilicates .....	3
I.3.3. Cyclosilicates .....	3
I.3.4. Inosilicates .....	4
I.3.4.a/Chaîne simple .....	4
I.3.4.b/Chaîne double évitez les sous titre	
I.3.5. Phyllosilicates .....	4
I.3.6.Tectosilicates .....	5
I.4. LES PHYLLOSILICATES .....	6
I.4.1.Généralite .....	6
I.4.2.Introduction .....	6
I.4.3.Les phyllosilicates des sols .....	7
I.4.4. Structure générale des phyllosilicates .....	7
I.4.4.1.Eléments structuraux .....	8
I.4.4.1.A. La couche tétraédrique .....	9

I.4.4.1. B. La couche octaédrique .....	9
I.4.4.2. Formule chimique des phyllosilicates lamellaires .....	10
I.4.4.3. Les différentes familles de phyllosilicates .....	10
I.4.4.3.1. Les phyllosilicates simples .....	10
I.4.4.3. A. Les phyllosilicates 1:1 .....	11
I.4.4.3. B. Les phyllosilicates 2:1 .....	11
I.4.4.5. Les propriétés des phyllosilicates .....	12
I.4.4.5 .1 .Adsorption .....	12
I.4.4.5 .2 Echange des cations .....	13
I.4.4.5 .3. Acidité.....	13
I.5.Silicate de sodium de type magadiite.....	13
I.5.1.Historique .....	13
I.5.2.MAGADIITE .....	14
I.5.2.1.diffraction de rayons X .....	14
I.5.2.2.Microscopie électronique à balayage .....	14
I.5.2.3.spectroscopie infrarouge .....	15
I.5.3.1.SYNTHESE DES POLYSILICATES LAMELLAIRES .....	15
I.5. 3.2. STRUCTURE ET COMPOSITION DES POLYSILICATES LAMELLAIRES : .....	16
I.5.3.2.1.Classification des polysilicates lamellaires .....	16
I.5.3.2.1.A. Classification des polysilicates lamellaires dans le système de Lieba.....	16
I.5.3.2.1.B. Classification des polysilicates lamellaires selon le type de feuillet.....	16
I.5.3.2.2. Formules chimique des polysilicates lamellaires .....	17
I.5.3.3. Modeles structuraux de la magadiite .....	18
I.6. Capacité d'échange cationique (CEC) .....	20
I.7. Propriété d'échange ionique .....	21
I.9. réaction de greffage .....	22
I.10. transformation de la magadiite .....	22
I.11. L'application des polysilicates lamellaires .....	23
I.11.1 Application environnementale .....	23

II.1.Introduction .....	24
II.2 .Généralité .....	24
II.3. Origines Naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement .....	24
II.3.1 Les sources naturelles .....	24
II.3.2 Les sources anthropiques .....	25
II.4. Répartition et devenir des métaux lourds dans l'environnement.....	26
II.4.1. Contamination des sols .....	26
II.4.1.1 Le processus de transfert .....	26
II.4.1.2 Répartition des métaux lourds dans les sols .....	26
II.4.2 Contamination de l'air .....	27
II.4.3 Contamination de l'eau .....	28
II.5. Impact toxicologique .....	28
II.5.1 Exposition .....	28
II.5.2 Effets sur la santé .....	28
II.6 Techniques d'élimination des métaux lourds .....	29
II.6.1 Précipitation chimique .....	29
II.6.2 Filtration.....	30
II.6.3 Adsorption.....	30
II.6.4 Extraction liquide-liquide .....	30
II.7. Normes et réglementation .....	30
II.8. Conclusion .....	31
II.9.Le plomb .....	31
II.9.1.Introduction .....	31
II.9.2. Origine .....	31
II.9.3. Les caractéristiques et propriétés du plomb .....	32
II.9.3.1. Caractéristique physico-chimique du plomb.....	32
II.9.3.2.Solubilité du plomb et des composés de plomb .....	32
II.9.3.3.Spéciation en phase aqueuse .....	33
II.9.4. Les sources du plomb dans l'environnement .....	33
II.9.4.1 Les sources naturelles.....	33
II.9.4.2. Les sources anthropiques.....	33
II.10. Utilisations industrielles : .....	34

II.11. Devenir du Pb dans l'environnement.....	34
II.11.1. Pollution atmosphérique par le plomb .....	34
II.11.2 La contamination de l'eau par le plomb .....	35
II.11.3 Le plomb dans l'eau potable .....	35
II.11.4. Le plomb dans les sols .....	35
II.11.5. La toxicité du plomb .....	36
II.11.5.1 Les voies d'exposition .....	36
II.11.5.2. Les sources d'exposition humaine au plomb .....	36
II.11.6 Les principaux effets toxiques du plomb pour l'homme .....	37
II.11.6.1 Les effets chez l'adulte .....	37
II.11.7. Conclusion .....	37
II-12. Le cuivre .....	37
II.12.1.Introduction .....	37
II.12.2.Origine de cuivre.....	37
II.12.3.Caractéristique .....	38
II.12.3.1.Identification .....	38
II.12.3.2.Propriétés physiques.....	39
II.12.3.3.Propriétés électriques .....	39
II.12.3.4.Propriétés chimiques .....	39
II.12.3.5.Composés du cuivre .....	40
II.12.4.Présence du cuivre dans la nature .....	40
II.12.5. Toxicité du cuivre .....	40
II.12.6.Utilisation du cuivre.....	41
II.12.7.Impact sur l'environnement.....	42
II.12.8.Méthodes de dépollution.....	43
II.13. D'adsorption .....	43
II.13.1.Description du phénomène d'adsorption .....	43
II.13.2.Caractéristiques de l'adsorption.....	44
II.13.2.1.Adsorption physique .....	44
II.13.2.2.Adsorption chimique.....	44
II.13.2.3.Cinétique d'adsorption.....	44
II.13.3.Isothermes d'adsorption.....	45



II.13.3.1. Isotherme d'adsorption à l'interface solide liquide.....	45
II.13.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	45
II.13.4.1. Le modèle de Langmuir .....	45
II.13.4.2 Le modèle de Freundlich.....	46
II.13.5. Les types d'adsorbants.....	47
II.13.5.1. Les charbons actifs .....	47
II.13.5.2. Les adsorbants minéraux .....	47
II.13.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	48
II.13.6.1. La température.....	48
II.13.6.2. Facteurs caractérisants l'adsorbat.....	48
II.13.6.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant .....	48
II.13.7. Conclusion .....	49
III-1 Introduction .....	50
III-2 Réactifs utilisées .....	50
III-3 Protocoles utilisées .....	51
III-3-1 Le protocole de synthèse .....	51
III-3-1-1 Préparation de l'hydrogel .....	52
III-3-1-2 Mûrissement .....	52
III-3-1-3 Cristallisation .....	52
III-3-1-4 Récupération de solide .....	52
III.4. Protocole d'intercalation et de pontage .....	53
III.5. Protocole d'intercalation des matériaux préparés avec d'une molécule organique complexante (thiourée ethoxyméthyle) .....	54
III-6 Protocole d'extraction.....	55
III-7 Techniques de caractérisations utilisées .....	56
III.7.1. l'analyse thermique ATD-TG.....	56
III.7.1.1. La thermogravimétrie (TG) .....	56
III.7.1.2. L'analyse thermique différentielle (ATD) .....	56
III-7-2 Diffraction des rayons X .....	56
III-7-3 Spectroscopie infrarouge .....	57
III-7-4 Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	57
IV.1. Introduction .....	59

IV.2.Synthèse de la magadiite .....	59
IV.3.Techniques de caractérisations .....	59
IV.3.1.Diffraction des rayons X .....	59
IV.3.2.Analyse chimique .....	60
IV.4.Intercalation.....	61
IV.5.Techniques de caractérisations .....	61
IV.5.1.Diffraction des rayons X .....	61
IV.5.2.Analyse chimique .....	61
IV.6.Préparation des matériaux à piliers de silice .....	62
IV.6.Techniques de caractérisations .....	62
IV.6.1.Diffraction des rayons X .....	62
IV.7. Intercalation le matériau avec une molécule organique complexante.....	63
IV.8.Etude d'extraction .....	63
IV.8.1.Extractions du plomb.....	63
IV.8.1.1. Influence du pH de solution .....	64
IV.8.1.2. Influence de la concentration initiale de la solution .....	65
IV.8.2.Extractions du cuivre .....	66
IV.8.2.1. Influence du pH de solution .....	67
IV.8.2.2 Influence du temps de réaction .....	68
IV.8.2.3. Influence de la concentration initiale de la solution .....	68
IV.8.3.L'extractions du plomb par le matériau à pilier de silice intercalé .....	69
IV.8.4.L'extractions du plomb par le matériau intercalé par la molécule organique extractante.....	71
CONCLUSION .....	74
Référence .....	7

# Chapitre I

### -I.1. introduction sur les silicates:

Les silicates constituent la famille des minéraux les plus abondants à la surface de la Terre. Ce sont des sels formés par la combinaison de l'acide silicique avec un oxyde.

L'acide silicique étant acide formé d'oxygène et de silicium, et qui, à l'état de pureté, est représenté, dans la nature, par le cristal de roche. Coloré par des oxydes métalliques, il constitue l'agate, l'améthyste, la cornaline Hydraté, il s'appelle Opale. Sous des formes moins rares et moins pures, il s'appelle pierre meulière, silex, grès, sable.

On obtient le silicate de soude en fondant ensemble, dans un creuset de terre, 1 partie de sable ou de verre pilé avec 3 ou 4 parties de carbonate de soude.

Parmi les silicates insolubles, les uns sont décomposés par l'acide chlorhydrique (ce sont généralement les silicates hydratés), les autres par l'acide nitrique (les scories plombifères): certains qui résistent à l'acide chlorhydrique, sont décomposés par l'acide sulfurique étendu, ce qui tient en partie à ce que le point d'ébullition de ce dernier est plus élevé; il en est qui exigent l'acide sulfurique concentré : tels les plus importants sont les feldspaths et les argiles.

Les silicates et les différentes formes de silice qui s'y rattachent ont une importante industrielle et géochimique considérable.

Ces minéraux, matières premières des industries du bâtiment, et des accumulateurs, de la verrerie, de la céramique, et constituants des laitiers métallurgiques, forment la quasi-totalité de l'écorce terrestre.

Ce sont, pour la plupart, des solutions solides dont la synthèse et l'interprétation des analyses chimiques sont différentes de celles des autres composés inorganiques.

C'est la détermination, à partir de la diffraction des rayons X, des structures atomiques de ces composés cristallisés et les synthèses faisant intervenir des minéralisateurs (et, en particulier, l'eau agissant à des températures et à des pressions élevées) qui ont résolu les énigmes de ce chapitre de la chimie minérale.[1,2]

### I.2.les liaisons chimiques du silicium:

Dans la classification périodique de Mendeleev, le silicium appartient au groupe VIIB, Son numéro atomique est 14 et la masse atomique de  $^{28}\text{Si}$  l'isotope le plus répandu est 27.98

Le silicium est essentiellement tétravalent, comme le carbone, mais l'atome de silicium est moins électroniquement chargé ( $1.8$  contre  $2.5$  eV).

Ses valences sont dirigées suivant les hauteurs d'un tétraèdre dont le silicium occupe le centre (*si les 4 substituants sont identiques*).

La structure tétraédrique se retrouve pratiquement dans tous les silicates naturels (sauf les zéolites, la thaumasite, la stishovite, ...)

L'ion  $\text{Si}^{4+}$  de rayon  $0.39 \text{ \AA}$  est assez petit pour s'entourer de quatre ions  $\text{O}^{2-}$  disposés au sommet d'un tétraèdre.

La distance **Si - O** est voisine de  $1.62 \text{ \AA}$ , ce qui est inférieur à la somme des rayons des ions oxygène ( $1.32 \text{ \AA}$ ) et silicium. [3]

## Chapitre I : silicates de sodium hydratés

---

Ceci révèle que les liaisons dans les composés minéraux n'ont pas un caractère purement ionique.

Certains les décrivent comme mixtes: mi-covalentes /mi-ioniques.

Le silicium est nettement plus volumineux que le carbone (rayons atomiques respectifs 0.132 nm et 0.91 nm), ce qui entraîne que les liaisons impliquant le silicium sont comparativement plus longues que celles impliquant le carbone.

C-H	0.109 nm	Si-H	0.148 nm
C-O	0.141 nm	Si-O	0.163 nm
C-C	0.154 nm	Si-Si	0.234 nm
C-Si	0.189 nm		

Le silicium forme des liaisons fortes avec l'oxygène : [3,4]

Si - O = 452 kJ/mol alors que

C - H = 411 "

C - O = 358 "

C - C = 348 "

C - N = 305 "

Le silicium constitue environ 27.7 % de l'écorce terrestre ce qui en fait le deuxième élément naturel après l'oxygène. Il est toujours à l'état de combinaison jamais natif. Le minéral le plus abondant étant la silice ( $SiO_2$ ). [5,6]

### I.3. Classification des silicates:

L'oxygène (O) et le silicium (Si) sont les éléments les plus abondants sur Terre ; ils s'associent pour former une molécule de  $(SiO_4)^{4-}$  de forme tétraédrique, avec l'atome de silicium placé au centre de la structure atomique.

Les minéraux formés à partir de cette molécule sont nommés les silicates, ils rassemblent un grand nombre des minéraux les plus couramment observés dans les roches magmatiques et métamorphiques.

De part leur grande variabilité, les structures des silicates ont été étudiées et déterminées dès la découverte des rayons X et depuis plusieurs classifications ont été proposées, nous citerons : [5,6,7]

- **La classification topologique** (classification Zoltai) est une classification [5] géométrique basé sur l'enchaînement des tétraédres centrés par n'importe quel cation.
- **La classification morphologique** [5] (classification de Kostov) basé sur l'aspect

# Chapitre I : silicates de sodium hydratés

microscopique des minéraux.

- **La classification de structure** (classification de Liebau) [5] est basée sur la structure des silicates déterminée par DRX et est spécifique à ces matériaux

Les silicates sont eux-mêmes classifiés en six familles selon l'enchevêtrement des tétraèdres dans la structure minéralogique.

Les différentes familles de silicates sont définies en fonction du type d'organisation des tétraèdres, ont décrit:[7, 8, 9,10]

- Les **NESOSILICATES**
- Les **SOROSILICATES**
- Les **PHYLLOSILICATES**
- Les **CYCLOSILICATES**
- Les **INOSILICATES**
- Les **TECTOSILICATES**

## I.3.1. Nésosilicates :

Les néosilicates sont formés de l'ion  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ; il s'agit de la famille des péridots, des grenats, des silicates d'alumine ou encore du zircon. Les tétraèdres sont isolés entre eux (ils n'ont pas d'atome d'oxygène en commun) et sont reliés par des cations.

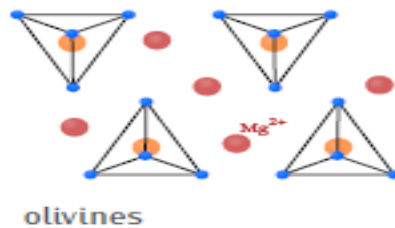


Figure 1 : représentation schématique des néosilicates

## I.3.2. Sorosilicates :

Les sorosilicates sont formés des ions  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  qui partagent un atome d'oxygène entre eux. Il s'agit de la famille de l'épidote

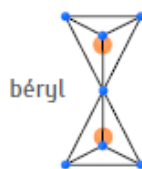
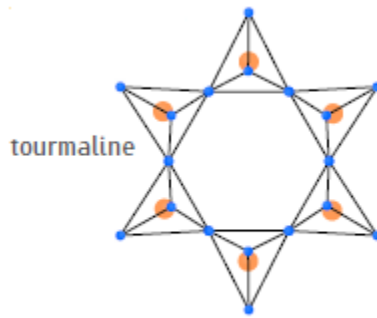


Figure 2 : représentation schématique des sorosilicates

## I.3.3. Cyclosilicates :

Les cyclosilicates sont formés à partir des ions  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  ; les tétraèdres reliés forment des structures en anneau (d'où leur nom). Il s'agit de la famille du béryl, de la cordiérite ou encore de la tourmaline.



**Figure 3 : représentation schématique des cyclosilicates**

### I.3.4. Inosilicates :

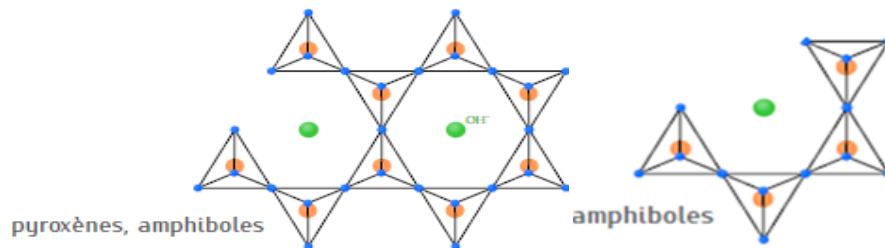
Les inosilicates rassemblent les minéraux dont les tétraèdres sont disposés en chaînes. Ces chaînes peuvent être soit simples, soit doubles et s'étendent parallèlement à l'axe c de la maille cristalline des minéraux.

#### I.3.4.a/Chaîne simple

Les inosilicates à chaîne simple sont constitués d'ions  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{2-}$ , ils rassemblent le groupe des pyroxènes. La structure du minéral s'organise autour de chaînes simples de tétraèdres reliées entre elles par des ions métalliques (Mg, Fe, Al...) situés dans des sites octaédriques.

#### I.3.4.b/Chaîne double

Les inosilicates à chaîne double sont constitués d'ions  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{4-}$ , ils rassemblent le groupe des amphiboles



**Figure 4 : représentation schématique des inosilicates**

### I.3.5. Phyllosilicates :

Les phyllosilicates sont constitués d'ions  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ . Les molécules  $\text{SiO}_4$  sont polymérisées sous forme de couche de  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  ; les couches tétraédriques sont séparées entre elles par une couche octaédrique possédant une molécule (OH). Ces deux types de couches, formant une structure en feuillets, sont reliés entre elles par des liaisons faibles van der Waals. Les phyllosilicates rassemblent le groupe des micas, de la serpentine, de la gibbsite...

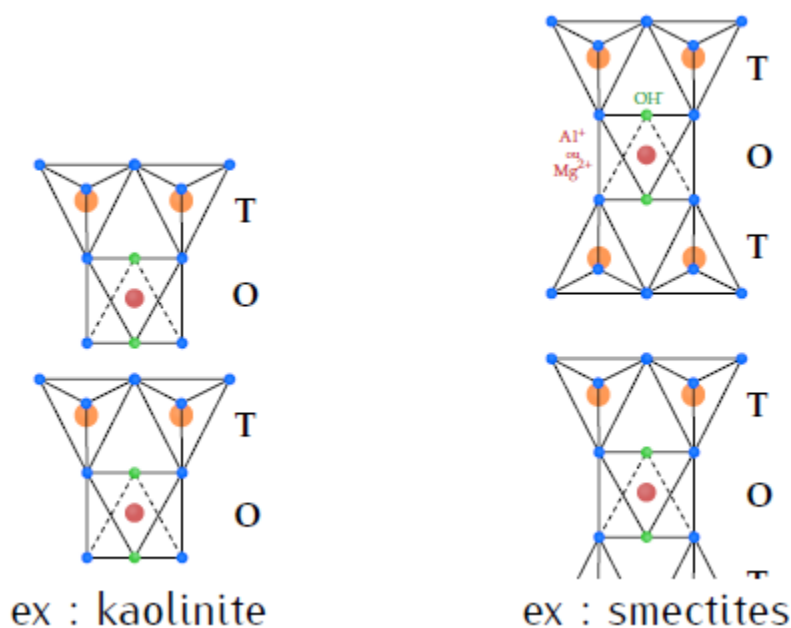


Figure 5 : représentation schématique des phyllosilicates

### I.3.6. Tectosilicates :

Les tectosilicates sont constitués de molécules de silice  $\text{SiO}_2$  ; les tétraèdres sont tous reliés entre eux par leurs atomes d'oxygène. Il s'agit de la famille du quartz.

La structure chimique commune à tous les silicates est le tétraèdre de formule:  $(\text{SiO}_4)^{4-}$

La liaison **Si-Si** n'existe pas, aussi dans les combinaisons des silicates les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  voisins peuvent avoir en commun, 2, 3 ou 4 oxygènes. Le nombre de possibilités est donc limité.

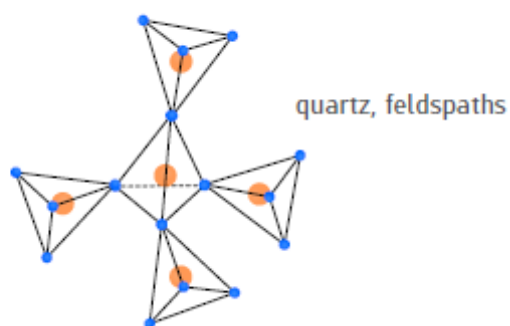


Figure 6 : représentation schématique des tectosilicates



### I.4. LES PHYLLOSILICATES :

#### I.4.1. Généralité:

Les phyllosilicates sont des minéraux contenus dans la plupart des sols et des formations géologiques de la croûte terrestre, leur structure en feuillet est à l'origine de leur nom qui provient du mot grec „phyllos“ qui veut dire feuilles, les phyllosilicates comptent plus de 200 variétés de minéraux, différents [12,13], parmi lesquelles on trouve les groupes très importants des micas et des argiles [14]. [15] l'intérêt porté aux silices lamellaires repose en particulier sur leur facilité de synthèse. C'est-à-dire, ces minéraux peuvent être préparés en laboratoire [16,17], et leur stabilité structurale en présence des solvants acides [18,19] ce groupe, possède des propriétés physico-chimiques de gonflement qui leur confèrent notamment une importante capacité d'échange ionique. [20]

#### I.4.2. Introduction:

La fraction argileuse granulométrique, inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , est en général dominée par les phyllosilicates mais comporte des minéraux finement divisés en quantité variable (quartz, calcite, oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, oxydes de titane, ...).

Ce sont surtout les minéraux argileux qui jouent un rôle important dans les propriétés physiques et chimiques des sols (sorption d'éléments chimiques ou de molécules, surface spécifique, agrégation).

Ils sont également des marqueurs des processus pédogénétiques qui ont eu lieu depuis l'altération du matériau parental dont ils sont, pour une partie, des produits [21].

Les phyllosilicates présentent un clivage parfait ; ils ont une structure atomique lamellaire où le feuillet est constitué par des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dont les bases, reposant dans un même plan sont liées par leurs trois sommets.

Les atomes d'oxygène de ces bases sont au contact et disposés aux sommets d'hexagones réguliers. Les oxygènes aux sommets des tétraèdres forment des hexagones réguliers plus grands, aux centres desquels se logent des oxyhydriles OH ou des ions fluor.

Ce feuillet, que l'on appelle aussi *couche tétraédrique*, peut être défini à partir d'une maille rectangulaire centrée de paramètres  $a = 0,52 \text{ nm}$  (2 fois le diamètre de l'ion oxygène) et  $b = a\sqrt{3} = 0,9 \text{ nm}$ . Il constitue un macroanion infini plan dont le motif (contenu de la maille) a pour composition chimique  $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2^{6-}$ , et, dans ce cas, la couche est dite *tétrasilicique* ; le quart ou la moitié des atomes Si peuvent être remplacés par des atomes Al, les motifs deviennent  $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2^{7-}$  dans la couche *trisilicique* et  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2^{8-}$  dans la couche *disilicique*.

Les couches tétraédriques, de charge négative, sont liées par des feuillets de cations tels que  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , de coordination 6, se trouvant de la sorte aux centres d'octaèdres quasi réguliers. Ainsi, à la couche tétraédrique succède une *couche octaédrique*, ces deux couches ayant en commun les 4 atomes d'oxygène sommets des tétraèdres et 2 oxyhydriles ; La maille élémentaire ( $a = 0,52 \text{ nm}$  ;  $b = 0,9 \text{ nm}$ ) contient six cavités octaédriques. Si elles sont toutes

occupées par des ions bivalents tels que  $Mg^{2+}$ , la couche est dite *trioctaédrique*. Si les deux tiers de ces cavités sont occupés par des ions trivalents tels que  $Al^{3+}$ , la couche est dite dioctaédrique [22]

### I.4.3. Les phyllosilicates des sols :

Dans cette section des notions sur la structure des phyllosilicates seront présentées d'une part pour souligner les spécificités des phyllosilicates des sols et d'autre part pour introduire des notions qui seront ensuite utilisées pour leur identification. Une interprétation correcte des diffractogrammes des minéraux argileux nécessite de bien connaître leur structure pour s'assurer de la validité du modèle minéralogique et des paramètres employés. [23,24]

### I.4.4. Structure générale des phyllosilicates :

En absence de propriété macroscopique communes, il a pendant longtemps été très difficile de classer et définir les phyllosilicates comme tels. Cependant l'apport des techniques d'investigation structurales. Telle que la diffraction des rayons X a permis de résoudre leurs structures pour définir le groupe des phyllosilicates comme étant des matériaux constitués par un empilement de feuillets, et possèdent le même mode d'organisation des atomes de silicium.

La Figure N°7 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates [25]. On distingue quatre niveaux d'organisation :

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

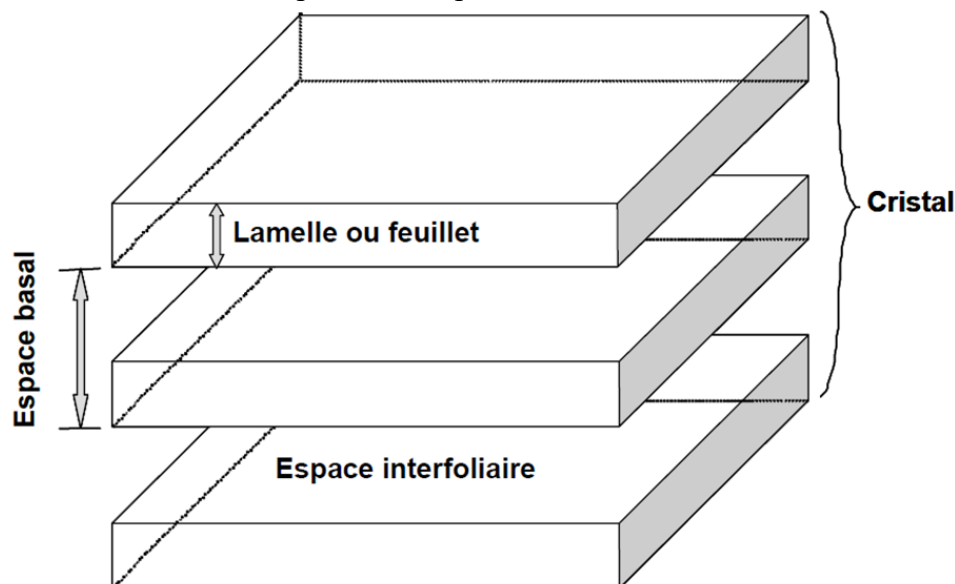


Figure 7 : Structure générale des phyllosilicates. [25]

### I.4.4.1.Éléments structuraux :

Les phyllosilicates sont des silicates en feuillets. Vus de leur face de plus grande taille, on peut les caractériser par la superposition de plans atomiques parallèles à leur face.

Les phyllosilicates sont composés de l'association de deux types de couches constituées de polyèdres élémentaires comportant des oxygènes ou des hydroxyles à leur sommet et divers cations en leur centre.

Les deux types de couches (tétraédrique et octaédrique) sont déterminés par la géométrie des polyèdres et la coordinance des cations.

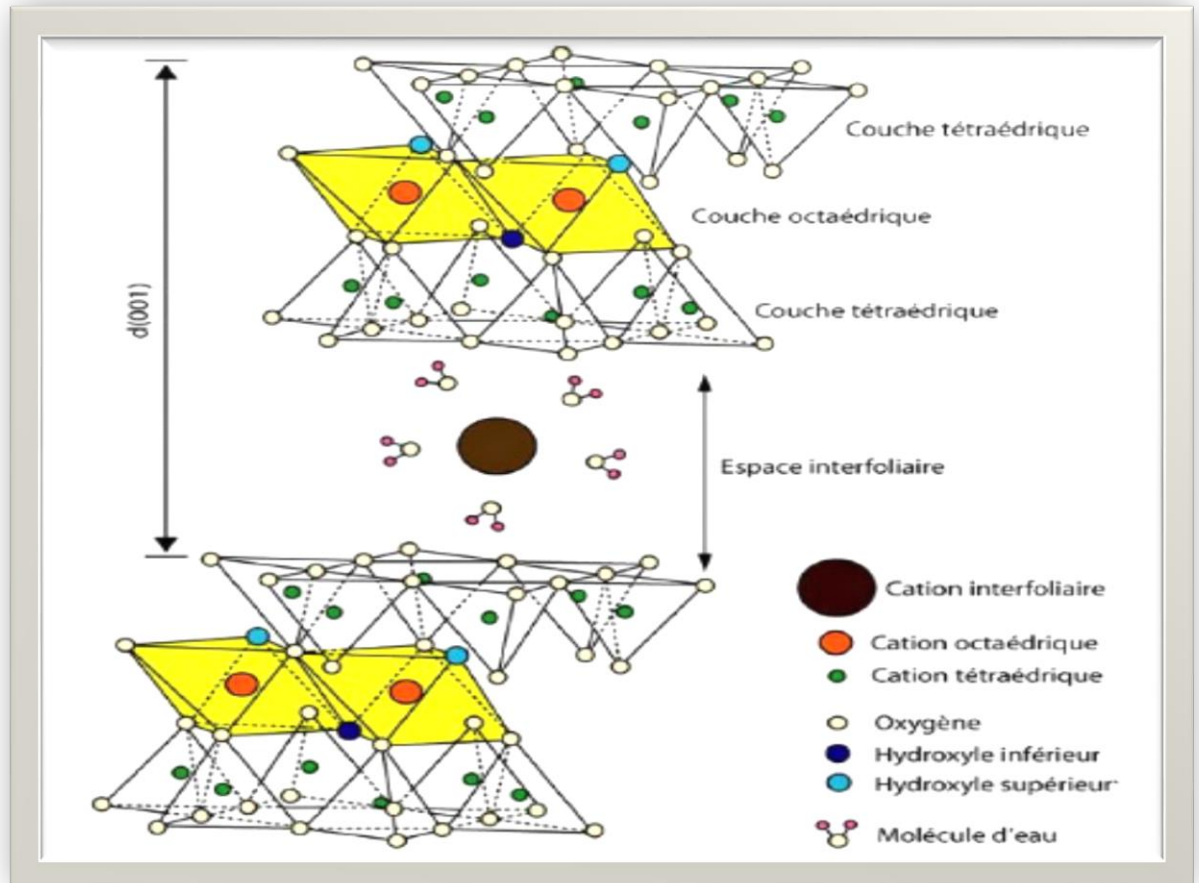
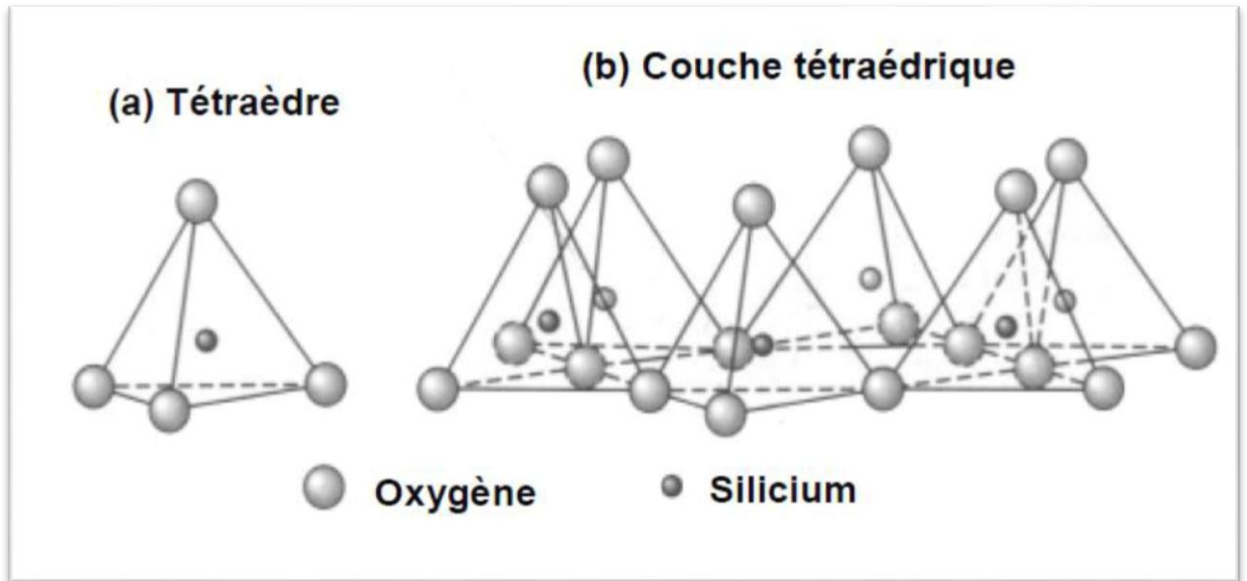


Figure 8 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [28]



**Figure N° 9 : Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique. [29]**

### **I.4.4.1.A. La couche tétraédrique :**

La couche tétraédrique des phyllosilicates est constituée de tétraèdres comportant quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central (Figure 9-a). Ce cation est principalement  $\text{Si}^{4+}$  ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup>, fréquemment  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{AlO}_4$ )<sup>5-</sup>, et plus rarement  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeO}_4$ )<sup>5-</sup>.

Les tétraèdres sont liés entre eux par la mise en commun de trois sommets, les oxygènes basaux, le quatrième restant libre est appelé oxygène apical (Figure 9-b).

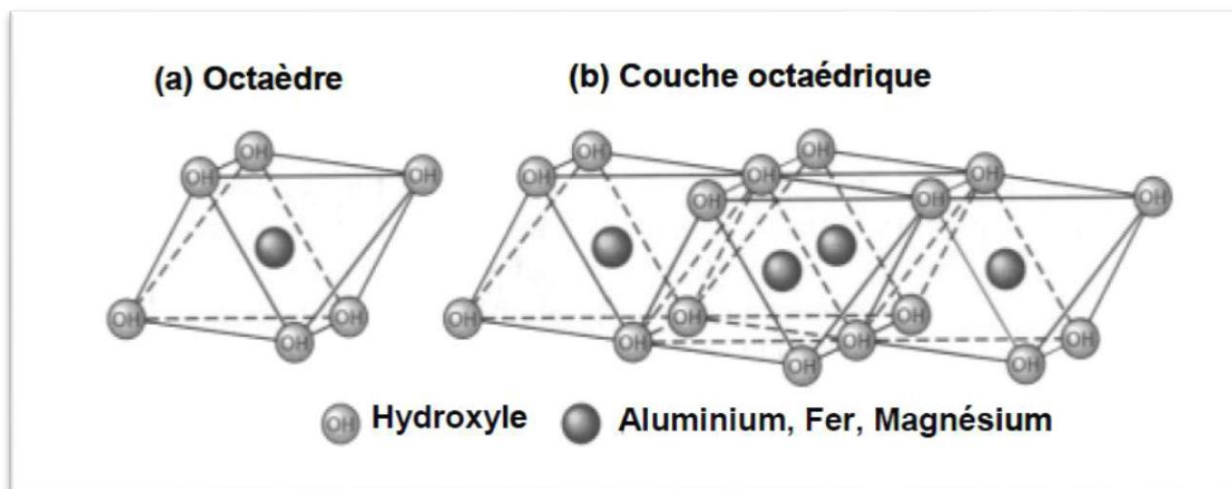
Les oxygènes basaux forment un réseau à deux dimensions présentant une symétrie hexagonale et des cavités hexagonales (Figure 9-b).

Les oxygènes apicaux des phyllosilicates pointent généralement du même côté du plan défini par les oxygènes basaux sauf pour de rares espèces (sépiolite, palygorskite).

### **I.4.4.1. B. La couche octaédrique :**

La couche octaédrique est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets sont soit des oxygènes soit des hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) ou bivalent ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) en coordinance 6 (Figure 10-a). Les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes (2 sommets) (Figure 10-a). Lorsque les sites sont occupés par des cations bivalents (ex.  $\text{Mg}^{2+}$ ) chaque anion est lié à trois cations (3 octaèdres voisins) ; la couche est dite trioctaédrique (Figure 10-b). Si les cations sont trivalents (ex.  $\text{Al}^{3+}$ ), deux octaèdres sur trois sont occupés et le troisième site est vacant. Chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins ; la couche est dite dioctaédrique (Figure 10-b). La couche octaédrique possède une symétrie hexagonale.

La liaison entre couches octaédrique et tétraédrique pour former les feuillettes se fait par le partage des oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent autant d'hydroxyles formant les sommets des octaèdres.



**Figure 10: Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique. [29]**

### I.4.4.2. Formule chimique des phyllosilicates lamellaires :

La série des phyllosilicates lamellaires d'hydrates de sodium, appelés communément silicates en feuillets, ont pour formule générale :  $\text{Na}_2\text{O}_{(4-22)} \text{SiO}_2 (5-10) \text{H}_2\text{O}$ . [30]  
Le tableau N°1 donne les formules chimiques de ces matériaux. [31]

**Tableau N°1 : Formule chimique des phyllosilicates. [31]**

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

### I.4.4.3. Les différentes familles de phyllosilicates :

Les familles de phyllosilicates sont distinguées par le nombre de couches mises en commun dans le feuillet élémentaire et par la façon dont ces feuillets s'empilent. L'empilement peut concerner des feuillets identiques (espèces simples) ou différents (espèces interstratifiées). La chimie des feuillets, le taux de substitution, l'occupation octaédrique et la nature des cations interfoliaires, et sont également pris en compte pour différencier les phyllosilicates.

#### I.4.4.3.1. Les phyllosilicates simples :

Ils correspondent à l'empilement de feuillets tous identiques au sein d'une particule. Les feuillets de type 1:1 correspondent à la liaison entre une couche octaédrique et une couche tétraédrique. Les feuillets de type 2:1 sont composés d'une couche octaédrique centrale liée à

## Chapitre I : silicates de sodium hydratés

deux couches tétraédriques. La composition chimique du feuillet élémentaire est donnée sous la forme d'une formule unité. La composition chimique du minéral formé par un empilement de feuillets déterminant une symétrie globale est donnée par la formule Structurale.[32,33]

### I.4.4.3. A. Les phyllosilicates 1:1

Le feuillet est constitué par l'empilement d'une couche octaédrique et une couche tétraédrique, celles-ci mettent en commun un plan compact d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ . L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre  $7\text{\AA}$ .

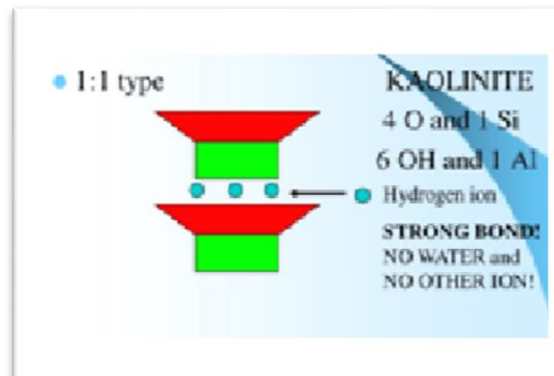


Figure 11: Représentation Les phyllosilicates 1:1 [33]

### I.4.4.3. B. Les phyllosilicates 2:1

Le feuillet est formé par l'intercalation d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédrique, cet empilement est réalisé par la mise en commun de deux plans compacts d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ .

L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre  $9.5\text{\AA}$ .

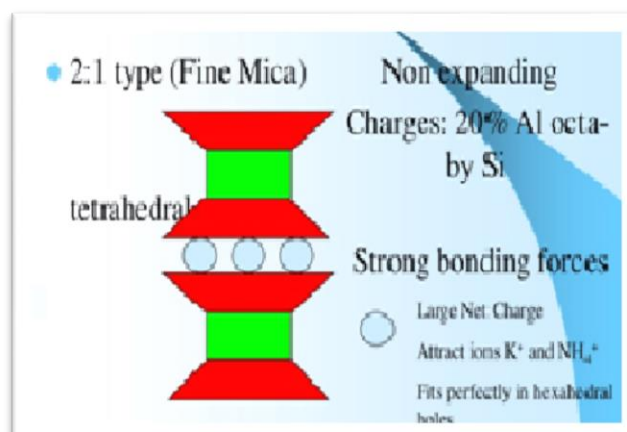
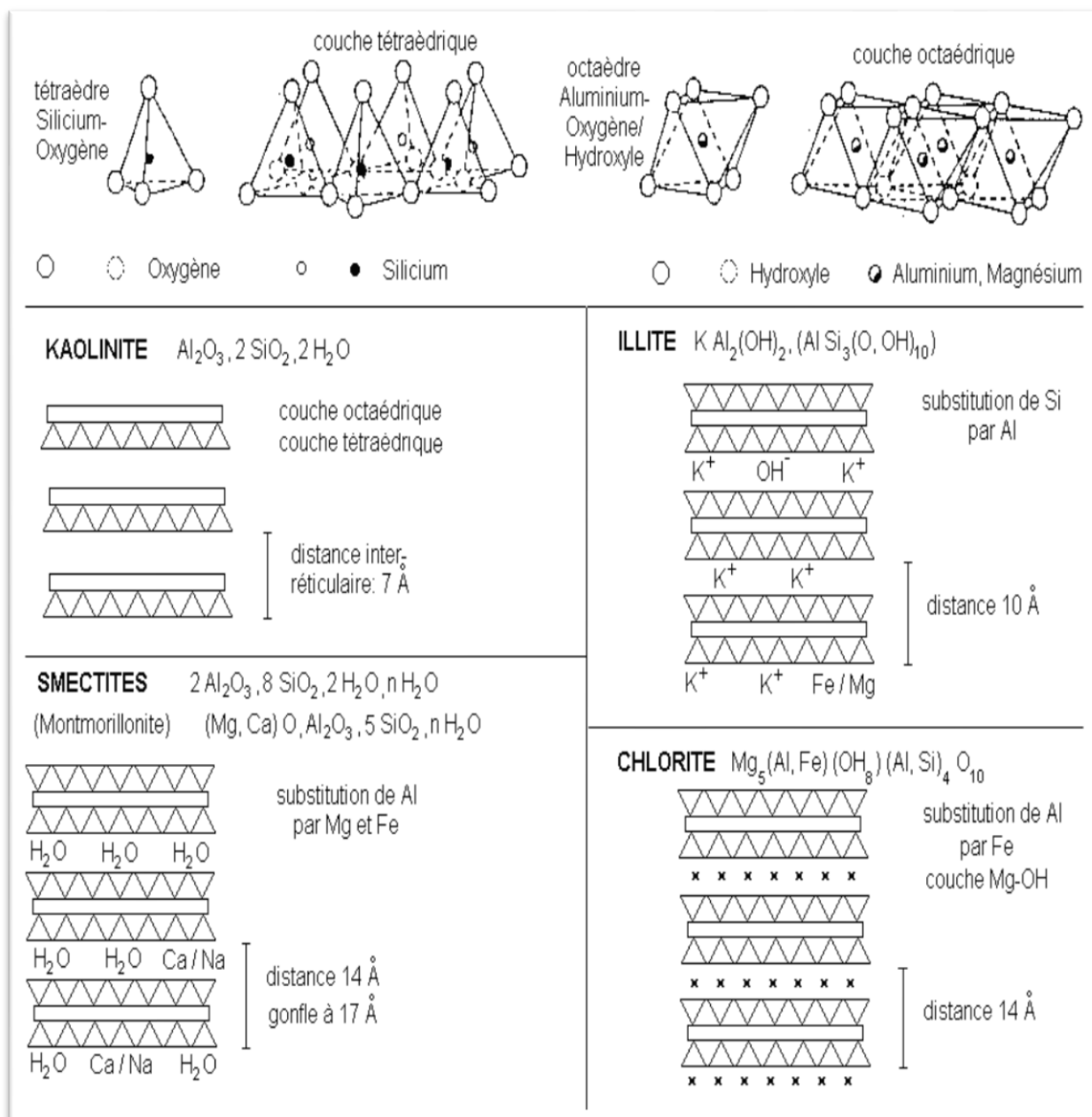


Figure 12: Représentation Les phyllosilicates 2:1 [33]



**Figure 13 : principaux groupes de phyllosilicates [33]**

## I.4.4.5. Les propriétés des phyllosilicates

### I.4.4.5.1. Adsorption

Les phyllosilicates ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécule d'eau ou organique dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène appelé gonflement, s'accompagne d'une augmentation du paramètre de la maille et dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation [34]. Les cations divalents comme  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ , ..., facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire en formant des macro-cations. Le paramètre augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de 16 Å. L'adsorption de molécules organiques peut apporter en caractère hydrophobe aux phyllosilicates et entraîner une importante augmentation du paramètre jusqu'à

19A°. Les phyllosilicates possèdent de telles propriétés de gonflement sont classés dans la famille smectites. [35]

### I.4.4.5 .2 Echange des cations :

La substitution partielle de cation dans les couches tétraédriques et octaédriques conduit à un excès de charges négatives du feuillet. Celle-ci est compensée par des cations situés dans l'espace interfoliaire qui, dans certains cas, peuvent être échangés par d'autres cations. Il s'agit de l'une des propriétés majeures des phyllosilicates qui est à l'origine de nombreuses applications. [36]

### I.4.4.5 .3. Acidité

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

La première acidité, dite de Bronsted, provient soit de la présence de protons dans l'espace interfoliaire pour compenser la charge du feuillet, soit de la dissociation des molécules d'eau entourant les cations de compensation.

L'acidité est d'autant plus forte que les molécules d'eau sont plus proches des cations et par conséquent plus polarisées, c'est-à-dire que les cations de compensation sont plus petits et plus chargés.

La seconde acidité, dite de Lewis, est moins répandue dans les phyllosilicates. Celle-ci provient d'un aluminium en coordination trigonale, dont l'existence est due à des défauts des lignes de rupture de la structure du feuillet. Un tel ion aluminium est un accepteur doublet électronique. [37]

## I.5.Silicate de sodium de type magadiite :

### I.5.1.Historique :

La magadiite est un silicate naturel rare. Elle a été découverte avec la Kenyaite par Eugester [38] dans le lit du lac magadi au Kenya, en 1967. D'autres gisements ont été découverts plus tard dans l'Oregon et en Californie [39]. La magadiite appartient à la famille des polysilicates hydratés comme la makatite (autre minéral découvert dans le lac de magadi [40]), la Kanémite, l'octosilicates et la Kenyaite. La structure de ces matériaux, est généralement formée de feuillets silicates séparés par des cations sodium hydratés, ces cations qui assurent la neutralité électrique de la charpente silicates anionique sont facilement échangeables en solution ; ce qui confère à ce matériaux des propriétés d'échange d'ions et d'interaction remarquables. On notera que chacun de ces matériaux est caractérisé par une composition chimique et une distance interréticulaires ( $d_{001}$ ) spécifique (cette distance est comprise, suivant la nature de matériau, 0.9 et 2 nm) (voir tableau N°2). Parmi les membres de cette famille, seule la structure de la makatite est connue avec précision. Elle a été résolue par les méthodes de diffraction de rayon X conventionnelles en 1980 par Annehed et al. [41,42].

Depuis, l'utilisation des techniques d'analyse de plus en plus performantes telles que la résonance magnétique nucléaire du solide à haute résolution avec rotation à l'angle magique (RMN), des modèles de structure ont alors été proposés [43]. L'utilisation de la méthode de Rietveld a permis la résolution des structures de la Kanémite et du matériau



## Chapitre I : silicates de sodium hydratés

RUB-18 (octosilicate ou encore ilerite) [44] à partir des diffractogramme de rayon X sur poudre.

**Tableau :** N°2 compositions chimiques et distances interréticulaires des polysilicates [45]

silicate	Formule pour 1NaO	Distance interréticulaire (d001)A
Makatite	$\text{Na}_2\text{O}.4\text{SiO}_2.5\text{H}_2\text{O}$	9.03
Kanémitte	$\text{Na}_2\text{O}.4\text{SiO}_2.7\text{H}_2\text{O}$	10.3
Octosilicate	$\text{Na}_2\text{O}.8\text{SiO}_2$	11.0
<b>Magadiite</b>	<b><math>\text{Na}_2\text{O}.14\text{SiO}_2.10\text{H}_2\text{O}</math></b>	15.6
kenyaite	$\text{Na}_2.22\text{SiO}_2.10\text{H}_2\text{O}$	20.0

### I.5.2.MAGADIITE :

#### I.5.2.1.diffraction de rayons X :

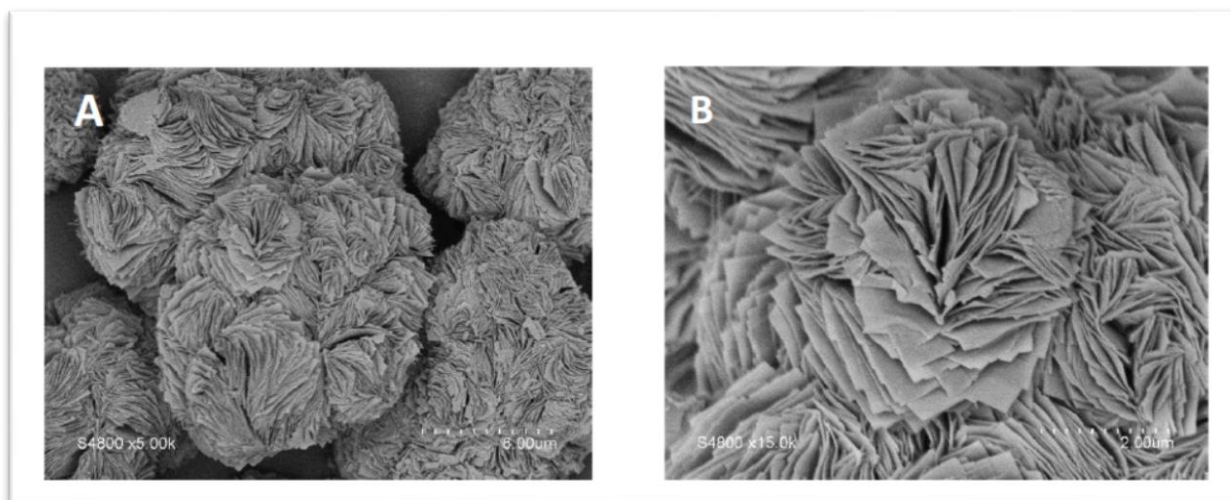
Le diffractogramme de rayons X sur poudre de la magadiite a été indexé pour la première fois dans le système hexagonal avec  $a=b=12.62\text{Å}$  et  $c=15.573\text{Å}$  (Eugester et al, 1967) [46].

en 1968, Mc-Atee et al. [47] Recalculèrent les paramètres de maille à partir des données de diffraction électronique et indexèrent le diagramme de poudre de la magadiite dans le système monoclinique avec  $a=7.22\text{Å}$ ,  $b=15.70\text{Å}$ ,  $c=6.91\text{Å}$  et  $\beta=95.27^\circ$

La calcination de la magadiite-Na à  $400\text{C}^\circ$  conduit à des structures beaucoup moins régulières, avec des distances interréticulaires d001 de l'ordre de  $10.77\text{Å}$ . à  $700\text{C}^\circ$ , ce matériau se transforme en quartz.

#### I.5.2.2.Microscopie électronique à balayage :

La magadiite cristallise sous forme d'agrégat sphérique très dense et ressemblant à des « choux », avec en général une distribution inhomogène de leur taille (de  $3.8$  à  $16.9\mu\text{m}$  environ) [47] les petites dimensions des cristaux n'ont pas permis une résolution complète de la structure par les méthodes de diffraction de rayons X conventionnelles.



**Figure 14: Analyse par microscopie à balayage de la magadiite-Na pour deux grossissements : plancheA (4800X-6µm) et plancheB (4800X-2 µm)..... [48]**

### I.5.2.3.spectroscopie infrarouge :

En plus des vibrations internes et externes des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  communes à tous les polysilicates de cette famille, la magadiite se distingue par la présence de trois bandes de vibrations spécifiques à  $620$ ,  $580$  et  $540 \text{ cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations des doubles cycles à tétraèdres [50]. Un spectre infrarouge type de la magadiite-Na a été donné par Kosuge et Tsunachima [51].

### I.5.3.1.SYNTHESE DES POLYSILICATES LAMELLAIRES :

Les polysilicates lamellaires peuvent être synthétisés au laboratoire en utilisant un procédé hydrothermal. La première synthèse effectuée est celle de l'octosilicate de sodium qui a été réalisée par Mc Culoch en 1952 [52]. Elle a été préparée en mélangeant 15 moles de gel de silice, 3.6 moles d'hydroxyde de sodium et 30 moles d'eau. Le gel est placé dans une ampoule en pyrex scellée puis chauffé à  $100\text{C}^\circ$  pendant quatre semaines. Le même auteur a réussi aussi la synthèse de la magadiite et de la Kenyaite avant même leur découverte en tant que minéraux naturels [53]. Lagaly a procédé à la synthèse de la magadiite en 1975 [54]. Ainsi, il a préparé un mélange de 9 moles de gel de silice, 2 moles de d'hydroxyde de sodium et 75 moles d'eau le mélange a été chauffé à  $100\text{C}^\circ$  pendant quatre semaines. ce procédé hydrothermale est toujours très connu de nos jours pour la synthèse des polysilicates. par contre les conditions expérimentales ont été modifiées de façon à réduire le temps de réaction. Ainsi la magadiite a été obtenue après seulement une journée de cristallisation [55] c'est en augmentant la température de la réaction que le temps peut être considérablement réduit [60].

La cristallisation des silicates lamellaires en utilisant des solvants organiques comme agents structurants a été rapporté dans la littérature [61]. Schwieger et al, ont préparé la Kenyaite, en utilisant le chlorure de poly (diéthylidiallylammounium) comme template [62].

## Chapitre I : silicates de sodium hydratés

Plusieurs auteurs ont préparé la magadiite en utilisant des agents structurants différents pour obtenir cristallinité mielleure et des propriétés plus performantes [63].

### I.5. 3.2. STRUCTURE ET COMPOSITION DES POLYSILICATES LAMELLAIRES :

#### I.5.3.2.1. Classification des polysilicates lamellaires :

##### I.5.3.2.1.A. Classification des polysilicates lamellaires dans le système de Liebau :

Liebau [64] a donné la structure et la classification des silicates en feuillets par rapport aux autres matériaux siliciques et alumino-silicique. Une telle classification est donnée dans le tableau N°3

Les silicates en feuillets appartiennent au groupe des phyllosilicates (bidimensionnel) et diffèrent entre eux par la structure du complexe anionique (l'unité qui se répète dans l'espace pour former le cristal ou périodicité) et par le nombre d'atomes d'oxygène pontant.

**Tableau N°3** : classification des structures cristallines des polysilicates lamellaires dans le système de Liebau.

Dimension de la structure	Structure de silicates	Rapport O/Si	Complexe Anionique	Nombre oxygène pontant
2	Kanemite	2.5	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	3
	Octosilicate	2.25	$[\text{Si}_8\text{O}_{18}]^{4-}$	3.5
	Magadiite	2.17	$[\text{Si}_{12}\text{O}_{26}]^{4-}$	3.67
	Kenyaite	2.1	$[\text{Si}_{20}\text{O}_{42}]^{4-}$	3.8

##### I.5.3.2.1.B. Classification des polysilicates lamellaires selon le type de feuillet :

Les silicates lamellaires sont classés en deux catégories. Les silicates lamellaires simples et les silicates lamellaires à couches multiples. Ces derniers diffèrent des premiers par l'épaisseur du feuillet silicate [65], la classification est donnée dans le tableau N° 4

## Chapitre I : silicates de sodium hydratés

**Tableau N°4:** Classification des silicates suivant le type de feuillet

Type de silicates en feuillet	Nom	Composition
<b>Simple</b>	<b>Kanemite</b>	<b>NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3H<sub>2</sub>O</b>
	<b>Makatite</b>	<b>Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, 4H<sub>2</sub>O</b>
	<b>Salinait</b>	<b>NaLiSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2H<sub>2</sub>O</b>
	<b>KHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>KHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
	<b>Li<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>5</sub></b>	<b>Li<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>5</sub></b>
	<b>Rb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Rb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
	<b>K<sub>1.33</sub>Na<sub>0.67</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>K<sub>1.33</sub>Na<sub>0.67</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
	<b>CsHSi<sub>3</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>CsHSi<sub>3</sub>O<sub>7</sub></b>
<b>Multiple</b>	Ocosilicate	<b>Na<sub>8</sub>Si<sub>32</sub>O<sub>68</sub>, 36H<sub>2</sub>O</b>
	Magadiite	<b>Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>, 11H<sub>2</sub>O</b>
	Kenyaite	<b>Na<sub>2</sub>Si<sub>22</sub>O<sub>45</sub>, 10H<sub>2</sub>O</b>
	HLS	<b>(2NMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Na<sub>2</sub> [Si<sub>10</sub>O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub> ], 5.53H<sub>2</sub>O</b>
	AMH-3	<b>Na<sub>8</sub>Sr<sub>8</sub>Si<sub>32</sub>O<sub>76</sub>, 16H<sub>2</sub>O</b>

La magadiite est constituée donc de feuillets silicate à couches multiples [65]. Ces derniers sont formés par l'agencement dans l'espace de cycles à 5 et à 6 tétraedres.

### I.5.3.2.2. Formules chimique des polysilicates lamellaires :

La série des polysilicates lamellaires d'hydrates de sodium, appelés communément silicates en feuillets, ont pour formules générale : Na<sub>2</sub>O (4-22) SiO<sub>2</sub> (5-10) H<sub>2</sub>O [66]. Le tableau N°4 donne les formules chimiques de ces matériaux.



## Chapitre I : silicates de sodium hydratés

---

valeur de  $19.14\text{\AA}$ . Celle-ci est supérieure à la valeur expérimentale de  $15.6\text{\AA}$  observée pour ce matériau. Ce qui montre l'invalidité de ce modèle pour l'étude de ce matériau.

Le modèle de Pinnavaia [71] est basé aussi sur les résultats de la RMN. Il suggère que les feuillets silicate de la magadiite se composent de couches constituées d'un feuillet double de tétraèdres de type  $(\text{Si}(\text{SiO})_4)$  dont 25% d'entre eux sont inversés pour former les tétraèdres de type  $(\text{HOSi}(\text{OSi})_3)$ .

Le modèle de Rojo et al [72] ressemble beaucoup à celui proposé par Pinnavaia et col. La seule différence entre les deux modèles est que la magadiite utilisée par Rojo est naturelle alors que celle de Pinnavaia est synthétique.

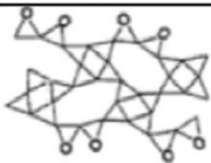
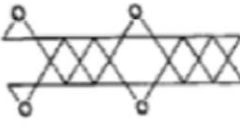
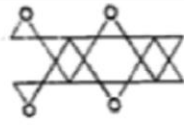
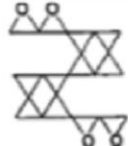

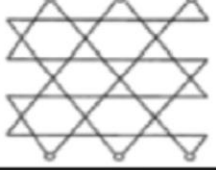
Ce modèle, proposé par Rojo et al, est une variante de celui proposé par Schwieger qui stipule que la magadiite est composée de trois feuillets de makatite reliés entre eux. Cependant, comme dans le cas du modèle Schwieger, l'espacement basal calculé à partir de ce modèle est encore une fois supérieur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

Parmi les six modèles proposés (tableau N°6) pour la magadiite, c'est celui de Pinnavaia qui semble être le plus compatible avec les données expérimentales obtenues jusqu'à maintenant.

Il faut toutefois retenir que les informations présentées ne sont pas suffisantes pour déterminer avec une certitude absolue la structure de la magadiite.

La structure de la magadiite ne repose donc, encore, que sur des hypothèses

Tableau N°6 : Modèles de structure proposés pour la magadiïte

modèle	le découvreur
	Modèle de Schweiger (1985)
	Modèle de Pinnavaia (1986)
	Modèle de Rojo (1986)
	Modèle de Brandt (1987)
	Modèle de Garces (1988)
	Modèle d'Almond (1997)

### I.6. Capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'un matériau à échanger des cations et dépend de la charge totale (charge de surface et structurale).

La CEC est fonction du PH et elle est donnée généralement pour un PH neutre.

La détermination de la CEC de la magadiïte a été effectuée par plusieurs auteurs [73]. Un échantillon peut être saturé avec un cation en le mélangeant dans une solution de chlorure de baryum ou du chlorure de magnésium. Les cations qui se trouvaient dans la couche diffuse

## Chapitre I : silicates de sodium hydratés

vont être échangés et seuls les cations ajoutés seront fixés. On mesure ensuite la quantité de cations libérés.

Les valeurs de CEC (meq/100g) pour quelques matériaux sont données dans le tableau N°7, on constate que la magadiite-Na possède une capacité d'échange cationique intéressante par rapport aux matériaux argileux [74].

**Tableau N°7 :** valeurs de capacité d'échange cationique de quelques matériaux

Matériaux	CEC (meq/100g)
<b>Magadiite</b>	<b>80-200</b>
Montmorillonite	60-150
Vermiculites	120-200
Illites	10-40
Kaolinites	3-15
Chlorite	10-40

### I.7. Propriété d'échange ionique :

Ce type de réaction concerne l'échange des cations interlamellaires des polysilicates en feuillets tels que de la magadiite avec d'autres cations comme les protons, les cations organiques de type alkylammonium, les alcalins et alcalino-terreux (magnésium, calcium et potassium) et les métaux (platine, cobalt, europium, argent). L'échange ionique des ions sodium de la magadiite avec les protons, pour former l'acide silique correspondant, ont été parmi les premières réactions de ce genre effectuées sur les polysilicates lamellaires [75].

D'autre part, différents types de cations de type alkylammonium, triméthylalkylammonium, diméthylalkylammonium et dérivés d'alkylpyridinium ont été insérés dans l'espace interlamellaire de la magadiite par échange cationique [76].

L'intercalation et l'insertion réversible d'une substance étrangère entre les feuillets d'un solide lamellaire de telle sorte que la structure de celui-ci soit maintenue.

Des travaux sur l'intercalation des molécules organique telle que les amines, les ions alkylammonium et les polymères dans l'espace interlamellaire des polysilicates en feuillets ont été rapportés dans la littérature [77].

L'intercalation de la molécule invitée dans l'espace interfoliaire du matériau se fait soit par une méthode directe soit par une méthode indirecte (intercalation préalable d'un agent organique gonflant suivie du remplacement de celui-ci par la molécule désirée). L'intercalation est représentée par la réaction suivante :





## Chapitre I : silicates de sodium hydratés

L'intercalation indirecte est une étape essentielle pour la réaction de greffage de différents composés puisqu'elle a comme effet principal de rendre la région interlamellaire organophilique et facilite donc l'entrée de molécules organiques.

De plus l'expansion qu'elle entraîne rend les groupements hydroxyles plus accessibles pour une réaction ultérieure. L'expansion peut facilement être suivie par diffraction des rayons X.

Les premières études sur l'intercalation de composés organiques dans l'espace interfoliaire des polysilicates en feuillets ont été effectuées par Lagaly et Bencke [78] sur l'acide silique de la magadiite (magadiite-H). Depuis, plus d'une centaine de molécules organiques différentes ont été intercalées dans les espaces interfoliaires de la magadiite-Na et de magadiite-H, pour la magadiite-H, les molécules utilisées comme agent facilitant l'intercalation (agent gonflant) sont le N-méthylformamide (NMF) qui entraîne une augmentation de l'espacement basal de  $11.2\text{\AA}$  à  $15.9\text{\AA}$  et de diméthylsulfoxyde (DMFO) qui donne un espacement basal de  $15.6\text{\AA}$ .

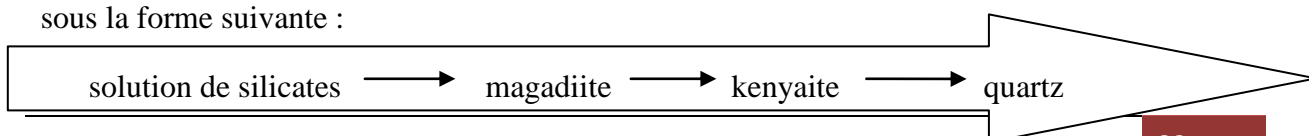
Pour la magadiite-Na, les molécules utilisées comme intermédiaire pour la préparation des matériaux nanocomposites sont les cations organiques volumineux tels que les ions alkylammonium, alkyltriméthylammonium et N-cetylpyridinium (CP). [79]. Ce type de cations ou molécules peut être intercalé en monocouche ou en multicouches soit parallèlement aux feuillets silicate, soit perpendiculairement à ceux-ci.

### I.9. réaction de greffage :

Les polysilicates en feuillets tels que la magadiite contiennent dans leurs espaces interfoliaires des groupements silanols terminaux très réactifs. Une réaction de greffage consiste en la formation d'une liaison covalente entre les fonctions silanols de magadiite-H et divers composés organiques pour former des composés intercalés. Les premières réactions de greffage avec la magadiite-H ont été effectuées avec différents types d'organosilanes. Ainsi dans les années 1980, Ruiz-Hitzky a réussi à greffer des molécules de type triméthylchlorosilane ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Cl}$ ), hexaméthylidisilane ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{NH}$ ), hexaéthylidisilane ( $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si}_2\text{NH}$ ) et du chloro méthyl diméthyl chlorosilane ( $(\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si-Cl}$ ). En effet, les groupements silanols rendus accessibles par l'intercalation préalable du DMSO réagissant avec les organosilanes dans une réaction de dioxane portée au reflux.

### I.10. transformation de la magadiite :

En étudiant l'effet des rapports relatifs des différents réactifs utilisés dans la synthèse de la magadiite ainsi que l'influence du pH, du temps et température de réaction, les chercheurs ont pu observer qu'il existe une relation entre la formation de la magadiite, de la kenyaite et du quartz. Effectivement, le quartz naturel est considéré comme étant formé à partir d'une solution saturée d'acide silicique ou de silice amorphe sur une période de temps très longue (des centaines d'années) et à des températures d'environ  $100\text{C}^\circ$ . Plusieurs études de la cristallisation de la silice amorphe en solution ont mené à la conclusion que la magadiite est un précurseur de la Kenyaite [80]. Ces résultats expérimentaux sont présentés sous la forme suivante :



### I.11. L'application des polysilicates lamellaires :

L'intercalation ou le greffage de composés dans les espaces interfoliaire des polysilicates lamellaires donne lieu à la formation de nombreux matériaux utiles, utilisables dans les domaines de l'environnement (adsorbant des pollutions), de la catalyse (craquage dans l'industrie du pétrole :

Transformations des hydrocarbures dans le processus de raffinage du pétrole et d'autres procédés caractéristiques de la pétrochimie), de l'adsorption et dans d'autres domaines tels que, pharmacie, céramique, peinture, polymères, support de catalyseurs et processus de séparation des gaz..... [81,82]

#### I.11.1 Application environnementale :

Durant les dernières décennies, l'environnement a subi de nombreuses pollutions dues à des tests ou des accidents nucléaires, (accident de Chernobyl), à des guerres et à des rejets de déchets industriels. La pollution se retrouve dans les eaux, l'air, les sols et les sédiments. Une des causes principales de la dégradation de l'environnement et la présence des métaux lourds et des déchets nucléaires, ainsi durant les dernières décennies des nombreux nouveaux composés organique-inorganiques à base de matériaux en feuillets argileux et silicates ont été mis au point pour la réduction des polluants, tels que les métaux lourds [83], les dioxines et les composés aromatiques.

# Chapitre II

## Chapitre II : Métaux lourds

---

### II.1.Introduction :

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants [84]. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [85]. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables [86]. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent [87].

### II.2 .Généralité [87-88]

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépassent **5 g/cm<sup>3</sup>** .

Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxique pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes. Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre.

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

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

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

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

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

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [89].

#### II.3.1 Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [90]. Le

## Chapitre II : Métaux lourds

tableau I.1 montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel.

### II.3.2 Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes [91]. Les sources anthropogènes sont les suivantes:

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

Le tableau N°8 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent Provenir les métaux présents dans l'environnement.

**Tableau N°8 : Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds[92]**

Elément	Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)
Cadmium	1, 897
Mercure	27, 500
Chrome	1,61
Arsenic	2, 786
Plomb	34, 583

**Tableau 9 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [93]**

Sources industrielles et agricoles	Métaux présents dans l'environnement
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

## Chapitre II : Métaux lourds

---

### II.4. Répartition et devenir des métaux lourds dans l'environnement

#### 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.

La concentration naturelle de l'élément trace dans le sol résulte de son évolution à partir de la roche initiale. On parle de pollution des sols par un élément trace lorsque l'élément trace est présent à une dose constituant une menace pour l'activité biologique ou les fonctions du sol [94]. Les contaminations diffuses, qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent de phénomènes naturels tels que les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique, ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, transports, etc.

#### II.4.1.1 Le processus de transfert : [95]

Les précipitations et l'irrigation sont les principales sources d'eau des sols. Une partie est évacuée par évaporation ou ruissellement de surface. Une partie pénètre dans le sol et se dirige alors soit vers les racines des plantes, soit, par gravité, vers les horizons profonds et les nappes phréatiques. Au cours de ces transports, l'eau se charge en éléments en traces dissous.

#### II.4.1.2 Répartition des métaux lourds dans les sols : [96]

L'étude de la répartition d'un élément trace métallique entre les composants solides s'appelle la spéciation appréhendée par une technique qui porte le nom « d'extraction séquentielle ».

La variable déterminante de cette répartition est le degré de solubilité du métal.

- si le métal est soluble, il va passer dans les nappes ou dans la plante.
- s'il est insoluble, il va rester dans le sol.

La solubilité va dépendre de plusieurs facteurs, le plus important est l'acidité du sol.

- Un sol acide facilite la mobilisation. Les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques et les fleuves ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.

- Un sol calcaire contribue à l'immobilisation de certains métaux (certains éléments réagissent différemment, notamment l'arsenic, plus mobile dans un sol calcaire).

Il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être rélargis quand l'environnement est modifié. Au niveau des sols, les risques sont divers (transfert vers les nappes phréatiques, biodisponibilité, écotoxicité), et dépendent principalement de la spéciation (degré d'oxydation, mode de complexation avec les macromolécules organiques et les constituants minéraux du sol).

## Chapitre II : Métaux lourds

**Tableau N°10 : Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (En mg/kg) [97]**

	Teneurs naturelles en éléments traces dans les sols		Apports anthropiques
	Concentration moyenne dans la croûte terrestre	Valeurs extrêmes relevées dans les roches	Nature des apports anthropiques
Cadmium (Cd)	0.2	46	2 - 4 - 5
Cobalt (Co)	23	100 - 200	3 - 2
Chrome (Cr)	100 - 200	1500 - 3 000	1 - 2
Cuivre (Cu)	45 - 70	80 - 150	3 - 4 - 5
Nickel (Ni)	80	2 000	3
Plomb (Pb)	13 - 16	30	1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6
Zinc (Zn)	70 - 132	120	3 - 4 - 5 - 6

Nature des apports anthropiques :

- 1 : retombées atmosphériques
- 2 : épandages boues de station d'épuration
- 3 : activités industrielles
- 4 : activités urbaines et trafic routier
- 5 : activités agricoles
- 6 : activités minières

### II.4.2 Contamination de l'air [98]

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent ailleurs, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber.

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

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

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes.

Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, véhicules.

## Chapitre II : Métaux lourds

---

Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules.

Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.

### II.4.3 Contamination de l'eau

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou 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.

Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et température) [99].

Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations: réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées.

Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues.

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes :

- Les eaux usées domestiques et industrielles,
- La production agricole,
- Les polluants atmosphériques,
- Les anciennes décharges,

### II.5. Impact toxicologique

#### II.5.1 Exposition [100]

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

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

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

#### II.5.2 Effets sur la santé

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



## Chapitre II : Métaux lourds

de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant.

Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques (tableau N°11) [101].

Les effets toxicologiques en matière de santé publique pour le cadmium, le mercure et le plomb ont été largement mis en évidence par des travaux antérieurs. En effet, la toxicité du plomb vis-à-vis du système nerveux et des reins a été soulignée en 1999 [102]. Le saturnisme a été la première maladie professionnelle reconnue [103]. La toxicité du cadmium résulte principalement de l'inhibition des enzymes thiols ainsi que de son affinité pour les hydroxyles et les carboxyles. Il est également l'agent étiologique de la maladie qui se manifeste par des troubles osseux et l'augmentation du taux de phosphatase alcaline [104]. L'exposition chronique à de faibles doses en cadmium provoque des dommages aux tubules rénaux, suivis de protéinurie, lésions pulmonaires, hypertension artérielle [105]. La transformation du mercure en un dérivé alkyle, le méthyle mercure, a été à l'origine de la catastrophe écologique de la baie de Minamata [106], la contamination par le mercure peut causer des pharyngites, des gastroentérites, des néphrites, des troubles de la circulation ou des dépôts au niveau des neurones.

**Tableau N°11 : Principaux effets des métaux lourds [26]**

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

### II.6 Techniques d'élimination des métaux lourds

Pour éliminer les composés inorganiques comme les métaux lourds dissous dans les eaux on recourt à des procédés comme l'adsorption, la séparation par membrane, l'échange d'ions, la précipitation, la coagulation-floculation et la filtration.

#### II.6.1 Précipitation chimique

En contrôlant le pH et, par addition dans l'eau, de réactifs de précipitation (sulfures, carbonates, phosphates, ...), d'agents de coagulation-floculation (chlorure ferrique, hydroxyde d'aluminium) et dosage de polymères, les métaux lourds présents dans l'eau brute seront retenus au sein des floes formés qui seront ensuite piégés au cours de l'étape de décantation.

## Chapitre II : Métaux lourds

### II.6.2 Filtration

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un liquide qui contient des matières solides en suspension en le faisant passer à travers un milieu poreux.

Si l'eau est peu chargée en matières en suspension et particules colloïdales, les floccs seront retenus au niveau de l'étape de filtration ; celle-ci peut-être classique (filtration mono ou multicouche) ou membranaire (microfiltration, ultrafiltration et osmose inverse).

### II.6.3 Adsorption

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant.

Un bon pouvoir extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques.

### II.6.4 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide concerne essentiellement des contaminants minéraux (les métaux) en solution aqueuse, qui sont extraits par un solvant non miscible dans l'eau. Parmi les applications de l'extraction liquide-liquide, on peut citer l'extraction du cuivre, du cobalt et du fer au milieu chlorhydrique par la triisocétylamine.

### II.7. Normes et réglementation

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes: les normes de qualité des eaux, qui définissent les que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices tableaux N°(12,13).

**Tableau N°12 : Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable (Législation Française, OMS) [104]**

Elément	Décret n°2001-1220	Recommandations OMS
As	10 µg/l	10 µg/l
Cd	5,0 µg/l	3,0 µg/l
Cr	50 µg/l	50 µg/l (chrome total)
Cu	2,0 mg/l	2,0 mg/l
Hg	1,0 µg/l (mercure total)	1,0 µg/l (mercure total)
Ni	20 µg/l	20 µg/l
Pb	10 µg/l	10 µg/l
Se	10 µ/l	10 µg/l

## Chapitre II : Métaux lourds

Tableau N°13 : Normes des métaux lourds [105]

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

Du fait de leurs Propriétés physiques intéressantes, les métaux sont très largement utilisés par l'homme. Cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement. Ils favorisent les risques continus sur l'environnement et la santé humaine à cause de leur toxicité surtout pour le plomb, le mercure, et le cadmium.

### II.9. Le plomb :

**II.9.1. Origine :** Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. Il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités telles que les procédés industriels et la combustion des déchets solides, y contribuent aussi. L'exposition à long terme à des niveaux de plomb relativement bas ou l'exposition à court terme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine [105].

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (galène) [106]. 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.

### II.9.2. 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.

## Chapitre II : Métaux lourds

Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique.

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 du chlorure, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates [107]. Quand au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle.

### II.9.2.1. Caractéristique physico-chimique du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau N°14.

**Tableau N°14 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [107]**

<b>Numéro atomique</b>	82
<b>Masse atomique</b>	207,2 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,8
<b>Masse volumique</b>	11,34 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
<b>Température de Fusion</b>	327 °C
<b>Température d'ébullition</b>	1755 °C
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	0,154 nm
<b>Rayon ionique</b>	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
<b>Isotopes</b>	4
<b>Configuration électronique</b>	[ Xe ] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
<b>Energie de première ionisation</b>	715,4 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de deuxième ionisation</b>	1450,0 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de troisième ionisation</b>	3080,7 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de quatrième ionisation</b>	4082,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de cinquième ionisation</b>	6608 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Potentiel standard</b>	- 0,13 V (Pb <sup>2+</sup> / Pb) ; -1,5 V (Pb <sup>4+</sup> / Pb <sup>2+</sup> )

### II.9.2.2. Solubilité du plomb et des composés de plomb [106]

Le plomb élémentaire ne se dissout pas dans l'eau sous les conditions normales (20°C, et pression = 1 bar). Le plomb se lie fréquemment au soufre sous forme de sulfure (S<sup>2-</sup>), ou au

phosphore sous forme de phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). Sous ces formes, le plomb est extrêmement insoluble, et est alors immobilisé dans l'environnement.

Le plomb est résistant à l'acide sulfurique. Il est par contre rapidement dissout par l'acide nitrique et solubilisé par les acides organiques (acide acétique, aliments acides) de même que par l'eau, surtout si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation.

## Chapitre II : Métaux lourds

### II.9.2.3. Spéciation en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut se trouver soit sous forme d'ions libres ( $Pb^{+2}$ ) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de  $10^{-9}$  -  $10^{-8} M$ . Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres que sont le pH et le potentiel redox ainsi que par le type et la concentration de l'agent complexant présents dans la solution. A cause de son caractère basique, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins.

### II.9.3. Les sources du plomb dans l'environnement

#### II.9.3.1 Les sources naturelles

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg. Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont estimées entre 540 et 6 000 tonnes/an [8]. D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol (contenant entre 50 et 75 mg de plomb par kg de sol) et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb. Mais généralement, ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées de plomb dans l'environnement.

Tableau N°15 : Émissions atmosphériques naturelles de plomb [109]

Sources	Emissions (en kt/an)
Érosion du sol	0,3 – 7,5
Particules marines	0 – 2,8
Volcans	0,5 – 6,0
Feux de forêts	0,1 – 3,8

#### II.9.3.2. Les sources anthropiques

Les émissions du Pb sont généralement anthropiques. Ils proviennent de :

- Transport routier
- Industries de la métallurgie
- Raffineries
- Industries chimiques
- Activités minières,
- Déchets industriels l'incinération des déchets.

Tableau N°16 : Evaluation des émissions atmosphériques de plomb [110]

Origine des émissions toutes activités, (en tonnes)				
	1990	1994	1998	2002
Transports	4 108	1 415	806	0
Industries	393	322	357	362
Déchets	(76)	(80)	(73)	-
Métaux ferreux	(258)	(185)	(223)	-

### II.10. Utilisations industrielles :

La demande mondiale de plomb est passée de 4,5 Mt en 1970 à 6,7 Mt en 2003 [110].

## Chapitre II : Métaux lourds

---

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. Ainsi sa flexibilité et sa température de fusion peu élevée le rendent facile à travailler. Sa capacité de résistance à la corrosion le fait utiliser comme matériau étanche dans le bâtiment (feuilles de plomb pour les toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des acides (batteries plomb-acide, production d'acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficace contre les radiations ou le bruit [111].

Les principales applications du plomb sont les suivantes :

- Batteries plomb-acide;
- Pigment et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et Caoutchoucs)
  - Plaminés et extrudés (feuilles de plomb), utilisés majoritairement dans le secteur de la construction, notamment pour les toits
  - Munitions
  - Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie électronique
  - Verres et céramiques
  - Peintures
  - Gaines de câbles.

### II.11. Devenir du Pb dans l'environnement

#### II.11.1. Pollution atmosphérique par le plomb

Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale. Une fois déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux de surface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. Les particules de plomb peuvent être transportées sur des distances considérables dans l'atmosphère, parfois jusqu'à être déposées via les précipitations.

Le plomb transporté par l'air provient des effluents industriels et de l'utilisation des essences au plomb. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures,). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures [113].

Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par les productions de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb.

Dans l'atmosphère, le plomb inorganique est principalement sous forme particulaire. Les principales formes du plomb (inorganique) dans l'air sont des carbonates, des oxydes et des sulfates [113].

#### II.11.2 La contamination de l'eau par le plomb

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre

## Chapitre II : Métaux lourds

---

les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...).

Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH [114]. Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique.

Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppt [114].

### II.11.3 Le plomb dans l'eau potable [115]

L'eau se charge de plomb au cours de son transport jusqu'au robinet du consommateur de plusieurs façons.

- La présence de canalisations en plomb. C'est le paramètre principal. Les canalisations en plomb ont été utilisées pour alimenter les villes en eau potable dès la période romaine

- D'autres matériaux sont susceptibles d'émettre dans l'eau des quantités significatives de plomb : les alliages de cuivre, qui comportent 5 % de plomb, l'acier galvanisé qui comporte 1 % de plomb, les soudures dites à l'étain, utilisées pour assembler les réseaux en cuivre et qui contiennent 60 % de plomb, et même le PVC stabilisé avec des sels de plomb.

Plus l'eau reste longtemps dans les tuyaux, plus la concentration de plomb dans l'eau de robinet est élevée.

### II.11.4. Le plomb dans les sols

Dans les sols, la présence de plomb est naturelle (les teneurs naturelles des sols en plomb sont en moyenne de 32mg/kg

. Elle résulte également des retombées atmosphériques et des rejets industriels tels que les fonderies et la pétrochimie. Le plomb est lié aux phases solides du sol par adsorption, précipitation, formation de complexes ioniques ou chélates. Le plomb présente une forte réactivité vis à vis des oxydes de fer et de manganèse mais également vis à vis des phosphates et la matière organique. La mobilité du plomb dans le sol est très faible, il a ainsi tendance à s'accumuler dans les horizons de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique et spécialement pour des sols ayant au moins 5 % de matière organique et un pH supérieur à 5 . La formation de sulfure de plomb, forme très insoluble, explique également l'accumulation du plomb en surface des sols. Les facteurs affectant la mobilité et la biodisponibilité du plomb dans les sols sont donc

- Le pH, en effet à pH acide ou neutre, les ions  $Pb^{2+}$  et  $Pb(OH)^+$  prédominent dans la solution du sol ; quand le pH augmente, ces formes sont remplacées par  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_3^-$  et  $Pb(OH)_4^{2-}$ .

- La texture du sol (surtout la teneur en argile),
- La teneur en matière organique.

## Chapitre II : Métaux lourds

---

### II.11.5. La toxicité du plomb

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

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [116].

#### II.11.5.1 Les voies d'exposition

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies

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

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

#### II.11.5.2. Les sources d'exposition humaine au plomb

- Alimentation

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

- Les plantes contaminées par déposition de poussières de plomb ou par le sol,
- Les produits d'origine animale,
- Les produits industriels contaminés lors de la production,
- La consommation d'eau de boisson issue des réseaux de distribution d'eau potable, chargée en plomb lors de son séjour dans des canalisations en plomb (conduite ou soudures).

- Poussières

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

- **Peintures**

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

- **Eau potable**

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



## Chapitre II : Métaux lourds

---

### II.11.6 Les principaux effets toxiques du plomb pour l'homme

#### II.11.6.1 Les effets chez l'adulte

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

- **Effets sur le système nerveux :**

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

- **Effets sur la moelle osseuse et le sang :**

Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets

nouvelles installations et à 1 mg/l pour les anciennes installations.

#### **Effets sur la reproduction :**

Stérilité, mortalité, morbidité post-natale et perturbation du système endocrinien

#### II.11.7. Conclusion :

Le plomb a plusieurs utilités industrielles. Nous sommes exposés au plomb dans l'air, le sol, la poussière domestique, par les aliments, par l'eau potable et par certains produits de consommation. Le plomb est dans l'air en raison des émissions industrielles, des fonderies et des raffineries. Le plomb peut infiltrer certains systèmes d'eau potable en raison de vieux tuyaux de plomb ou de soudure au plomb.

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses.

## II-12. Le cuivre

### II.12.1. Origine de cuivre :

Le **cuivre** est un élément chimique de symbole **Cu** et de numéro atomique 29. Naturellement présent dans la croûte terrestre, il est essentiel au développement de toute forme de vie. Le cuivre n'est présent dans l'écorce terrestre qu'à la concentration moyenne de 55 parties par million. Il n'existe plus dans la nature à l'état natif, comme dans l'antiquité. Il se présente sous forme de sels contenant 30 à 90 % de cuivre, eux-mêmes mélangés aux stériles et quelquefois à d'autres métaux, dont certains peuvent être plus rares que le cuivre, comme l'or et l'argent. Un minerai est considéré comme riche à partir de 1,8 % de cuivre pur.

Le cuivre est le deuxième en importance des métaux non ferreux derrière l'aluminium devançant largement le zinc, le plomb, le nickel et l'étain, l'argent.

À température ambiante, le seul métal pur ayant une meilleure conductivité électrique après

Il est majoritairement utilisé par l'homme sous forme de métal. Le cuivre pur est un des seuls métaux colorés. Il présente sur ses surfaces fraîches une teinte rose saumon et est aussi appelé le « métal rouge ». On le désigne parfois sous le nom de **cuivre rouge** par opposition aux laitons (alliages de cuivre et de zinc) improprement nommés « cuivre jaune ». Métal ductile, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent

## Chapitre II : Métaux lourds

---

des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages

Le cuivre est le plus ancien métal utilisé par l'homme. Les plus anciennes traces de fusion du cuivre dans des fours à vent ayant été découvertes dans le plateau iranien sur le site archéologique de Sialk III daté de la première moitié du V<sup>e</sup> millénaire av. J.-C. — il y a donc près de sept mille ans. Allié à l'étain, il donna lieu à une révolution technologique, « l'âge du bronze », aux alentours de 2 300 ans avant notre ère.

L'histoire méditerranéenne du cuivre est intimement liée à l'île de Chypre : c'est en effet sur cette île que furent exploitées les premières mines de cuivre natif, qui permirent aux civilisations minoenne, mycénienne et phénicienne de prospérer. Elles organisèrent le commerce du métal rouge en Méditerranée, si bien que les Romains l'appelèrent *aes cyprium* (littéralement « métal de Chypre »), issu du grec ancien Κύπρος désignant l'île elle-même. Le terme s'est transformé au fil du temps pour devenir « cuivre ».

### II.12.2.Caractéristique :

Métal de couleur rougeâtre ou rouge, le cuivre possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique. Le métal très pur est très résistant à la corrosion, mais aussi très malléable. L'ion cuivrique  $\text{Cu}^{2+}$  est soluble dans l'eau, et à faible concentration

#### II.12.2.1.Identification :

- Dureté (Mohs) : 3,5-4,5
- Densité : 8,93
- Clivage : absent
- Fracture : écailleuse
- Rupture : ductile (peu d'impuretés ou impuretés insolubles) ou cassante (impuretés solubles comme le phosphore)
- Couleur : rouge métallisé
- Éclat : métallique
- Système cristallin : cubique
- Classe cristalline et groupe d'espace : hexakis octaédrique -  $m\bar{3}m$
- Réseau de Bravais : cubique à face centrée
- Solubilité : acide nitrique, ammoniaque
- **Propriétés optiques**
- Transparence : opaque
- Éclat : métallique
- Trait : rouge métallisé, rouge pâle
- Fluorescence : aucune

#### II.12.2.2.Propriétés physiques :

## Chapitre II : Métaux lourds

---

Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille que l'argent et l'or, parce que chacun possède une orbitale S occupée par un seul électron sur des sous-couches totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques (configuration électronique [Ar]  $3d^{10} 4s^1$ ). Comme l'argent et l'or, le cuivre se travaille facilement, étant ductile et malléable. La facilité avec laquelle on peut lui donner la forme de fils, ainsi que son excellente conductivité électrique le rendent très utile en électricité. On trouve usuellement le cuivre, comme la plupart des métaux à usage industriel ou commercial, sous une forme polycristalline à grains fins. Les métaux polycristallins présentent une meilleure solidité que ceux sous forme monocristalline, et plus les grains sont petits, et plus cette différence est importante<sup>10</sup>.

Le cuivre présente une couleur rougeâtre, orangée ou brune due à une couche mince en surface (incluant les oxydes). Le cuivre pur est de couleur rose saumon. Le cuivre, l'osmium (bleu) et l'or (jaune) sont les trois seuls métaux purs présentant une couleur autre que le gris ou l'argent. La couleur caractéristique du cuivre résulte de sa structure électronique : le cuivre constitue une exception à la loi de Madelung, n'ayant qu'un électron dans la sous-couche 4s au lieu de deux. L'énergie d'un photon de lumière bleue ou violette est suffisante pour qu'un électron de la couche d l'absorbe et effectue une transition vers la couche s qui n'est qu'à-demi occupée. Ainsi, la lumière réfléchie par le cuivre ne comporte pas certaines longueurs d'ondes bleue / violette et apparaît rouge. Ce phénomène est également présent pour l'or, qui présente une structure correspondante  $5s/4d^{11}$ . Le cuivre liquide apparaît verdâtre, une caractéristique qu'il partage avec l'or lorsque la luminosité est faible.

### II.12.2.3. Propriétés électriques :

La similitude de leur structure électronique fait que le cuivre, l'argent et l'or sont analogues sur de nombreux points : tous les trois ont une conductivité thermique et électrique élevée, et tous trois sont malléables. Parmi les métaux purs et à température ambiante, le cuivre présente la seconde conductivité la plus élevée ( $59,6 \times 10^6$  S/m), juste après l'argent. Cette valeur élevée s'explique par le fait que, virtuellement, tous les électrons de valence (un par atome) prennent part à la conduction. Les électrons libres en résultant donnent au cuivre une densité de charges énorme de  $13,6 \times 10^9$  C/m<sup>3</sup>. Cette forte densité de charges est responsable de la faible vitesse de glissement des courants dans un câble de cuivre (la vitesse de glissement se calcule comme étant le rapport de la densité de courant à la densité de charges). Par exemple, pour une densité de courant de  $5 \times 10^6$  A·m<sup>-2</sup> (qui est normalement la densité de courant maximum présente dans les circuits domestiques et les réseaux de transport), la vitesse de glissement est juste un peu supérieure à 1/3 mm/s<sup>12</sup>.

### II.12.2.4. Propriétés chimiques :

Le cuivre ne réagit pas avec l'eau, mais réagit lentement avec l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde de cuivre brun-noir. Contrairement à l'oxydation du fer par une atmosphère humide, cette couche d'oxyde empêche toute corrosion en masse. Une couche verte de carbonate de cuivre, appelée vert-de-gris, se remarque souvent sur les constructions

## Chapitre II : Métaux lourds

---

anciennes en cuivre, La toxicité alimentaire des oxydes formés a justifié l'étamage (ajout d'une couche protectrice d'étain) traditionnel des instruments et récipients culinaire en cuivre.

Le cuivre réagit avec le sulfure d'hydrogène — et toutes les solutions contenant des sulfures, formant divers sulfures de cuivre à sa surface. Dans des solutions contenant des sulfures, le cuivre, présentant un avilissement de potentiel par rapport à l'hydrogène, se corrodera. Le cuivre se dissout lentement dans les solutions aqueuses d'ammoniaque contenant de l'oxygène, parce que l'ammoniac forme avec le cuivre des composés hydrosolubles. Le cuivre réagit en présence d'une association d'oxygène et d'acide chlorhydrique pour former toute une série de chlorures de cuivre. Le chlorure de cuivre(II) bleu/vert, lorsqu'il est porté à ébullition en présence de cuivre métallique, subit une réaction de rétrodismutation produisant un chlorure de cuivre(I) blanc.

### II.12.2.5. Composés du cuivre :

Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement +2, par lesquels ils confèrent une couleur bleue ou verte due aux minéraux qu'ils constituent, comme la turquoise. Cette propriété des sels de cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  fait qu'ils ont été largement utilisés à travers l'histoire dans la fabrication des pigments. Les éléments architecturaux et les statues en cuivre se corrodent et acquièrent une patine verte caractéristique. Le cuivre se retrouve de manière significative dans les arts décoratifs, à la fois sous forme métallique et sous forme de sels colorés.

Les composés de cuivre présentent quatre états d'oxydation :

- le cuivre(I), souvent nommé cuivreux
- le cuivre(II), souvent nommé cuivrique
- le cuivre(III)
- le cuivre(IV)

Les deux premiers sont les plus fréquents

### II.12.3. Présence du cuivre dans la nature

Le cuivre est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydé ou sulfurés. Il peut se trouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanure, ammoniaque, produits organiques, etc.).

### II.12.4. Toxicité du cuivre

Le cuivre joue un rôle très important dans de nombreux processus biologiques, voir essentiel pour certains organismes qui l'incorporent dans de nombreuses enzymes [116].

Par contre, trop de cuivre peut causer des problèmes de santé importants, sachant que les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. On connaît des contaminations humaines et animales dès l'âge du bronze, autour notamment des anciennes mines de cuivre [117].

La toxicité du cuivre se manifeste par l'apparition de léthargie (sommolence) [118], associé au plomb, il semble pouvoir aggraver le risque de la maladie de Parkinson [119]. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. Le cuivre n'est pas encore déterminé comme étant un élément cancérigène.

## Chapitre II : Métaux lourds

### Données Générales :

<b>Nom</b>	Cuivre
<b>Symbole</b>	Cu
<b>Masse volumique</b>	8920 kg/m <sup>3</sup>
<b>Numéro</b>	29
<b>Groupe</b>	11
<b>Période</b>	4
<b>Bloc</b>	d
<b>Couleur</b>	Cuivré, métallique

### Propriétés atomiques :

<b>Masse atomique</b>	63.536 u
<b>Configuration électronique</b>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
<b>Électrons par niveau d'énergie</b>	2, 8, 18, 1
<b>États d'oxydation</b>	2, 1
<b>Structure cristalline</b>	Cubique face centrée

### Propriétés physiques :

<b>État ordinaire</b>	Solide
<b>Température de fusion</b>	1357.6 K
<b>Énergie de fusion</b>	13.05 kJ/mol

### II.12.5.Utilisation du cuivre :

Les propriétés du cuivre (haute conductivité électrique et thermique, résistance à la corrosion, recyclabilité) font de ce métal une ressource naturelle très utilisée. Dans l'électricité, l'électronique, les télécommunications (réseaux câblés, microprocesseurs, batteries), dans la construction (tuyauterie d'eau, couverture), dans l'architecture, les transports (composants électro-mécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices), les machines-outils, des produits d'équipement (plateformes pétrolières) et de consommation (ustensiles de cuisine) mais aussi des pièces de monnaie comme l'euro<sup>42</sup>.

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté.

On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel

## Chapitre II : Métaux lourds

---

pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture.

La concentration en cuivre de l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près de fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition.

Les gens qui vivent dans des maisons ayant encore des tuyauteries en plomb sont exposés à des niveaux de cuivres plus élevés. En effet, le cuivre peut se retrouver dans l'eau potable par la corrosion des tuyaux.

L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent. Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène

### II.12.6. Impact sur l'environnement

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leur rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé.

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles: poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples: l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates. Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure.

Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les

## Chapitre II : Métaux lourds

---

eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés.

Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des micro-organismes et des vers de terre. La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait.

Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé.

### **II.12.7.Méthodes de dépollution :**

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

### **II.13. D'adsorption :**

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

#### **II.13.1.Description du phénomène d'adsorption :**

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores figure III.1.

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

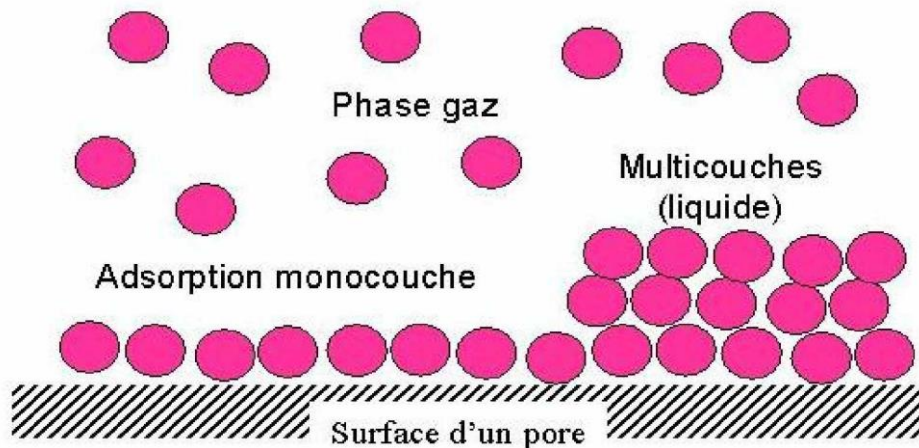


Figure 16 : phénomène d'adsorption [120]

### II.13.2. Caractéristiques de l'adsorption

#### II.13.2.1. Adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide. Ces interactions sont aussi appelées forces de **Van Der Waals**. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals.

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [120].

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

#### II.13.2.2. Adsorption chimique :

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

#### II.13.2.3. Cinétique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide.

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de



## Chapitre II : Métaux lourds

---

soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [120].

**1-**Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

**2-**Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

**3-** Diffusion de surface 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.

### II.13.3. Isothermes d'adsorption :

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

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

#### II.13.3.1. Isotherme d'adsorption à l'interface solide liquide :

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

- L'adsorption est essentiellement confinée à une monocouche au dessous de la surface. Ce cas est analogue à la chimisorption de gaz ; mais contrairement à la chimisorption, la chaleur d'adsorption des corps dissous est beaucoup plus faible que la chaleur d'adsorption de la chimisorption.
- L'adsorption se fait en multicouche. La couche interfaciale est formée de 20 à 25 monocouches empilées

#### II.13.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [121]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

##### II.13.4.1. Le modèle de Langmuir :

La théorie de Langmuir [121] permet de rendre compte d'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption. Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ;

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

## Chapitre II : Métaux lourds

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

Il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = Q_m [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \dots\dots(2)$$

Avec :

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

**Q<sub>e</sub>** : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

**Q<sub>m</sub>** : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

**K<sub>L</sub>** : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

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

$$Q_e = Q_m \cdot K_L C_e \dots(3)$$

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

$$C_e / Q_e = [1 / Q_m] \cdot C_e + 1 / (K_L \cdot Q_m) \dots\dots(4)$$

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

### II.13.4.2 Le modèle de Freundlich :

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

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \dots\dots\dots(5)$$

Avec

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

**Q<sub>e</sub>** : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

**K<sub>F</sub>** : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

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

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

$$\log Q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \dots(6)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de  $1/n$ , différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

## Chapitre II : Métaux lourds

---

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

Plus  $1/n$  est important plus la soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [121]..

### II.13.5. Les types d'adsorbants :

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

#### II.13.5.1. Les charbons actifs [121]

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

#### II.13.5.2. Les adsorbants minéraux

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

##### a- Les argiles

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

##### b- Les zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub>, de formule globale (AlO<sub>2</sub>M, nSiO<sub>2</sub>) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et n/1. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépassent pas 900 m<sup>2</sup> /g. mais, ils présentent une bonne sélectivité .

##### c- Les gels de silice

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

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m<sup>2</sup> /g [121].

### II.13.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

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

## Chapitre II : Métaux lourds

---

### II.13.6.1. 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.

### II.13.6.2. Facteurs caractérisants l'adsorbat

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

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

### II.13.6.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

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

#### a-La surface spécifique

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

#### b-La structure de l'adsorbant

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

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

#### c-La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [121].

### II.13.7. Conclusion

La pollution par les métaux lourds est un problème qui se pose de plus en plus fréquemment et notamment dans les zones d'activités minières ou métallurgiques. Le plomb et le cuivre sont fortement utilisés dans l'industrie en tant qu'éléments d'alliages ou catalyseurs, et on découvre depuis peu leurs impacts sur la santé et l'environnement. La compréhension des mécanismes de migration de ses éléments dans la géosphère est une étape importante pour leur comportement dans l'environnement.

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamique sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption.

# Chapitre III

## CHAPITRE III: protocoles et techniques de caractérisation

### III-1 Introduction :

Ce chapitre traite la méthode de synthèse hydrothermale ayant permis de préparer des magadiite-Na dans le système  $C_2 H_5OH$ ,  $NaOH$ ,  $SiO_2$ .

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

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

### III-2 Réactifs utilisés :

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

Tableau N°17 : liste des principaux réactifs utilisés

Protocole	Réactifs	Caractéristiques
<b>Synthèse de la magadiite-Na</b>	Solide colloïdale ludox AS40	40% $SiO_2$ ,60% $H_2O$
	Tétraéthylorthosilicate (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$
	Hydroxyde de sodium (NaOH)	98%
	Ethanol	96%
	Ammoniaque	$NH_4OH$
<b>Extraction</b>	Xylénol orange	/
	Nitrate de plomb	$Pb(NO_3)$
	Nitrate de cuivre	$Cu (NO_3)$
	Arsenazo	/

III-3 Protocoles utilisés :

III-3-1 Le protocole de synthèse :

Synthèse de la magadiite (synthèse thermique)

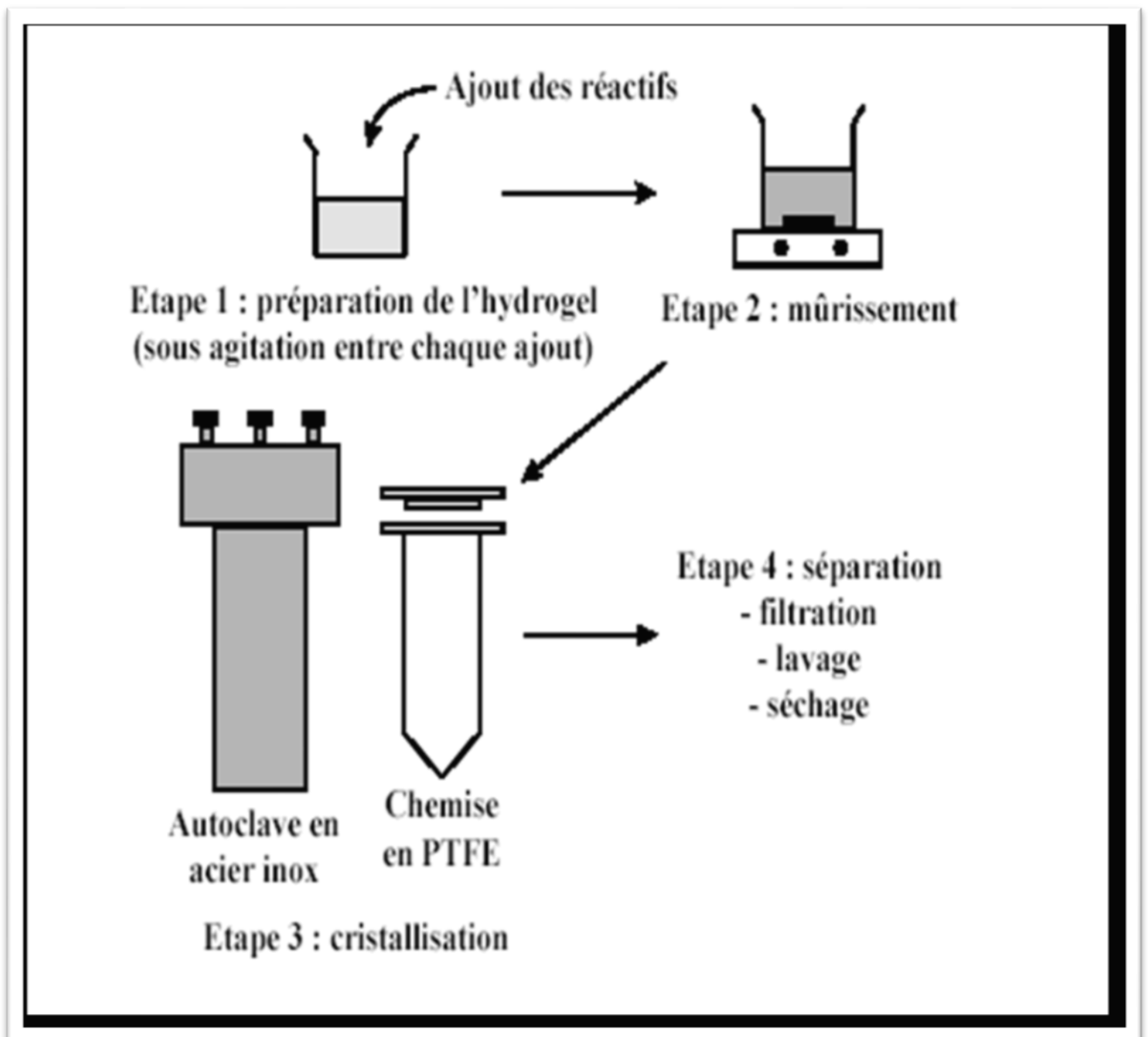


Figure N°17 : étapes de synthèse hydrothermale



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

#### a) Mode opératoire:

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

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

### III-3-1-2 Mûrissement :

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

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

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

### III-3-1-4 Récupération de solide :

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

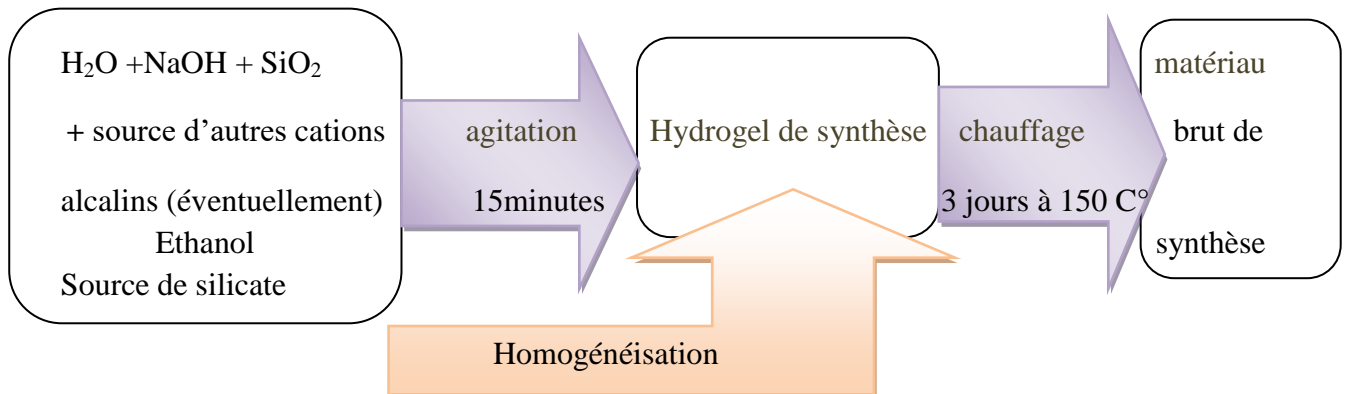
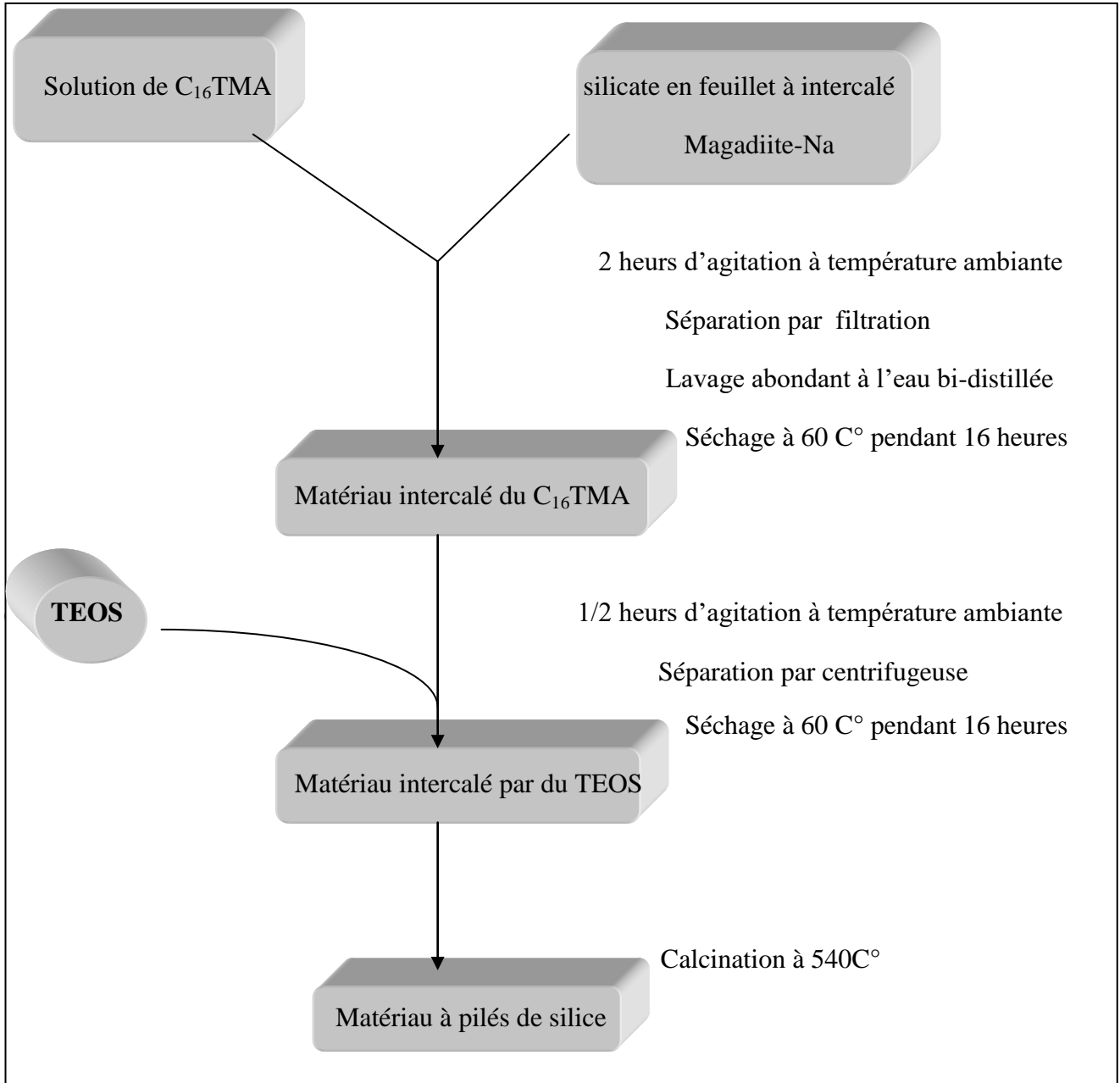


Figure N°18: procédé de préparation de gel réactionnel

### III.4. Protocole d'intercalation et de pontage :

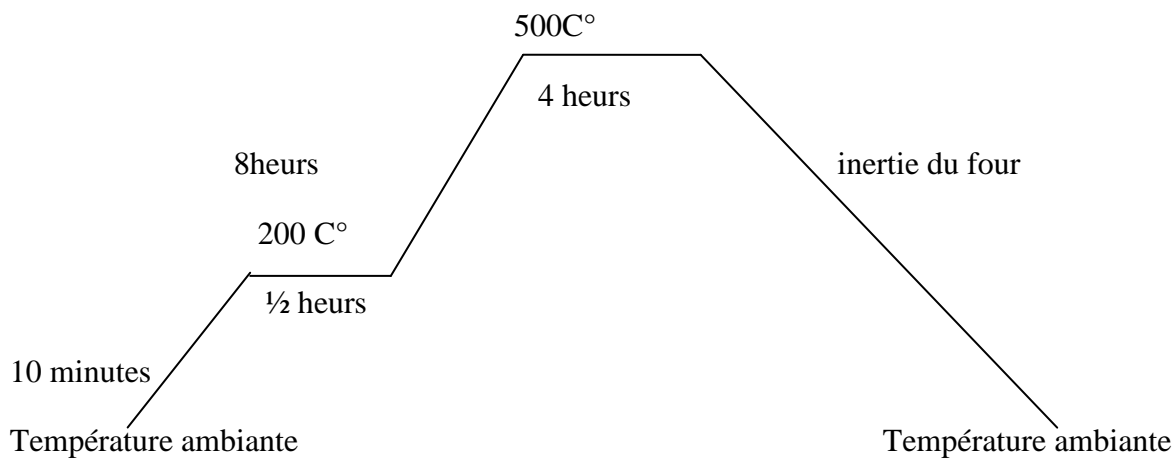
L'intercalation de magadiite-Na par le cetyltriméthylammonium ( $C_{16}TMA$ ) a été réalisée dans le but d'écartier les feuillets silicates et permettre par la suite la préparation de matériaux à piliers de silice. Le protocole d'intercalation et de pontage est présenté sur la figure N° 20



**Figure N°20 Procède d'intercalation et de pontage**

Le matériau échangé par le cetyltriméthylammonium et intercalé par le tétraméthylorthosilicate subit ensuite un traitement thermique dans le but de préparer un

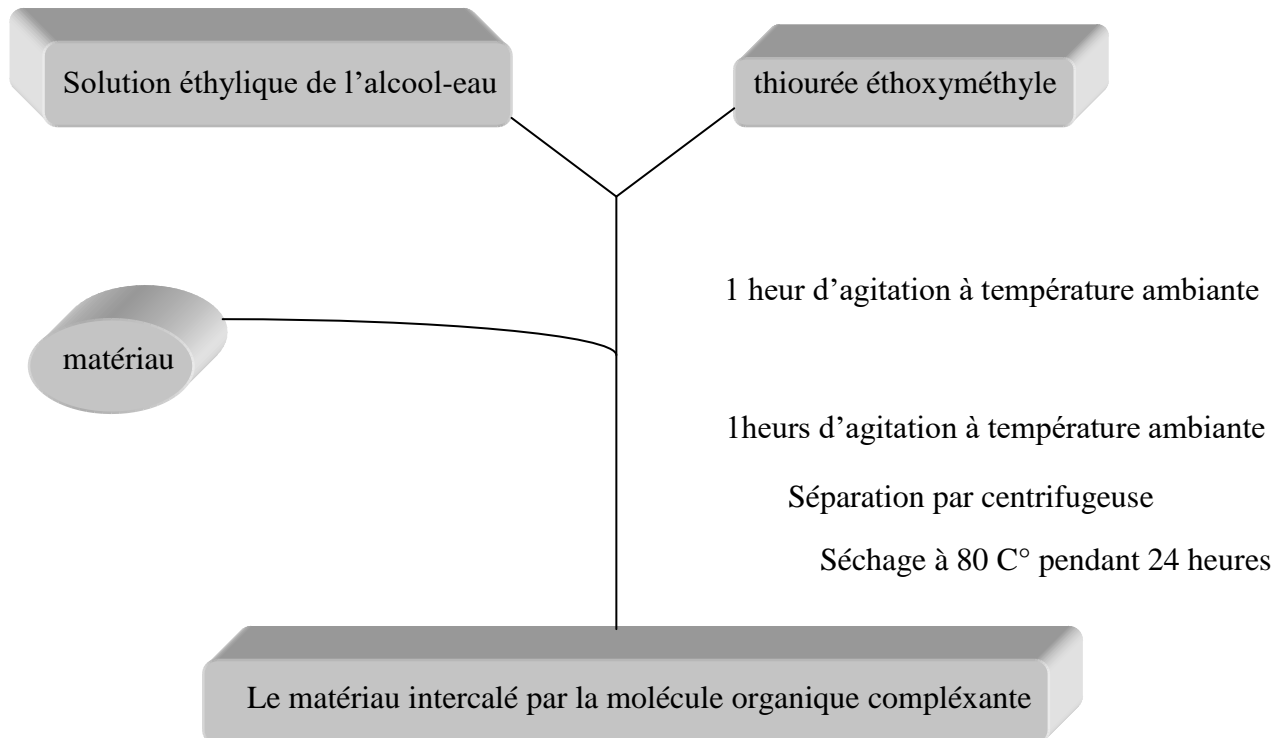
matériau à pilier de silice rigide et résistant. Le profil de calcination est présenté sur la figure N°21.



**Figure N°21 profil de calcination de solide obtenu après intercalation par C16TMA et pontage par TEOS.**

### III.5. Protocole d'intercalation des matériaux préparés avec d'une molécule organique complexante (thiourée éthoxyméthyle) :

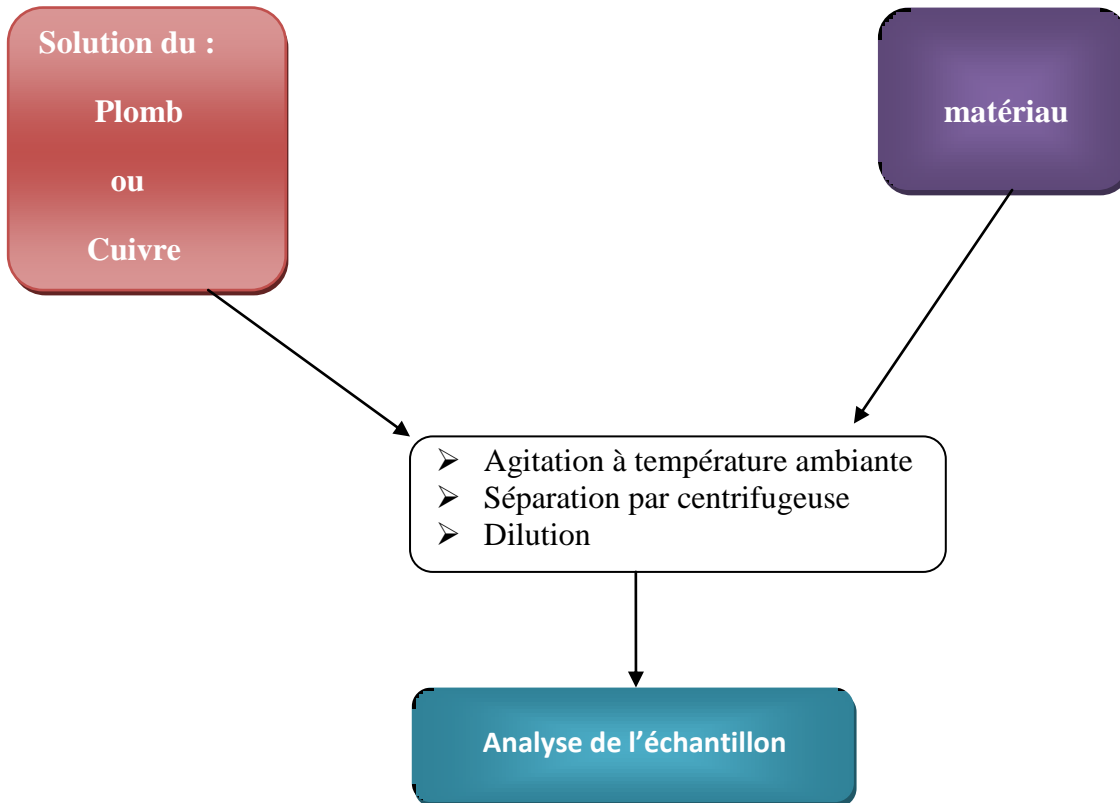
Nous avons suivi le protocole élaboré au laboratoire de chimie analytique, celui-ci est présenté sur la figure N°22 :



**FigureN° 22 protocole d'intercalation par la molécule organique**

### III-6 Protocole d'extraction :

Nous avons suivi le protocole élaboré au laboratoire de chimie analytique de l'université de Ghardaïa. Celui-ci est présenté sur la figure N°19



**Figure N°23 : protocole d'extraction**

### III-7 Techniques de caractérisations utilisées :

#### III.7.1. l'analyse thermique ATD-TG :

##### III.7.1.1. La thermogravimétrie (TG) :

La TG est une méthode d'analyse qui permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours de son chauffage. Ce qui permet de déterminer la teneur en eau du composé ainsi que la matière organique.

##### III.7.1.2. L'analyse thermique différentielle (ATD) :

L'ATD est une méthode physique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique, puisqu'elle met à profit les effets thermiques, positifs (endothermique) ou négatifs (exothermique) selon les cas, qui accompagnent ces changements.

#### III-7-2 Diffraction des rayons X :

Les rayons X sont des radiations électromagnétique, ils sont caractérisés par des longueurs d'onde allant de 0.1 à 10Å° toutefois, en cristallographie, ce sont surtout les rayons X de grande énergie, c'est-à-dire de courte longueur d'onde, qui sont utilisés (0.1 à 2.5Å°), les distances interatomique caractéristique des solides sont de l'ordre de l'Angstrom. Une sonde électromagnétique pouvant servir à l'étude de la structure microscopique des solides doit absolument avoir une longueur d'onde du même ordre de grandeur, d'où l'utilisation des rayons X en cristallographie. Les cristaux sont des réseaux naturels, dont les intervalles entre plans réticulaires sont aussi du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X.

Les polysilicates lamellaires sont constitués de couches empilées les unes sur les autres la diffraction des rayons X (DRX) s'avère donc très utile pour déterminer la distance entre deux couches adjacentes. On nomme cette distance l'espacement basal. La raie du premier ordre dans un diagramme de diffraction est la raie  $d_{001}$  et donne directement l'espacement basal du minéral.

L'appareil utilisé est un modèle PHILIPS PW830 opérant à un voltage à 40kv et un courant de 30mA, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre  $\lambda=1.54184\text{Å}$

Si  $d_{hkl}$  est la distance entre les plans réflecteurs d'une même famille désigné conventionnellement par les indices de Miler h, k, l. la condition de diffraction pour cette famille de plan est énoncée par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots(7)$$

d'où

$\lambda$  : représente la longueur d'onde de rayon X incident.

$\theta$  : l'angle d'incidence.

n : est un nombre entier.

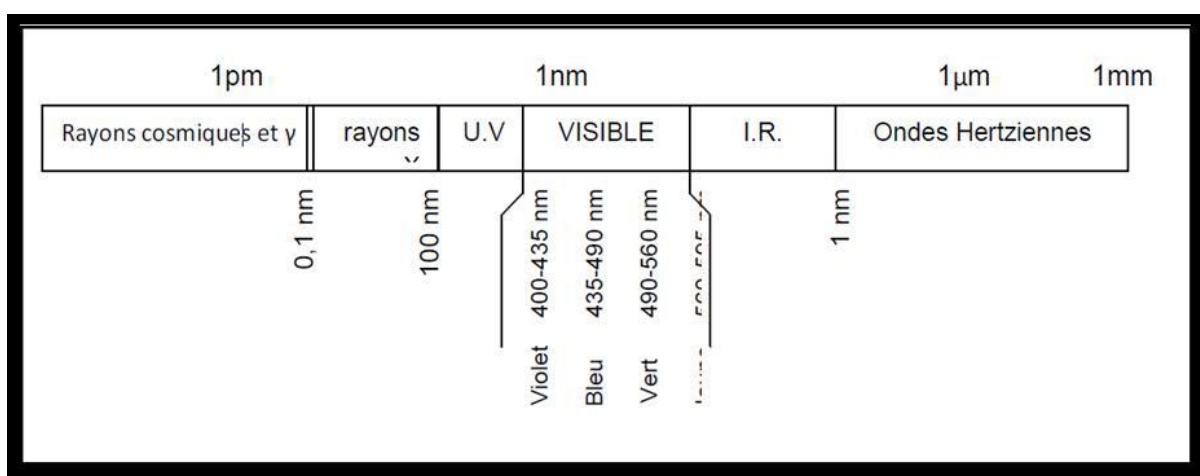
### III-7-3 Spectroscopie infrarouge :

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

### III-7-4 Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible :

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

- proche UV (185-400 nm). - VISIBLE (400-700 nm). - très proche infrarouge (700 -1100 nm). La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm



**Figure N°24 : schéma représente le domaine spectral UV-VIS**

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

**Loi de Beer- Lambert :**  $A = \epsilon \cdot l \cdot c$  .....(8)

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

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

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

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

Où  $A = \log_{10} I_0 / I$  et  $T = I / I_0$  .....(9)

## CHAPITRE III: protocoles et techniques de caractérisation

D'où  $I_0$ : intensité de faisceau lumineux incident (avant l'absorption).  
 $I$ : intensité de faisceau lumineux sortant (après l'absorption).  
 $T$ : transmittance (sans dimension).

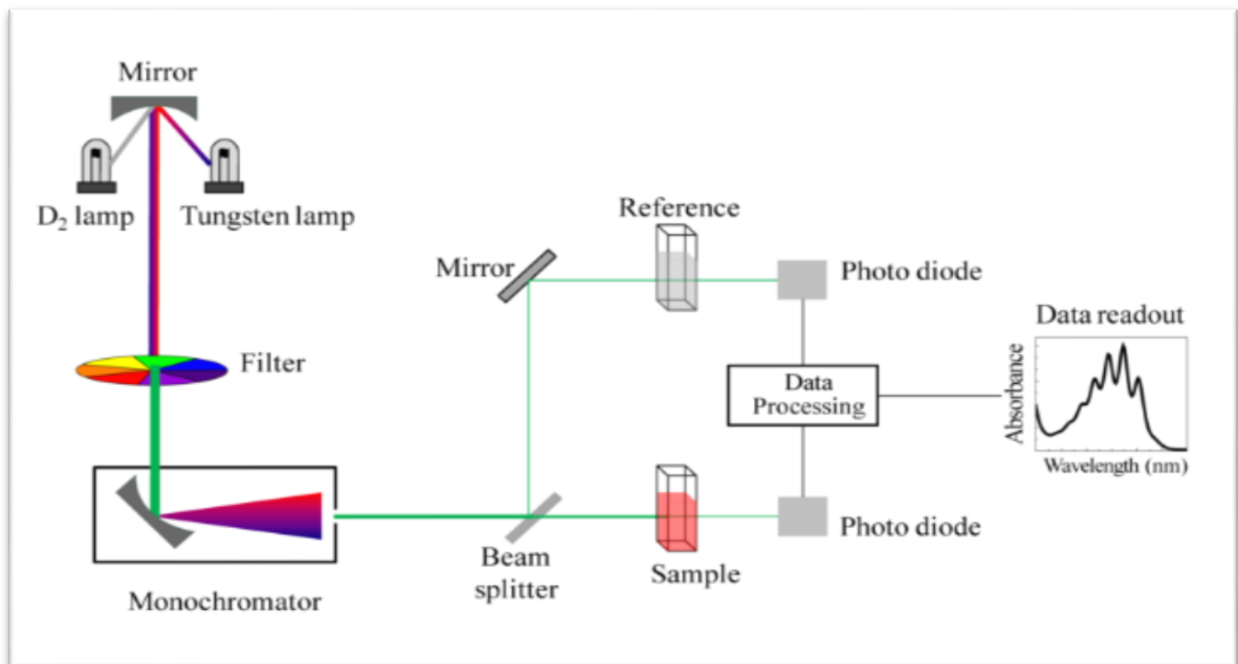


Figure N°25 : schéma représente le trajet optique.

# Chapitre IV



### IV.1. Introduction :

Dans ce travail on essayera la synthèse d'un matériau argileuse qui est la magadiite-Na et la préparation d'un autre matériau microporeux par l'intercalation de la magadiite-Na synthétisée au laboratoire par les ions cétyltriméthylammonium ( $C_{16}TMA$ ) et du tétraéthylorthosilicate (TEOS) suivie d'une calcination à température élevée.

Ce matériau aussi est intercalé par la molécule organique la thiourée éthoxyméthyl et ensuite utilisé ces matériaux dans l'extraction des métaux lourds comme le plomb et le cuivre.

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

### IV.2.Synthèse de la magadiite:

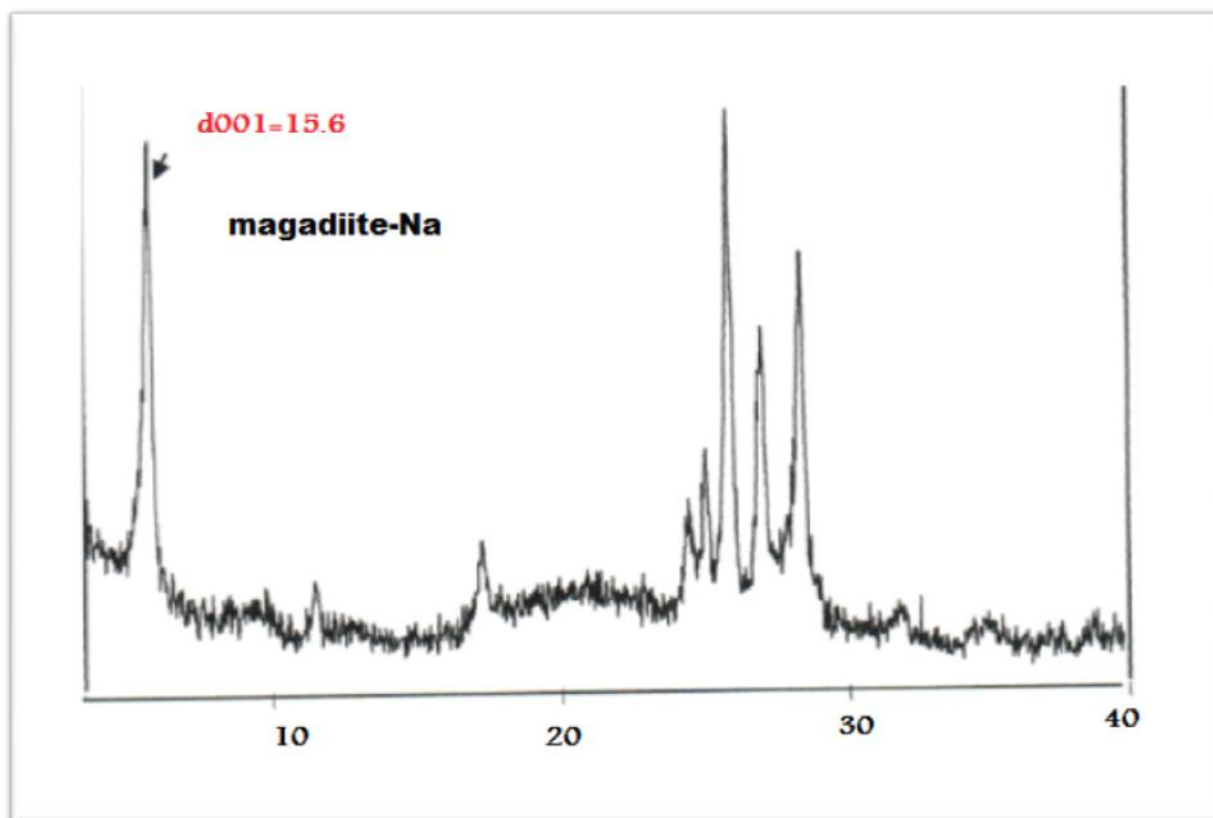
On mélange à une solution alcaline de soude on ajoute sous agitation l'ammoniaque et la source de silice (Ludox), puis de l'éthanol. Après l'homogénéisation à température ambiante Le mélange réactionnel de composition molaire  $340 H_2O$ ,  $3NaOH$ ,  $22.5 SiO_2$ ,  $40C_2H_5OH$  est transféré dans un autoclave en acier chemisé en téflon et cristallisé à  $150C^\circ$  pendant 3 jours sous pression autogène. Le produit obtenu est lavé à l'eau distillée, filtré et séché à  $60C^\circ$  pendant une nuit. Le matériau obtenue nommé **BM10**.

### IV.3.Techniques de caractérisations:

#### IV.3.1.Diffraction des rayons X :

Le diffractogramme de rayons X de la magadiite-Na synthétisée est présenté sur la figure N°24. Nous notons plusieurs réflexions 001 correspondant à une périodicité  $d_{001}$  de  $15.6\text{\AA}$

Un tel diffractogramme est caractéristique de la magadiite-Na et en accord avec les travaux de Brindley et la carte ICDD n° 42-1350.



**Figure N°24 : diffractogramme de rayons X caractéristique de magadiite-Na synthétique (échantillon BM10)**

### IV.3.2. Analyse chimique :

La composition chimique de la magadiite-Na synthétisée dans le milieu éthanol eau (échantillon BM10) a été déterminée en combinant les analyses chimiques et thermiques (tableau N°18), d'après les résultats du tableau N°18 la formule chimique empirique suivante :  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29.8}\text{H}_2\text{O}$  a été proposé pour la magadiite-Na de synthèse (échantillon BM10) cette composition chimique est similaire à celle proposée par Lagay et al en 1973 [15].

**Tableau N°18** : composition chimique de la magadiite-Na synthétique (échantillon BM10)

échantillon	Perte de masse (%) <sup>a</sup>	Sodium (% en poids) <sup>b</sup>	Silicium (% en poids) <sup>b</sup>
magadiite-Na échantillon BM1	<b>12.9</b>	<b>4.8</b>	<b>37.5</b>

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

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

### IV.4. Intercalation :

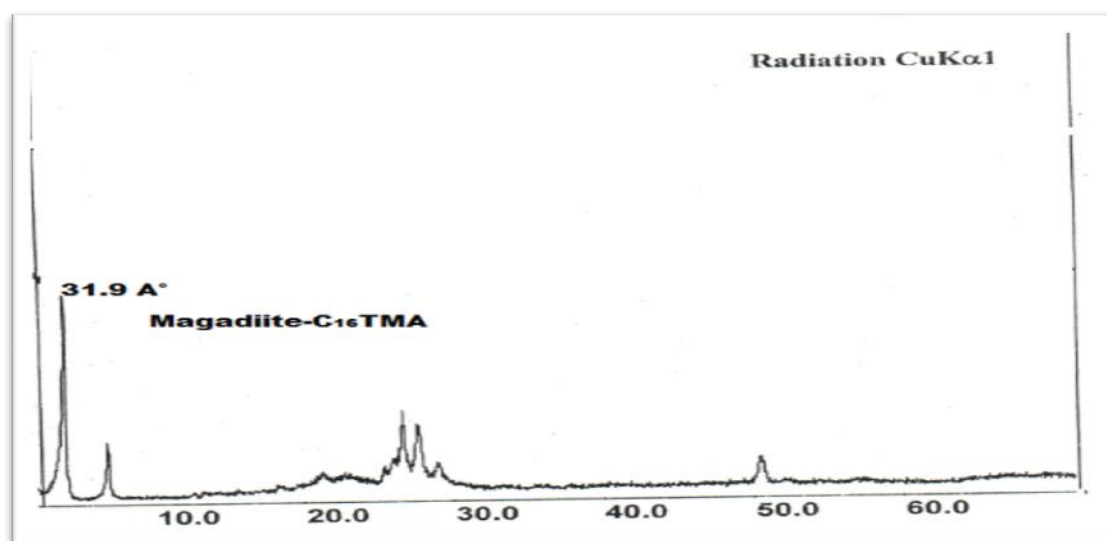
1.5 g de la magadiite-Na est mélangée avec une solution 0.1M de cétyltriméthylammonium ( $C_{16}TMA$ ) sous agitation pendant 2 heures à une température ambiante, après plusieurs lavages à l'eau distillée, le produit obtenu est filtré, séché dans une étuve à  $60^{\circ}C$  pendant 24heurs, le matériau intercalé nommé BM20 est caractérisé par quelque technique d'analyses.

### IV.5. Techniques de caractérisations :

#### IV.5.1. Diffraction des rayons X :

La figure N°25 présente le diffractogramme de rayons X de l'échantillon BM20 magadiite-Na intercalé du  $C_{16}TMA$ .

On remarque que la réflexion (001) devient plus fine plus intense lorsque le taux d'échange augmente. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les feuillets silicates de la magadiite deviennent intercalés d'une manière homogène lorsque le taux d'échange augmente. La périodicité  $d_{001}$  passe indépendamment du taux d'échange en  $C_{16}TMA$  de  $15.6\text{\AA}$  pour la magadiite-Na à  $31.9\text{\AA}$  pour la magadiite-  $C_{16}TMA$ .



**Figure N°25 : diffractogramme de rayons X caractéristique de magadiite- $C_{16}TMA$  intercalé**

#### IV.5.2. Analyse chimique :

Le tableau N°19 donne les compositions et les formules chimiques de matériau intercalé avec les cations  $C_{16}TMA$  (l'échantillon BM20). Il apparait que le taux d'échange expérimental est en bon accord avec ceux prévu théoriquement, ceci peut être expliqué par une affinité de la magadiite pour les ions  $C_{16}TMA$  comparable à celle qu'elle a pour les ions sodium.

## Chapitre IV : partie expérimentale

**Tableau N°19** : composition chimique de la magadiite-Na et la magadiite-C<sub>16</sub>TMA.

échantillon	taux d'échange théorique(%)	Perte de masse (%) <sup>a</sup>	Sodium (% en poids) <sup>b</sup>	taux d'échange expérimental (%)	formules chimiques
magadiite-Na échantillon <b>BM10</b>	0	12.9	4.8	0	Na <sub>2</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>29</sub> .8H <sub>2</sub> O
magadiite-Na intercalé échantillon <b>BM20</b>	100	39.9	0.7	84	(Na <sub>0.34</sub> C <sub>16</sub> TMA <sub>1.43</sub> )Si <sub>14</sub> O <sub>29</sub> .3.8H <sub>2</sub> O

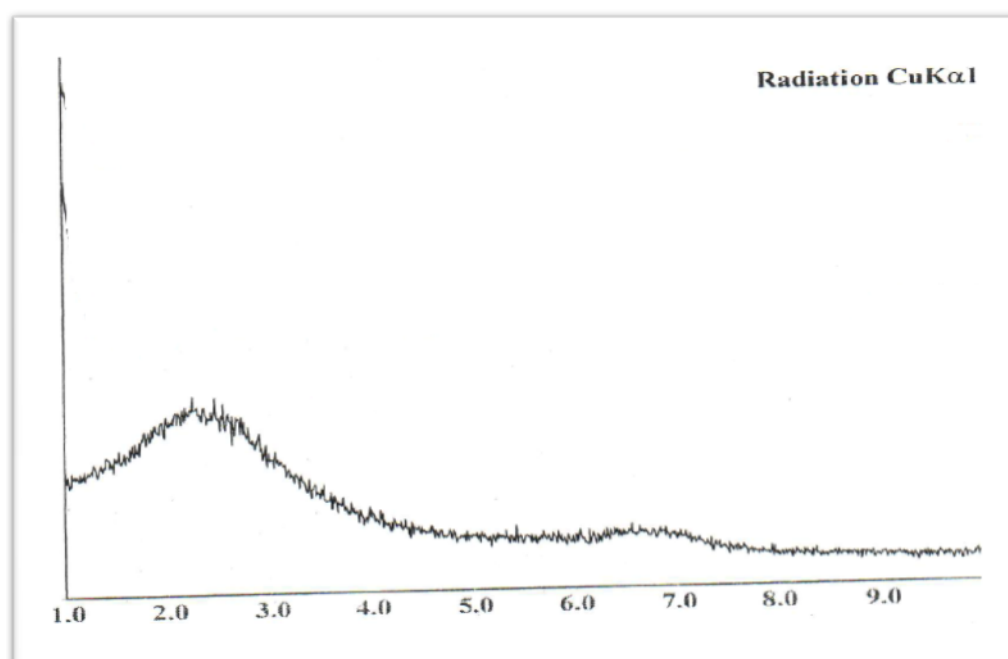
### IV.6.Préparation des matériaux à piliers de silice :%

Le matériau échangé avec du C<sub>16</sub>TMA est ensuite intercalés avec TEOS dans un rapport molaire de (1:9) pendant une 1 heure à température ambiante. Le produit obtenu est ensuite récupérés par centrifugation, séché dans une étuve à 60C° pendant 24 heures puis calciné à 540 C° nommé **BM21**, est caractérisé par diffraction des rayons X.

### IV.6.Techniques de caractérisations :

#### IV.6.1.Diffraction des rayons X :

La diffractogramme de rayon X de produit obtenu après traitement de la magadiite-C<sub>16</sub>TMA avec du TEOS et la calcination de l'échantillon à 540C° sous air permet d'éliminer la matière organique et de former les piliers de silice. La figure N°26 donne le diffractogramme de rayons X de l'échantillon calciné.



**Figure N° 26** : diffractogramme de rayon X de magadiite-C<sub>16</sub>TMA intercalé, ponté et calciné

### IV.7. Intercalation le matériau avec une molécule organique complexante :

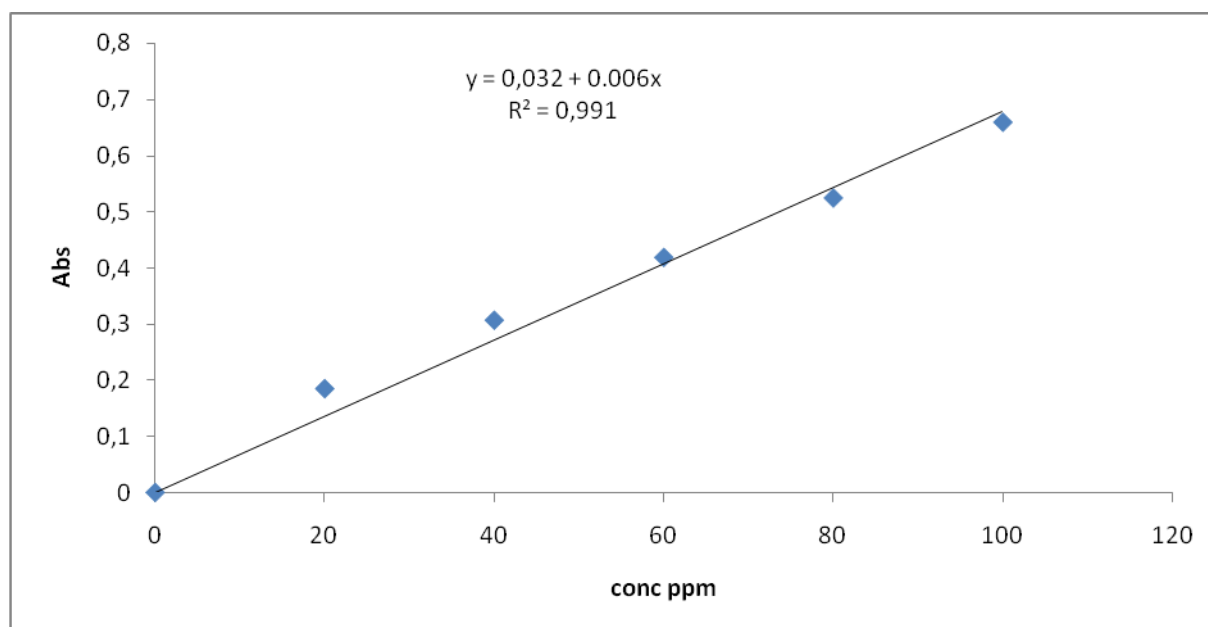
Dans le but d'augmenter leur capacité d'adsorption vis-à-vis des métaux lourds, la magadiite-Na (**BM10**) et le matériau à pilier de silice (**BM21**) sont intercalés par des molécules organiques de thiourée éthoxyméthyl. Ainsi, à 20ml d'eau distillée, on ajoute 20ml d'alcool éthylique contient 1mmol de thiourée éthoxyméthyl. L'émulsion obtenue est agitée pendant 1 heure à température ambiante. On ajoute ensuite à l'émulsion précédente 1 g de notre matériau .le mélange obtenu est agité pendant 1 heure à température ambiante. Le produit de l'intercalation est récupéré par centrifugation et séchage à 80C° pour 24 h les matériaux intercalés sont nommés **BM11 BM22**.

### IV.8.Etude d'extraction :

Dans cette étude on a suivi l'influence de quelque paramètre sur l'extraction des métaux lourds (le plomb et le cuivre) par la magadiite synthétisé (échantillon BM10) tels que le temps d'agitation, le pH initial de la solution et la concentration initial de la solution pour connaitre les meilleures conditions de ces extractions.

#### IV.8.1.Extractions du plomb:

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'analyse du plomb. Pour ce faire une courbe d'étalonnage. On a été faite, Ainsi, des solutions étalons de  $Pb^{+2}$  de concentration située dans le domaine de linéarité de l'absorption du plomb à 600nm (de 20ppm à 100 ppm) ont été préparées et analysées par spectrophotomètre UV en utilisant un colorant



$$R^2 = 0.991$$

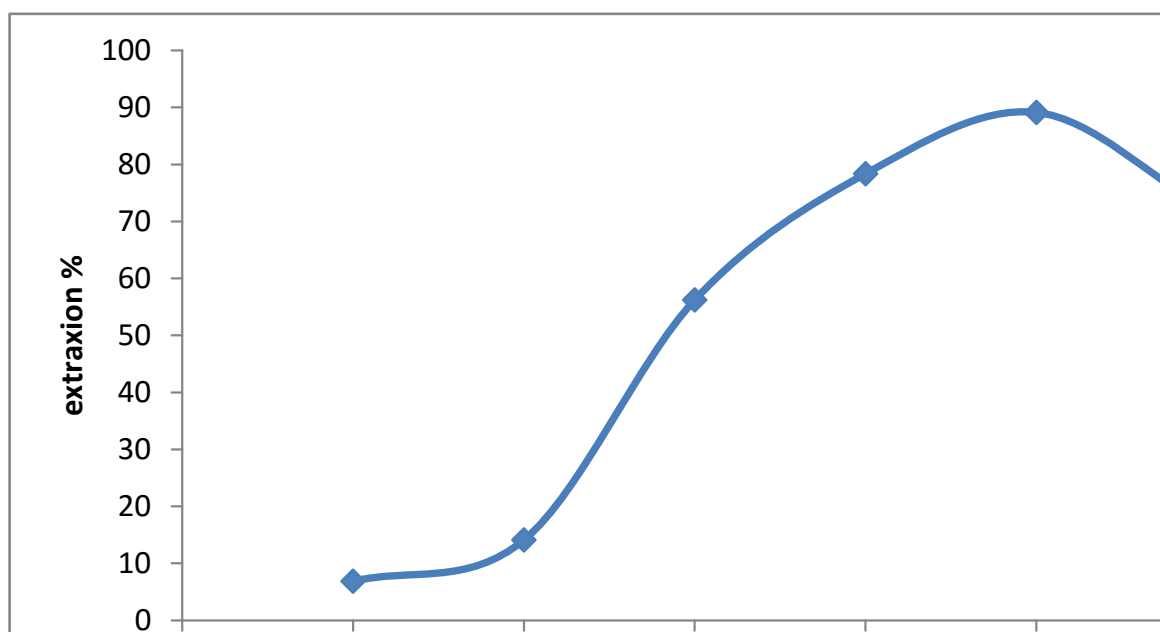
$$Abs = 0,032 + 0,006 * C$$

FigureN°27 : Courbe d'étalonnage d'UV de Pb+2.

### IV.8.1.1 Influence du temps de réaction

Dans un récipient, on introduit 0,05 g de solide magadiite-Na (BM10), puis, on ajoute 10 ml de la solution métallique du plomb  $Pb^{+2}$  de 100 mg/l, et de  $pH=5$ , le mélange est agité à 400 tr/min pendant des temps de réaction allant de 20 à 120 minutes à température ambiante.

Les suspensions sont ensuite séparées par la centrifugation pendant 20 minutes, et les surnageant analysés par Spectrophotométrie UV. Les résultats sont donnés sur les figures N°28



**Figure N°28 : Isothermes d'élimination de  $Pb^{+2}$  par magadiite-Na à différents temps de contact**

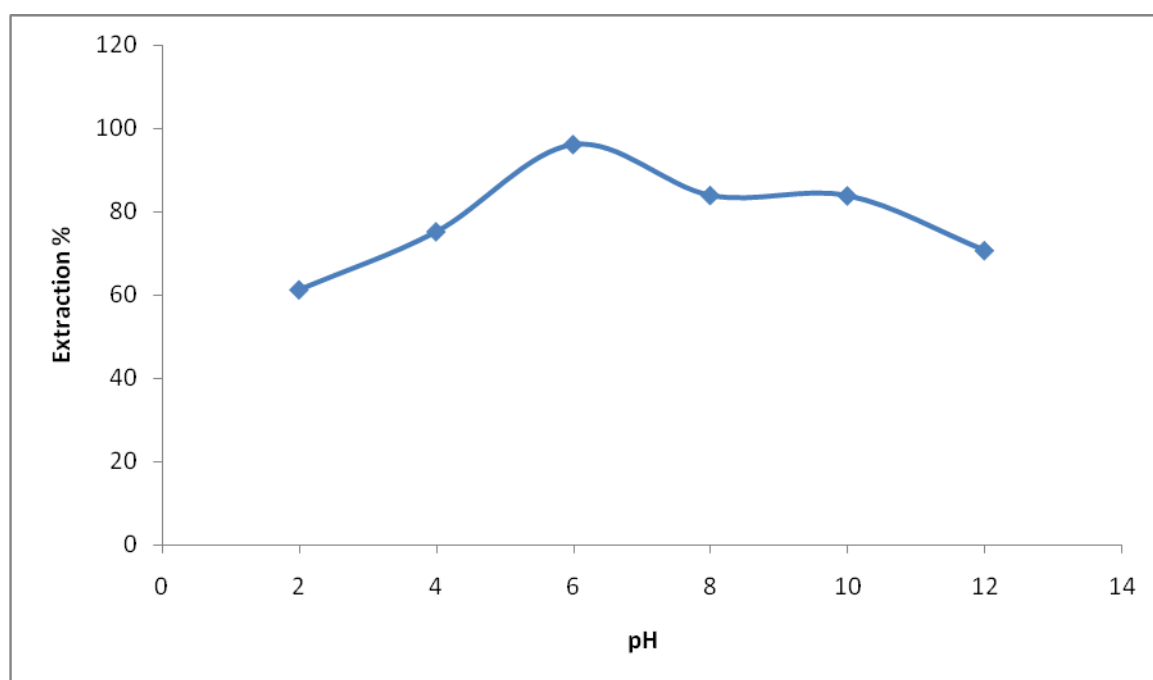
Le tracé de cette courbe montre que le taux d'extraction en plomb augmente avec le temps de réaction pour atteindre un maximum après 100 minutes de réaction. Ce temps pour lequel le taux d'extraction est maximum est utilisé dans la suite de ce travail.

### IV.8.1.2. Influence du pH de solution :

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

L'étude de l'adsorption du plomb sur la magadiite-Na est effectuée, pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 12, et les suspensions de la magadiite-Na sont préparés par ajout, sous agitation, 0.05 g du matériau à 10 ml d'une solution de  $Pb^{+2}$  d'une concentration égal à 100 ppm. Le pH de chaque solution a été préalablement ajusté à la valeur désirée par ajout de NaOH ou de  $HNO_3$  l'acide nitrique à 0.1 N. Après 100 minute d'agitation à température ambiante, les suspensions sont séparées par centrifugation et les surnageant analysés.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :

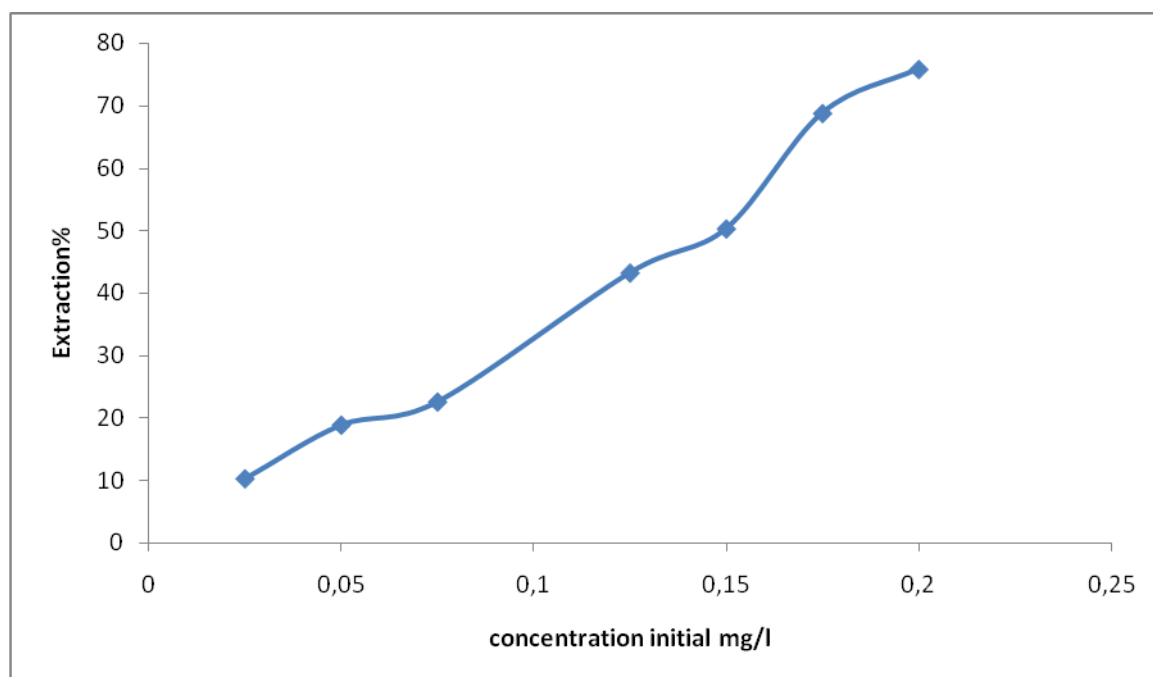


**Figure N°29 : Isothermes d'élimination de  $Pb^{+2}$  par magadiite-Na(BM10) à différent pH.**

La figure N°29 montre que le taux d'extraction du plomb par l'échantillon (BM10) est très faible à pH=2 et à pH = 12. Ce taux d'extraction augmente au maximum est situé à pH=6 et puis diminué lorsque le pH augmente. Cette valeur de pH pour laquelle le taux d'extraction du plomb est maximum est utilisée dans la suite de ce travail.

### **IV.8.1.3. Influence de la concentration initiale de la solution :**

L'étude de ce paramètre, nous permis de voir le comportement de matériau utilisés en présence de solution à différents concentration en Plomb. Les suspensions de la magadiite-Na (BM10) sont préparées par ajout, sous agitation, de 0,05 g de ce produit à 10 ml de solution Plomb de concentration allant de 0.025g/l à 2 g /l et de pH = 6. Après 100 minute de réaction à température ambiante, les suspensions sont séparées par centrifugation et les surnageant analysés. Les résultats sont donnés sur la figure suivante :



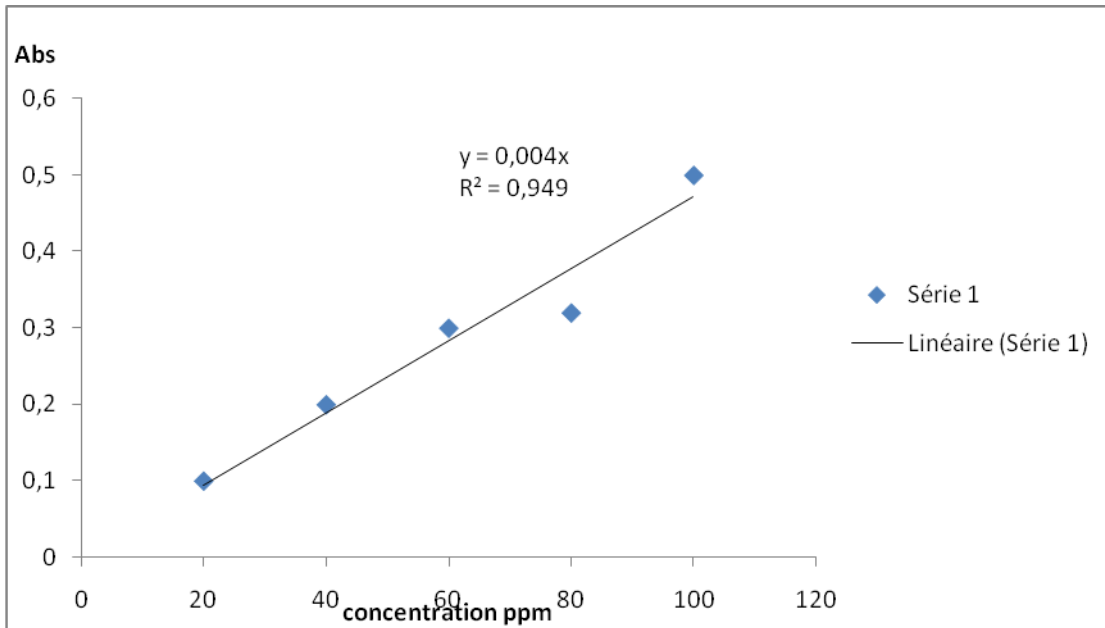
**Figure N°30 : isotherme d'influence de concentration initiale sur l'élimination de  $Pb^{+2}$ .**

Ce graphe représente la quantité de métal adsorbée, exprimée en mg de métal par gramme du matériau utilisé (mg/g), en fonction de la concentration initiale de la solution pour l'échantillon BM10. On observe que la quantité adsorbée augmente linéairement avec la concentration initiale du métal dans la solution, et on constate que la magadiite-Na présente une grande activité dans l'extraction du plomb.

### IV.8.2.Extractions du cuivre:

Ainsi dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'analyse du cuivre. Pour ce faire une courbe d'étalonnage on a été faite, des solutions étalons de  $Cu^{+2}$  de concentration située dans le domaine de linéarité de l'absorption du cuivre à 600 nm (de 20ppm à 100ppm) ont été préparées et analysées par spectrophotomètre UV en utilisant un colorant :





$$R^2 = 0,979130$$

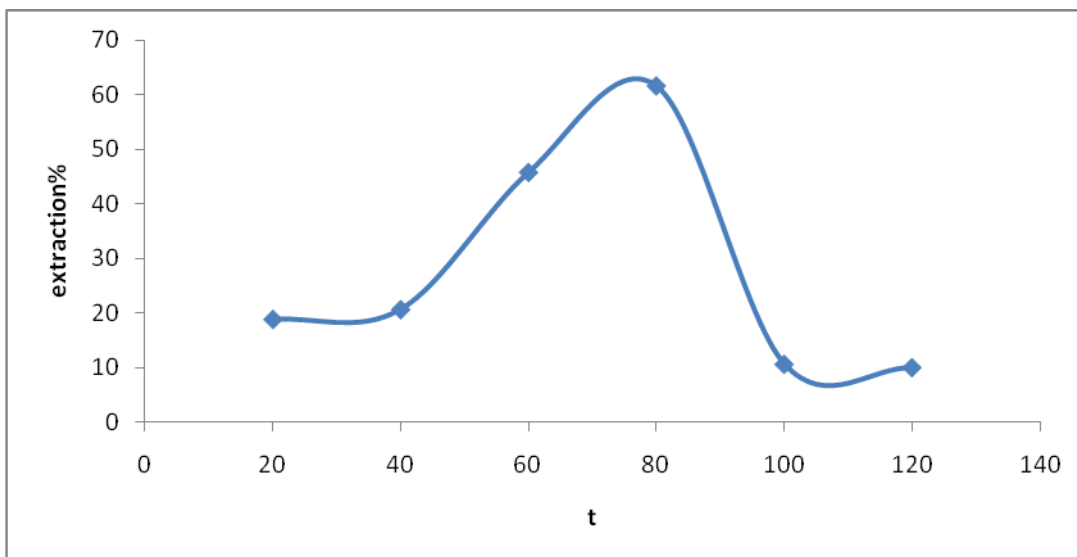
$$\text{Abs} = 0,0027 + 0,0001 * C$$

**Figure N°31 : Courbe d'étalonnage d'UV de Cu<sup>+2</sup>.**

### IV.8.1.1 Influence du temps de réaction

Dans un récipient, on introduit 0,05 g de solide magadiite-Na (BM10), puis, on ajoute 10 ml de la solution métallique du cuivre Cu<sup>+2</sup> de 100 mg/l, et de pH=5, le mélange est agité à 400 tr/min pendant des temps de réaction allant de 20 à 100 minutes à température ambiante.

Les suspensions sont ensuite séparées par la centrifugation pendant 20 minutes, et les surnagants analysés par Spectrophotométrie UV. Les résultats sont donnés sur les figures N°32



**Figure N°32 Isothermes d'élimination de Cu<sup>+2</sup> par magadiite-Na à différents temps de contact**

## Chapitre IV : partie expérimentale

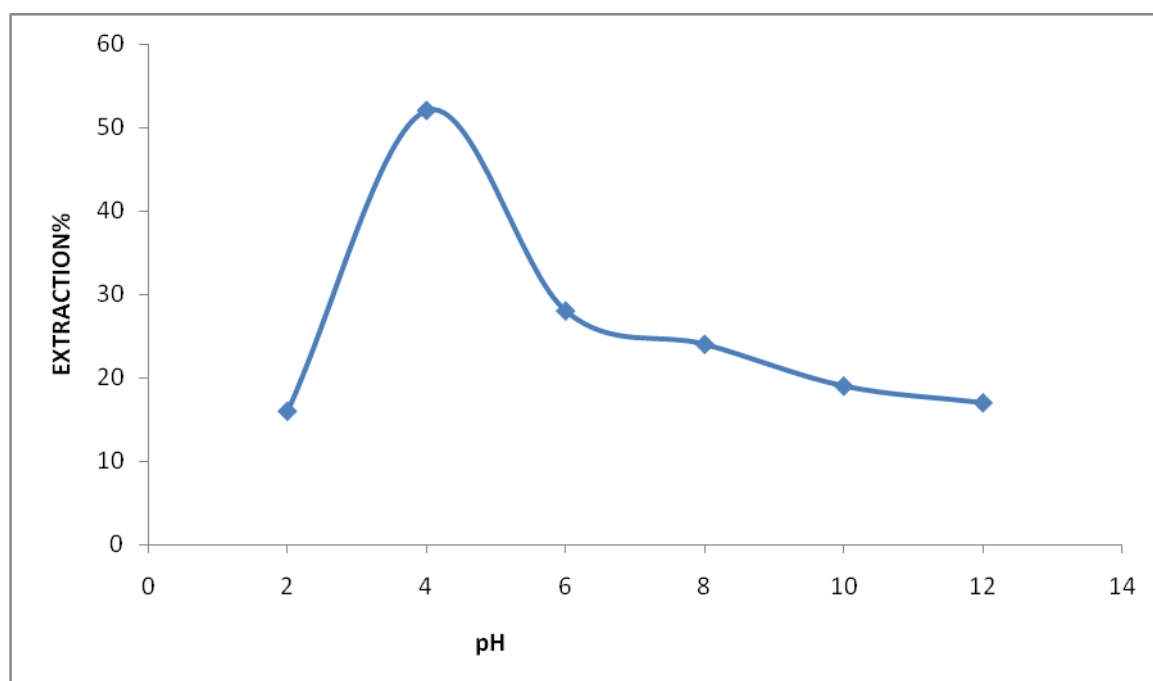
Le tracé de cette courbe montre que le taux d'extraction en cuivre augmente avec le temps de réaction pour atteindre un maximum jusqu'à 80 minutes de réaction. Ce temps pour lequel le taux d'extraction est maximum est utilisé dans la suite de ce travail.

### IV.8.1.2. Influence du pH de solution :

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

L'étude de l'adsorption du cuivre sur la magadiïte-Na est effectuée, pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 12, et les suspensions de la magadiïte-Na sont préparés par ajout, sous agitation, 0,05 g du matériau à 10 ml d'une solution de  $\text{Cu}^{2+}$  d'une concentration égal à 100 ppm. Le pH de chaque solution a été préalablement ajusté à la valeur désirée par ajout de NaOH ou de  $\text{HNO}_3$  l'acide nitrique à 0,1 N. Après 80 minute d'agitation à température ambiante, les suspensions sont séparées par centrifugation et les surnageant analysés.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :



**Figure N°33 : Isothermes d'élimination de  $\text{Cu}^{+2}$  par magadiïte-Na(BM10) à différent pH.**

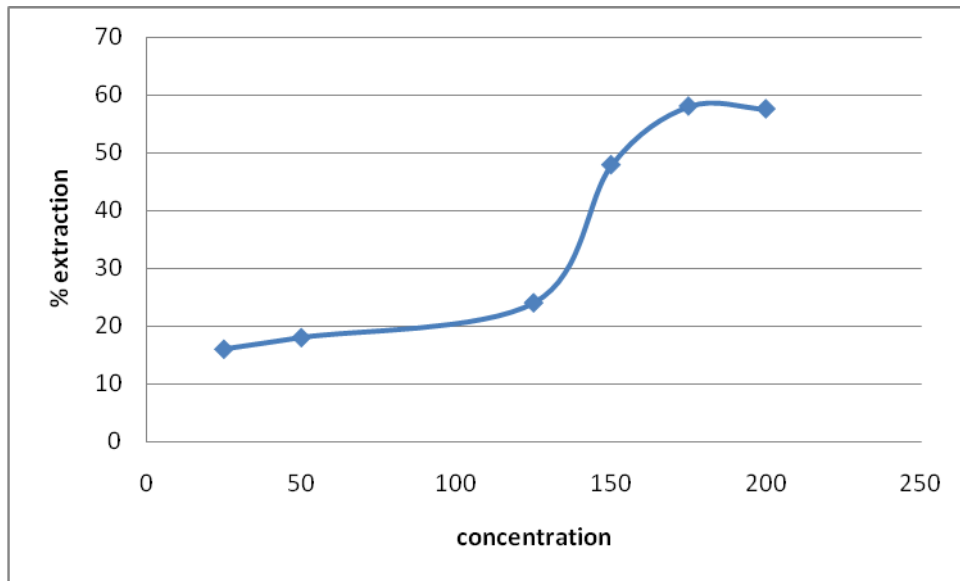
La figure N°33 montre que le taux d'extraction du cuivre par l'échantillon (BM10) est très faible à  $\text{pH}=2$  et à  $\text{pH} = 12$  et 8. Ce taux d'extraction augmente au maximum est situé à  $\text{pH}=4$  et puis diminué lorsque le pH augmente. Cette valeur de pH pour laquelle le taux d'extraction du cuivre est maximum est utilisée dans la suite de ce travail.

### IV.8.2.3. Influence de la concentration initiale de la solution :

L'étude de ce paramètre, nous permis de voir le comportement de matériau utilisés en présence de solution à différents concentration en cuivre. Les suspensions de la magadiïte-Na (BM10) sont préparées par ajout, sous agitation, de 0,05 g de ce produit à 10 ml de solution

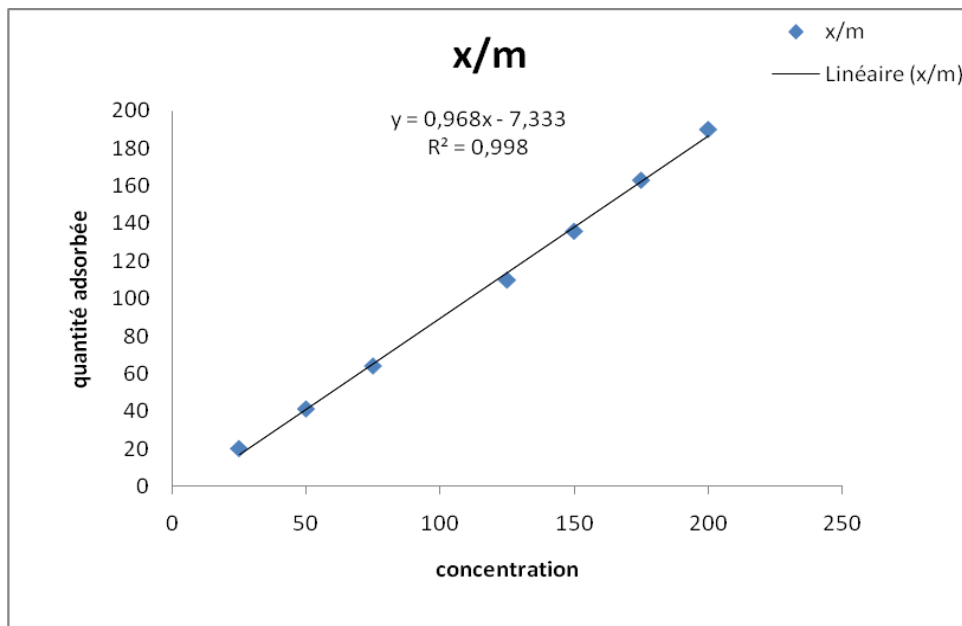
## Chapitre IV : partie expérimentale

cuivre, de concentration allant de 0.025g/l à 2 g /l et de pH = 4. Après 80 minute de réaction à température ambiante, les suspensions sont séparées par centrifugation et les surnageant analysés. Les résultats sont donnés sur la figure suivante :

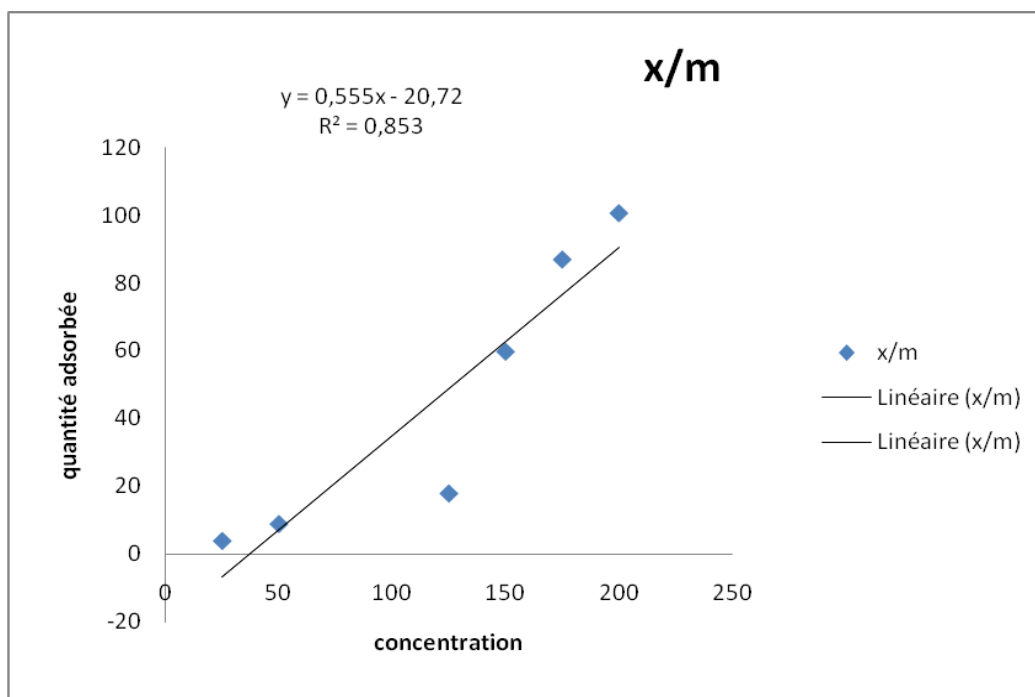


**Figure N°34 : isotherme d'influence de concentration initiale sur l'élimination du  $\text{Cu}^{+2}$**

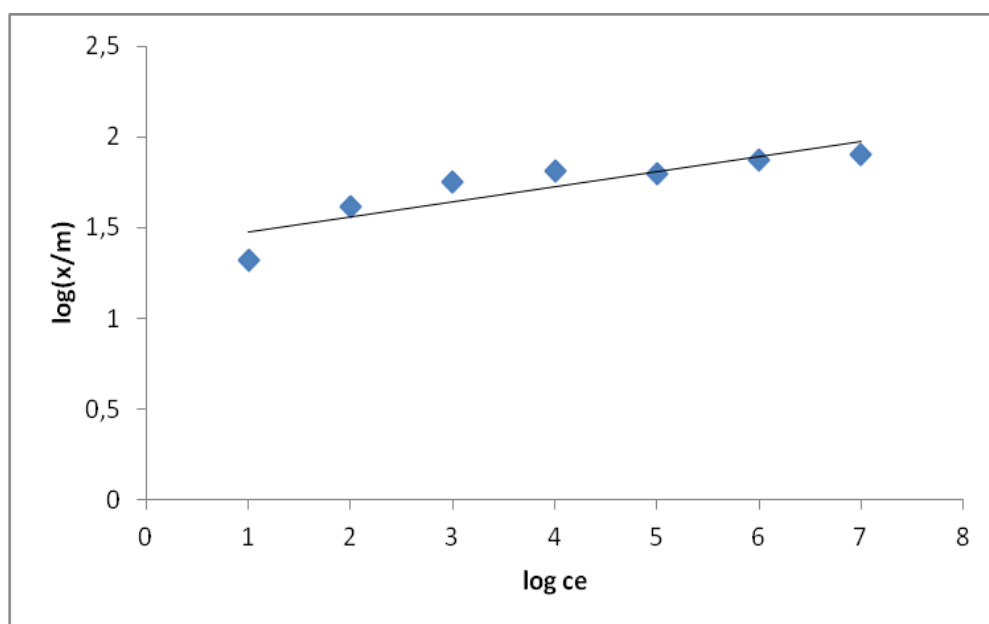
Ce graphe représente la quantité de métal adsorbée, exprimée en mg de métal par gramme du matériau utilisé (mg/g), en fonction de la concentration initiale de la solution pour l'échantillon BM10. On observe que la quantité adsorbée augmente linéairement avec la concentration initiale du métal dans la solution, et on constate que la magadiite-Na présente une grande activité dans l'extraction du cuivre.



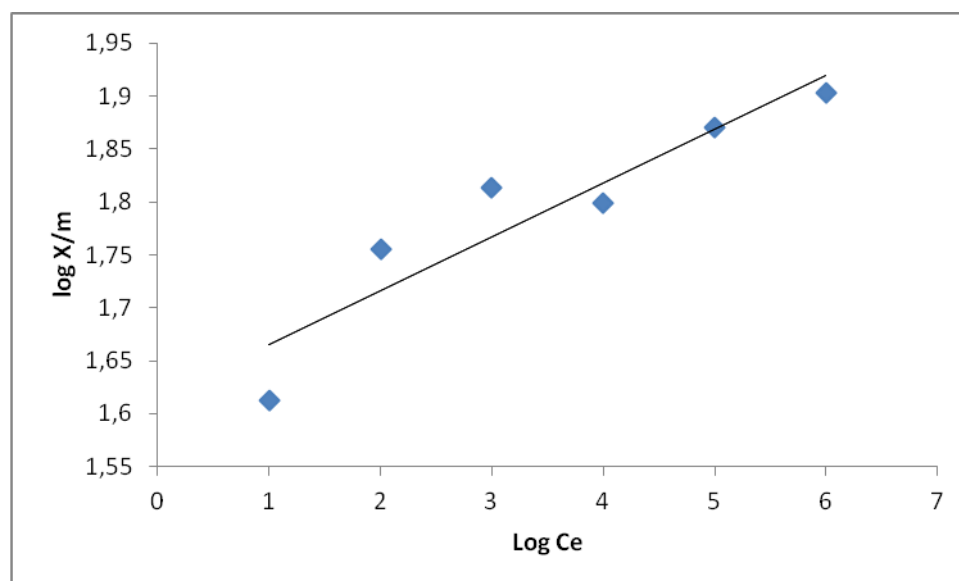
**Figure N°35 Isothermes d'élimination de  $\text{pb}^{+2}$  par magadiite-Na (BM10) à pH=6 selon Langmuir**



**Figure N°36 Isothermes d'élimination de  $\text{Cu}^{+2}$  par magadiite-Na (BM10) à pH=4 selon Langmuir**



**Figure N°35 Isothermes d'élimination de  $\text{pb}^{+2}$  par magadiite-Na (BM10) à pH=6 selon Freundlich**



**Figure N°36 Isothermes d'élimination de  $\text{Cu}^{+2}$  par magadiite-Na (BM10) à pH=4 selon Freundlich**

### IV.8.3.L'extractions du plomb par le matériau à pilier de silice intercalé :

**Tableau N°20 : résultats de l'élimination du  $\text{pb}^{+2}$  par les échantillons BM10 et matériau à pilier de silice intercalé pour différentes concentration initial à ph 6 :**

Ci (mg/l)	L'échantillon BM10			Matériau à pilier de silice intercalé		
	Ce (mg/l)	x/m (mg/g)	Extractions %	Ce (mg/l)	x/m (mg/g)	Extractions %
25	2.983	1.4	70.173	3.6	1.6	58
50	3.061	3.4	75.195	7.5	3.6	60
75	7.88	4.2	74.06	13	4.2	59.19
125	8.955	8.24	82.43	21	6.8	61.47
150	18.875	11.46	60.65	37	9.01	55
175	18.64	15.47	81.36	51	9.8	60.34
200	27.895	23.62	83.33	86	16.9	62.22

Le tableau 20 donne la variation de la quantité de métal adsorbée (exprimée en mg/g) en fonction de la concentration initiale de la solution pour les échantillons magadiite-Na et les matériaux à piliers de silice préparés à partir de la magadiite-Na échangée avec des cations cétyltriméthylammonium, intercalés ensuite avec du TEOS et calcinés à 540°C . On constate que la quantité de métal adsorbée diminue lorsque le taux d'échange en C16TMA augmente. Ce ci peut être expliqué par la diminution de la teneur en sodium de ces matériaux Par conséquent, comme dans le cas de la magadiite-Na, dans le tableau le phénomène d'extraction dans ces solides est du probablement à un échange ionique entre les ions sodium et les ions plomb se trouvant dans la solution. Contrairement à la magadiite-Na, le pourcentage en extraction diminue avec la concentration initiale du métal .Ce ci est peut être du à la saturation progressive des sites d'échange cationique de ces solides.

## Chapitre IV : partie expérimentale

### IV.8.4.L'extractions du plomb par le matériau intercalé par la molécule organique extractante:

**Tableau N°21 : résultats de l'élimination du  $Pb^{+2}$  par les échantillons BM10 et le matériau intercalé par la molécule organique extractante pour différentes concentration initial à ph 6 :**

Ci (mg/l)	L'échantillon BM10			matériau intercalé par la molécule organique extractante		
	Ce (mg/l)	x/m (mg/g)	Extractions %	Ce (mg/l)	x/m (mg/g)	Extractions %
25	2.583	1.5	74.173	0.352	1.93	96.48
50	2.961	3.4	85.195	0.48	3.9	97.6
75	7.78	4.4	74.06	0.0475	5.99	99.48
125	8.785	8.24	82.43	0.6925	9.86	98.62
150	17.875	12.43	77.65	3.705	15.26	95.37
175	17.64	16.47	82.36	2.985	19.4	97.015
200	26.895	26.62	83.33	2.812	31.44	98.24

Le tableau 21 donne la variation de la quantité de métal adsorbée, exprimée mg de métal par gramme du matériau utilisé (mg/g), en fonction de la concentration initiale de la solution pour les échantillons (magadiite-Na) et (magadiite-Na intercalée avec la molécule organique extractante). On constate que la magadiite-Na présente déjà une grande activité dans l'extraction du plomb et de cuivre. La quantité adsorbée augmente linéairement avec la concentration initiale du métal dans la solution. L'intercalation de la molécule organique (ethoxy méthyl), testée pour la première fois dans ce travail comme molécule extractante, augmente de manière significative le pouvoir extractant de la magadiite-Na. En effet, le Tableau 21 montre qu'en fonction de la concentration initiale du métal dans la solution, le pourcentage en extraction avoisine dans tous les cas les 100%.

### CONCLUSION

Dans ce travail on a essayé de toucher des sérieux problèmes de l'environnement nous avons concentrée sur l'adsorption des métaux lourds par un matériau microporeux de grande surface spécifique avec des arrangements structuraux qui permettent non seulement l'intercalation mais également les réactions d'immobilisation. Ce matériau dit magadiite est préparé par une synthèse hydrothermale dans un réacteur en présence eau distillée, source de sodium, source de silicium (LUDOX), et enfin l'éthanol. Notre matériau caractérisé par plusieurs méthodes d'analyses

La magadiite est ensuite utilisée dans l'élimination des métaux lourds du plomb et du cuivre par extraction.

L'adsorption du cuivre, et du plomb par le matériau microporeux la magadiite-Na synthétisé est dominée par le phénomène d'échange cationique. Ce phénomène de rétention des cations apparaît avec un ordre préférentiel de sélectivité, l'adsorption des métaux croît avec la concentration du métal en solution, elle atteint ou dépasse légèrement la capacité d'échange cationique.

Des matériaux microporeux de grande surface spécifique sont préparés par intercalation d'une magadiite synthétisé au laboratoire par les ions cetyltriméthylammonium ( $C_{16}TMA$ ) et du tétraéthylorthosilicate (TEOS) suivie d'une calcination à température élevée ces matériaux sont ensuite intercalés avec une molécule organique potentiellement complexante et utilisés dans l'élimination du plomb et du cuivre.

L'étude de la réaction d'extraction des deux métaux avait un double objectif qui consiste. D'une part à mettre en évidence l'efficacité de nos matériaux comme extractants et d'autre part d'essayer d'augmenter ce pouvoir extractant par l'intercalation de molécules organiques

Potentiellement extractantes.

Les résultats montrent que nos matériaux extraient bien le plomb et le cuivre.

L'intercalation de la molécule organique thiourée éthoxy méthyl a eu pour conséquence l'augmentation des taux d'extraction du plomb et du cuivre. Ce qui met clairement en évidence les caractères extractants de cette molécule.

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

## CONCLUSION

Dans ce travail on a essayé de toucher des sérieux problèmes de l'environnement nous avons concentrée sur l'adsorption des métaux lourds par un matériau microporeux de grande surface spécifique avec des arrangements structuraux qui permettent non seulement l'intercalation mais également les réactions d'immobilisation. Ce matériau dit magadiite est préparé par une synthèse hydrothermale dans un réacteur en présence eau distillée, source de sodium, source de silicium (LUDOX), et enfin l'éthanol. Notre matériau caractérisé par plusieurs méthodes d'analyses

La magadiite est ensuite utilisée dans l'élimination des métaux lourds du plomb et du cuivre par extraction.

L'adsorption du cuivre, et du plomb par le matériau microporeux la magadiite-Na synthétisé est dominée par le phénomène d'échange cationique. Ce phénomène de rétention des cations apparaît avec un ordre préférentiel de sélectivité, l'adsorption des métaux croît avec la concentration du métal en solution, elle atteint ou dépasse légèrement la capacité d'échange cationique.

Des matériaux microporeux de grande surface spécifique sont préparés par intercalation d'une magadiite synthétisé au laboratoire par les ions cetyltriméthylammonium ( $C_{16}TMA$ ) et du tétraéthylorthosilicate (TEOS) suivie d'une calcination à température élevée ces matériaux sont ensuite intercalés avec une molécule organique potentiellement complexante et utilisés dans l'élimination du plomb et du cuivre.

L'étude de la réaction d'extraction des deux métaux avait un double objectif qui consiste. D'une part à mettre en évidence l'efficacité de nos matériaux comme extractants et d'autre part d'essayer d'augmenter ce pouvoir extractant par l'intercalation de molécules organiques

Potentiellement extractantes.

Les résultats montrent que nos matériaux extraient bien le plomb et le cuivre.

L'intercalation de la molécule organique thiourée éthoxy méthyl a eu pour conséquence l'augmentation des taux d'extraction du plomb et du cuivre. Ce qui met clairement en évidence les caractères extractants de cette molécule.

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



## Résumé

La magadiite-Na est un matériau microporeux ayant une grande surface spécifique a été préparé par le synthétise hydrothermale utilisé comme agent d'extraction et d'élimination du plomb. Le matériau obtenu est caractérisé par plusieurs analyses techniques telles que la diffraction des rayons X, spectrophotométrie ultra-violet, microscopie électronique à balayage et des analyses chimiques. Les résultats montrent que la réaction d'adsorption dépend du pH de la solution d'extraction, la concentration initiale de cette solution, et de temps de la réaction. Dans tous les cas, ont été obtenus les taux d'extraction supérieurs à 90 %

**Mots clés :** magadiite, synthèse, adsorption, plomb, extraction, métaux lourds

## Références bibliographiques

- [1] : [https://fr.wikiversity.org/wiki/Classification\\_des\\_min%C3%A9raux/Silicates](https://fr.wikiversity.org/wiki/Classification_des_min%C3%A9raux/Silicates)
- [2]: METASILICATE DE SODIUM, ANHYDRE , fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques , consultée le 9 mai 2009
- [3] : Pierces S.W. ; *Sodium Metasilicate in alkaline materials*. Patty's Toxicology, 5<sup>e</sup> ed. Wiley J & Sons, New-York, 2001, Vol3 p. 598-600
- [4] : Xford University, The physical and Theoretical Chemistry Laboratoire , MSDS web resource
- [5] GREEN WOOD and EARNSHAW, chemistry of the elements .pergamon press. OXFORD
- [6] T.ZOLTAI ,Amen Mineral 1990,1960,960 ,45
- [7] WART, SILICATES ,encyclopaedia universal
- [8] .I. KOSTOVI geochimie , mineral,petrol 1975.5
- [9] F.LIEBEAU AMER.mineral 63.1978, 918
- [10] F.LIEBEAU, structure chemistry of silicates, springer.verlag 1985
- [11] LIEBEAU, structure chemistry of silicates, springer.verlag 1985
- [12] S.CAILLER ,S . HENIN.M.RAUTUREAU minéralogie des argiles.tome 1
- [13] S.CAILLER ,S . HENIN.M.RAUTUREAU minéralogie des argiles.tome 2
- [14] WYART .SILICATES encyclopaedia universal 1990
- [15] G. Lagaly, K. Beneke, A. Weiss, Magadiite and H-rmagadiite. 1: Sodium rmagadiite and some of its derivatives, Am. Miner. 60 (1975), 642-649
- [16] R.A. Fletcher, D.M. Bibby, Synthesis of Kenyaite and Magadiite in the presence of various anions, Clays Clay Miner. 35 (1987), 318-320.
- [17] I.A. Crone, K.R. Franklin, P. Graham, J. Mater. Chern. 5 (1990), 2007-2011.
- [18] H.P. Eugster, Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded cherts, Science, 157 (1967), 1177-1180.
- [19] I.J. Bear, I.E. Grey, I.C. Madsen, I.E. Newnham, I.J. Rogers, Structures of the basic zinc sulfates  $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $m=3$  and  $5$ , Acta Crystallographica, B, B42(1986), 32-39.
- [20] Céline EYPERT-BLAISON Etude des propriétés physico chimiques de silices lamellaires synthétiques: le rôle de l'eau Septembre 2001.
- [21] Eslinger E., Peaver D., Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [22] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier (2006).

- [23] Fangxia.F, Kenneth.J, Balkus.Jr, *Microporous and Mesoporous Materials* 69, 2004,85–96.
- [24] Sassi.M, Miché-Brindle.J, Patarin.J, Bengueddach.A, "Na-magadiite Prepared in water/alcohol medium: synthesis, characterization and use as a host material to prepare alkyltrimethylammonium- and Si-pillaredderivates". *Clay Minerals* 40, **2005**, 369-378.
- [25] White R. E., *Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource, The Journal of Applied Ecology*, 36 (1), 186 (**1999**).
- [26] Liebau.F, *Structural chemistry of silicates. Structures, bonding and classification*. Berlin: Springer Verlag, 1985.
- [27] Shuqing.S, Qiuming.G, Jinhua.J, Lu.G, Ling.Y, *lettres matériaux* p62,2008.
- [28] T.ZOLTAL, *amer .Mineral* ,p45, 1960,960
- [29] I.KOSTOV,*GeochemMineral ,Petrol. Volume 1*, 1975.
- [30] L.RYLAND, W.TAMELE, N.WILLSON, *PublishingCie,New York ,United States* , p93,1960.
- [31] FRIPAT, J.LEONARDA, J.B.UYTTERHOEVEN, *Ithaca*, 69, 1965,3274-3279
- [32] Eugester.H.B, *Science* 157, **1967**, 1177.
- [34] Benkhatou.S, *Mémoire de magister en chimie. « Extraction des métaux lourds par dessilicates en feuillets intercalés par des molécules complexantes»*. Laboratoire des sciences ettechniques de l'eau.**2007**.
- [35] Brenn.U, Schwieger.W, Karege.H.G, *In Proc. 12th Inter.Zeolite.. Références bibliographiques*

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

- [ 50 ] CHIMIE ET ECOLOGIE. Impact des métaux lourds sur l'homme et l'environnement influencé de la spéciation - Le cas du plomb. Paris : Chimie Ecologie, p73, 1998, [ 51 ] INSERM (Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale). Plomb dans l'environnement : quels risques pour la santé. Paris : INSERM, 1999, p 461.
- [ 52 ] Lebeau, T., Lelièvre, C., Wolbert, D., Laplanche, A., Prados, M., & Côté, P. Effect of natural organic matter loading on the atrazine adsorption capacity of an aging powdered activated carbon slurry. *Water Research*, 33(7), 1695-1705. 1999.
- [ 53 ] J.B.HARSH,H.E.DONER,*Soil Science. Am.j* ,48,1984,1034-1039
- [54] M. Bouvet. Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia, 2005.
- [ 55 ] Crini G, Badot P. M, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bio-adsorption et oxydation chimique. Université de Franche-Comté, 200 .
- [ 56 ] Chitour C. E, Physico – chimie des surfaces: l'adsorption gaz – solide et liquide –solide, Tome 1, 2ème édition, OPU, Alger, 1981.
- [ 57 ] BOULKRAH.H, étude comparative de l'adsorption des ions de plomb sur différents adsorbants, p55, 2008.
- [ 58 ] OUFFAD. Z, étude de la sorption des composés phénoliques sur des bentonites modifiées, 2011
- [ 59 ] Crini G, Badot P, Guibal E, Chitine et chitosane: Du biopolymère à l'application, université de Franche-Comté, (2009).
- [60] Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43-92 (1999)
- [61] Koch D., 2002. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cutoff walls, *Applied Clay Sci.* 21, 1-11.
- [ 62 ] 2- J. R. Dean, *Extraction Methods for Environmental Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., .
- [ 63 ] E.GONZALEZ –PRADAS ,M.VILLAFRANCA-SANCHEZ ,F.CATON-CRUZ,M. SOCIAS-VICIANNA , *chemical technology and biotechnology*, 1994. *Références bibliographiques*
- [85] Mohan .D, Singh K.P., *Water Res.* 36 (2002) 2304–2318.
- [86] Naseem .R and Tahir .S.S, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Wat. Res.*, 33(11) (2001) 3982–3986.
- [87] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le Cloirec P, *Environ. Sci. Technol.* 36(2002) 2067–2073.
- [88] Adriano D.C. *Trace elements in the environment*. Springer Verlag, New York. (1986).
- [89] Fergusson J. E. *Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants*. *New Zealand journal of science*. vol 23, p2830, (1980).
- [90] Académie des science. *Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion*. Rapport 42. (1998).
- [91] Darmendrail, D. ; Baize, D. ; Barbier, J. ; Freyssinet, P. ; Mouvet, C. ; Salpéteur, I. ; Wavrer, P. *Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale*. BRGM/RP-50518-FR, 93 p. (2000).
- [92] McKenzie, A B. *Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesium in swtish ombrophic peats*. *The science of the total environment*, vol.203,2, p. 115-127,(1997).
- [93] Miquel, M. *Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques., N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat. (2001)
- [94] Brignon, J.M. ; Malherbe, L. ; Soleille, S. *Les substances dangereuses prioritaires de*

- la directive cadre sur l'eau – Fiches de données technicoéconomiques. Rapport final, INERIS DRC-MECO-2004-59520. (2005).
- [95] Schuhmacher, M. Granero, S. Bellés, M. Lobet J. et Domingo, J L. Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. (1995).
- [96] Marcos, L. Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de doctorat du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC). (2001).
- [97] Citeau, L. Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). Thèse de doctorat de l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon (INA-PG). (2004).
- [98] Baize, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols de France. Versailles, Inra Editions.408 p. (1997).
- [99] Veeresh, H. Sorption and distribution of adsorbed metals in the soils of india applied geochemistry, 18, 1723-1731. (2003).
- [100] Gaujous, D. La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire. Technique et documentation, Ed Lavoisier, Paris. (1993).
- [101] Ramade, F. Ecotoxicologie. (2ème édition). Masson, Paris. (1979).
- [102] Tarras-Wahlberg, N H; Flachier, A; Lane, S N; Sangfors D. Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: The Puyango River basin, southern Ecuador. Sci Total Environ ; 278 : 239-61. (2001).
- [103] El Hraiki, A, Kessabi M, Sabhi, Y, Bernard, P, Buhler, DR. Contamination par le cadmium, le chrome, le mercure et le plomb des produits de la pêche marocaine prélevés en mer Méditerranée. Rev Med Vet. 143 : 49-56. (1992).
- [104] Rooney, CP, McLaren, RG and Cresswell, RJ. Distribution and phytoavailability of lead in soil contaminated with lead shot. Water Air and Soil. 116 : 535-48. (1999).
- [105] Derache, R. Toxicologie et sécurité des aliments. Paris: Tech Doc-Lavoisier., 159-78. (1989).
- [106] Nomiyama, K. Toxicity of cadmium mechanism and diagnosis. Proceeding of the international conference Health. Nashville (Tennessee) Pergamon Press, 15-23. (1973).
- [107] Purves, D. Trace element contamination of the environment. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier. 170-82. (1977).
- [108] Bertouille, S. Absorption et localisation du cadmium chez le soja. Mémoire de licenciés en sciences botaniques, Université catholique de Louvain, 68 p. (1978).
- [109] Ui, J, Kitamura, S. Mercury in the Adriatic. Mar Pollut Bull ; 2 : 56-8. (1971).
- [110] WHO. Guidelines for drinking-water quality, third edition – Chemical fact Sheets, (2004).

- [111 ] KUHN. PH , zéolithe et chimie organique, élaboration des nouvelles voies de chimie verte, université Strasbourg ,2011.
- [ 112 ] S, GUPTAA, GRISHNA ,G. BHATTACHARYYAB. Applied Clay Science ,p30,2005.
- [113 ] JACOBS . Pierre Auguste, « ZÉOLITES », Encyclopædia Universalis consulté le 8 mai 2015. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/zeolites>
- [ 114] G. HORVATH, K. KAWAZOE. p16, 1983 470.
- [ 115 ] S. J. GREGG, SING, K. S. W, In adsorption surface area and porosity, ED. GREEG, S. J. ET SING, K. S. W, Academic Press, London, 1991.
- [ 116 ] KARANFIL T., KILDUFF J. E. (1999), "Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1 Priority pollutants, Environmental Science and Technology, **33** (18), 3217-3224.
- [ 117 ] Dieter L, corrosion et chimie des surfaces des métaux, 1er édition, université Romandes, Lausanne, (1993
- [ 118 ] BRINDLEY, G. W ; AM , Miner ;54, 1969, 1583
- [119 ] M. BOUCHEKARA, ADJAFRI, N. VANTHYNE , C. ROUDDEIX ,2 002, 72-79
- [ 120] SING, K. S. W ; EVERTT, D. H, HAUL, R. A. W, MOUCOU, L, PIRDITI, RAROUQUE SOL ET SIEMIENIEWSKA, T, pure applchem ;57, 1985 ;60
- [121] Effets sur la santé : <http://www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm>

## الملخص

الماغادييت مادة مجهرية المسام ذات مساحة سطحية كبيرة تم تحضيرها عن طريق التركيبات المائية الحرارية المستخدمة كعامل لاستخراج وإزالة الرصاص. وتتميز المواد التي تم الحصول عليها من قبل العديد من التحليلات الفنية مثل حيود الأشعة السينية، والطيف فوق البنفسجي، والمجهر الإلكتروني المسح والتحليل الكيميائي. وأظهرت النتائج أن تفاعل الامتزاز يعتمد على الرقم الهيدروجيني لمحلول الاستخلاص، والتركيز الأولي لهذا الحل، ووقت التفاعل. في جميع الحالات، تم الحصول على معدلات الاستخراج أكبر من 90%.

**الكلمات المفتاحية:** ماغادييت، توليف، امتزاز، رصاص، استخراج، معادن ثقيلة

## Français

## Résumé

La magadiite-Na est un matériau microporeux ayant une grande surface spécifique a été préparé par le synthétise hydrothermale utilisé comme agent d'extraction et d'élimination du plomb. Le matériau obtenu est caractérisé par plusieurs analyses techniques telles que la diffraction des rayons X, spectrophotométrie ultra-violet, microscopie électronique à balayage et des analyses chimiques. Les résultats montrent que la réaction d'adsorption dépend du pH de la solution d'extraction, la concentration initiale de cette solution, et de temps de la réaction. Dans tous les cas, ont été obtenus.les taux d'extraction supérieurs à 90 %

**Mots clés :** magadiite, synthèse, adsorption, plomb, extraction, métaux lourds

## Anglais

## Abstract

Magadiite -Na is a microporous material having a large surface area was prepared by the hydrothermal synthesized followed by high temperature calcination. This material is then impregnated with an organic molecule used as extraction agent and the removal of lead . The material obtained is characterized by several technical analysis such as X-ray diffraction ultraviolet spectrophotometry, scanning electron microscopy and chemical analysis . The results show that the adsorption reaction depends on the pH of the extraction solution, the initial concentration of this solution , and reaction time . In all cases were obtained, the higher extraction rates of 90%.