

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE  
Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés**



**MÉMOIRE**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER**

**En : Génie Mécanique**

**Spécialité : Génie des Matériaux**

**Par : BENDJEDIA Mohamed Lamine**

**Sujet :**

**ÉTUDE DE LA RÉTENTION DU CADMIUM PAR LES  
MATÉRIAUX INORGANIQUES NATURELS  
(ARGILES NATURELLES)**

Soutenu publiquement, le 09/12/2014 devant le jury composé de :

M. NIBOU Djamel	Professeur à l'USTHB	Président
M.MELLAH Abdelhamid	Directeur de Recherche au CRNA	Directeur de mémoire
Mme ZAOURAR Naïma	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
M. NASRALLAH Noureddine	Maitre de Conférences A à l'USTHB	Examineur
M. BARKAT Mahfoud	Maitre de Recherche /B au CRND	Invité

# DÉDICACE

JE DÉDIE CE MÉMOIRE À :

MES PARENTS QUI ONT ILLUMINÉ MA VIE AVEC  
LEUR GENTILLESSE, LEUR SOUTIEN, LEURS  
ENCOURAGEMENTS ET LEURS SENS DU SACRIFICE.

MES CHERS FRÈRES ET CHÈRES SŒURS.

MES MEILLEURS AMIS, QUI M'ONT SOUTENU,  
ENCOURAGÉ ET CONSEILLÉ.

TOUTE PERSONNE AYANT CONTRIBUÉ À  
L'ÉLABORATION DE CE TRAVAIL, PAR UN CONSEIL,  
OU MÊME UN SOURIRE.

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu Le Tout Puissant pour m'avoir donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste mémoire.

Ce travail a été réalisé au sein du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Je remercie le directeur de mémoire **Dr.Mellah Abdelhamid**, Directeur de Recherche au CRNA, pour m'avoir encadré durant cette étude ainsi que pour l'aide qu'il m'a apporté.

Mes remerciements s'adressent au **Professeur Nibou Djamel**, de l'USTHB/FGMGP pour avoir accepté de juger ce modeste travail et de présider le jury.

Je remercie également, **Madame Zaourar Naima**, Professeur à l'USTHB/FGMGP et **Monsieur Nasrallah Noureddine**, Maître de Conférences A à l'USTHB/FGMGP pour avoir bien voulu faire partie du jury et prendre de leur temps précieux pour juger ce travail.

Mes remerciements vont également à **Monsieur Barkat Mahfoud**, Maître de Recherche B du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND), en sa qualité d'invité à la soutenance de ce mémoire.

Je remercie tout(es) les travailleurs du CRNA.

Je remercie tout(es) les enseignant(es) et travailleurs de la faculté de Génie mécanique et Génie des Procédés de l'USTHB.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce modeste mémoire, ainsi que pour leur soutien moral.

## Résumé

L'objectif de la présente étude a porté sur l'établissement de la fiche signalétique deux argiles (une argile Algérienne et une argile Espagnole). Les caractérisations physico-chimiques et structurales des deux argiles ont été mises en évidence. L'étude du comportement de ces deux argiles vis-à-vis d'un métal lourd, le cadmium a été mise en évidence. En effet, l'étude de l'adsorption du cadmium sur les deux argiles Algérienne et Espagnole nous a permis de déterminer les conditions opératoires optimales telles que la quantité de l'argile, la concentration initiale du cadmium, le pH du milieu réactionnel et enfin la température. Les isothermes d'équilibre de Langmuir et de Freundlich ont été appliquées.

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

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة إنشاء بيانات وصفية لاثنتان من الطين وهي الطين الصلصال الجزائري والإسباني . وقد تم تسليط الضوء على الخصائص الكيميائية و الفيزيائية وتوصيف الهيكلية لكل طين ، و تمت دراسة سلوك هذه الطين في امتصاص المعدن ثقيل الكاديوم . في الواقع، دراسة امتصاص الكاديوم على اثنين من الطين الجزائري والإسباني قد سمح لنا بتحديد ظروف العملية المثلى مثل كمية الطين، والتركيز الأولي من الكاديوم والرقم الهيدروجيني للوسط التفاعل، وأخيرا درجة الحرارة . تم تطبيق الأيسوثرم توازن انجميور وفرونديتش.

**الكلمات المفتاح :** طين امتصاص معادن ثقيلة كاديوم

## Abstract

The aim of this study focused on the establishment of the identification sheet of two clays (an Algerian and Spanish clay). The physico-chemical and structural characterization of two clays have been highlighted. The behavior of these clays opposite a heavy metal, cadmium has been highlighted. The study of the adsorption of cadmium on two clays Algeria and Spanish has allowed us to determine the optimum operating conditions such as the amount of clay, the initial concentration of cadmium, the pH of the reaction medium, and finally temperature. The equilibrium isotherms of Langmuir and Freundlich were applied.

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

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

### CHAPITRE I : Les effets des métaux lourds et les méthodes pour les éliminer

I.1 Les effets néfastes des métaux lourds.....	1
I.1.1 Définition des métaux lourds.....	1
I.1.2 Le cadmium (Cd).....	1
I.1.3 La pollution de l'eau.....	3
I.2 Méthodes d'élimination des métaux lourds.....	4
I.2.1 Précipitation et coprecipitation .....	4
I.2.2 Adsorption et biosorption.....	7
I.2.3 Electrodéposition et Electrocoagulation.....	10
I.2.4 Cémentation.....	10
I.2.5 Séparation par membranes.....	12
I.2.6 Extraction par solvant.....	12
I.2.7 Echange d'ions.....	13
I.3 Conclusion.....	14

### CHAPITRE II : la rétention des métaux lourds

II.1 Généralités sur la rétention.....	16
II.1.1 Mécanismes de rétention .....	16
II.1.2 Rôle des paramètres physico-chimiques.....	17
II.2 Adsorption.....	17
II.2.1 Définition générale de l'adsorption.....	17
II.2.2 Isotherme d'adsorption.....	18
II.2.3 Modèles mathématiques en corps pur.....	19
II.3 Adsorbant : structure poreuse et surface spécifique.....	23
II.3.1 Micropores, mésopores et macropores.....	23
II.3.2 La surface spécifique des adsorbants.....	23
II.3.2 La surface spécifique des adsorbants.....	23
II.3.3 Les différents processus de transport dans les adsorbants.....	24
II.4 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	25
II.4.1 Nature du soluté.....	25
II.4.2 Caractéristiques de l'adsorbant.....	26
II.4.3 Caractéristiques physico-chimiques de la solution.....	26
II.4.4 Présence de co-adsorbats.....	26

### CHAPITRE III: Caractéristique des argiles

III .1 Structure et morphologie des argiles .....	27
III.1.1 Morphologie des argiles.....	27
III.1.2 Structure cristallographique des argiles .....	28
III.2 Classification des argiles.....	31

III.3	Caractéristiques physiques des argiles.....	33
III.3.1	Charge des surfaces argileuses.....	33
III.3.2	Propriété de gonflement.....	34
III.3.3	Surface spécifique.....	34
III.4	La bentonite.....	35
III.4.1	Structure de la Montmorillonite.....	35
III.4.2	Propriétés de montmorillonite.....	39
III.4.3	Activation de la bentonite .....	40
III.4.4	Applications de la bentonite .....	41
III.5	Rôle des argiles dans la rétention des métaux.....	42

#### CHAPITRE IV : Matériels et méthodes expérimentales

IV.1	La microscopie Electronique à Balayage.....	44
IV.2	La diffraction des rayons X.....	46
IV.3	Spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier.....	47
IV.4	Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	49
IV.5	La granulométrie laser .....	50
IV.6	La méthode B.E.T.....	51
IV.7	Calcul de la masse volumique.....	52
IV.8	Appareillages.....	52
IV.9	Cinétique d'adsorption.....	52
IV.10	Isothermes d'adsorption .....	53

#### CHAPITRE V : Résultats et interprétation

V.1	Caractérisation des argiles.....	54
V.1.1	Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB .....	54
V.1.2	L'analyse chimique EDX (énergie dispersive des rayons X) .....	55
V.1.3	Caractérisation par DRX .....	56
V.1.4	Caractérisation par FTIR .....	60
V.1.5	Résultat de granulométrie laser .....	61
V.1.6	La masse volumique.....	62
V.2	Essai d'adsorption de cadmium par les deux argiles Algérienne et Espagnole .....	63
V.2.1	Effet de la variation de temps de contact sur l'adsorption du cadmium sur les deux argiles (cinétique d'adsorption).....	63
V.2.2	Effet de la variation de concentration initiale du métal (isotherme d'adsorption) .....	66
V.2.3	Effet de variation du pH sur l'adsorption de cadmium.....	69
V.2.4	Effet de variation de température sur l'adsorption de cadmium.....	69

#### CONCLUSION GÉNÉRALE

#### BIBLIOGRAPHIE

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> : Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par précipitation.....	5
<b>Figure I.2</b> : Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par cémentation.....	11
<b>Figure I.3</b> : Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par extraction par solvant.....	13
<b>Figure I.4</b> : Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par échange.....	14
<b>Figure II.1</b> : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	17
<b>Figure II.2</b> : Classification des isothermes d'adsorption.....	19
<b>Figure II.3</b> : Allure des isothermes les plus connues.....	20
<b>Figure II.4</b> : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.....	24
<b>Figure II.5</b> : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain :.....	24
<b>Figure III.1</b> : Schéma de différentes échelles d'une particule d'argile.....	27
<b>Figure III.2</b> : Eléments structuraux de bases des argiles d'après.....	28
<b>Figure III.3</b> : Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O. ....	28
<b>Figure III.4</b> : Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T.....	29
<b>Figure III.5</b> : Représentation de la structure du feuillet de chlorite.....	30
<b>Figure III.6</b> : Distance interlamellaire pour les principales familles argileuses.....	31
<b>Figure III.7</b> : Valeurs de surface spécifique des particules argileuses.....	35
<b>Figure III.8</b> : Structure multi échelle de la montmorillonite.....	35
<b>Figure III.9</b> : Structure de la montmorillonite.....	36
<b>Figure III.10</b> : Distribution de la charge dans la montmorillonite.....	37
<b>Figure III.11</b> : Structure de la montmorillonite d'après Edelmann.....	38
<b>Figure III.12</b> : Processus d'adsorption et désorption.....	42
<b>Figure IV.1</b> : Schéma interne d'un microscope électronique à balayage.....	45
<b>Figure IV.2</b> : Modes de vibration pour un système à trois atomes non alignés.....	46
<b>Figure IV.3</b> Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	48
<b>Figure IV.4</b> Reproductibilité : exemple d'une distribution granulométrique.....	50
<b>Figure V.1</b> : MEB de l'argile algérienne à deux grossissements.....	54
<b>Figure V.2</b> : MEB de l'argile espagnole à deux grossissements.....	54
<b>Figure V.3</b> : Spectre EDX enregistré pour l'argile Algérienne.....	55
<b>Figure V.4</b> : Spectre EDX enregistré pour l'argile Espagnole.....	55
<b>Figure V.5</b> : Spectre DRX de la bentonite Algérienne.....	56
<b>Figure V.6</b> : Spectre DRX de l'argile Espagnole.....	57
<b>Figure V.7</b> : Spectre DRX de l'argile Algérienne par X Powder.....	57
<b>Figure V.8</b> : Spectre DRX de l'argile Espagnole par X Powder.....	58
<b>Figure V.9</b> : Spectre FTIR de l'argile Algérienne.....	60
<b>Figure V.10</b> : Spectre FTIR de l'argile Espagnole. ....	61
<b>Figure V.11</b> : Distribution des tailles des particules de l'argile Espagnole.....	61
<b>Figure V.12</b> : Distribution des tailles des particules de l'argile Algérienne.....	62
<b>Figure V.13</b> : Cinétique d'adsorption du cadmium sur les deux argiles.....	63
<b>Figure V.14</b> : Représentation graphique de la cinétique	

d'adsorption pseudo d'ordre 1 pour l'argile Algérienne.....	64
<b>Figure V.15</b> Représentation graphique de la cinétique d'adsorption d'ordre 1 pour l'argile Espagnole.....	64
<b>Figure V.16</b> Représentation graphique du cinétique pseudo-ordre 2 pour l'argile algérienne.....	65
<b>Figure V.17</b> Représentation graphique du cinétique pseudo-ordre 2 pour l'argile Espagnole.....	66
<b>Figure V.18</b> Effet de la variation de la concentration initial du cadmium.....	66
<b>Figure V.19</b> Modèle de Langmuir pour l'argile Algerienne.....	67
<b>Figure V.20</b> Modèle de Langmuir pour l'argile Espagnole.....	68
<b>Figure V.21</b> Modèle de Freundlich pour l'argile Algerienne.....	68
<b>Figure V.22</b> Modèle de Freundlich pour l'argile Espagnole.....	68
<b>Figure V.23</b> : Effet de variation du pH sur l'adsorption de cadmium.....	69
<b>Figure V.24</b> : Effet de variation de température sur l'adsorption de cadmium.....	69

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1:</b> Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluent liquides industriels.....	4
<b>Tableau I.2 :</b> Constante des produits de solubilité (log Ksp) des composés métalliques obtenus lors de la précipitation des métaux.....	6
<b>Tableau I.3 :</b> Capacité maximale d'adsorption des métaux de différents biosorbants.....	9
<b>Tableau I.4 :</b> Potentiel électrique des couples métalliques (25 °C, solution à 1 N).....	11
<b>Tableau II.1.</b> Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs.....	22
<b>Tableau II.2 :</b> Répartition des pores d'un adsorbant.....	23
<b>Table III.1:</b> Composition chimique de demi maille des principaux phyllosilicates.....	32
<b>Tableau III.2 :</b> Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses.....	34
<b>Tableau V.1 :</b> Composition de la bentonite Algérienne.....	56
<b>Tableau V.2 :</b> Composition de la bentonite Espagnole.....	56
<b>Tableau V.3:</b> Résultat de l'analyse de l'argile Algérienne par Xpowder.....	58
<b>Tableau V.4 :</b> Résultat de l'analyse de l'argile Espagnole par Xpowder.....	59
<b>Tableau V.5 :</b> Valeurs de la surface spécifique mesurées.....	62
<b>Tableau V.6 :</b> Valeurs de la masse volumique mesurées. ....	62
<b>Tableau V.7</b> Valeurs des paramètres du cinétique pseudo-ordre 1 et pseudo-ordre 2.....	66
<b>Tableau V.8</b> Valeur des paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich. ....	69

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

$C_0$  : concentration initiale du soluté ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

$D$  : diffusivité ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$K_f$  : Constante du modèle de Freundlich ( $\text{mol.kg}^{-1}.\text{(m}^3.\text{mol}^{-1})^{1/n}$ )

$K_L$  : Constante du modèle de Langmuir ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )

$K_1$  : Constante du modèle cinétique pseudo ordre 1 ( $\text{h}^{-1}$ )

$K_2$  : Constante du modèle cinétique pseudo ordre 2 ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )

$m_{\text{adsorbant}}$  : Masse de l'adsorbant (g)

$P$  : Pression (Pa)

ppm : Partie par million

$q_{\text{ad}}$  : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant ( $\text{mol.kg}^{-1}$ )

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant ( $\text{mol.kg}^{-1}$ )

$q_{\text{max}}, q_m$  : Quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant ( $\text{mol.kg}^{-1}$ )

$S_{\text{BET}}$  : Surface spécifique B.E.T. du solide ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )

$T$  : Température (k)

$t$  : Temps (s)

U.I.C.P.A : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

ETM : Eléments en Traces Métalliques

G : Gaz

## INTRODUCTION GENERALE

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

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

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

Il est donc intéressant de trouver un autre moyen d'épuration tout aussi efficace mais aussi plus économique. Pour répondre à ces différentes contraintes de la lutte contre la pollution, nous avons entrepris l'étude de la fixation d'un métal lourd (le cadmium) sur une argile Algérienne et une argile Espagnole. Le choix de ces matériaux nous a été fixé d'une part par sa grande disponibilité et d'autre part par son bas prix de revient. Ces argiles possèdent des propriétés particulières de rétention des métaux lourds.

Le présent mémoire est partagé en deux parties :

- La première partie théorique traite les thèmes suivants
  - ✓ Les effets des métaux lourds et les méthodes pour les éliminer ;
  - ✓ Les généralités sur la rétention et l'adsorption et l'adsorbant ;
  - ✓ Les notions fondamentales sur les argiles en générale et sur la bentonite en particulier.
  
- La deuxième partie expérimentale comporte deux études
  - ✓ La caractérisation chimique et physique des deux argiles Algérienne et Espagnole ;
  - ✓ Les essais de l'adsorption du cadmium par les deux argiles

Nous avons aussi tenté de modéliser l'adsorption par l'application des équations décrivant les isothermes de type Langmuir et Freundlich.

# CHAPITRE I

## **I.1 Les effets néfastes des métaux lourds**

La terre est constituée pour l'essentiel d'éléments chimiques, parmi lesquels les métaux occupent une place tout à fait privilégiée, car utilisés très précocement par l'homme pour chasser, se battre et ensuite travailler. L'or, l'argent, le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. Sans métaux lourds, il n'y aurait pas eu de distribution d'eau potable à Rome par les canalisations en plomb. Ni peintures, car les peintures anciennes ont résisté au temps grâce aux métaux incorporés aux pigments (le « jaune de Naples », à base de plomb, le « vermillon de mercure »...), ni vitraux, ni miroirs, étamés d'un amalgame d'étain et de mercure... L'homme a utilisé les métaux lourds et continue à les utiliser.

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciations) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures...). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres éléments.

### **I.1.1 Définition des métaux lourds**

Dans la convention de Genève, le protocole relatif aux métaux lourds désigne par le terme "métaux lourds" les métaux qui ont une masse volumique supérieure à  $4,5 \text{ g/cm}^3$ . Les expressions "métaux toxiques" ou bien "éléments en traces métalliques-ETM-" ou par extension "éléments traces" convient mieux que celle utilisée habituellement de "métaux lourds". Car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement " lourds ", tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple).

Les métaux lourds les plus souvent considérés comme poisons pour l'homme sont le plomb (Pb), mercure (Hg), arsenic (As), cadmium (Cd). D'autres comme le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le chrome (Cr) pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes. En plus de leur grande toxicité, certains de ces métaux sont susceptibles dans l'environnement de s'accumuler fortement dans les organismes vivants, et de ce fait, se retrouveront en final dans la chaîne alimentaire. On parlera alors de bioaccumulation, par exemple dans les aliments que nous pouvons être amenés à consommer.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents " en traces ". Ils sont aussi " la trace " du passé géologique et de l'activité de l'homme. [1] [2]  
Dans cette étude nous discuterons particulièrement sur un métal toxique le cadmium (Cd).

### **I.1.2 Le cadmium (Cd)**

Le cadmium (Cd) est un élément chimique appartenant au groupe IIB des métaux de transition dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev avec un numéro atomique 48 et une masse atomique d'environ  $112,4 \text{ g/mol}$ . La masse volumique est d'environ  $8,7 \text{ g/cm}^3$ . Le cadmium est un métal de couleur blanc et bleuâtre, mou, malléable, ductile et résistant à la corrosion. Son point de fusion est d'environ  $321 \text{ °C}$  et son point d'ébullition d'environ  $765 \text{ °C}$ . Le cadmium a également la propriété d'émettre des vapeurs bien en dessous de son point d'ébullition, et cela, même à l'état solide, se

transformant rapidement dans l'air sous forme d'un oxyde métallique. Il est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. [3]

Le cadmium est un élément relativement rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, où il est souvent associé au zinc et au plomb. Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre.

Le cadmium rejeté dans l'atmosphère provient de sources naturelles et anthropiques. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol et par les éruptions volcaniques. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde, de 800 à 1.400 tonnes de cadmium. Cependant, les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet atmosphérique. Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines. [1] [4]

Les deux principales sources d'exposition au cadmium de la population en générale sont l'alimentation et le tabagisme. Son exploitation industrielle a pris de l'ampleur au début du vingtième siècle. Il est utilisé dans les batteries, accumulateurs ou piles électriques alcalines (80 %) et dans des pigments de peintures ou de matières plastiques (10 %), dans les procédés par dépôt électrolytique ou par trempage (cadmiage) sur des métaux pour les protéger contre la corrosion ou pour réduire les points de fusion (baguettes de soudure...). [3]

Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité, et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme. Ainsi, le chlorure de cadmium, soluble, apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium très insoluble. Une exposition de courte durée à de fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de cadmium est irritante pour les cellules des systèmes respiratoires et gastro-intestinaux. [4]

La principale préoccupation vis-à-vis du cadmium correspond aux possibilités d'expositions prolongées et à de faibles doses. 12 milligrammes de cadmium sont ingérés annuellement en moyenne par nos concitoyens. L'essentiel du cadmium ingéré provient de végétaux à feuillage vert, salades, choux, épinards et dans une moindre mesure des céréales. La principale voie d'élimination du cadmium est l'urine, mais cette élimination est très lente. [1]

L'accumulation du cadmium s'effectuant principalement dans les reins, cet organe est considéré, de ce fait, comme un organe « cible ».

Le Comité mis en place par la Commission des Communautés Européennes a décidé de classer le sulfate et l'oxyde de cadmium comme cancérigènes « probables » par inhalation pour l'homme et le sulfure de cadmium comme cancérigène « possible » pour l'homme. [1]

La préoccupation essentielle concerne, pour le futur, les effets sur le rein d'une accumulation dans l'organisme du cadmium absorbé via les aliments et le tabac. Les sels de cadmium, très volatils, sont présents dans l'air sous forme de très fines particules solides (fumées ou poussières). Lors d'expositions professionnelles, ces particules peuvent être inhalées et se déposer principalement dans les alvéoles pulmonaires. La taille de ces particules a donc une grande importance pour déterminer leur absorbabilité. [1]

L'ingestion de cadmium, ou de ses composés inorganiques, peut survenir notamment lors de la prise d'aliments ou de boissons contaminés par du cadmium. Elle

provoque rapidement à partir de 3 mg ingérés des vomissements souvent sanglants associés à des douleurs abdominales intenses, des diarrhées et des myalgies. Les pertes digestives dues aux vomissements et/ou aux diarrhées engendrent des troubles hydroélectrolytiques et une hypovolémie. Les troubles hémodynamiques sont responsables d'une insuffisance rénale aiguë, associés à la toxicité rénale directe du cadmium. Parfois, il existe une cytolysé hépatique et certains auteurs ont décrit l'apparition d'œdèmes faciotronculaires. Lors d'intoxications massives, le patient décède en quelques heures dans un tableau de collapsus cardiovasculaire, d'acidose métabolique majeure et d'une coagulopathie de consommation. La dose orale minimale létale en une seule prise est estimée entre 350 à 500 mg sur l'échelle de gravité de Hise et Fulkerson de 1973. Cette échelle est ancienne et n'a pas été réévaluée depuis. Deux cas de décès ont été rapportés dans la littérature à partir de 1500 mg. [3]

### **I.1.3 La pollution de l'eau**

La pollution est définie par Le Nouveau Petit Robert comme étant la dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant, qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie. La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...

La pollution de l'eau est devenue une préoccupation importante. Il ne s'agit pas seulement de réagir face à des pollutions accidentelles telles que celle du Rhin en 1986 ou après un incendie dans un entrepôt de produits phytosanitaires (au sud de Bale) 30 tonnes de produits toxiques se sont déversées dans ce fleuve provoquant un anéantissement de la vie aquatique sur plus de 250km.

Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface : stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc. Cependant la demande en eau ne fait que s'accroître et les normes internationales, en particulier européennes, deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des rejets. Les valeurs limites de rejet d'effluents liquides industriels sont présentées au tableau I.1. Toutefois, en attendant la mise à niveau des installations industrielles anciennes dans un délai de cinq (5) ans, les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels prennent en charge l'ancienneté des installations industrielles en déterminant une tolérance pour les rejets d'affluent liquides industriels émanant de ces installations. [5]

Pour les installations pétrolières, le délai est de sept (7) ans conformément aux dispositions législatives en vigueur, et notamment celle de la loi n° 05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005. [6]

En outre et en raison des particularités propres aux technologies utilisées, des tolérances particulières aux valeurs limites sont également accordées selon les catégories industrielles concernées. [6]

**Tableau I.1:** Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluent liquides industriels. [6]

Les industries	Raffinage pétrole		industrie mécanique		industrie de transformation des métaux		industrie de minerais non métallique	
	V <sub>1</sub> (mg/l)	T.V <sub>1</sub> .A.I (mg/l)	V <sub>1</sub> (mg/l)	T.V <sub>1</sub> .A.I (mg/l)	V <sub>1</sub> (mg/l)	T.V <sub>1</sub> .A.I (mg/l)	V <sub>1</sub> (mg/l)	T.V <sub>1</sub> .A.I (mg/l)
Cr <sup>3+</sup>	0,05	0,3	-	-	1,5	2	0,1	0,1
Cr <sup>6+</sup>	0,1	0,5	-	-	1,5	2	0,1	0,1
Cu <sup>2+</sup>	-	-	0,7	1	1,5	2	0,1	0,3
Zn <sup>2+</sup>	-	-	2,5	3	-	-	2	5
Cd <sup>2+</sup>	-	-	0,5	1	-	-	0,07	0,2
Ni <sup>2+</sup>	-	-	0,7	1	2	2,5	0,1	0,5
Pb <sup>2+</sup>	0,5	1	0,7	1	-	-	0,5	1
cyanure	-	-	0,1	0,15	-	-	-	-
fer	-	-	-	-	5	7,5	-	-
aluminium	-	-	-	-	5	7,5	-	-
cobalt	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1

V<sub>1</sub>: valeurs limites.

T.V<sub>1</sub>.A.I: tolérances aux valeurs limites anciennes installations.

## I.2 Méthodes d'élimination des métaux lourds

Les procédés d'enlèvement et de récupération des métaux comprennent : les techniques de précipitation (formation d'hydroxydes, de carbonates, de sulfures, etc.) et coprecipitation (sels de fer et d'aluminium, etc.) d'adsorption (sable cellulose, charbon activé, pyrite, ciment, lignite, mousse de tourbe, sciure de bois, etc.) et de biosorption (bactéries, levures, moisissures, algues marines et d'eaux douces), l'électrodéposition et l'électrocoagulation, de cémentation de séparation par membranes (osmose inverse et électrodialyse), d'extraction par solvant (acides carboxyliques, amines aliphatiques ou aromatiques, acides aminés, composés phénoliques, phosphates alkyl, etc.), et d'échange d'ions (résines naturelles et synthétiques).

La précipitation ou la coprecipitation représente les procédés les plus largement utilisés et étudiés pour l'enlèvement des métaux des effluents industriels, suivis des techniques d'adsorption.

### I.2.1 Précipitation et coprecipitation

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux industrielles. 75% des usines d'électroplacage emploient la précipitation en tant qu'hydroxydes, carbonates ou sulfures.

La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes. Les procédures habituelles sont l'ajout de produit chimique tels que la chaux ( $\text{CaO}$  ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ),  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La figure I.1 montre le principe de base de la précipitation des métaux en prenant par exemple l'utilisation de l'hydroxyde de sodium pour l'enlèvement de métaux en présence de chlorure.[8]

Le traitement le plus utilisé lorsqu'un recyclage des métaux n'est pas souhaité, est le traitement à la chaux, pour sa relative simplicité et un coût faible en produit. Les métaux solubles se séparent et se concentrent sous forme d'hydroxydes métalliques insolubles. La plus part des métaux d'intérêt (cobalt, cuivre, cadmium, nickel, manganèse, etc.) précipitent à un pH supérieur à six ou sept, permettant une certaine séparation du fer ferrique qui précipite à un pH inférieur à cinq. De plus la précipitation par hydroxydes, notamment en présence de concentration faibles de complexant comme l'EDTA (EthylenDiamineTetraAcetic), s'avère une technique facile, potentiellement économique, pour concentrer et récupérer des métaux tels que le nickel en présence de contaminants comme le fer et l'aluminium. [9]

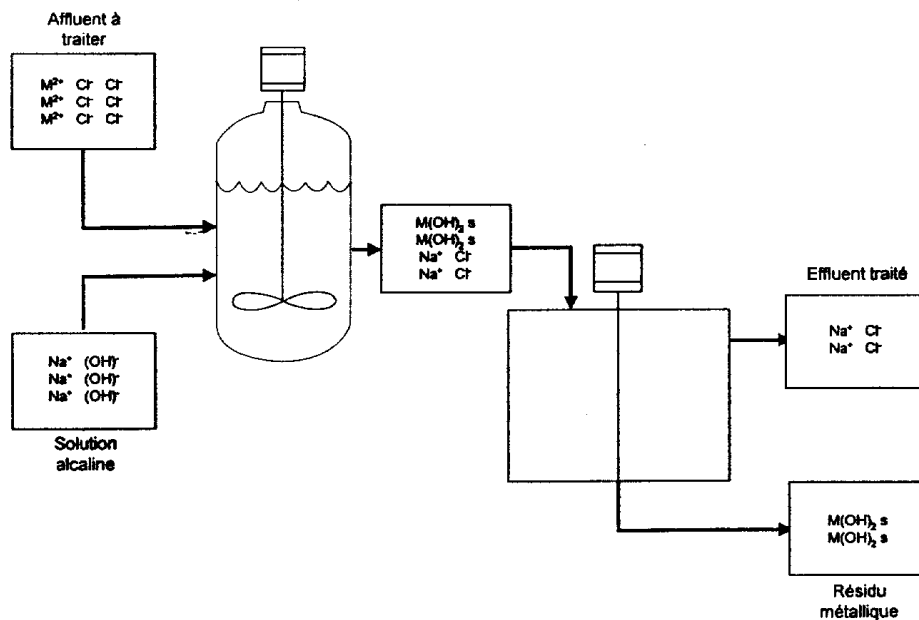


Figure I.1 : schéma de principe de l'enlèvement des métaux par précipitation.[10]

Certaines limitations existent cependant pour la précipitation par formation d'hydroxydes : les précipités d'hydroxydes tendent à se rompre si le pH de la solution change ; l'élimination des métaux lourds dans un mélange peut être difficile dans certains cas puisque la solubilité minimale des différents métaux se trouve à des différentes valeurs de pH ; la présence d'agents complexants inhibe l'élimination des métaux ; les cyanures interfèrent avec l'enlèvement des métaux ; le chrome de valence six n'est pas récupérable. De plus, dans le cas d'effluents fortement acides et contenant des sulfates, l'emploi des agents alcalins usuels tels que l'hydroxyde de calcium (chaux hydratée) entraîne la formation de quantités importantes de précipités secondaires ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ces précipités secondaires peuvent augmenter considérablement la quantité de boues métalliques à gérer ainsi le coût de manipulation et de disposition. De même, ces précipités peuvent dans certains cas déstabiliser le précipité primaire métallique en induisant la

formation de colloïdes, qui rendent difficiles l'étape de séparation solide/liquide. Dans le cas où une récupération des métaux est souhaitée, il est donc préférable d'utiliser des agents alcalins tels que  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$  formant des sous-produits solubles.

La précipitation des métaux par les carbonates ou par les sulfures est alternative efficace au traitement par les hydroxydes. Le tableau I.3 illustre d'ailleurs les valeurs des  $K_{ps}$  de différents produits métalliques obtenus lors de la précipitation des métaux. Plusieurs raisons suggèrent l'utilisation des carbonates:

- 1) la précipitation a lieu à un pH inférieur.
- 2) les précipitations ainsi formées sont plus denses et sédiment mieux.
- 3) les boues produites ont de meilleures caractéristiques.

Un enlèvement efficace de nombreux métaux comme le cuivre, le zinc, le fer, le manganèse, le nickel et cobalt peut se faire par précipitation avec des hydroxydes, pour le cadmium, le plomb et le mercure, la précipitation est souvent incomplète. Dans le cas du nickel et du zinc, il n'y a aucun avantage à utiliser les carbonates au lieu des hydroxydes. En revanche, la précipitation des carbonates est meilleure dans le cas du cadmium et du plomb. Pour produire un effluent, dont le pH situe à 7 ou plus. [10]

**Tableau I.2 :** constante des produits de solubilité (log  $K_{sp}$ ) des composés métalliques obtenus lors de la précipitation des métaux. [10]

métaux	hydroxyde	carbonate	sulfure	sulfate	phosphate
Cd	<b>-14,3</b>	-13,7	<b>-25,8</b>	-0,1	-32,6
Cu(I)	<b>-14,7</b>	n.d.	<b>-48,5</b>	-1,95	n.d.
Cu(II)	<b>-19,3</b>	-9,63	<b>-36,1</b>	3,01	-36,9
Fe(II)	-15,1	-10,7	-18,1	-2,47	-36,0
Mn(II)	<b>-12,8</b>	-10,4	<b>-14,8</b>	2,67	-23,8
Ni	<b>-15,2</b>	-6,84	<b>-24,9</b>	-2,36	-31,3
Pb	<b>-15,1</b>	-13,1	<b>-27,5</b>	-7,79	-19,7
Zn	<b>-15,5</b>	-10,0	<b>-24,7</b>	3,01	-32,0

La précipitation par sulfures se réalise normalement avec des réactifs tels que :  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{FeS}$ . Des procédés de précipitation par sulfures sont commercialement disponibles pour épurer des effluents industriels. En milieu acide, la solubilité plus faible des sulfures de cadmium, cobalt, cuivre, chromium, nickel, manganèse, zinc, etc., permet d'atteindre des concentrations plus faibles que celles obtenues par précipitation avec les hydroxydes. Cependant, cette approche n'est pas recommandée si le précipité doit subir une resolubilisation, par exemple, pour une extraction liquide-liquide. Des particules de fer et de la chaux hydratée jumelée aux sulfures pour l'enlèvement des métaux arrive à la même conclusion, la précipitation à la chaux doit être retenue pour sa simplicité et son coût. [10]

D'autres produits chimiques sont utilisés dans l'industrie. Les sels solubles de barium servent pour précipiter le chrome sous forme de chromate dans les usines de finition du métal. Plusieurs recherches traitent également de l'utilisation de réactifs organiques. Cependant, des coûts initiaux élevés ainsi qu'une régénération du réactif rendent presque impossible ce type d'application.[10]

La coprecipitation est souvent un moyen efficace pour l'enlèvement des métaux dans les effluents. Un métal souvent utilisé pour la coprecipitation est le fer, ajouté sous forme de  $\text{FeCl}_3$ , de  $\text{FeSO}_4$  ou de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . La formation des hydroxydes de fer entraîne

par coprécipitation, selon le pH utilisé, l'enlèvement des autres comme l'ont démontré les études de. Les sels d'aluminium peuvent aussi être employés pour coprécipitation des métaux. [10]

La séparation des floccs formés lors de la coagulation, généralement de faible granulométrie, se réalise par floculation, décantation et filtration. Il faut généralement avoir recours à un polymère lors de la floculation pour favoriser l'agglomération des floccs. Des particules de plus grosses tailles et de masse supérieure favorisent la décantation. La séparation des particules est alors facilitée.

Un autre point à considérer est la valorisation des résidus métalliques produits lors du traitement des effluents. Les compagnies oeuvrant au recyclage des métaux exigent une concentration minimum et une quantité suffisante, sinon le recyclage ne devient pas une voie rentable. La précipitation totale ne permet pas de rencontrer ces exigences. Comme chacun de ces métaux fer, aluminium, plomb, cuivre, zinc, nickel, chrome, cadmium précipite à un pH différent, une précipitation sélective peut permettre, dans certains cas, d'obtenir une fraction de précipité ayant une teneur en zinc, en cuivre ou en autre métal suffisante pour la valorisation. [10]

### **1.2.2 Adsorption et biosorption**

L'adsorption chimique ou physique des métaux à partir des solutions aqueuses diluées peut être une option intéressante particulièrement lorsque l'adsorbant employé est peu onéreux. L'utilisation des adsorbants ne permet toutefois pas, dans la plus part des cas, de pouvoir éviter l'emploi d'unité de neutralisation. En effet, la neutralisation des effluents acides doit avoir lieu pour permettre leur rejet au réseau d'égout sanitaire.

De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'enlèvement des métaux en solution. La nature des adsorbants testés est particulièrement variée tant du point de vue des adsorbants organiques qu'inorganiques. Par exemple l'adsorption du plomb est possible sur un gel d'oxyde de fer ou d'aluminium. L'utilisation de pneus déchiquetés jumelée à un système d'ajustement du pH à la chaux permet l'enlèvement des métaux traces comme le plomb, cuivre, zinc, chrome et le cadmium sous une concentration de 0,1 ppm.

D'autres produits ont été utilisés et mentionnés dans la littérature : le sable, l'utilisation de sels d'ammonium et d'agents complexant à base de cellulose, l'adsorption sur charbon actif ou sur un mélange de charbon et de pyrite. D'autres produits tels que les particules de fer, le gravier ou la brique broyée ont aussi utilisés. De même, le traitement des eaux avec des fibres de titane hydratée a été suggéré, ainsi que l'emploi du ciment Portland, ou encore d'hydrotalcite. Le xanthate de cellulose ou la lignite sont d'autres exemples de produits adsorbants ayant été testés pour l'élimination des métaux en solution.

Plusieurs études ont également démontré le potentiel de la mousse de tourbe pour l'enlèvement des métaux des eaux minières acides, de lixiviats de sites d'enfouissement et d'eaux usées polluées de fixation de la tourbe pour les métaux suivants : Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se et Zn. Des recherches ont également démontré la possibilité d'éliminer des métaux par adsorption de la sciure de bois ayant subi ou non, un traitement de phosphorylation. Des travaux récents ont montré la performance des écorces de pins pour l'adsorption du Cd, Cu et Ni, ainsi que les cendres volantes de bagasse (déchets ligneux de la canne à sucre) pour l'enlèvement du plomb. La chitine et le chitosan, des polymères naturels présents en grand quantité dans la paroi cellulaire de moisissures et dans les carapaces de crustacées, possèdent également d'excellentes propriétés de fixation des métaux. [10]

L'utilisation de sous produits de l'industrie agroalimentaire pour l'adsorption de métaux a été également évaluée, par exemple, des travaux de recherche ont porté sur la capacité de fixation des métaux des écaillés d'arachides, des noix de coco, des résidus de maïs, de la pelure d'oignons, des feuilles de thé et de la poudre de café, ainsi que des résidus de canola.

Les méthodes biologiques de récupération des métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. En fait, l'examen de la littérature scientifique relève que l'utilisation de biomasses a été testé pour la récupération des métaux dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, U, Th, et Zn.

La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante ou morte et /ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur la surface externes des cellules microbiennes. Le processus de bio-adsorption, lequel peut être comparés aux procédés d'adsorption chimique ou d'échanges d'ions, ne nécessite pas de mécanismes de transport actif, ni d'énergie métabolique. Chez certain micro-organismes, l'enlèvement des métaux peut également se faire par bio-adsorption, appelée également bioaccumulation. La capacité de fixation des métaux de divers types de biomasses (bactéries, levures, moisissures, algues marines et d'eaux douces) a été étudiée.

Divers biosorbants commerciaux très performants ont été proposés, tels que le BIO-FIX, le AMT-BIOLAIM et l'ALGASORB. Le biosorbant BIO-FIX a été développé par le Bureau Américain des Mines. Les billes, appelées BIO-FIX, sont faites d'un polysulfone à haute densité dissous dans du diméthylfomamide (DMF). La biomasse produite par des algues, des levures et des bactéries est tuée thermiquement, séchées et mélangée à la solution de polysulfone-DMF. Les billes sont formées en injectant cette solution dans l'eau. Les billes BIO-FIX sont facile à manipuler et peuvent être utilisées dans des réservoirs agités, des colonnes à lit fixe et a lit fluidisé, l'élution des métaux contenu dans les billes est effectuée à l'aide des d'acides minérales dilués.

Le produit AMT-BIOCLAM est constitué demicro-organismes, principalement des bactéries du genre Bacillus, lesquelles sont d'abord traitées dans une solution de caustique forte, puis la vie à l'eau et immobilisées dans des billes poreuses en utilisant du polyéthylèneimine et du glutaraldéhyde.

Le biosorbant Algasorb est préparé à partir de biomasses de l'algue *Chlorella vulgaris* et d'autres types d'algues, lesquelles sont tuées et immobilisées dans une matrice de gel de silice. [10][11][12]

Il est également envisageable d'employer des biosorbants non-commerciaux préparés à partir de diverses autres biomasses microbiennes (algues, bactéries, moisissures, levures) pour l'enlèvement d'ions métalliques en solution.

**Tableau I.3:** Capacité maximale d'adsorption des métaux de différents biosorbants. [10][13]

Biomasse	Type	Métal	Capacité (mg/g)	Références
Absidia orchidis	moisissure	Pb	351	<b>Holan et Volesky (1995)</b>
Ascophyllum nodosum	algue marine	Cd Co Ni Pb	215 100 30 270-360	<b>Holan et al. (1993)</b> <b>Holan et Volesky (1994)</b> <b>Kuyucak et Volesky (1989)</b>
Aspergillus niger Bacillus licheniformis Bacillus subtilis et Bacillus sp.	moisissure bactérie bactérie/ AMT- BIOCLAIM	Au Mn Cd Cr(Cr <sup>3*</sup> ) Cr(Cr <sup>6*</sup> ) Cu Pb Zn	176 38 101 118 60 152 189-601 137	<b>Townsley et al. (1986)</b> <b>Beveridge (1986)</b> <b>Beveridge (1986)</b> <b>Brierley et al. (1986)</b> <b>Brierley et Brierley (1993)</b>
Biomasse de moisissures	moisissure/ AMT- BIOCLAIM	Cd Pb Zn	135 373 98	<b>Brierley et al. (1986)</b>
Candida tropicalis Fucus vesiculosus	levure algue marine	Cu Cd Ni Pb	80 73 40 220-370	<b>Mattuschka et al. (1993)</b> <b>Holan et al. (1993)</b> <b>Holan et Volesky (1994)</b>
Penicillium chrysogenum Rhizopus arrhizus	moisissure moisissure	Hg Ag Au Cd Hg Th U	20 54 164 27-30 54 93-160 195-220	<b>Nemec et al. (1977)</b> <b>Tobin et al. (1984)</b> <b>Gadd et al. (1988)</b> <b>Kuyucak et Volesky (1988)</b> <b>Tsezos et Volesky (1981)</b> <b>Volesky et Tsezos (1981)</b>
Saccharomyces cerevisiae	moisissure	Zn	14-40	<b>Volesky et May-Phillips (1995)</b>
Sargassum natans	algue marine	Au Cd Ni Pb	400 135 24-44 220-270	<b>Volesky et Kuyucak (1988)</b> <b>Holan et al. (1993)</b> <b>Holan et Volesky (1994)</b>
Streptomyces longwoodensis	levure	U	400	<b>Friis et Myers-Keith (1986)</b>

Le tableau I.3 présente quelques uns des résultats les plus intéressants obtenus avec des biomasses testées. Il faut noter toutefois que le pH de l'effluent influence de manière importante la capacité de fixation des métaux par les biomasses. Ainsi, habituellement la capacité de biosorption diminue appréciablement lorsque l'acidité de l'effluent augmente.

L'utilisation de biomasse constituant des déchets industriels est particulièrement attrayante d'un point de vue économique. Ainsi par exemple, la levure *S. cerevisiae* et la moisissure *R. arrhizus* sont des biomasses issues de l'industrie alimentaire. D'autre part, la moisissure *P. chrysogenum* est produite dans la fabrication d'antibiotiques, alors que la moisissure *Aspergillus niger* peut être obtenue des industries de production d'acide citrique et d'enzymes. Les bactéries du genre *Bacillus* sont employées quant à elles pour la production d'enzymes, d'acides aminés et d'antibiotiques. [13]

D'excellents articles de synthèse et ouvrages de base traitant de la biosorption des métaux ont été préparés. Le développement d'un système performant de récupération des métaux par biosorption dépend principalement de la capacité de fixation, des rendements de récupération et de la sélectivité du biosorbant considéré. De plus, les propriétés

régénératives et de réutilisation de la biomasse, ainsi que son coût d'acquisition et d'immobilisation dans une matrice ou un support facilement récupérable, sont des facteurs également très importants. Les agents immobilisants ou matrices les plus couramment employés sont l'alginate, la polyacrylamine, le polysulfone, le gel de silice, la cellulose et la glutaraldéhyde .

L'emploi de biosorbants pour les traitements secondaire ou de polissage des effluents industriels, ainsi que l'enlèvement des métaux des rejets fortement dilués apparaissent être les opportunités commerciales les plus lucratives du marché des biosorbants. [10]

### **I.2.3 Electrodéposition et Electrocoagulation**

L'électrodéposition est une technologie bien établie et largement employée dans les industries minière et métallurgique (lixiviation en tas, drainage minier, etc.), de transformation des métaux (déchets de placage et de finition des métaux), d'électronique et électrique pour l'enlèvement et/ou la récupération des métaux en solution .Plusieurs métaux présents dans les effluents peuvent être récupérés par électrodéposition utilisant des anodes insolubles dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn.

En règle générale, l'électrodéposition s'applique pour un effluent ayant une contamination simple (un seul métal) avec une concentration d'au moins un pour cent massique. Lorsque l'effluent à épurer contient moins d'un pour cent, certaines modifications du procédé doivent avoir lieu au procédé afin de permettre un enlèvement efficace sans nécessiter une consommation excessive d'énergie. Ces modifications consistent à la mise en place d'électrodes à grande surface, d'électrodes rotatives, d'électrodes à lit fluidisé et d'autres améliorations dans la géométrie des électrodes pour améliorer la cinétique de déposition.[10]

L'électrocoagulation est une autre approche utilisant un courant électrique afin d'enlever plusieurs métaux en solution (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ra, Zn, etc.). En fait, les systèmes de traitement par électrocoagulation peuvent être efficaces pour enlever les solides en suspension, les métaux dissous, les tannins et les colorants. Les contaminants présents dans les eaux usées sont maintenus en solution par des charges électriques. Lorsque ces ions et les autres particules chargées de l'effluent sont neutralisés avec des ions de charges opposées fournis par un système d'électrocoagulation, ceux-ci deviennent déstabilisés et précipitent sous une forme habituellement très stable. Les spécifications exactes du système sont établies en fonction des contaminants à éliminer et de la charge hydraulique désirée. Ils existent sur le marché diverses configurations d'électrodes (anodes et cathodes) incluant les plaquettes, les sphères, les cylindres, les grillages et les systèmes tubulaires. Des résultats forts intéressants ont été obtenus pour le traitement de divers types d'effluents (effluents d'électroplaquage, drainage minier acide, effluents de procédés de lixiviation, etc.). Toutefois, contrairement aux procédés d'électrodéposition, l'électrocoagulation s'applique principalement à des effluents faiblement chargés en métaux, soit habituellement des concentrations inférieures à 200 ppm.[10]

### **I.2.4 Cimentation**

La cimentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (ex. oxydation du fer métallique ( $\text{Fe}^0$ ) en ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en remplacement

d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (ex. réduction du  $(\text{Cu}^{2+})$  en  $(\text{Cu}^0)$  (figure 2). Les conditions thermodynamiques nécessaires à la cémentation peuvent être établies en considérant les potentiels de réduction des espèces impliquées dans la réaction [75]. Ainsi, pour chaque réaction :  $\text{M}^{n+} + ne = > \text{M}$  (eq : I 1)

Le potentiel de réduction est donné par la relation :

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln (a_M/a_{M^{n+}}) \quad (\text{eq: I 2})$$

Par convention l'activité du métal pur équivaut à 1, ainsi :

$$E = E^\circ + 2.303 (RT/nF) \log (a_{M^{n+}}) \quad (\text{eq : I 3})$$

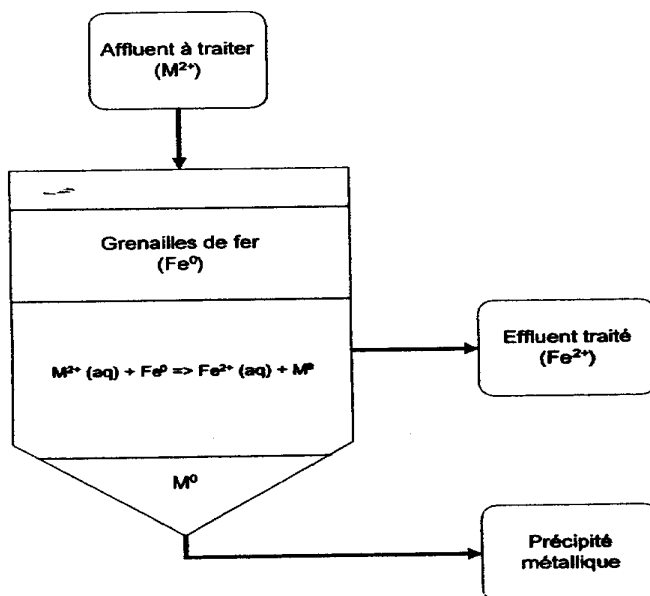


Figure I.2 : Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par cémentation.

Le tableau I.4 présente le potentiel électrique des différents couples métalliques impliqués dans les systèmes de cémentation. Le cuivre constitue le métal le plus fréquemment séparé par cémentation. Toutefois, les métaux précieux (Ag, Au et Pd), aussi bien que As, Cd, Ga, Pb, Sb et Sn, peuvent également être récupérés de cette manière.

Tableau I.4 : Potentiel électrique des couples métalliques (25 °C, solution à 1 N).

Métal	Volts
Mg/Mg <sup>2+</sup>	+ 2,37
Al/Al <sup>3+</sup>	+ 1,66
Zn/Zn <sup>2+</sup>	+ 0,76
Fe/Fe <sup>2+</sup>	+ 0,44
Cd/Cd <sup>2+</sup>	+ 0,40
Fe/Fe <sup>3+</sup> *	+ 0,36
Ni/Ni <sup>2+</sup> *	+ 0,25
Sn/Sn <sup>2+</sup>	+ 0,14
Pb/Pb <sup>2+</sup> *	+ 0,13
Cu/Cu <sup>2+</sup>	-0,34
Ag/Ag <sup>2+</sup> *	-0,80
Pd/Pd <sup>2+</sup>	-0,99
Pt/Pt <sup>2+</sup>	-1,2
Au/Au <sup>3+</sup> *	-1,5

Les métaux utilisés pour la cémentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70 % à plus de 99 % selon les systèmes de traitement des effluents considérés. [10][13]

### **I.2.5 Séparation par membranes**

L'osmose inverse et l'électrodialyse sont deux procédés utilisant des membranes semi perméables applicables à la récupération des ions métalliques. Dans le cas de l'osmose inverse, le taux d'enlèvement se situe entre 95 et 98 % avec une membrane à base d'acétate de cellulose.

En électrodialyse, des membranes (alternance de membranes cationiques et anioniques) sélectives s'inspirent entre les électrodes dans des cellules électrolytiques. Un courant électrique continu fait migrer les ions pour permettre la récupération des métaux. Le polystyrène sulfoné constitue généralement les membranes sélectives aux cations.

Les techniques de séparation par membrane se prêtent bien aux solutions diluées comme les eaux de rinçage. La littérature montre que ces procédés ont été appliqués pour l'enlèvement et/ou la récupération de divers métaux dont Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni et Zn. Les membranes sont, dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination de particules insolubles ou en suspension, lesquelles bloquent la surface de la membrane. [10][14]

### **I.2.6 Extraction par solvant**

L'industrie métallurgique utilise l'extraction par solvant depuis de nombreuses années pour un large domaine de séparations. Cette technique est aujourd'hui employée pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées contenant notamment : cadmium, chrome, cobalt, cuivre, nickel, molybdène, uranium, vanadium, zinc, etc. La séparation se réalise en contact avec une phase organique immiscible pour former des sels ou des composés complexés (liés), lesquels donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et organique (figure I.3). Différents types de réactifs sont utilisables pour l'extraction : les acides carboxyliques, les aminés aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les phosphates d'alkyl, les composés phénoliques. Certaines études ont porté sur les mécanismes de réaction des interactions entre le métal et l'agent organique et sur les conditions d'extraction. La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide diluée ou encore, par précipitation des métaux directement dans la phase organique.

L'enlèvement non sélectif de contaminants métalliques dans des solutions aqueuses peut être obtenu avec toute une gamme de réactifs organiques. D'autre part, l'enlèvement sélectif de certains métaux peut également être accompli avec certains autres produits organiques. Par exemple, le cuivre peut être extrait avec les agents oximes LIX622, LIX63, LIX64 et le KELEX 100.

De nouveaux réactifs prometteurs ont également été proposés dernièrement pour l'extraction sélective d'autres métaux, tels que le Cd, Co, Cr et le Zn.

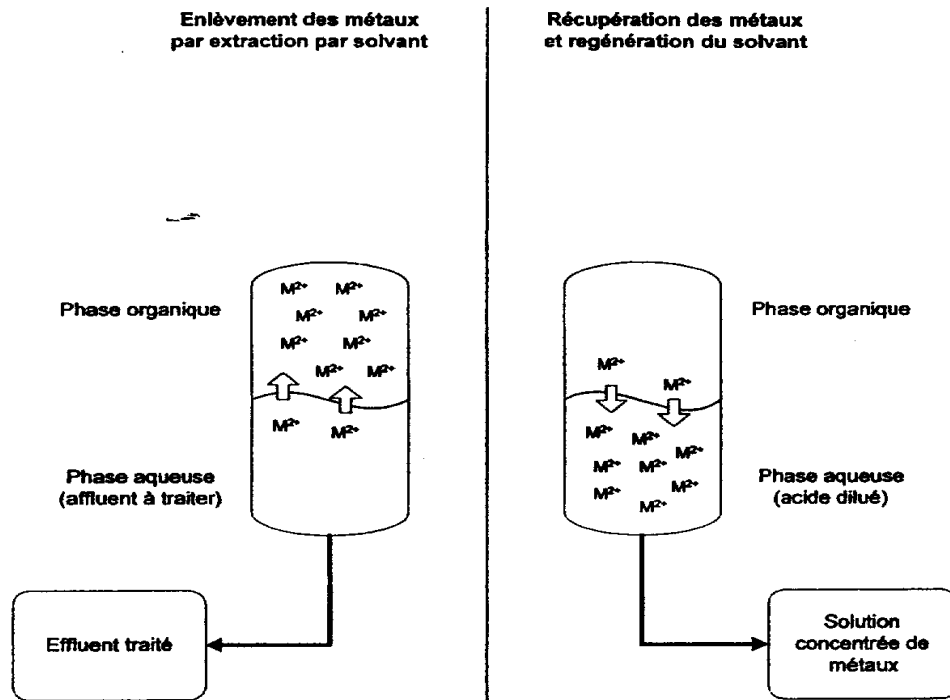


Figure I.3: Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par extraction par solvant.

Notons, à titre d'exemple, l'emploi du DS5846 (bisdithio-phosphoramine substitué) pour la récupération sélective du zinc dans des solutions mixtes.

L'extraction par solvant, avec une variété de réactifs organiques, permet la récupération non sélective, ou sélective dans certains cas, des métaux présents dans des effluents mixtes. Toutefois, l'utilisation d'un solvant organique nécessite une gestion et une régénération de ce dernier pour éviter des pertes et ainsi des coûts élevés en produit chimique. La combinaison de l'extraction par solvant avec des procédés de précipitations sélectives ou d'échanges d'ions laissent entrevoir des perspectives intéressantes. [10]

### I.2.7 Echange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements.

Les premiers échangeurs d'ions utilisés étaient des substances naturelles à base de silico-aluminates (zéolites, argiles, etc.). De nos jours, les échangeurs d'ions les plus utilisés, appelés aussi résines, sont principalement de nature organique. Pour l'extraction des métaux, le transfert de cations de la solution se fait habituellement avec le groupement sulfonique ( $-SO_3\sim H^+$ ) d'une résine en polystyrène, ou encore, par une résine chélatante avec groupement iminodiacétique. La régénération de la résine s'effectue avec un traitement à l'acide (figure I.4).

Il existe des systèmes d'échange ionique moins conventionnels. L'un d'eux implique un échange de métaux avec un polyélectrolyte tel que l'acide polyga-lacturonique ou l'acide polyméthacrylique, avec une régénération acide pour récupérer le métal. Un autre type consiste à l'utilisation de fibres comme des polyamines, du polystyrène, du

polyméthacrylate et bien d'autres, pour faire l'échange avec les sites et les ions métalliques de la solution.

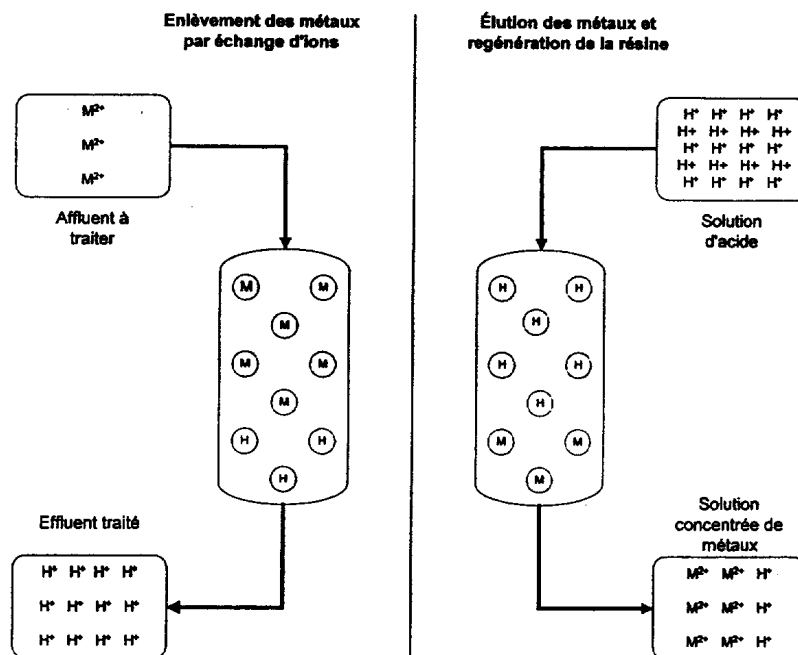


Figure I.4: Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par échange.

L'échange d'ions a récemment reçu une attention considérable pour la séparation et la concentration d'une variété de métaux des eaux usées. Les développements touchent surtout l'industrie du placage et de transformation des métaux pour l'enlèvement du chrome, du cobalt, du cuivre, du cadmium, du nickel, du fer et du zinc. Ils existent toute une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché (Amberlite, Duolite, Dowex, etc.) présentant des caractéristiques distinctes et pouvant être utilisées pour le traitement de différents types d'effluents contaminés en métaux. [10]

### I.3 Conclusion

Différentes technologies peuvent être mises en œuvre pour traiter les effluents industriels riches en métaux. Le procédé retenu doit assurer l'atteinte des normes dès sa mise en service. Des modifications majeures ne sont pas envisageables afin d'éviter des coûts additionnels d'immobilisation. Une revue de la documentation scientifique et technique portant sur les technologies en service au sein de l'industrie est requise afin d'identifier quel type de traitement s'avère le plus adéquat pour les effluents à traiter.

La précipitation ou la coprécipitation en utilisant la chaux ou la soude sont largement employées dans l'industrie. L'intérêt est beaucoup moins marqué pour l'utilisation des carbonates, des sulfures ou d'autres réactifs chimiques. Les méthodes d'adsorption se placent au second rang en terme de fréquence d'utilisation ou d'études, alors que les procédés plus complexes tels que l'électrodéposition, l'extraction par solvant, la séparation par membranes, l'échange d'ions et la biosorption, sont relativement moins utilisés pour le traitement des effluents industriels.

Les pressions exercées par les diverses réglementations et législations concernant le rejet des effluents industriels contaminés en métaux à fait en sorte, au cours des dernières

années, d'amener les industries à explorer une avenue plus écologique, soit l'optimisation du recyclage et de la gestion des effluents dans les usines. Cette approche a déjà permis à certaines industries de réduire significativement les volumes d'effluents rejetés, ainsi que les charges en métaux appliquées à l'environnement.

# CHAPITRE II

## II.1 Généralités sur la rétention

### II.1.1 Mécanismes de rétention

Dans cette section, nous allons présenter les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds (ainsi que d'autres atomes ou molécules) dans les solides. La Figure II.1 illustre les principales interactions entre un atome (ou une molécule) et un solide [15]. Les processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide, qui peuvent permettre le piégeage des métaux lourds, sont les suivants :

- **Adsorption** : phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

- On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

- **Précipitation** : C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité ( $K_s$ ) :

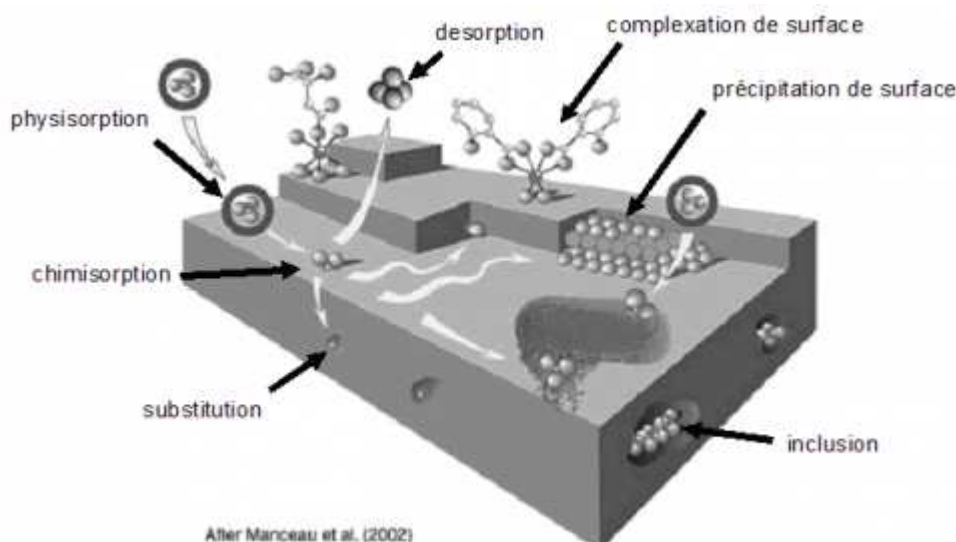
$$k_s = (A)^x * (B)^y \quad (\text{eq II.1})$$

Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé.

- **Substitution dans le réseau cristallin** : Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin ; sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est, par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.

- **Inclusion (piégeage mécanique)** : Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [16].



**Figure II.1:** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [15].

## II.1.2 Rôle des paramètres physico-chimiques

Le pH joue un rôle très important dans la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions [17]. La solubilité diminue donc lorsque le pH augmente, passe par un minimum, puis augmente quand l'élément se retrouve sous forme anionique. Certains métaux sont plus ou moins mobiles selon leur état d'oxydo-réduction. Par exemple, le chrome est considéré comme toxique et mobile sous sa forme Cr(VI), mais pas sous sa forme Cr(III). Les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité d'un élément de trois manières différentes [18] : changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même, changement du degré d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément lui-même pour former un complexe et formation ou dissolution de phases porteuses de l'élément trace (ex : hydroxyde). Entre 10 et 30°C, la température n'a qu'un effet direct négligeable sur la mobilité des métaux. Mais, en présence de matière organique, elle peut avoir un rôle indirect, par exemple en augmentant sa dégradation, ce qui peut produire des substances acides et complexantes [17]. Elle peut aussi jouer sur l'activité bactérienne. L'action des micro-organismes peut aller dans le sens de la solubilisation (production d'acide et de composés complexants etc.) ou de l'insolubilisation (formation de sulfures métalliques insolubles, bioaccumulation et biosorption par les micro-organismes) des métaux lourds. L'effet de compétition sur les sites de surface entre métaux ou entre métaux et cations majeurs peut aussi jouer un rôle important. Par exemple, il a été mis en évidence que la présence de calcium réduit fortement la rétention du fer et du manganèse sur les zéolites [19].

## II.2 Adsorption

### II.2.1 Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très

grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [20].

- **L'adsorption physique ou physisorption:** met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible. La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique). L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale. [15]

- **L'adsorption chimique ou chimisorption:** est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques (ionique ou covalente). Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mol : la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide. [20]

## II.2.2 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...

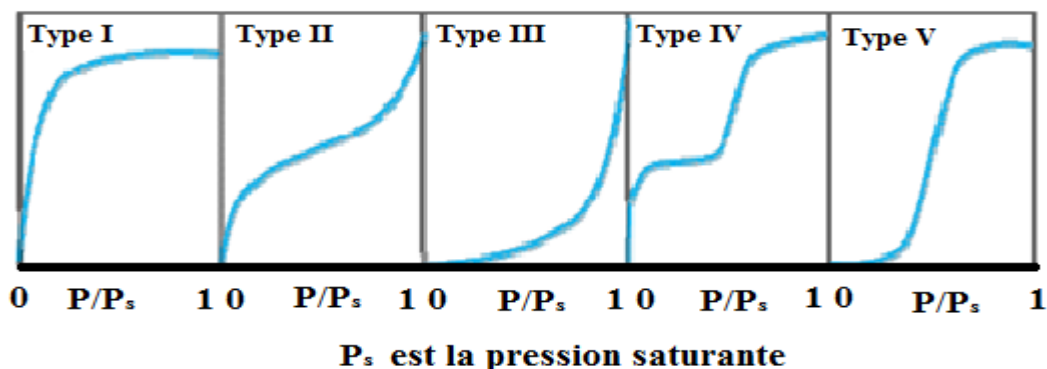
### a) Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant  $q_e$  (exprimée en mol par kg d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution  $C_e$  (exprimée en mol/m<sup>3</sup>) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m_{adsorbant}} \quad (\text{eq II.2})$$

## b) Types d'isothermes d'adsorption

Selon la classification de l'U.I.C.P.A. pour le cas de l'adsorption en phase gazeuse, cinq formes d'isotherme peuvent être distinguées (Figure II.2) :



**Figure II.2 :** Classification des isothermes d'adsorption [21].

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.

Les isothermes de type II et III sont observées dans le cas d'adsorbant ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à une condensation capillaire. L'isotherme de type III met en évidence une formation de multicouches dès les faibles concentrations. Ce type de comportement traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles entre molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être remplis que lorsque la première couche est pleine.

Les isothermes de type V sont aussi caractéristiques d'échantillons microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important [22].

### II.2.3 Modèles mathématiques en corps pur

Dans le cas de l'adsorption sur charbon actif, deux grands types de comportement peuvent être rencontrés : une adsorption de type I ou isotherme de Langmuir et une

adsorption de type II ou isotherme de Freundlich. La Figure II.3 rassemble les différentes isothermes rencontrées.

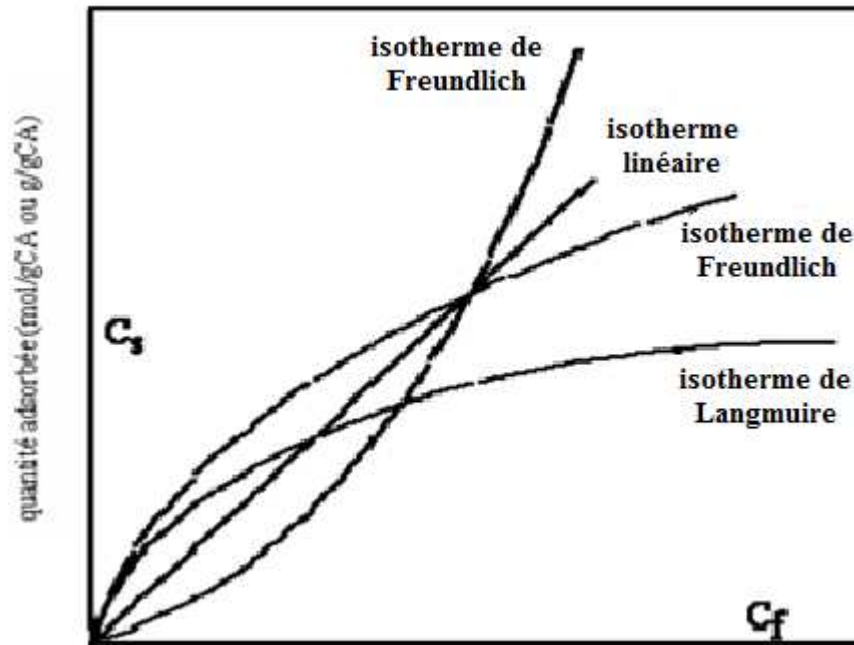


Figure II.3 : Allure des isothermes les plus connues [23].

#### a) Isotherme de type I : modèle de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se mettent en place. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

La mise en place de l'équation suit le raisonnement suivant : l'adsorption d'une molécule G sur une surface S est un équilibre d'adsorption et de désorption. Cet équilibre s'exprime sous la forme :  $G + S \xrightleftharpoons{K_A, K_D} G \dots S$

la quantité adsorbé par unité de temps est :  $K_A \cdot p_e \cdot (1 - \theta_e)$   
et la quantité désorbée est  $k_D \cdot \theta_e$ , on obtient :

$$k_A p_e (1 - \theta_e) = k_D \theta_e \quad (\text{eq II.3})$$

$$\text{Où } \theta_e = \frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{k_A p_e}{k_D + k_A p_e}$$

La constante d'équilibre de la réaction (ou constante d'adsorption) étant définie par :

$$K_L = k_A / k_D, \text{ nous avons donc : } \theta_e = \frac{k_L p_e}{1 + k_L p_e} \quad (\text{eq II.4})$$

A l'équilibre d'adsorption, la quantité adsorbée  $q_e$  (mol/kg<sub>adsorbant</sub>) vérifie :

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L p_e}{1 + k_L p_e} \quad (\text{eq II.5})$$

Pour l'adsorption de molécules en solution, la pression  $p_e$  est remplacée par la concentration à l'équilibre  $C_e$ . L'équation devient :

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{eq II.6})$$

Si l'équation de l'isotherme Langmuir permet de représenter assez fréquemment l'équilibre d'adsorption, notons qu'elle a une signification limitée pour l'interprétation des données d'adsorption en phase aqueuse.

### b) Isotherme de type II : modèle de Freundlich

L'hypothèses de l'isotherme de type II reposent sur :

- la quantité des sites susceptible d'adsorber le composé est illimitée.
- Les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente.

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich (1926) qui ne repose sur aucune théorie particulière :

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{eq II.7})$$

Les deux paramètres de Freundlich peuvent être déterminés par le passage au logarithme:

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (\text{eq II.8})$$

Le paramètre  $n$  est généralement compris entre 0 et 1, mais certains cas particuliers présentent un coefficient  $n > 1$  [24].

### c) Autres modèles mathématiques

D'autres modèles plus sophistiqués ont été développés pour décrire les interactions entre adsorbant et adsorbé. Les principaux sont répertoriés dans le Tableau II.1. La plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins trois paramètres, ce qui rend leur généralisation délicate dans le cas de mélanges.

**Tableau II.1.** Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs [25] [26].

Nom du modèle	Equation	Description
<b>Brunauer-Emmet-Teller</b>	$q = \frac{q_{\max} k_1 C}{(1 - k_2 C)(1 + (k_1 - k_2)C)}$	Adsorption multicouche sur surface homogène (interactions adsorbant adsorbé et entre les molécules adsorbées)
<b>Langmuir-Freundlich</b>	$q = q_{\max} \frac{(kC)^\gamma}{[1 + (kC)^\gamma]}$	Modèle empirique (adsorption monocouche sur surface hétérogène)
<b>Fowler-Guggenheim</b>	$C = \frac{q}{q_{\max}} e^{-\frac{ZE}{RT} \frac{q}{q_{\max}}} k \left(1 - \frac{q}{q_{\max}}\right)$	Prise en considération approximative des interactions latérales à partir du modèle de Langmuir
<b>Jovanovic</b>	$q = q_{\max} \left(1 - e^{-kC}\right)$	Adsorption monocouche sur surface homogène avec possibilité de contacts mécaniques entre les molécules adsorbées et désorbées.
<b>Jovanovic-Freundlich</b>	$q = q_{\max} \left(1 - e^{-(kC)^\gamma}\right)$	Modèle semi-empirique d'adsorption sur surface hétérogène, dérivé du modèle de Jovanovic
<b>Radke-Prausnitz</b>	$q = q_{\max} \frac{kC}{[1 + (kC)^\gamma]}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène (développé notamment pour décrire l'adsorption sur charbon actif)
<b>Tóth</b>	$q = q_{\max} \frac{kC}{[1 + (kC)^\gamma]^{\frac{1}{\gamma}}}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$	La forme linéaire $\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad} \varepsilon^2$
<b>Tempkin</b>	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$
<b>Flory-Huggins</b>	$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH} (1 - \theta)^{n_{FH}}$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \log K_{FH} + n_{FH} \log(1 - \theta)$
<b>Hill</b>	$q_e = \frac{q_{sH} (C_e)^{n_H}}{K_D + (C_e)^{n_H}}$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{sH} - q_e}\right) = n_H \log(C_e) - \log(K_D)$
<b>Redlich-Peterson</b>	$q_e = \frac{q_R C_e}{1 + a_R (C_e)^g}$	$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R)$

## II.3 Adsorbant : structure poreuse et surface spécifique

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

### II.3.1 Micropores, mésopores et macropores

La classification des pores adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- Les *micropores* dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- Les *mésopores* dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- Les *macropores* dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Tableau II.2). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau II.2 : Répartition des pores d'un adsorbant [27].

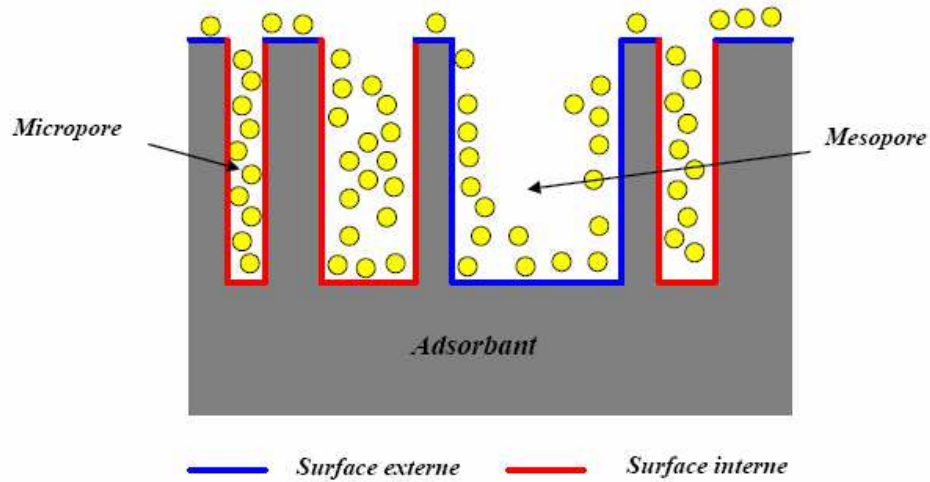
désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Micropores	<2	0.2 - 0.6	400 - 900
Mésopores	2 - 50	0.02 - 0.1	20 - 70
Macropores	>50	0.2 - 0.8	0.5 - 2

### II.3.2 La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en m<sup>2</sup>/g) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant comme elle est montrée dans (Figure II.4). [27]

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m<sup>2</sup>/g environ. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore.

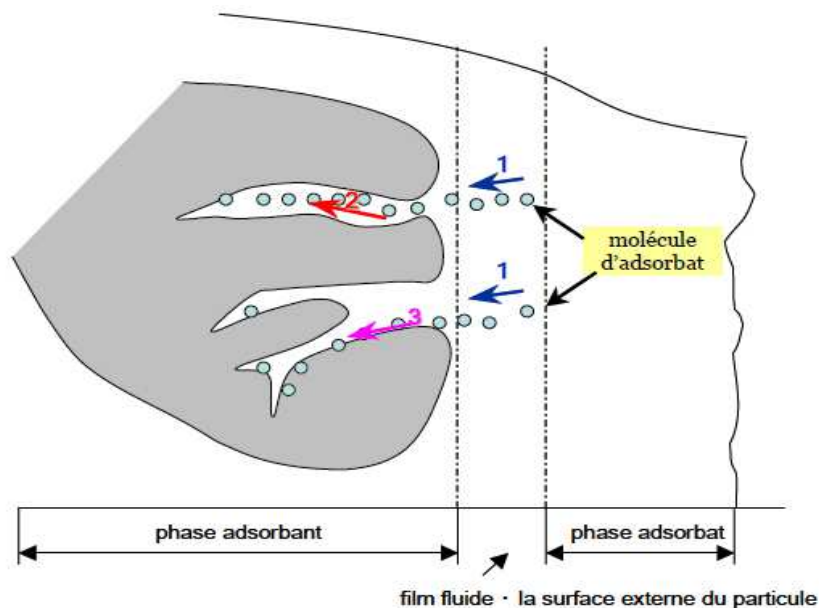
Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T. Rappelons que cette méthode permet d'obtenir la surface spécifique, le volume microporeux et le volume mésoporeux d'un solide par adsorption physique d'azote. [20]



**Figure II.4 :** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [20]

### II.3.3 Les différents processus de transport dans les adsorbants [20]

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure II.5).



**Figure II.5 :** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain :  
1 - diffusion externe ; 2 - diffusion interne (dans les pores) ; 3 - diffusion de surface [20]

**a) Transfert de masse externe (diffusion externe)**

Correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Le coefficient de transfert correspondant  $k_{fs}$  peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires. Un exemple de ce type de corrélations est celle de Ranz et Levenspiel [20].

**b) Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)**

A lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion effectifs qui regroupent plusieurs phénomènes de migration :

- Diffusion moléculaire ;
- Diffusion de Knudsen (impliquée quand le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que la taille des pores) ;
- Écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges.

**c) Diffusion de surface**

Pour certains adsorbants (charbons actifs, aluminés activés, gels de silice etc.), 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. Cette diffusion, appelée diffusion de surface, est aussi additive par rapport aux flux de matière globaux, soit une diffusivité totale résultante  $D_{t,i}$  obéissant à la relation :

$$D_{t,i} = D_{e,i} + \rho_p D_{s,i} \frac{\partial q_i}{\partial C_{p,i}} \quad (\text{eq II.9})$$

**II.4 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption**

L'adsorption correspond à l'accumulation d'un soluté présent dans une phase liquide ou gazeuse à la surface d'un matériau adsorbant. Ce transfert de matière peut être décrit par deux modes d'adsorption :

- l'adsorption physique réversible (ou physisorption).
- l'adsorption chimique irréversible (ou chimisorption).

L'importance relative de ces interactions est fonction de plusieurs facteurs, comme la nature du soluté, les caractéristiques de l'adsorbant, la physico-chimie de la solution (pH, température, force ionique) et la présence d'autres composés organiques.

**II.4.1 Nature du soluté**

L'adsorption d'un soluté est fortement liée à la nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation, solubilité).

La solubilité joue un rôle important, puisque plus elle est forte plus l'adsorption est faible. La taille de la molécule (ou la masse molaire) est également à prendre en compte, puisque l'encombrement de la molécule peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption

situés dans les plus petits pores. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [27] [28].

#### **II.4.2 Caractéristiques de l'adsorbant**

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant. Par traitement chimique des charbons, on peut augmenter l'acidité de la surface ce qui s'est traduit par une augmentation de la polarité de la surface et donc par une diminution de l'adsorption des composés hydrophobes. Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté charbon sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon [29].

#### **II.4.3 Caractéristiques physico-chimiques de la solution**

De très nombreux auteurs ont noté la diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente. L'augmentation de la température conduite, en effet, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption.

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbant et sur l'adsorbé (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable. Par contre, pour les composés dont le  $pK_a$  est voisin des pH étudiés, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu [30].

#### **II.4.4 Présence de co-adsorbats**

Deux solutés en présence peuvent s'adsorber avec une cinétique propre à chacun soit sur des sites communs aux deux solutés (sites non spécifiques) ou encore sur des sites spécifiques à chacun d'eux, voire selon un mode mixte avec une pondération variable.

Généralement, l'adsorption du composé le plus adsorbable est favorisée, toutefois la présence de co-adsorbats organiques peut modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes [31] :

- la compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant,
- le blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure.

# CHAPITRE III

### III.1 Structure et morphologie des argiles

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4  $\mu\text{m}$ ), les ingénieurs en génie civil s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité, quelle que soit la taille, et enfin les minéralogistes se réfèrent à un minéral caractérisé par sa structure cristallographique. De nos jours, la définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates. Ceci signifie que leurs cristaux sont constitués par des empilements de feuillets, composés majoritairement de silice, d'aluminium et d'oxygène, auxquels s'ajoutent parfois des métaux et des alcalins ou alcalino-terreux (sodium, calcium, potassium). Toutefois, il faut noter que certaines argiles ne présentent pas une structure feuilletée, mais en forme de tubes (des plaquettes enroulées).[32]

#### III.1.1 Morphologie des argiles

A l'oeil nu, l'argile se présente sous la forme d'une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelques micromètres (typiquement  $< 4\mu\text{m}$ ). Pour clarifier, nous allons utiliser le terme "agrégat" pour représenter les argiles à l'état poudreux. Les agrégats se composent, en général, de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire, appelée "particules primaires". Ces particules primaires sont elles-mêmes assemblées en "cristallites" ou "tactoïdes". Chaque cristallite est constituée d'un empilement de feuillets, d'une épaisseur  $\leq 1$  nanomètre et de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'extension latérale. Ces feuillets sont reliés entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, ainsi que des forces de Van der Waals. La Figure III.1 présente schématiquement les différentes échelles de taille des particules d'argile.[32]

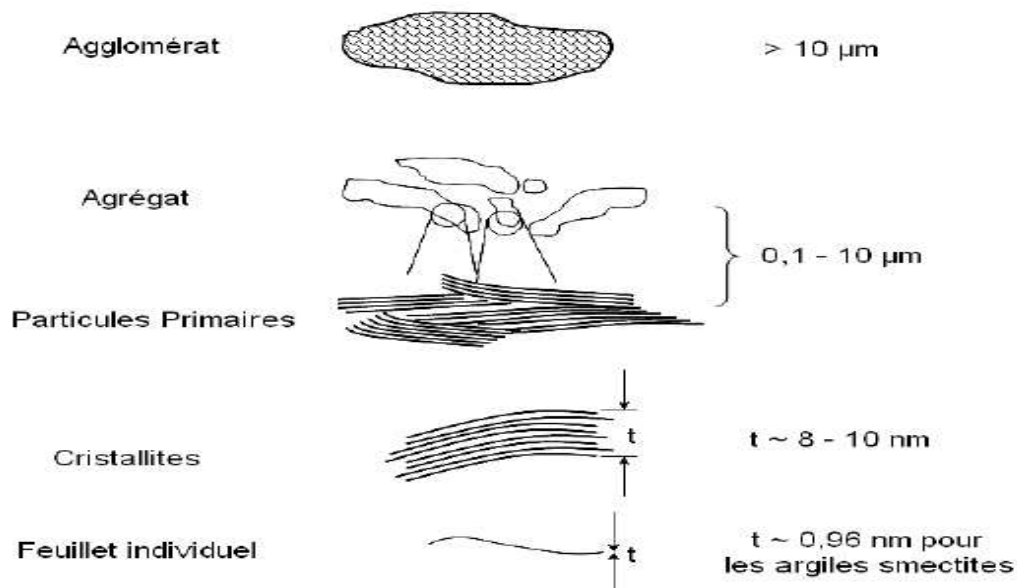


Figure III.1 : Schéma de différentes échelles d'une particule d'argile. [33].

### III.1.2 Structure cristallographique des argiles

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Elles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice ( $SiO_4$ ) et les octaèdres d'aluminium ( $Al(OH)_6$ ), illustrés sur la Figure III.2.

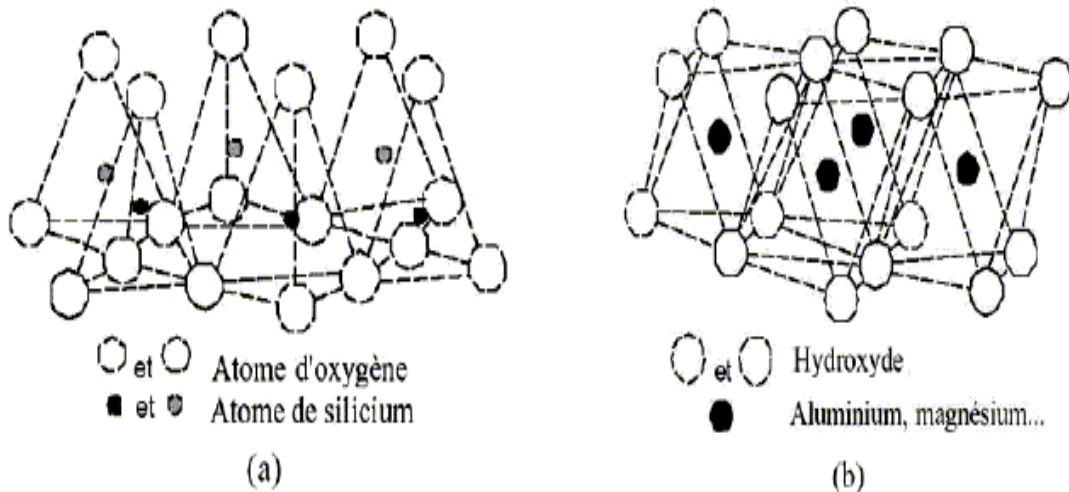


Figure III.2 : Eléments structuraux de bases des argiles d'après [34].

Ces deux éléments sont associés pour former deux types de "couches", tétraédrique ( $T$ ) et octaédrique ( $O$ ), et reliées entre elles par la mise en commun d'oxygènes. Les feuillets résultent alors d'une combinaison de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique. Selon l'agencement des deux couches et la substitution isomorphe, les argiles peuvent être dénombrées en un très grand nombre d'espèces. La classification principale, selon les minéralogistes, est la suivante [32] [33] [34] :

#### ❖ Minéraux argileux T-O ou 1/1

Dans ce groupe, les feuillets élémentaires sont constitués d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, permis par une substitution d'atomes d'oxygène de la couche tétraédrique par des ions  $OH^-$  de la couche octaédrique.

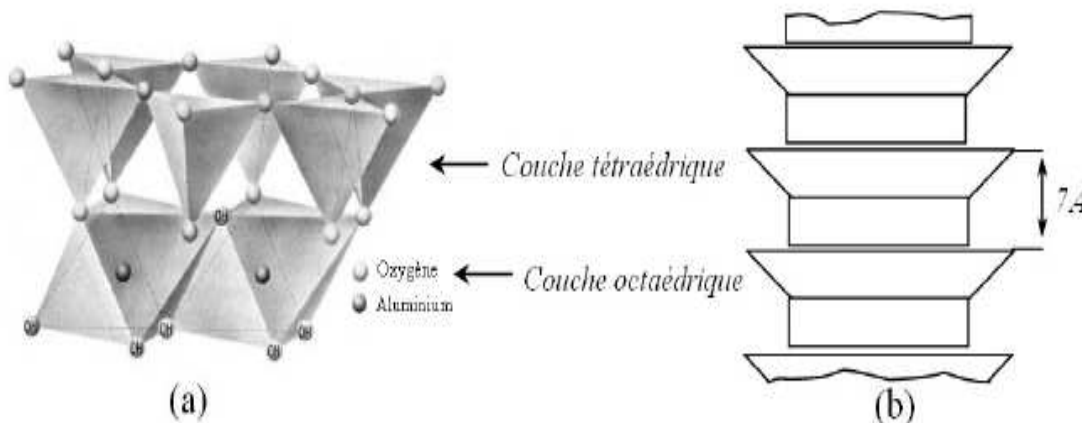


Figure III.3 : Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O. (ex. kaolinite,  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ ) [34].

Lorsque deux feuillets sont superposés, les atomes  $O^{2-}$  présents sur la surface supérieure et les atomes  $H^+$  de la surface inférieure développent entre eux une liaison hydrogène  $O-H$  forte. Ceci confère une grande stabilité à un empilement de feuillets vis-à-vis des actions de l'eau. La structure cristallographique des minéraux argileux  $T-O$  est présentée à la Figure III.3. A noter qu'en général, il n'y a aucun espace libre accessible entre les feuillets.

#### ❖ Minéraux argileux T-O-T ou 2/1

Dans ce groupement, les feuillets élémentaires sont composés d'une couche d'alumine (octaèdres) comprise entre deux couches de silice (tétraèdre), la seconde couche de silice étant inversée par rapport à la première (Figure III.4). Les trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. Naturellement, les argiles  $T-O-T$  peuvent se trouver dans trois situations différentes : (1) pas de substitution isomorphe, (2) substitutions octaédriques et (3) substitutions tétraédriques. Dans la première situation (Figure III.4a), comme par exemple pour le talc, tous les sites octaédriques sont occupés par  $Mg^{3+}$  (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface.

Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles  $T-O$ . Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. C'est l'exemple du mica (Figure III.4b), terme qui désigne un groupe de 29 minéraux phyllosilicatés au clivage basal parfait. Il présente des substitutions tétraédriques : un ion  $Si^{4+}$  sur quatre est remplacé par un ion  $Al^{3+}$ . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par l'introduction d'ions potassium  $K^+$ , qu'on appelle alors cation compensateur. L'espace créé entre les feuillets et occupé par la présence de  $K^+$  induit un lien fort entre les feuillets (force électrostatique). Ceci traduit, comme pour la kaolinite et le talc, une grande stabilité de l'empilement des feuillets vis-à-vis de l'eau. [34]

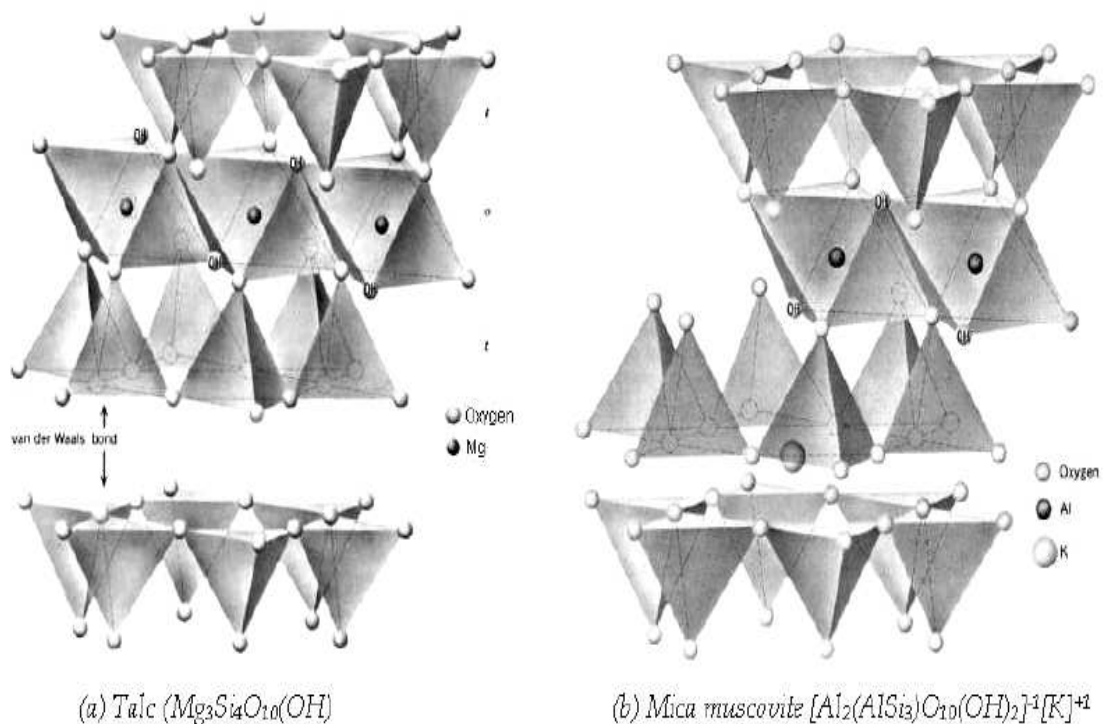
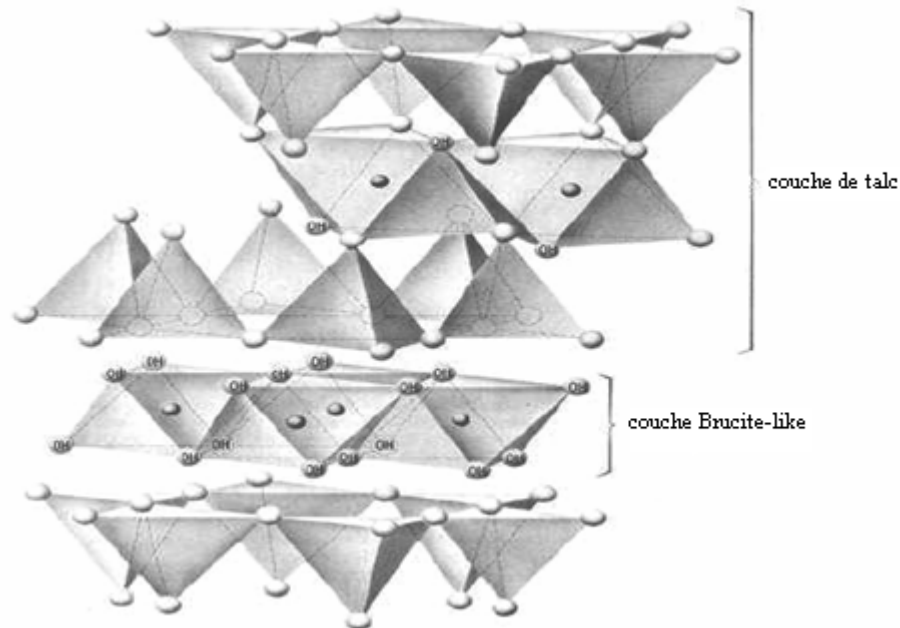


Figure III.4 : Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T [34].

❖ **Minéraux argileux T-O-T-O ou 2/1/1**

Ce groupe d'argile représente en général les chlorites. Il est nécessaire de citer les chlorites du fait que leurs propriétés se rapprochent de celles des argiles. Leur structure est assez complexe. Elle se compose de deux feuillets ayant une structure *T-O*. Cependant, l'espace entre les feuillets n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans le cas précédent, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé négativement, à structure de brucite ou de gibbsite (Figure III.5). [34]



**Figure III.5** : Représentation de la structure du feuillet de chlorite [34].

On voit donc que les argiles se caractérisent par une structure particulière en couches, avec parfois divers matériaux remplissant l'espace entre les feuillets. Par conséquent, la distance qui sépare ces derniers, appelée la "distance interlamellaire ( $d_{001}$ )", varie selon le classement. Elle dépend en général du type de cation compensateur qui est présent sur la surface et de l'état d'hydratation du silicate. La distance interlamellaire de trois structures principales est présentée sur la Figure III.6. Ces valeurs sont désignées pour des argiles ayant une distance stable, donc indépendante de l'environnement, notamment l'humidité.

- Les minéraux argileux *T-O* ont une distance interlamellaire de 7 Å (kaolinite). - Les minéraux argileux *T-O-T* ont une distance interlamellaire de : 9,5 Å pour les argiles n'ayant aucune substitution isomorphe (talc, pyrophyllite) donc, aucune charge ni cations compensateurs. 10 Å pour les argiles anhydres (présence principalement de cations  $K^+$  dont la distance interlamellaire est stable). Pour les argiles du groupe smectite ainsi que du groupe vermiculite, la distance interlamellaire varie selon l'environnement. Dans le cas d'une montmorillonite anhydre (séchée), elle vaut environ 9,6 Å. - Les minéraux argileux *T-O-T-O*, comme la chlorite, présentent une distance interlamellaire de 14 Å. [34]

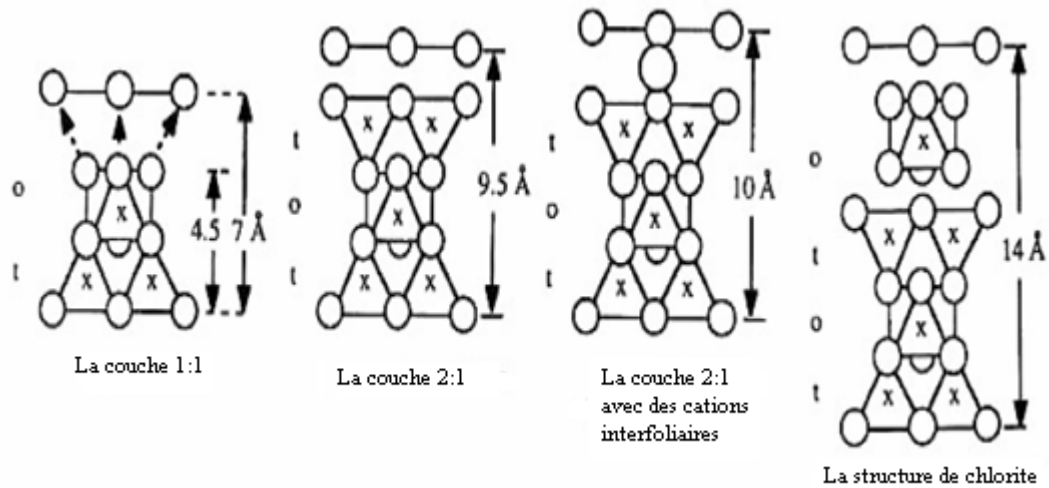


Figure III.6 : Distance interlamellaire pour les principales familles argileuses [34].

## III.2 Classification des argiles

Suivant la nature du feuillet et la valeur de la charge on distingue trois principaux groupes d'argiles :

### ❖ La Kaolinite:

La kaolinite est constituée par une couche tétraédrique et une couche octaédrique c'est du type T-O. Elle se présente sous forme de particules hexagonales constituée par des empilements de nombreux feuillets (100 à 150) fortement liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène et des forces de Van der Waals. Les kaolinites sont dites des argiles non gonflantes car elles ont des faibles propriétés d'hydratation; les espaces interfoliaires ne sont pas notamment hydratables.[34]

### ❖ Les smectites :

Les smectites sont constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique T-O-T. Le terme smectite regroupe minéralogiquement plusieurs espèces dont les plus importants sont : la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge négative élevée de ces argiles est compensée par les cations placés entre les feuillets. A l'inverse de la kaolinite, l'espace interfoliaire des smectites est hydratable. La pénétration des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires peut atteindre quatre couches d'eau et induit ainsi un écartement de feuillets. Ce groupe de minéraux qui possède des propriétés remarquables d'hydratation et de gonflement est donc souvent désigné sous le terme " argile gonflante ".[34]

### ❖ L'illite:

La structure d'illite est voisine de celle des smectites. Cependant le déficit de charge est compensé par des ions de potassium qui créent des liaisons fortes entre les feuillets. Ses propriétés d'hydratation et de gonflement sont proches de celles de kaolinite. Les illites sont donc des argiles non gonflantes. [34]

**Table III.1:** La composition chimique de demi maille des principaux phyllosilicates  $x=Si$  pour  $R^{3+}$  substitution dans la couche tétraédrique ;  $y=R^{2+}$  pour  $R^{3+}$  substitution dans la couche octaédrique ;  $z=$  nombre de postes vacants octaédrique ; IC= charge interfoliaire. [35]

Nom	Demi maille	Charge interfoliaire (IC)
<b>phyllosilicates 1:1</b>		
Kaolinite	$Si_2 O_5 Al_2 (OH)_4$	$x=0 ; y=0$
Chrysotile	$Si_2 O_5 Mg_3 (OH)_4$	$x=0 ; y=0$
Antigorite	$Si_2 O_5 (Mg,Fe)_3 (OH)_4$	$x=0 ; y=0$
Nepouite	$Si_2 O_5 Ni_3 (OH)_4$	$x=0 ; y=0$
Fraipontite	$[Si_{2-x} Al_x] O_5 (Zn_{3-y} Al_y)_3 (OH)_4$	$x=y$
Amesite	$[Si Al] O_5 (Mg_2 Al) (OH)_4$	$x=-1 ; y=+1$
Berthierine	$[Si_{2-x} Al_x] O_5 [(Fe^{2+}, Mg)_{3-y-z} Fe^{3+}_y \diamond_z]$ (OH) <sub>4</sub>	$x=6+y-2z$
Cronstedtite	$[Si Fe^{3+}] O_5 (Fe^{2+}_2 Fe^{3+}) (OH)_4$	$x=y=1$
Greenalite	$Si_2 O_5 (Fe^{2+}_{3-y-z} Fe^{3+}_y \diamond_z) (OH)_4$	$x=0 y=1/2z$
<b>phyllosilicates 2:1 sans couche chargé</b>		
Pyrophyllite	$Si_4 O_{10} Al_2 (OH)_2$	$x=0 ; y=0$
Talc	$Si_4 O_{10} Mg_3 (OH)_2$	$x=0 ; y=0$
Minnesotaite	$Si_4 O_{10} (Fe^{2+} Mg)_3 (OH)_2$	$x=0 ; y=0$
<b>phyllosilicates 2:1 avec couche chargé</b>		
Muscovite	$[Si_3 Al] O_{10} Al_2 (OH)_2 K$	$x=-1 ; y=0 ; IC=+1.0$
Celadonite	$Si_4 O_{10} [(Al, Fe^{3+}) (Fe^{2+} Mg)] (OH)_2 K$	$x=0 ; y=0 ; IC=+1.0$
Phengites	$[Si_{4-x} Al_x] O_{10} [Al_{2-y} (Fe^{2+} Mg)_y] (OH)_2 K_{x+y}$	$x+y=-1.0 ; IC=+1.0$
Glauconite	$[Si_{4-x} Al_x] O_{10} [(Al, Fe^{3+})_{2-y} (Fe^{2+} Mg)_y] (OH)_2 K_{x+y}$	$x+y=-1.0 ; IC=+1.0$
Illite	$[Si_{4-x} Al_x] O_{10} [Al_{2-y} (Fe^{2+} Mg)_y] (OH)_2 K_{x+y}$	$x < -0.3 ; y < -0.6 ; IC \cong +0.9$
Vermiculite	$[Si_{4-x} Al_x] O_{10} [(Al, Fe^{3+}_{2-y}) Mg_y] (OH)_2 K_{x+y}$	$-0.3 < x < -0.7 ; -0.2 < y < -0.6 ; IC \cong +0.9$
Beidellite	$[Si_{4-x} Al_x] O_{10} (Al, Fe^{3+})_2 (OH)_2 K_x$ (Smectite)	$-0.3 < x < -0.7 ; -0.2 < y < -0.6 ; +0.6 < IC < +0.8$
Montmorillonite	$Si_4 O_{10} [(Al, Fe^{3+}_{2-y}) Mg_y] (OH)_2 K_y$ (Smectite)	$-0.3 < x < -0.6 ; y=0 ; +0.3 < IC < +0.6$
Biotite	$[Si_3 Al] O_{10} (Fe^{2+} Mg)_3 (OH)_2 K$	$X=0 ; -0.3 < y < -0.6 ; +0.3 < IC < +0.6$
Vermiculite	$[Si_{4-x} Al_x] O_{10} [(Fe^{2+}, Mg)_{3-y-z} (Al, Fe^{3+})_y \diamond_z] (OH)_2 K_{x+y-2z}$	$-0.3 < x < -0.7 ; -0.2 < y < -0.6 ; +0.6 < IC < +0.8$
Saponite	$[Si_{4-x} Al_x] O_{10} [(Fe^{2+}, Mg)_{3-y-z} (Al, Fe^{3+})_y \diamond_z] (OH)_2 K_{x+y-2z}$	$-0.3 < x < -0.6 ; y+2z=0 ; +0.3 < IC < +0.6$
Stevensite	$Si_4 O_{10} [(Fe^{2+}, Mg)_{3-y-z} (Al, Fe^{3+})_y \diamond_z] (OH)_2 K_{x+y-2z}$	$x=0 ; 0.3 < y+2z < -0.6 ; +0.3 < IC < +0.6$
<b>phyllosilicates 2:1:1</b>		
Donbassite	$[Si_3 Al] O_{10} (Al, Fe^{3+})_2 (OH)_2 Al_2(OH)_6$ (and HIM in soils)	$x=-1.0 ; IC \cong +1.0$
Sudoite	$[Si_{4-x} Al_x] O_{10} [(Al, Fe^{3+})_{2-y} (Fe^{2+}, Mg)_y] (OH)_2 AlMg_2(OH)_6$	$-0.3 < x < -1.0 ; 0 < y < -0.7 ; IC \cong +1.0$
Chorite	$[Si_{4-x} Al_x] O_{10} [(Fe^{2+}, Mg)_{3-y-z} (Al, Fe^{3+})_y \diamond_z] (OH)_2 AlMg_2(OH)_6$	$-0.3 < x < -1.0 ; 0 < y+2z < -0.7 ; IC \cong +1.0$

### III.3 Caractéristiques physiques des argiles

Les propriétés des minéraux sont plus ou moins reliées à leur structure. Dans le cas des minéraux argileux, la plupart d'entre eux présentent des similitudes de structure cristalline (*T-O*, *T-O-T* ou *T-O-T-O*). Toutefois, pour une structure cristallographique identique, la substitution isomorphe au sein du feuillet peut conduire à une variation considérable des compositions chimiques et des propriétés physiques. Cette substitution donne lieu à l'existence de charges (souvent négatives) à leur surface, compensée par la présence de cations compensateurs. La localisation des cations, le type et le nombre de cations sont les paramètres principaux déterminant la différence des propriétés physiques et chimique, notamment la capacité de gonfler en présence d'eau.[36]

#### III.3.1 Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites, se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes [36] :

##### ❖ La charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  ou  $Mg^{2+}$ . [36]

##### ❖ La charge variable

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.[36]

##### ❖ Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  ou  $Mg^{2+}$ ) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). En général, pour les argiles présentant des cations échangeables comme par exemple la  $Na^+$  montmorillonite, la CEC peut être considérée comme équivalente à la charge totale présente sur la surface. Le Tableau III.1 donne les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses [36].

**Tableau III.2** : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [37].

La famille	Capacités d'échange (meq/100g)
Smectites	80 - 150
Vermiculites	120 - 200
Illites	10 - 40
Kaolinite	1 - 10
Chlorite	< 10

### III.3.2 Propriété de gonflement

La propriété de gonfler en présence d'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Les minéraux argileux *T-O* n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface. La couche tétraédrique est totalement occupée par  $Si^{4+}$  et la couche octaédrique, quant à elle, est totalement occupée par  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$ . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue. Cette propriété particulière rend les argiles *T-O* stable et leur structure, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau.

Dans le cas des minéraux argileux *T-O-T*, il existe deux groupes présentant les propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites. Leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par les paramètres suivants:

- la nature des cations compensateurs. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant :  $K^+ < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Na^+ < Li^+$ .

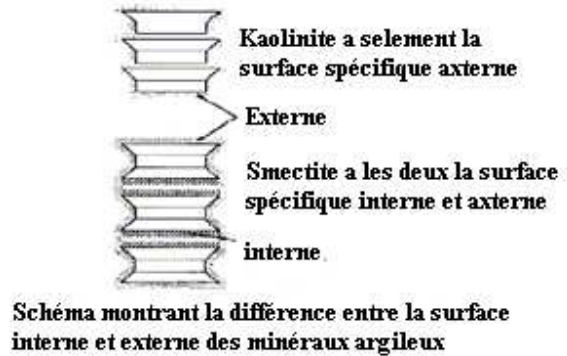
- la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Les feuillets à substitution octaédrique, comme les smectites par exemple, ont une charge nettement inférieure par rapport à la substitution tétraédrique, grâce à l'effet d'écran de la couche tétraédrique. Ceci réduit les interactions entre les feuillets, donc l'eau peut facilement s'immiscer dans l'espace de ces derniers. Les charges d'origine tétraédrique comme les vermiculites sont plus fortes en surface car la substitution se localise près de la surface. Les interactions entre les feuillets sont donc plus fortes et gênent la pénétration des molécules d'eau.

La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement. [38]

### III.3.3 Surface spécifique

La Figure III.7 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire. [38]

La surface spécifique des argiles sélectionnées			
surface spécifique m <sup>2</sup> /g			
Argile	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	< 1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30



**Figure III.7 :** Valeurs de surface spécifique des particules argileuses et schéma représentant la surface interne et la surface externe des particules d'argile [38].

On remarque que la surface spécifique des argiles dépend essentiellement de la surface interne. Pour les argiles gonflantes, la surface spécifique est largement supérieure à celle des argiles non gonflantes.

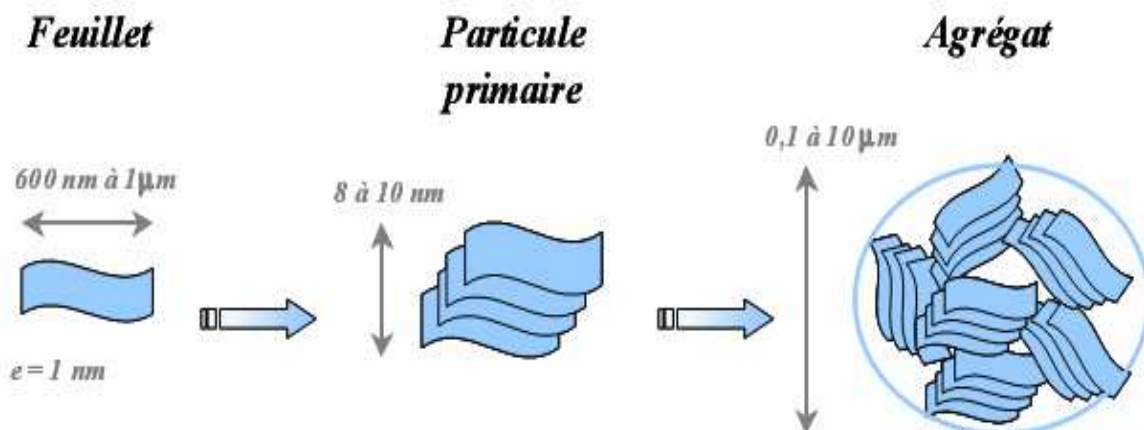
### III.4 La bentonite

La bentonite est un matériau argileux majoritairement composé de smectite et plus particulièrement de montmorillonite. Les deux termes montmorillonite et bentonite étaient à l'origine synonymes et désignaient le même minéral découvert simultanément à Montmorillon en France et à Fort Benton aux USA. Le terme montmorillonite fut choisi pour représenter le minéral et le terme bentonite s'imposa pour désigner le produit commercial. Les bentonites de haute qualité peuvent contenir jusqu'à 95% de montmorillonite. La part restante étant constitué d'autres minéraux tels que le quartz, les feldspaths, les carbonates, etc....

#### III.4.1 Structure de la Montmorillonite

##### III.4.1.1 Structure multi échelle

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. La Figure III.8 schématise les différentes unités structurales [38].



**Figure III.8 :** Structure multi échelle de la montmorillonite. [38]

❖ **le feuillet**

Le feuillet est assimilable à une plaquette qui possède des dimensions latérales de l'ordre du micron et une épaisseur d'environ un nanomètre. Ces plaquettes sont considérées comme relativement souples et déformables.

❖ **la particule primaire ou tactoïde**

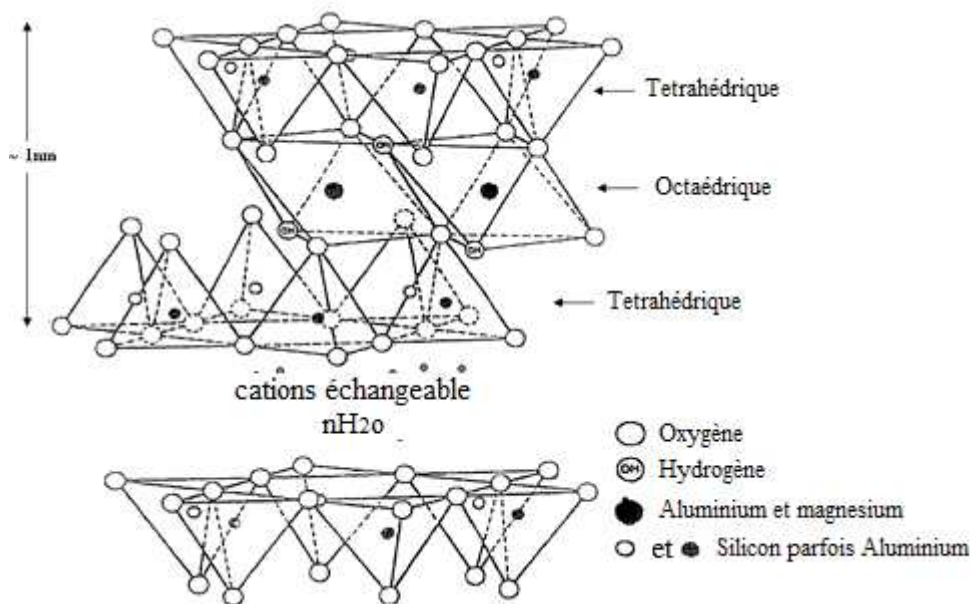
La particule primaire est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives de type Van der Waals. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur et la taille de la particule est à peu près constante; ainsi, lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire augmente mais il y a moins de feuillets dans une particule.

❖ **l'agrégat**

L'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

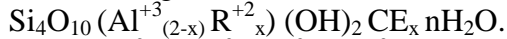
**III.4.1.2 Structure et composition**

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initial). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé Montmorillonite dont la structure est schématisée par la figure III.9 La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Sa structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celles d'Hoffmann, d'Edelmann et de Mc Conald. [39]



**Figure III.9** : Structure de la montmorillonite [39]

La formule générale de la montmorillonite est (pour la demi-maille).



Avec :  $\text{R}^{+2}$  :  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$

Al peut être remplacé par  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$

X: charge du feuillet.

CE : Cation interfoliaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ .

### a) Hypothèse d'HOFMANN-HENDRICKS-MARSHALL

D'après Hoffmann et collaborateurs, la montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, composé d'unités structurales dites "feuillet"; celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (silice-oxygène). Certains atomes d'oxygène sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH (figure III.10).

Des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. Ainsi, les particules de la montmorillonite se dispersent en suspension colloïdale; c'est pour cela que les dimensions du réseau de la montmorillonite dans la direction où les différentes couches se superposent ne sont pas fixées, elles peuvent varier de 9.6 Å dans le cas où il n'existe pas de molécules polaires entre les couches jusqu'à une séparation complète des couches dans le cas contraire. Il est à noter que les ions  $\text{Al}^{3+}$  de la couche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sans pour autant changer la structure du feuillet; par contre, la substitution des ions  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  aux ions  $\text{Al}^{3+}$  entraîne un déficit de charges positives. Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) se placent dans les intervalles entre feuillets. Les bentonites différentes les unes des autres par la teneur en impuretés formées, généralement, de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn, Si, etc.

On parle, ainsi, de bentonite-Na, de bentonite-Ca,...etc. D'autres substitutions peuvent avoir lieu dans la couche d'octaèdres, c'est le cas du groupe hydroxyle OH qui prend la place des atomes d'oxygène et inversement. [40]

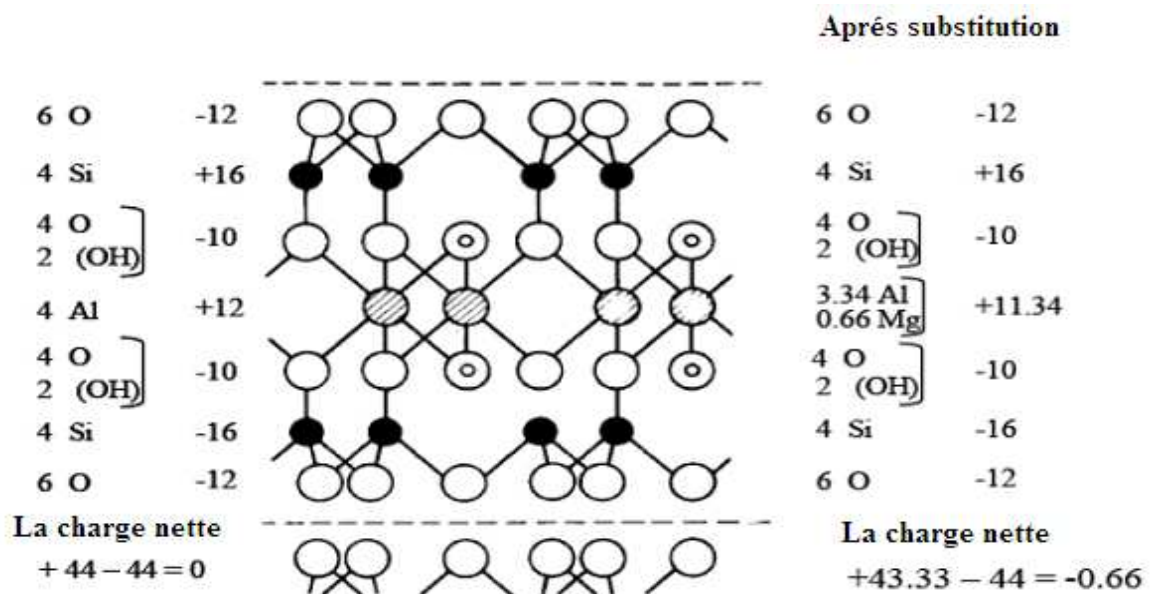
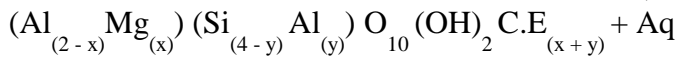


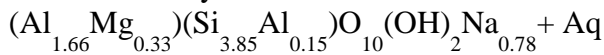
Figure III.10 : Distribution de la charge dans la montmorillonite. [40]

**b) Hypothèse de Mc Conald**

Mc Conald quant à lui, a proposé en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'ions oxygène de la couche silice sont remplacés par des groupements OH qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion  $Si^{4+}$  ou  $Al^{3+}$ . La formule de la montmorillonite est donnée, en général, comme suit:



La formule moyenne étant :

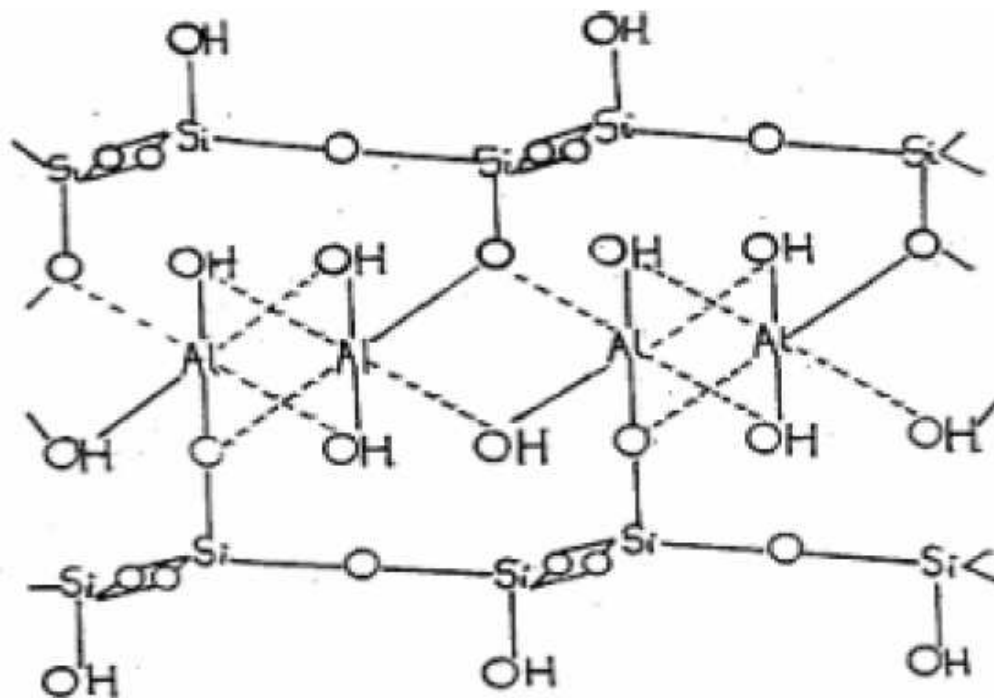


Où C.E représente les cations échangeables et Aq désigne la solution aqueuse. [41]

**c) Hypothèse d'Edelmann**

Edelmann et collaborateurs ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium dans les deux couches sont orientés dans des directions opposées (figure III.11). Les mêmes auteurs, mentionnent que dans certains de ces tétraèdres de silicium, des groupements hydroxyle prennent la place des atomes d'oxygène.

Les bentonites se composent d'un mélange de smectites (principalement montmorillonites) et d'illite. Elles contiennent au moins 75% de montmorillonite, cependant, d'autres argiles minérales à savoir l'illite et la kaolinite peuvent également y être présentes. Quoique certaines bentonites soient relativement pures, le contenu en minéraux non argileux est rarement inférieur à 10%. La composition en montmorillonite varie d'une bentonite à une autre. [41]



**Figure III.11 :** Structure de la montmorillonite d'après Edelmann [41]

### III.4.2 Propriétés de montmorillonite

#### III.4.2.1 Capacité d'échange cationique (CEC)

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus importantes (dans la gamme de 80~150 meq/100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique.

Exemple : calcul théorique de la CEC d'une montmorillonite

La capacité d'échange est définie comme la quantité de cations retenus par l'ensemble des charges négatives de 100 g d'argile à pH 7. Elle s'exprime en milli-equivalents (meq) pour 100 g d'argile. Le meq est égal à (charge/masse).1000 ; il est égal à une centimole de charge unitaire par kilogramme de matière sèche (Cmol/kg). La capacité d'échange est calculée suivant la relation :

$$CEC = (\text{charge/masse}) \cdot 1000 \cdot 100$$

Soit une montmorillonite dont la demi-maille a pour formule :  $\text{Si}_4 \text{O}_{10} \text{Al}_{1.7} \text{Mg}_{0.3} (\text{OH})_2 \text{Na}_{0.3}$ . La masse de la demi-maille est égale à 367g ; la charge est égale à 0.33 donc

$$CEC = (0.33/367) \cdot 1000 \cdot 100 = 89.9 \text{ meq/100g}$$

Cette valeur de 89.9 meq/100g correspond à la capacité d'échange des sites interfoliaires. Il s'y ajoute la CEC liée aux surfaces externes des cristaux. L'ensemble varie de 100 à 120 meq/100g.

Lors de l'hydratation, les cations situés dans l'espace interfoliaire sont susceptibles d'être remplacés par d'autres cations issus du liquide d'hydratation. Cet échange cationique amène les bentonites à interagir avec les différents liquides d'hydratation et avoir ainsi leurs propriétés modifiées. Le degré d'échange dépend de la valence, de l'abondance et de la taille des cations. En générale les cations de plus grande valence et de plus petite taille remplacent ceux de valence plus faible et de taille plus grande.

On peut donner une chaîne des cations par ordre de remplacement:



Les cations les plus facilement échangeables sont situés à gauche. Par exemple, les ions de sodium sont habituellement échangés lorsqu'ils sont en contact avec une solution contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Cette chaîne de remplacement est valable uniquement lorsque les concentrations en cations sont identiques. En effet, si un cation de plus faible valence ( $\text{Na}^+$ ), est en plus grande quantité qu'un cation de plus grande valence ( $\text{Ca}^{2+}$ ), les ions de plus faible valence vont se substituer aux ions de plus fort valence.

La CEC varie avec les conditions de pH car les protons  $\text{H}^+$  entrent en compétition avec les autres cations pour se fixer sur les sites échangeables. Elle varie également avec le coefficient de sélectivité des cations. De ce fait, les méthodes d'analyses ont été standardisées à pH=7 de manière à pouvoir comparer les mesures de la CEC entre différentes argiles [41].

#### III.4.2.2 Gonflement des bentonites

L'eau située dans les pores de la bentonite peut être considérée comme mobile ou immobile. L'eau mobile est libre de se déplacer sous un gradient hydraulique. L'eau immobile est liée aux molécules des feuillets par des forces électriques fortes (force de Van der Waals et force électrostatiques) et est considérée comme un prolongement de la surface solide. La fraction d'eau immobile dans les pores dépend du nombre de couche d'eau dans l'espace interfoliaire. Le moteur de l'hydratation interfoliaire est l'affinité pour l'eau des

cations placer à la surface. La molécule d'eau comporte comme un dipôle dont l'atome d'oxygène, électronégatif, est attiré par les cations.[42]

L'hydratation de la bentonite se déroule en deux phases [43]:

- **La phase cristalline**

La phase cristalline a lieu en premier lorsque plusieurs couches d'eau hydrate les couches extérieures et l'espace interfoliaire écart légèrement les des distances correspondants à l'insertion d'une, deux, trois ou quatre couches d'eau. La distance maximale entre deux feuillets est limitée à quatre couches d'eau (soient 2,16 nm). Cette première hydratation ne génère qu'un espace faible entre les feuillets, le volume cristallin est de deux à quatre fois supérieur au volume initial, et donc peu d'eau immobile. Le gonflement de la bentonite est alors faible. Cette phase est connu comme la phase "solide hydraté" comportant des particules constituées par de nombreux feuillets d'argile.

- **La phase osmotique**

Cette phase se déroule après la phase cristalline lorsque les molécules hydratent à nouveau alors les espaces interfoliaires. La distance interfoliaire passe brusquement de 2,16 à 4 nm. Puis les feuillets s'écartent en fonction du contenu en eau. Ce changement brusque correspond a la formation de la double couche diffuse. L'hydratation osmotique génère un espace large entre les feuillets (jusqu'à 100 nm) ainsi qu'une grande quantité d'eau immobile. La bentonite comporte comme un gel et son gonflement est conséquent, huit a quinze fois supérieures au gonflement initial, et le volume de pore disponible pour la circulation de l'eau mobile est très diminué. La conductiivté de la bentonite diminue aussi fortement car celle-ci est directement liée à la taille et la tortuosité du milieu poreux.

Lorsque les cations situés dans l'espace interfoliaire sont monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) les deux phases d'hydratation, cristalline et osmotique, ont lieu permettant ainsi un fort gonflement de la bentonite. En revanche, lorsque les cations sont bi ou trivalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ) seule la phase cristalline se déroule entraînant un faible gonflement de la bentonite. En effet, les forces électriques entre les cations polyvalents et les feuillets sont plus grandes et empêchent ainsi le gonflement osmotique

### **III.4.3 Activation de la bentonite**

#### **III.4.3.1 Activation thermique**

L'activation thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant suite à la libération de surfaces actives occupées par l'eau d'adsorption. Le séchage d'une bentonite à une température de 110°C, permet d'éliminer l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure. Une augmentation de cette température jusqu'à 700°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telles que les carbonates de calcium, ce qui affecte les pores et la surface spécifique de la bentonite et par conséquent sa capacité adsorptionnelle. [44]

#### **III.4.3.2 Activation chimique**

Une amélioration de la capacité adsorptionnelle lors d'un traitement par les acides conduira à la formation de « bentonite acide » qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium. Le départ de

deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative, qui serait immédiatement compensée par un ion  $H^+$  de l'acide de traitement, conférant ainsi le caractère acide aux argiles activées et duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption.

D'après d'autres chercheurs, l'activation chimique des argiles par traitement acide est dû au développement des pores après une dissolution uniforme du réseau, de façon à ce qu'il ait exactement un atome de silicium pour un atome d'aluminium; lorsque la solution est saturée en silicium, l'aluminium continue à se dissoudre et disparaît du réseau, ce qui entraînait l'effondrement. L'acide le plus utilisé est l'acide sulfurique car il présente un avantage particulier lié à sa pureté et à la solubilité de ses sels. [45]

### III.4.3.3 Activation par échange de cations

Les argiles en général, et la bentonite en particulier, présentent une capacité d'adsorber certains cations et de les retenir dans les conditions d'échange.

Ils existent quatre facteurs principaux qui favorisent l'échange de cations : [46]

1. les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'aluminosilicates, sont rompues, ce qui fait augmenter la proportion des charges libres. Le broyage fin diminue la dimension des particules d'argile et augmente le nombre de liaisons cassées. Ainsi 30% de la capacité d'échange des bentonites dépend du broyage.

2. Le remplacement des cations de haute valence par des cations de plus faible valence, induit la présence de charges libres ( $Al^{3+}$  peut être remplacé par  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ). La structure est non équilibrée, ce qui conduit à des échanges cationiques très intéressants (80% des échanges sont dues à cette raison) dans le cas de la bentonite.

3. L'existence de groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets pouvant être parfaitement remplacés par des cations  $H^+$ . Généralement, l'échange sur la surface est plus important qu'entre les feuillets, puisque la pénétration des cations est gouvernée par la taille de celle-ci et la distance entre ces feuillets.

Il existe d'autres modes d'activation telles que :

L'activation hydrothermale;

L'activation par les acides organiques;

L'activation par radioactivité.

### III.4.4 Applications de la bentonite

Il existe 2 types de bentonites :

- La bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique.

- la bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, a des applications parapharmaceutiques dont les résultats restent à prouver,

notamment dans le domaine du système digestif. Des tribus indigènes d'Amérique du sud, d'Afrique et d'Australie ont longtemps employé l'argile de bentonite pour cet usage.

En raison de ses fonctionnalités rhéologiques, la bentonite a un comportement. Des petites quantités de bentonite en solution aqueuse forment un mélange visqueux, dont la viscosité baisse lorsque l'effort mécanique qui lui est appliqué augmente. A concentration élevée, (60 g/l), les solutions de bentonite prennent la texture d'un gel.

Le débouché le plus important de la bentonite se situe dans les techniques du génie civil, particulièrement dans l'étanchéité des édifices, la construction de digues, la pose de canalisations, l'édification de tunnels, l'injection de sol, la réalisation de fondations spéciales (parois moulée, barrettes)... [44] [47]

D'autres utilisations reposent sur ses facultés d'absorption :

- Comme adjuvant pour nourriture animale,
- Comme dégraissant et décolorant,
- Pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment,
- Pour les boues de forages,
- Pour la fabrication des moules de fonderie,
- Pour le bouletage du minerai de fer,
- Comme additif aux amendements des sols.

### III.5 Rôle des argiles dans la rétention des métaux :

Les éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols sont rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes. L'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du réactant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. Les argiles interviennent suite à leurs propriétés d'adsorption et leur capacité à former des complexes organo-minéraux et la précipitation. (Argile-oxyde-humus). La figure III.12 rappelle ces propriétés.

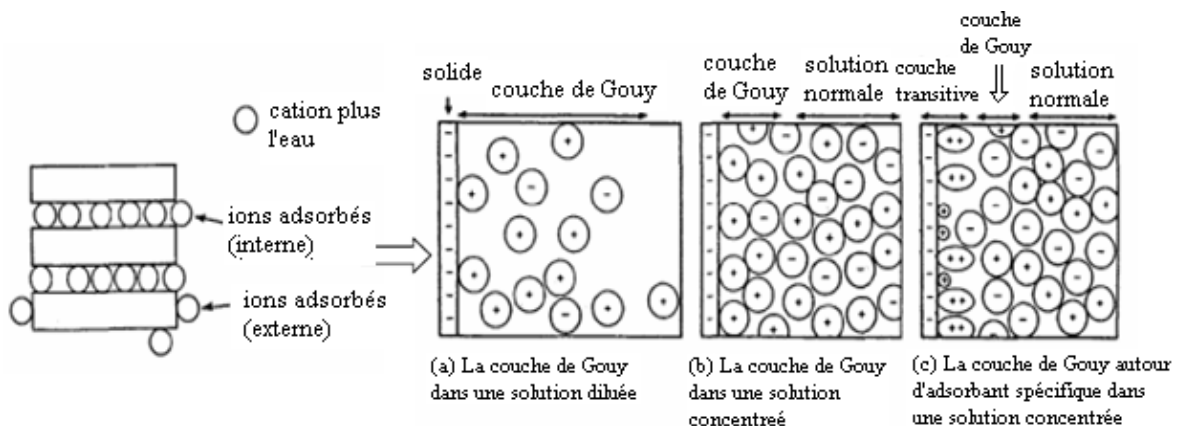


Figure III.12 : processus d'adsorption et désorption [48]

- la précipitation, engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral.
- l'absorption, correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide.
- l'adsorption, correspondant à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments dissous. Il s'agit de processus complexes que l'on peut schématiser.

La surface argileuse est chargée négativement (charge fixe). Cette charge est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, ces cations définissent la charge diffuse ou couche de Gouy. Les ions de la couche diffuse sont adsorbés. Ils pourront être cependant échangés avec d'autres ions si la composition de la solution change. Si les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles (adsorption spécifique), la couche fixe incorpore des ions et la couche de Gouy devient chargée négativement.

- l'échange d'ions, correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (ex : inter foliaire), par un ion présent à l'état dissous [48].

# CHAPITRE IV

## IV. Matériels et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre on parlera sur les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des échantillons tels que le MEB, l'analyse chimique EDX, DRX, FTIR, et les techniques de mesure utilisées tels que le BET pour mesurer la surface spécifique, la granulométrie laser pour mesurer le diamètre moyen des particules et le pycnomètre pour mesurer la densité des échantillons et le SAA pour obtenir la concentration de métal adsorbé.

### IV.1 La microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. [5]

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}^2$ . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4  $\text{nm}^2$  et 20  $\text{nm}^2$ .

#### ➤ Principe général

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection des signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : [5]

- Réémission d'électrons et de photons
- Absorption d'électrons
- Courants induits
- Potentiels électriques
- Elévation de température locale
- Vibration du réseau

Le microscope électronique à balayage possède trois détecteurs :

Un détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de photons X. Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

- Les électrons secondaires : Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son

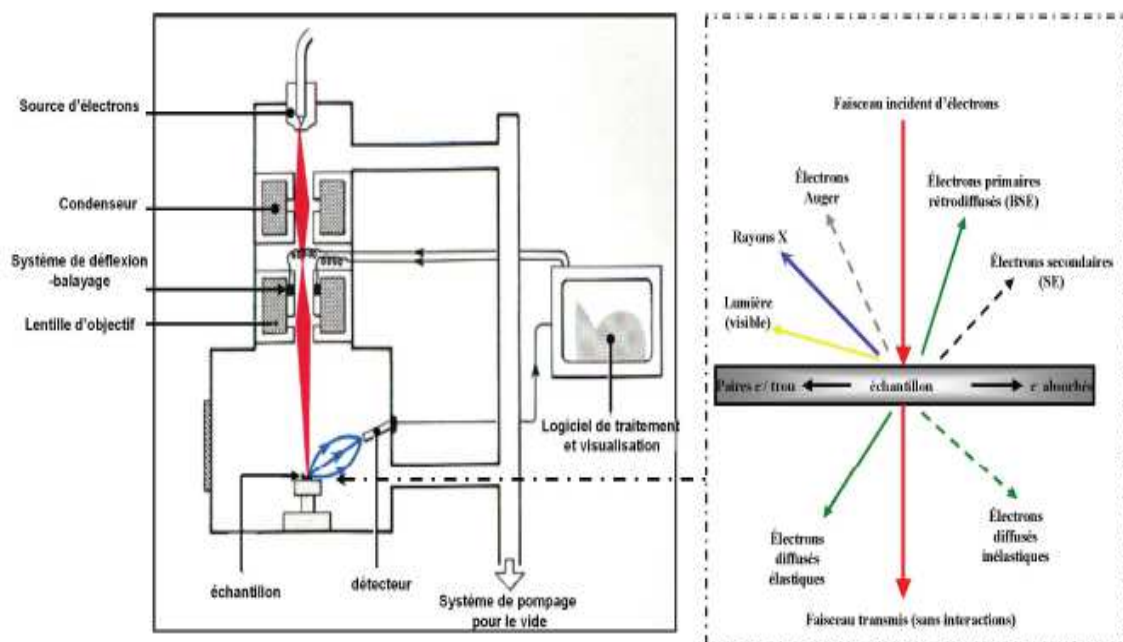
énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron.

L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectées.

– Les électrons rétrodiffusés : Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

– Les Rayons X (ou photons X) : L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

La figure V.1 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi. [49]



**Figure IV.1** : A gauche, schéma interne d'un microscope électronique à balayage. À droite, représentation schématique des radiations émises et transmises par une surface attaquée par un faisceau d'électrons. [49]

➤ **L'analyse chimique EDX :**

Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). Le volume d'émission des photons X, de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ , dépend de l'énergie des électrons incidents, du numéro atomique moyen de l'échantillon cible et de l'énergie du niveau initialement ionisé.

L'analyse chimique par EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) consiste en une détection de ces photons en utilisant un détecteur solide Si-Li (détection par dispersion d'énergie). L'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire. On obtient un spectre de raies (en réalité une succession de pics), chacune correspondant à des photons X d'énergie donnée, donc à un élément donné. L'intensité des raies caractéristiques étant proportionnelle à la concentration de l'élément dans le volume analysé, cette analyse est en théorie quantitative. Cependant interviennent des facteurs de correction qui dépendent des paramètres expérimentaux (énergie du faisceau incident, angle d'échappement...) et de la composition de l'échantillon, et qu'il est donc difficile de calculer. C'est pourquoi on parle plus souvent d'analyse semi-quantitative.

La limite de détection se situe aux alentours de 0,1% à 1% de concentration (pour les éléments à poids atomique moyens ou légers et sauf superposition malheureuse des pics caractéristiques). Les détecteurs actuels permettent de détecter les éléments légers (C, O, N,...) et même à la limite le bore, mais le rendement est très faible car les photons de bore sont absorbés par la fenêtre qui protège le détecteur. [5]

## **IV.2 La diffraction des rayons X**

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux contenant un volume suffisamment important de matière cristallisée sans orientations préférentielles. Les phases cristallisées sont ensuite identifiées par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement (fichier J.C.P.D.S.).

La diffraction des rayons X ne peut, par contre, être utilisée pour analyser les matières amorphes, ou dont l'arrangement des atomes est désordonné. Elle présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive et ne nécessitant pas de gros échantillons. [50]

➤ **Principe de la diffraction des rayons X**

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et, principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à  $n$  fois ( $n =$  nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2 d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (\text{eq IV.1})$$

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractant en phase. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent. Il peut être déterminé en appliquant la formule de **Sherrer (1918)**: [51]

$$D_{hkl} = \theta \lambda \cos l_{hkl} k' \quad (\text{eq IV.2})$$

### Conditions expérimentales

- Philips XPert
- CuK $\alpha$  (1.540560 Å)
- 40 kV et 40 mA
- balayage entre 5 et 59° pour 2 $\theta$ .

Les deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X (DRX) les plus utilisées dans les laboratoires d'analyses permettent de déterminer qualitativement et / ou quantitativement les minéraux argileux.

- La première méthode, dite méthode des poudres, consiste à l'analyse d'une poudre totale sèche et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.
- La deuxième méthode consiste à l'analyse de la fraction argileuse (fraction à 2 $\mu\text{m}$ ) extraite du matériau et préparée sous forme d'agrégats orientés.

Cette analyse permet une bonne estimation qualitative et semi-quantitative des divers composants argileux en petites quantités, dont les raies seraient masquées, par les autres composants abondants. [51]

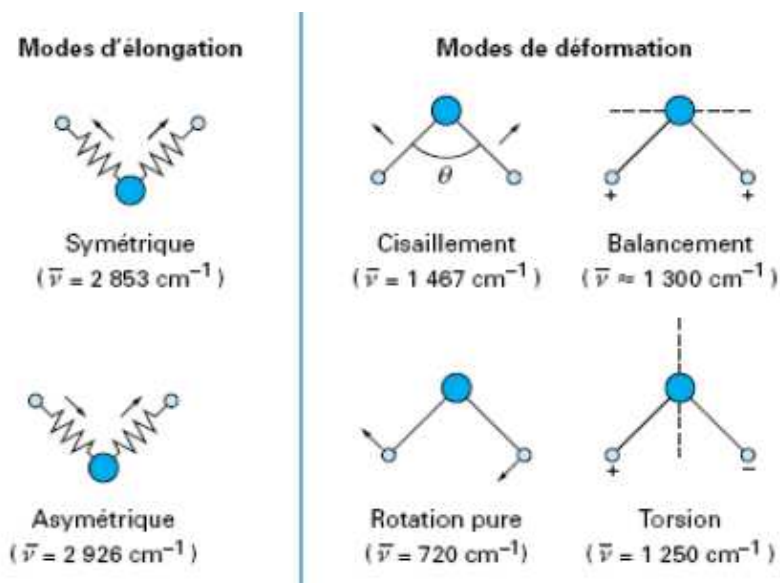
### IV.3 Spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR pour « Fourier Transformed Infra Red spectroscopy ») est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité transmise. Le domaine infrarouge pour les nombres d'ondes compris entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  (soit des longueurs d'ondes comprises entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  ou des fréquences comprises entre 120 et 12 THz) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. [52]

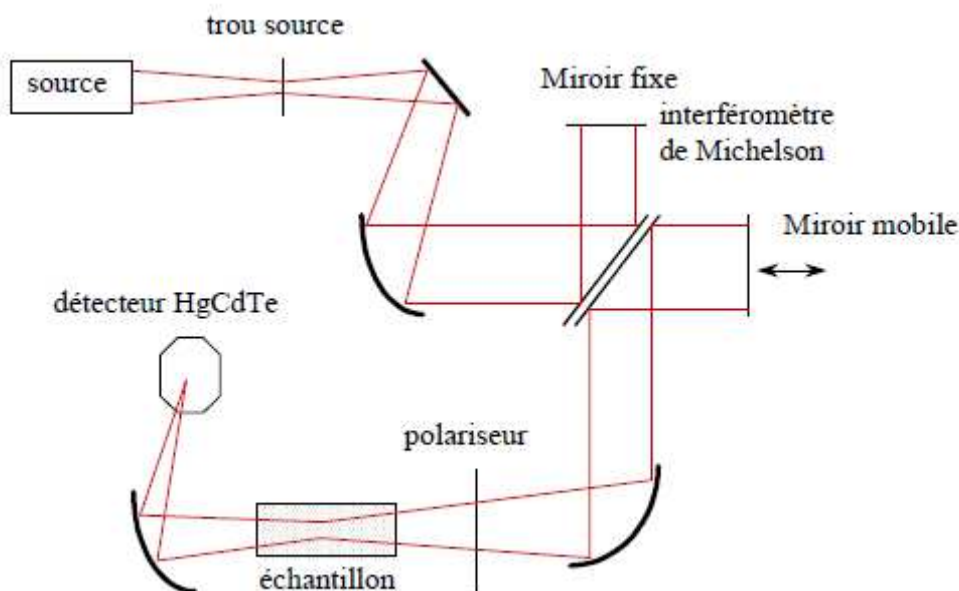
Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et de ses symétries. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Pour interpréter les bandes observées, il faut se référer aux différents modes de vibration donnant lieu à une résonance. On distingue deux types de vibrations : les vibrations d'élongation (« stretching ») et les vibrations de déformation (« bending »). Pour un système à trois atomes non alignés, on a deux modes de vibrations d'élongation et donc deux fréquences : une vibration symétrique ( $\nu_s$ ) et une asymétrique ( $\nu_{as}$ ). Pour les vibrations de déformation, on

distingue les déformations dans le plan : rotation (« rocking »,  $\beta$ ) ou cisaillement (« scissoring », sc) ; et les déformations hors du plan : balancement (« wagging »,  $\omega$ ) et torsion (« twisting »,  $\tau$ ). Ces déformations sont schématisées sur la figure IV.2.



**Figure IV.2 :** Modes de vibration pour un système à trois atomes non alignés : exemple des vibrations localisées d'un groupement CH<sub>2</sub>. [52]

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'intensité lumineuse transmise à travers cet échantillon. La figure IV.3 représente un spectromètre à transformée de Fourier.



**Figure IV.3** Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. [52]

L'élément principal d'un spectromètre à transformée de Fourier est l'interféromètre de Michelson. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui module chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau

est alors dirigée sur un miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur un miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile et de la longueur d'onde. Le faisceau traverse alors l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur un détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme. Cet interférogramme est dû à la différence de chemin optique entre chaque fréquence du faisceau, qui est modulée par le mouvement du miroir. L'intensité lumineuse de cet interférogramme est une fonction du temps directement reliée au mouvement du miroir mobile.

Chaque bande spectrale élémentaire est modulée avec une période proportionnelle au nombre d'onde qui lui correspond. On peut donc, grâce à la transformée de Fourier, les séparer et déterminer l'amplitude associée à chacune des bandes spectrales. On obtient alors un spectre qui représente l'intensité du signal en fonction du nombre d'onde. Ce spectre inclut les variations d'intensité du signal dues aux bandes d'absorption de l'échantillon analysé. [52]

#### IV.4 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

##### ➤ Principe général

La spectrométrie d'absorption atomique repose sur l'analyse de l'intensité lumineuse d'une longueur d'onde spécifique d'un élément. L'élément porté à une certaine température, libre des atomes, la flamme est traversée par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est typique de l'élément à analyser (lampe à cathode creuse); une partie de ces radiations est absorbée par les atomes présents dans la flamme. On mesure ainsi l'affaiblissement du rayonnement. Les longueurs d'onde et intensités énergétiques absorbées sont fonctions de la nature et de la concentration de l'élément, ce qui nous permet de déceler (analyse qualitative) et ou de doser (analyse quantitative) les éléments

Absorption = Atome fondamental +  $h\nu$  absorbé  $\longrightarrow$  Atome excité

$A = \log(I_0/I)$  / A étant égal à l'absorbance. [49]

##### ➤ Appareillage

Le spectromètre d'absorption atomique « Perkin Elmer » est constitué :

- D'un atomiseur : il est constitué d'un nébuliseur pneumatique dont le rôle est de transformer l'échantillon liquide en un brouillard : aérosol. L'aspiration de l'échantillon se fait par le capillaire. L'aérosol, le carburant et le comburant pénètrent dans le brûleur à fente pour être brûlés dans une flamme. La flamme est traversée par le faisceau optique polychromatique comportant les longueurs d'ondes absorbables par l'élément à analyser. L'extinction lumineuse du faisceau est proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans la flamme. Cet aspect permet une utilisation quantitative de cette méthode d'analyse.

- D'un four en graphite dont l'élément chauffant est constitué d'un barreau (ou tube) en graphite pur de 3-4 mm de diamètre, orienté parallèlement à l'axe optique, avec une cuvette centrale destinée à recevoir quelques mg ou ml d'échantillon.

- D'une source lumineuse, soit une lampe à cathode creuse qui fournit le spectre des raies de l'élément à doser dont on isole la raie de résonance. Elle consiste en une anode en tungstène et une cathode creuse scellées dans un tube de verre qui contient un gaz inerte, tel que l'argon, à une pression de 1 à 5 torr. L'application d'un potentiel d'environ 300 V entre les électrodes provoque l'ionisation de l'argon et l'apparition d'un courant de 5 à 10 mA lié au déplacement des cations d'argon vers la cathode et des électrons vers l'anode. Si

le potentiel est assez élevé, les cations d'argon frappent la cathode avec une énergie suffisante pour arracher des atomes métalliques et produire ainsi une vapeur atomique ; ce procédé s'appelle la pulvérisation cathodique. Certains des atomes métalliques arrachés à la cathode passent à l'état excité et émettent leur longueur d'onde caractéristique en revenant à l'état fondamental. Il est utile de rappeler que les atomes qui émettent les raies d'émission dans la lampe sont à une température beaucoup plus basse que les atomes d'analyse dans la flamme. Les raies d'émission de la lampe sont donc moins larges que les pics d'absorption de la flamme. Les photons en provenance de la lampe doivent être absorbés par les atomes à l'état fondamental. Le système le plus simple pour les obtenir consiste à pulvériser l'échantillon liquide dans une flamme pas trop chaude qui permet d'obtenir une population d'atomes excitables par désolvatation et vaporisation. Il faut signaler que la flamme n'a pas besoin d'être très chaude. On utilise généralement une flamme d'énergie moyenne air/ acétylène par exemple, suffisante pour donner des atomes neutres et pas trop d'atome excités. La flamme doit évidemment être stable. [49]

#### IV.5 La granulométrie laser

La granulométrie laser est une méthode d'analyse des poudres en suspension ou en voie sèche qui donne le pourcentage en volume de particules ayant une certaine taille. Cette technique d'analyse peut être utilisée pour des particules avec une taille comprise entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 2 mm suivant les caractéristiques de l'appareil. Cette méthode utilise comme source de lumière un laser avec deux faisceaux monochromatiques un à  $\lambda = 600 \text{ nm}$  (lumière bleue) et un autre à  $\lambda = 400 \text{ nm}$  (lumière rouge) et qui traverse l'échantillon. L'échantillon circule dans un circuit fermé par pompage. La vitesse de pompage utilisée a été fixée après plusieurs essais à  $2800 \text{ min}^{-1}$ .

Le résultat de cette analyse est un histogramme qui donne la fraction volumique de particules pour différentes classes de taille. Chaque échantillon a été mesuré trois fois avec un intervalle de temps de 10 s et un temps de mesure de 5 s. Un exemple de distribution granulométrique est indiqué sur la Figure IV.4. La reproductibilité de la mesure est excellente. [53]

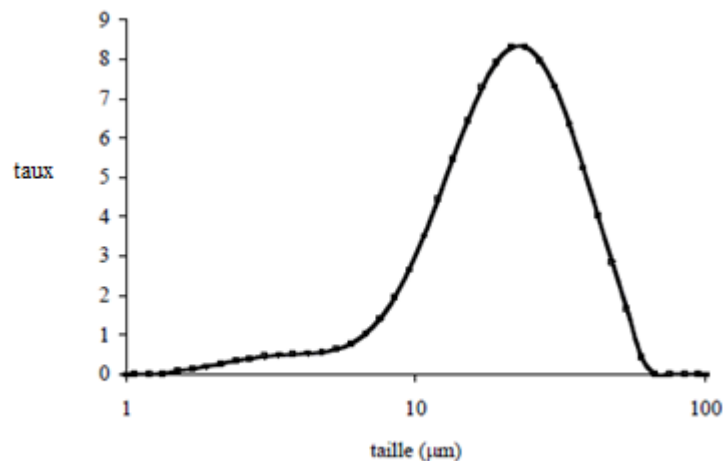


Figure IV.4 Reproductibilité : exemple d'une distribution granulométrique. [53]

## IV.6 La méthode B.E.T

La mesure est basée sur l'application de la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller). Elle repose sur l'adsorption physique d'un gaz sur un solide et sur les caractéristiques thermodynamiques de ce phénomène, à savoir son exothermicité et sa réversibilité. Cette technique consiste à laisser entrer un gaz (l'adsorbat) dans une cellule contenant l'échantillon de solide de masse connue (l'adsorbant). Préalablement, un dégazage de l'échantillon est effectué sous vide à une température appropriée, puis la masse de l'échantillon dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues de gaz (ici l'azote) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression dans le système. La température du système reste constante et égale à celle de l'azote liquide. Pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbée sur la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide. [20]

L'équation générale pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide est :

$$V = \frac{V_m C' \left( \frac{P}{P_0} \right)}{\left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \left( 1 + (C' - 1) \frac{P}{P_0} \right)} \quad (\text{eq IV.3})$$

L'équation B.E.T. peut être mise sous une forme linéaire pour des valeurs de pression relative  $\left( \frac{P}{P_0} \right)$  comprises entre 0,05 et 0,3 :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C'} + \left( \frac{C' - 1}{V_m C'} \right) \frac{P}{P_0} \quad (\text{eq IV.4})$$

Cette équation est appelée transformée linéaire B.E.T. de l'isotherme d'adsorption. Les valeurs de  $V_m$  et de  $C'$  sont obtenues à partir de la pente de la droite  $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$  et de son ordonnée à l'origine. Si l'aire d'encombrement d'une molécule de gaz,  $A_{gaz}$ , est connue ( $16,2 \text{ \AA}^2$  pour l'azote), la surface spécifique du solide,  $S_{B.E.T.}$ , est obtenue grâce à la relation :

$$S_{B.E.T.} = \frac{N_A A_{gaz} V_m}{V_{mol} m_{solide}} \quad (\text{eq IV.5})$$

La mesure du volume poreux total repose sur la mesure du volume d'azote adsorbé jusqu'à  $p/p_0 = 0,98$ . Le modèle de calcul DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) permet de déterminer la distribution de taille de pores, et donc les volumes micro- et mésoporeux. Le volume mésoporeux peut également être obtenu par application du modèle B.J.H. (Barrett, Joyner et Halenda). Pour le charbon actif Merck 2514, le volume microporeux est de  $0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$  et le volume mésoporeux  $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ . [20]

### IV.7 Calcul de la masse volumique

Le calcul de la masse volumique est effectué au moyen de pycnomètre à bouchon capillaire, un pycnomètre est un flacon dont le col et le bouchon s'ajuste exactement. Une fois rempli le pycnomètre rejette par un fin capillaire l'excédent de liquide, de sorte que sa capacité est toujours la même si la température reste constante.

- La masse volumique apparente  $\text{g/cm}^3$

On pèse le pycnomètre à vide  $m_{\text{pyc}}$ .

On remplit le pycnomètre par la bentonite broyée et séchée à  $100^\circ\text{C}$  et on pèse  $m$ .

La masse volumique apparente est :  $\rho_{\text{app}} = (m - m_{\text{pyc}})/v_{\text{pyc}}$  (eq IV.6)

- La masse volumique vraie

Nous avons introduit une masse  $m_{\text{éch}}$  de bentonite, préalablement séchée sous  $T = 105-110^\circ\text{C}$  dans le pycnomètre. Le benzène a été utilisé, à une température expérimentale de  $19^\circ\text{C}$ , pour combler le vide existant entre les particules. Nous avons choisi le benzène parce qu'il a la propriété de ne pas mouiller la bentonite. Nous avons opéré sous vide et ce, pour permettre au benzène d'occuper tout le volume offert. Le dégazage se poursuit jusqu'à ce que les bulles d'air disparaissent dans le benzène. Pendant ce temps, il faut veiller à ce que le dégazage soit lent afin d'éviter la cristallisation du benzène.

La densité du benzène utilisé égale à  $0,70 \text{ g/cm}^3$ .

La masse volumique d'un échantillon  $\rho_{\text{éch}}$  est déterminée par trois pesées :

- La masse de pycnomètre plein de liquide :  $m_1 = m_{\text{pyc}} + m_{\text{liqu}}$
- La masse de l'échantillon seul :  $m_2 = m_{\text{éch}}$
- La masse de pycnomètre plein de liquide avec l'échantillon immergé dedans  
 $m_3 = m_{\text{pyc}} + m_{\text{éch}} + m_{\text{liqu}} - \Delta m_{\text{liqu}}$

Où la masse de liquide en moins est exprimée par :  $\Delta m_{\text{liqu}} = \rho_{\text{liqu}} v_{\text{éch}} = (\rho_{\text{liqu}} / \rho_{\text{éch}}) m_{\text{éch}}$

De la combinaison de ces quatre équations on tire la masse volumique

$$\rho_{\text{éch}} = (m_2/m_1 + m_2 - m_3) \rho_{\text{liqu}} \quad (\text{eq IV.7})$$

### IV.8 Appareillages

Toute la verrerie est très soigneusement lavée à l'eau acidifiée et rincé à l'eau distillée.

### IV.9 Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de comparé l'adsorption des deux argiles (l'argile algérienne et l'argile espagnole) sous différentes conditions expérimentales.

Les conditions expérimentales utilisées sont :

Mesure de temps d'équilibre

- Masse d'argile (1, 0.5) g pour les deux argiles
- Température ( $T^\circ$ ) :  $25^\circ\text{C}$
- pH de milieu : 5

- Concentration initial de la solution : 100 mg/l de cadmium.

Optimisation du pH du milieu

- Masse d'argile : 1g
- pH du milieu : 2, 4, 6
- Température : 25°C
- Concentration initial de la solution 100 mg/l de cadmium.

Optimisation de la température du milieu

- Masse d'argile : 1g
- pH du milieu : 4
- Température : 20, 40, 60 °C
- Concentration initiale de la solution 100 mg/l de cadmium.

#### **IV.10 Isothermes d'adsorption**

Nous introduisons des masses d'argile constantes (1g), auxquelles nous ajoutons des solutions de cadmium différentes

Ce travail est réalisé dans les conditions opératoires suivantes

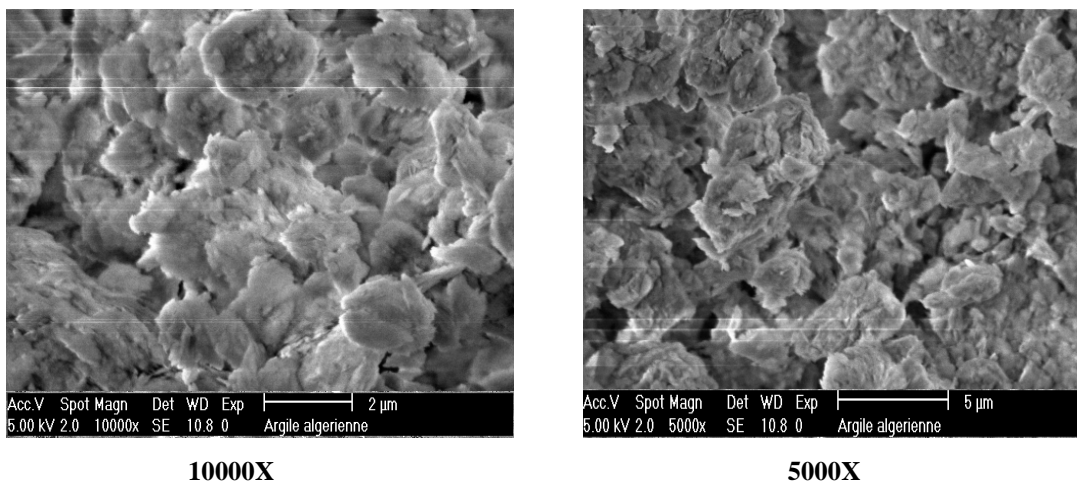
- Masse des argiles : 1g
- pH du milieu : 4
- température : 40°C
- concentrations initiales 20, 50, 100 mg/l de cadmium.

# CHAPITRE V

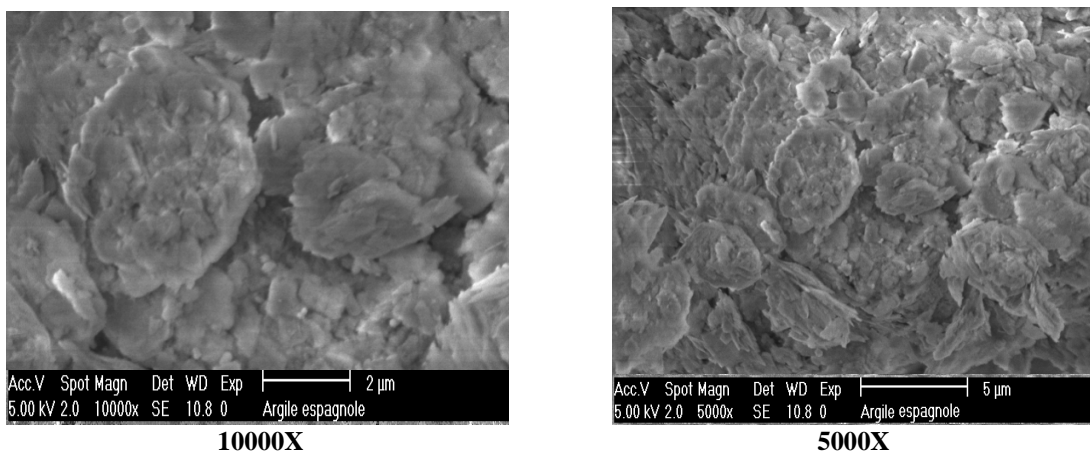
## V.1 Caractérisation des argiles

### V.1.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB

Les échantillons d'argile ont été examinés par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés. Cette technique, fondée sur les différences de numéro atomique existant entre les différents constituants de la surface d'un échantillon, permet d'examiner les relations organominérales. Plus le numéro atomique moyen d'un objet est élevé, plus le coefficient de rétrodiffusion (qui représente le rapport entre le nombre d'électrons rétrodiffusés et le nombre d'électrons incidents) est lui-même élevé. Les objets observés se distinguent par des niveaux de gris qui sont fonction du coefficient de rétrodiffusion ; plus la rétrodiffusion augmente, plus le point image va apparaître brillant.



**Figure V.1:** l'imagerie MEB de l'argile algérienne à deux grossissements.



**Figure V.2 :** l'imagerie MEB de l'argile espagnole à deux grossissements.

Les images de la figure V.1 et figure V.2 représentent les échantillons des deux argiles Algérienne et Espagnole sous deux grossissements 5000 et 10000 à ces grossissements nous pouvons voir les agglomérats et les agrégats de la bentonite et ses formes irrégulières, qui permettent le piégeage mécanique des métaux lourds.

Nous constatons également une régularité de ces agglomérats pour l'argile Espagnole comparativement à l'argile Algérienne qui représente beaucoup d'irrégularité. Ceci s'explique par leur origine et le gisement dont elles ont été extraites.

### V.1.2 L'analyse chimique EDX (énergie dispersive des rayons X)

Une analyse chimique complémentaire des bentonites a été réalisée par microsonde à dispersion d'énergie de rayons X (EDX) associée à un microscope électronique à balayage. Cet instrument conduit plutôt à une analyse en surface des grains de poudre à cause de la faible épaisseur de pénétration des électrons incidents (de l'ordre du micron). Par ailleurs, il s'agit surtout d'une analyse qualitative du fait des défauts de surface (aspérités, pores) et de l'hétérogénéité des grains de poudre.

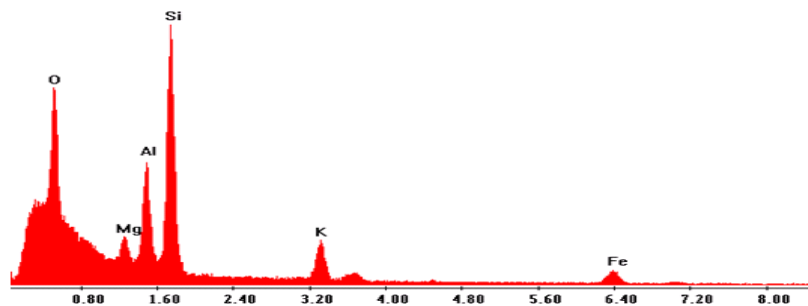


Figure V.3: Spectre EDX enregistré pour l'argile Algérienne.

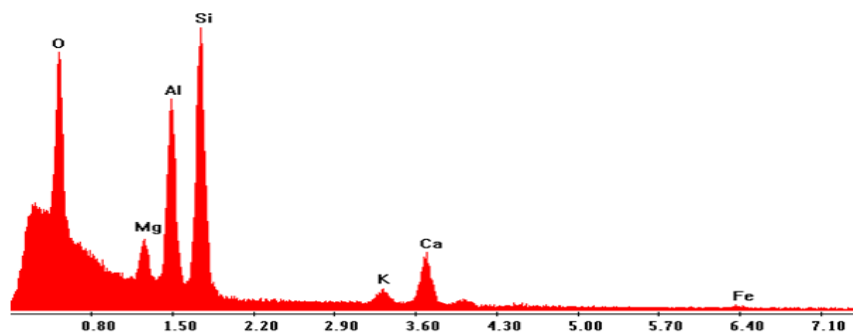


Figure V.4 : Spectre EDX enregistré pour l'argile Espagnole.

Les pics du spectre EDX (figure V.3) enregistre la présence des éléments suivants : l'oxygène, le silicium, l'aluminium, le potassium, le magnésium et le fer. La figure V.4 représente le spectre EDX de l'argile Espagnole, on remarque la présence des éléments suivants : le silicium, l'oxygène, l'aluminium, le magnésium, le calcium, et potassium et le fer en traces.

L'intensité du pic donne une information quantitative sur l'élément, pour les deux argiles, les éléments les plus dominants sont le silicium, l'oxygène et l'aluminium, les autres éléments existent en petite quantité.

On constate que l'argile Algérienne ne contient pas du calcium et l'argile Espagnole contient des traces de fer.

Les tableaux V.1 et V.2 représentent les quantités (en pourcentage massique et atomique) des éléments présents dans l'argile Algérienne et Espagnole.

**Tableau V.1 :** La composition de la bentonite Algérienne.

Elément	O	Si	Al	Mg	K	Fe
Masse (%)	43.94	28.20	11.98	4.81	5.64	5.44
N° : d'atome (%)	59.27	21.67	9.58	4.27	3.11	2.10

**Tableau V.2 :** La composition de la bentonite Espagnole.

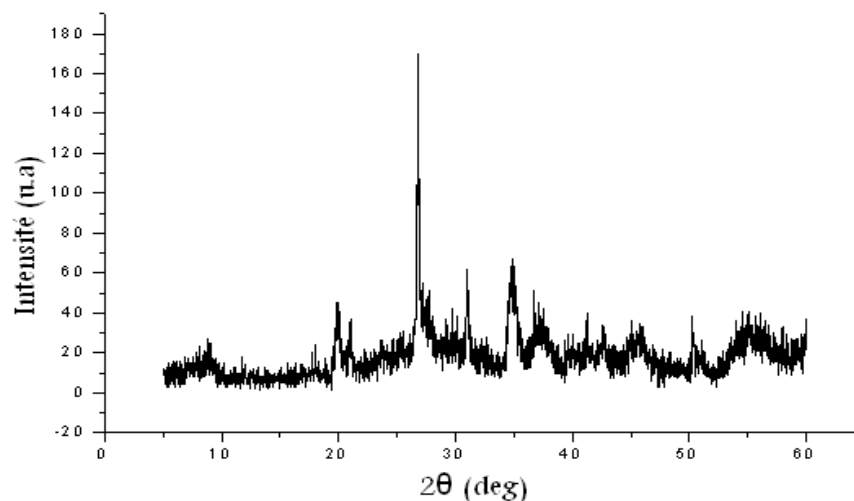
Elément	O	Si	Al	Ca	Mg	K	Fe
Masse (%)	46.62	25.10	15.24	6.86	3.29	1.85	1.03
N° : d'atome (%)	61.41	18.84	11.90	3.61	2.85	1.00	0.39

### V.1.3 Caractérisation par DRX

Les diagrammes de DRX permettent d'identifier les différents minéraux qui constituent chaque échantillon.

Dans le diagramme d'un mélange de plusieurs phases, le rapport d'intensité des pics des deux constituants dépend du rapport de leur concentration. Ce principe est à la base des méthodes d'analyses quantitatives en DRX. Il est important de souligner ici la signification du mot « intensité », car il apparaît que l'utilisation de la hauteur des pics de diffraction peut entraîner des erreurs d'analyse allant jusqu'à 20%. De ce fait, l'intensité d'un pic de diffraction, utilisée pour l'analyse quantitative en DRX, est définie comme étant la surface se trouvant entre la courbe et la ligne de fond continu. On parle aussi d'«intensité intégrale» pour désigner cette surface nette. Qualitativement, lorsque l'on a un mélange de phases, plus une phase est présente en proportion importante, plus la surface de ses pics est grande. On peut donc, moyennant un étalonnage de l'appareil, faire une analyse quantitative, c'est à dire calculer la composition de l'échantillon en pourcentage massique. [54]

#### ➤ Argile algérienne



**Figure V.5 :** le spectre DRX de la bentonite Algérienne.

➤ **Argile Espagnole**

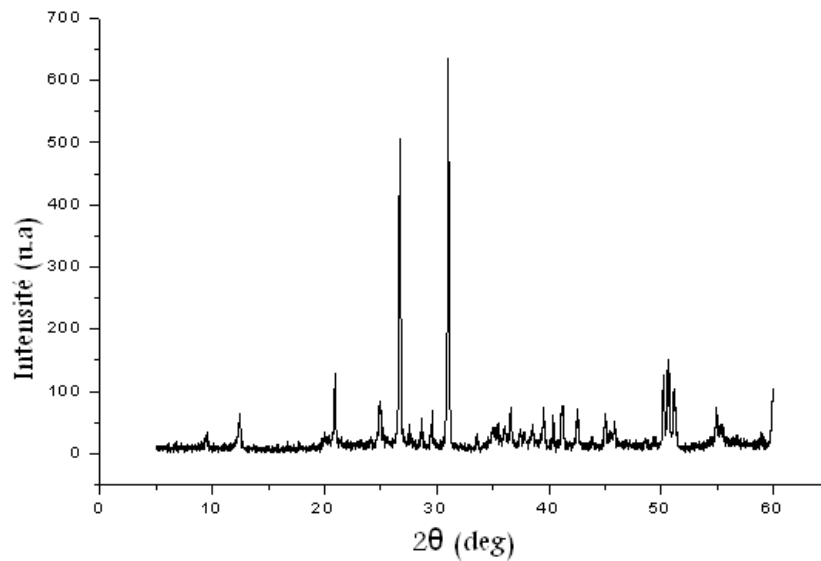


Figure V.6 : le spectre DRX de l'argile Espagnole.

Les figures V.5 et V.6 représentent les spectres DRX de la bentonite Algérienne et Espagnole respectivement, on remarque qu'il y a une différence entre les deux spectres dans le nombre et l'intensité et la position des pics, ce qui montre la présence des différentes phases dans les deux bentonites, pour identifier ces phases on a fait une analyse des spectres par le logiciel X Powder.

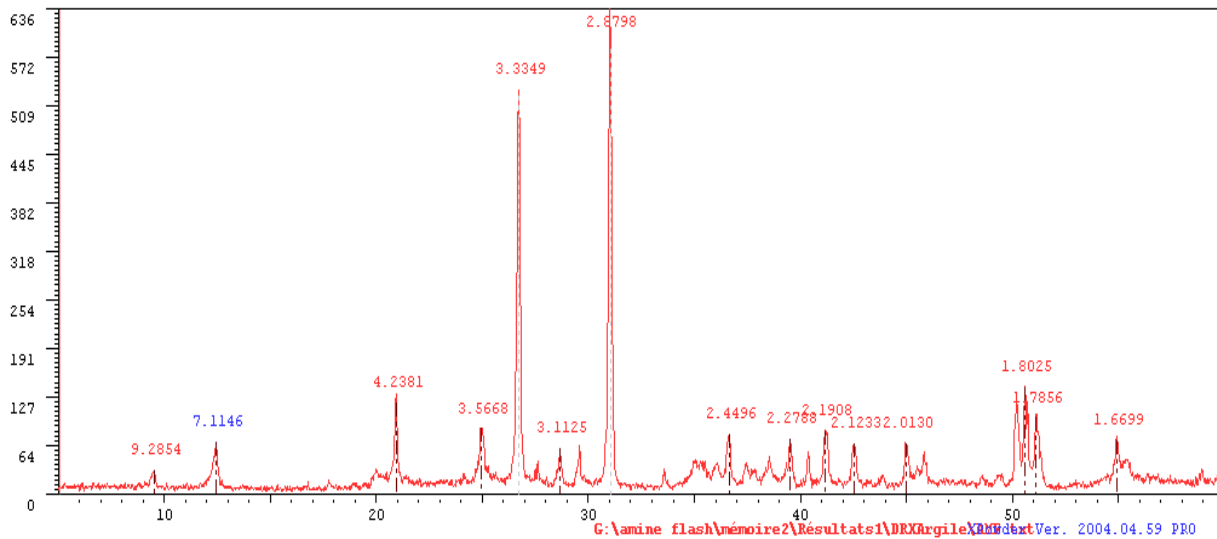


Figure V.7 : spectre DRX de l'argile Algérienne par X Powder.

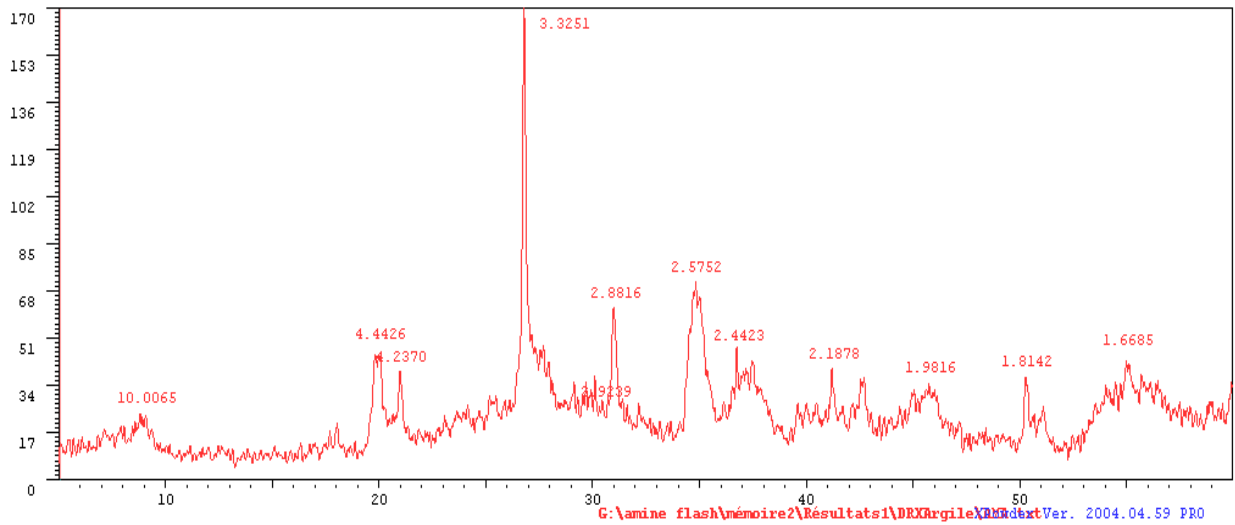


Figure V.8 : spectre DRX de l'argile Espagnole par X Powder.

Les figures V.7 et V.8 représentent les spectres DRX des deux argiles Algérienne et Espagnole avec les valeurs de la distance inter réticulaire (d) des pics du spectre. L'analyse de spectre de l'argile Algérienne nous donne la présence des phases montrées sur le tableau V.3.

Tableau V.3: résultat de l'analyse de l'argile Algérienne par X powder.

La phase	Composition chimique	Système cristallin	Taux massique (%)
Illite-2\ITM\RG#2 [NR] = Potassium Aluminum Silicate Hydroxide	$K Al_2 (Si_3 Al) O_{10} (OH)_2$	Monoclinique	43.2
Illite-2\ITM#2\RG = Potassium Aluminum Silicate Hydroxide	$K_{0.7} Al_{2.1} (Si, Al)_4 O_{10}$	Monoclinique	9.3
Illite · Potassium Aluminum Silicate Hydroxide	$K (Al_4 Si_2 O_9 (OH)_3)$	Monoclinique	26.8
Adularia = Aluminum Potassium Silicate	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$	Monoclinique	11.1
Phengite-3\ITT\RG · Potassium Magnesium Aluminum Silicon Oxide Hydroxide	$K Al (Al_{0.36} Mg_{0.64}) (Al_{0.2})$	Hexagonal	9.7

L'analyse de spectre DRX de l'argile Espagnol nous donne la présence des phases montrées sur le tableau V.4 :

**Tableau V.4** : résultat de l'analyse de l'argile Espagnole par Xpowder.

La phase	Composition chimique	Système cristallin	Taux massique (%)
Calcium Magnesium Aluminum Silicate ·malliss clay·	Ca - Mg - Al - Si - O	Inconnu	12.3
Kaolinite #1\ITA\RG ·Aluminum Silicate Hydroxide.	$Al_2 Si_2 O_5 (O H)_4$	Triclinique	43.8
Miserite = Potassium Calcium Silicate Hydroxide	$K Ca_4 Si_5 O_{13} (O H)_3$	Inconnu	11.1
Phengite-3\ITT\RG ·Potassium Magnesium Aluminum Silicon Oxide Hydroxide	$K Al (Al_{0.36} Mg_{0.64}) (Al_{0.2})$	Hexagonal	14.9
Tungusite = Calcium Iron Silicate Hydroxide ·	$Ca_4 Fe_2 Si_6 O_{15} (O H)_6$	Inconnu	7.4
Hedenbergite, syn ·calcium iron catenasilicate ·Calcium Iron Silicate	$Ca Fe Si_2 O_6$	Monoclinique	5.0
Nacrite = Aluminum Silicate Hydrate	$Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$	Monoclinique	5.5

Quand on compare nos diffractogrammes avec les littératures on remarque :

✓ **Pour l'argile Algérienne**

Les pics à 2.02 et 1.69 Å représentent l'oxyde de fer en impureté.

Le pic 4.45 représente le minéral de type 2:1 [55] [56]

Les pics situés à 3,33 Å et à (3,03 2.32 2.08 Å) révèlent la présence du quartz et de la calcite. [55] [56] [57] [58]

Le pic à 10Å représente l'illite. [56] [57]

Un pic à 4,2 Å apparaît sur l'échantillon peut être attribué à la goethite. [57]

Les pics 2.55 Å et 1.68 Å représentent la montmorillonite. [58]

✓ **Pour l'argile Espagnole**

Le pic situé à 3.33 Å relève la présence du quartz. [55]

Les pics (3,03 2.32 2.08 Å) relèvent la présence de la calcite. [57] [58]

Un pic à 4,2 Å apparaît sur l'échantillon peut être attribué à la goethite.

Le pic à  $9.28\text{\AA}$ . Est une valeur intermédiaire entre  $8.5\text{\AA}$  de la smectite et  $10\text{\AA}$  de l'illite. Selon Raymond, (1970), cela peut nous renseigner sur une interstratification du minéral, et le pic à  $7\text{\AA}$  indique la présence de différents phyllosilicates 1:1. [57]

Les pics  $2.55\text{\AA}$  et  $1.68\text{\AA}$  représentent la montmorillonite. [58]

#### V.1.4 Caractérisation par FTIR

La caractérisation par FTIR des deux argiles Algérienne et Espagnole représentée respectivement par la figure V.9 et la figure V.10 :

- Pour l'argile algérienne

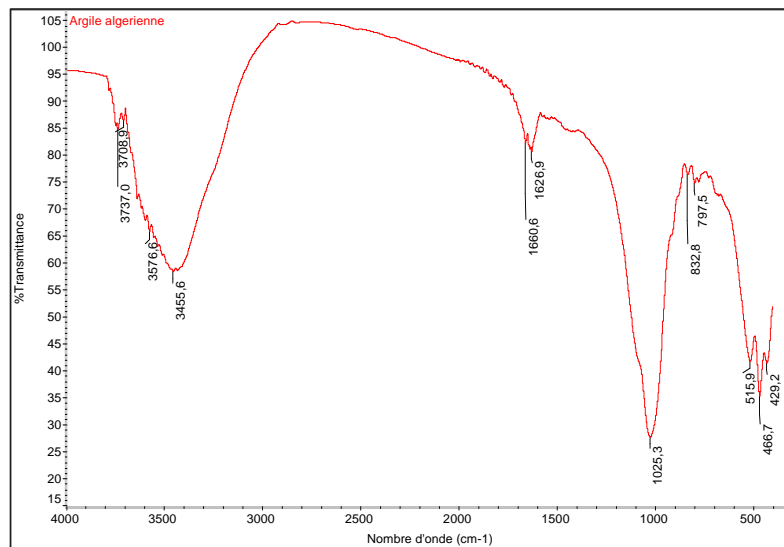


Figure V.9 : spectre FTIR de l'argile Algérienne.

Les attributions des bandes de vibrations principales sont les suivantes :

La bande d'absorption située à  $3620\text{ cm}^{-1}$  et  $3630\text{ cm}^{-1}$  relative aux vibrations des groupements hydroxyle ( $\text{AlAlOH}$  couplée avec  $\text{AlMgOH}$ ) caractérisant la montmorillonite.[58][59]

Les d'absorptions à  $3621\text{ cm}^{-1}$  et  $3696\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations du groupe ( $\text{Si-OH}$ ) et ( $\text{H-O-H}$ ) vibration des molécules de l'eau adsorbé sur la surface du silica. [60]

Les bands de  $3640\text{ cm}^{-1}$  et  $3510\text{ cm}^{-1}$  sont vibrations du groupement  $\text{O-H}$ . [61]

Le pic d'absorption à  $1025\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration de valence de la liaison de la molécule  $\text{O-Si-O}$ .

Les bandes situées à  $515\text{ cm}^{-1}$  et  $466\text{ cm}^{-1}$  caractérisent les vibrations de déformation des liaisons  $\text{Al-O}$  et  $\text{Si-O}$ . [55]

- Pour l'argile espagnole

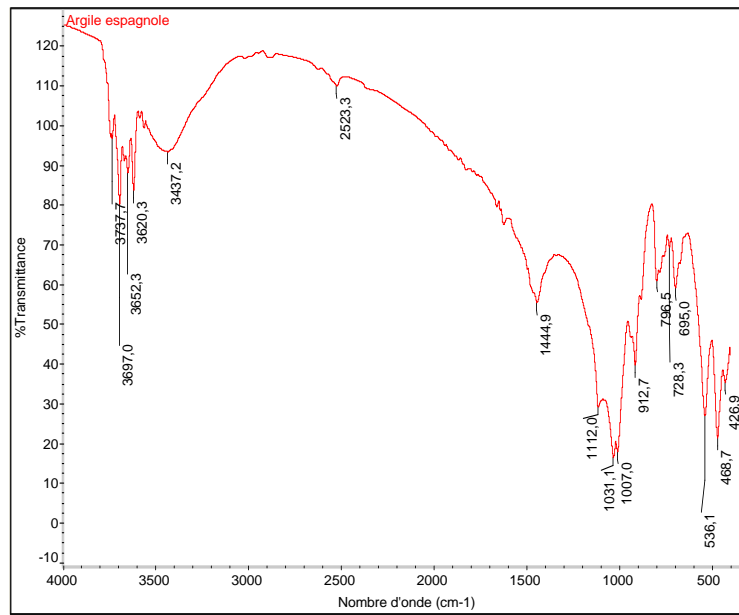


Figure V.10 : spectre FTIR de l'argile Espagnole.

La bande d'absorption située entre  $3800\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  est relative aux vibrations d'élongation des groupements O-H. Mg-OH-Al, Al-OH-Al et Fe-OH-Al. [55]

- La bande d'absorption à  $3430\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux molécules d'eau adsorbées dans les galeries de la montmorillonite.

Les bandes d'adsorption à  $1112\text{ cm}^{-1}$  et  $1031\text{ cm}^{-1}$  et  $1007\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des liaisons Si-O-Si et la bande à  $912\text{ cm}^{-1}$  attribué aux liaisons O-Si-O.

Les bandes situées à  $529\text{ cm}^{-1}$  et  $462\text{ cm}^{-1}$  caractérisent les vibrations de déformation des liaisons Al-O et Si-O respectivement. [55] [58]

## V.1.5 Résultat de granulométrie laser

### V.1.5.1 La distribution de taille des particules

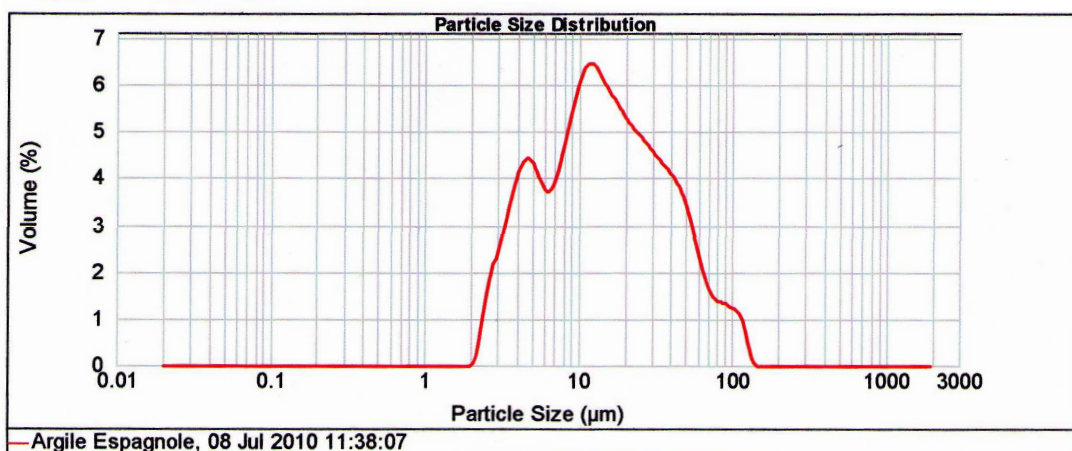
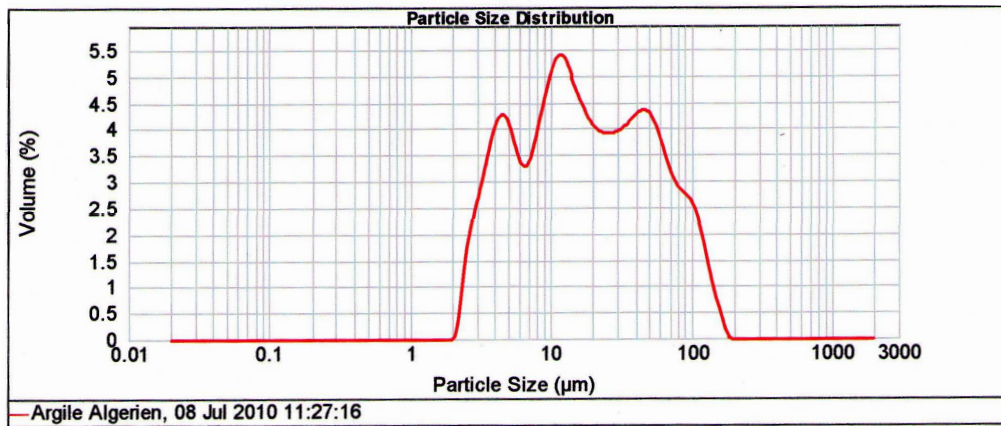


Figure V.11 : La distribution des tailles des particules de l'argile Espagnole.

La majorité des particules de l'argile Espagnole ont une dimension centrée autour de 10,2  $\mu\text{m}$ . Cependant la distribution de taille est très étendue, entre 2  $\mu\text{m}$  et 100 $\mu\text{m}$ .



**Figure V.12** : La distribution des tailles des particules de l'argile Algérienne.

La distribution des tailles des particules de l'argile algérienne entre 2 $\mu\text{m}$  et 200 $\mu\text{m}$ . Tandis que la majorité des particules de l'argile algérienne ont une dimension centrée autour de 10,2 $\mu\text{m}$ .

On remarque que les deux échantillons ont la même taille des particules.

#### V.1.5.2 La surface spécifique

**Tableau V.5** : valeurs de la surface spécifique mesurées.

Echantillons	Surface spécifique $\text{m}^2/\text{g}$
Argile Algérienne	<b>0,578</b>
Argile Espagnole	<b>0,61</b>

On remarque que la surface spécifique est presque la même pour les deux argiles.

#### V.1.6 La masse volumique

Les valeurs de la mesure de surface spécifique pour l'argile Algérienne et Espagnole sont montrées dans le tableau V.6

**Tableau V.6** : valeurs de la masse volumique mesurées.

Echantillons	$\rho_{\text{apparente}} (\text{g}/\text{cm}^3)$	$\rho_{\text{vraie}} (\text{g}/\text{cm}^3)$
Argile Algérienne	<b>1,586</b>	<b>2,433</b>
Argile Espagnole	<b>2,074</b>	<b>2,932</b>

On remarque que la densité apparente de l'argile Espagnole est nettement supérieure à celle de l'argile Algérienne. Par contre pour les densités réelles, les deux valeurs obtenues sont presque identiques. Ceci s'explique par le fait que l'argile Espagnole présente une certaine régularité des grains, déjà observée par le MEB, ainsi que par les valeurs des surfaces spécifiques mesurées.

## V.2 Essai d'adsorption de cadmium par les deux argiles Algérienne et Espagnole

Les échantillons d'argile sont préalablement sécher à température de 100 °C pendant quatre heures pour libérer les sites actifs occupés par l'eau.

Les solutions de cadmium sont agitées au moyen d'agitateurs électromagnétiques, puis filtrées. L'influence de paramètres réactionnels tels que la masse de l'adsorbant, le pH du milieu de dilution ou la concentration initiale en cadmium et la température d'agitation est également observée.

Les conditions optimales d'adsorption correspondent alors au rendement d'élimination le plus élevé avec le rendement défini par :

$$R(\%) = 100 (C_0 - C_e) / C_0 \quad (\text{eq V.1})$$

R : rendement d'adsorption (%)  
C<sub>0</sub> : concentration initiale mg/l

C<sub>e</sub> : concentration à l'équilibre mg/l

### V.2.1 Effet de la variation de temps de contact sur l'adsorption du cadmium sur les deux argiles (cinétique d'adsorption)

Cette partie a pour but d'optimiser le temps nécessaire pour la fixation du cadmium sur les deux argiles. Les résultats de la cinétique d'adsorption du cadmium sur les deux argiles sont représentés sur la figure V.13.

Les expérimentations ont été réalisées, sous agitation, à température ambiante (~ 20°C)

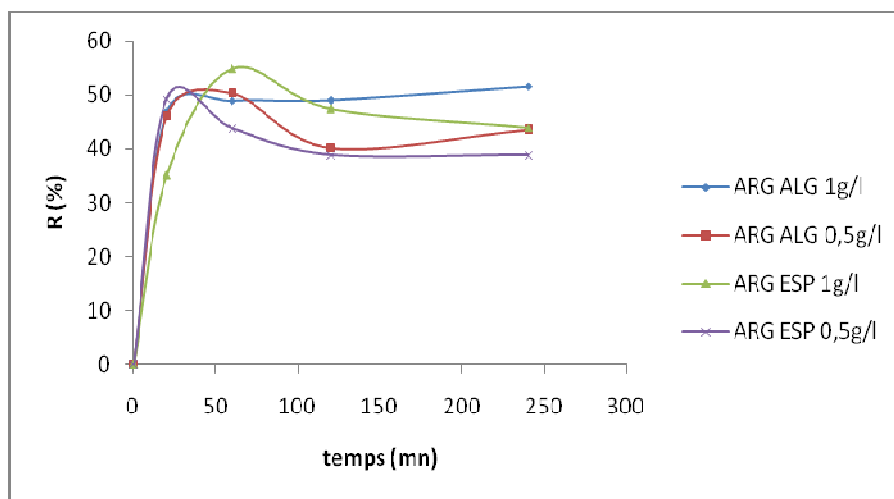


Figure V.13 : Cinétique d'adsorption du cadmium sur les deux argiles.

• **Interprétation des résultats**

Nous remarquons que l'équilibre d'échange est rapidement atteint au bout de deux heures (2 h) pour les deux argiles Algérienne et Espagnole. (Figure V.13)

Il existe deux étapes : la première est très courte et rapide, elle est caractérisée par un taux important d'élimination du cadmium ; en effet environ 50 % de cadmium initial est retenu sur les deux argiles au bout d'une heure. La deuxième étape est relativement longue et caractérisée par un taux d'élimination qui progresse lentement jusqu'à saturation (palier de saturation) ; ceci peut être expliqué par l'occupation de la majorité des sites d'échange dans les deux argiles par le cadmium durant la première heure ; après deux heures, la variation est insignifiante, quoiqu'on observe une perturbation sur cet équilibre qui est probablement dû à des phases de désorption et d'adsorption successives.

La quantité optimale d'adsorbant est de 1g/l pour les deux argiles. A l'équilibre le taux d'adsorption est de 51,589 % pour l'argile Algérienne et de 44,014% pour l'argile Espagnole.

➤ **Modèle cinétique**

Pour l'étude cinétique, nous considérons les modèles cinétique couramment utilisés, le pseudo ordre 1 et le pseudo ordre 2.

a) **Cinétique de pseudo ordre 1**

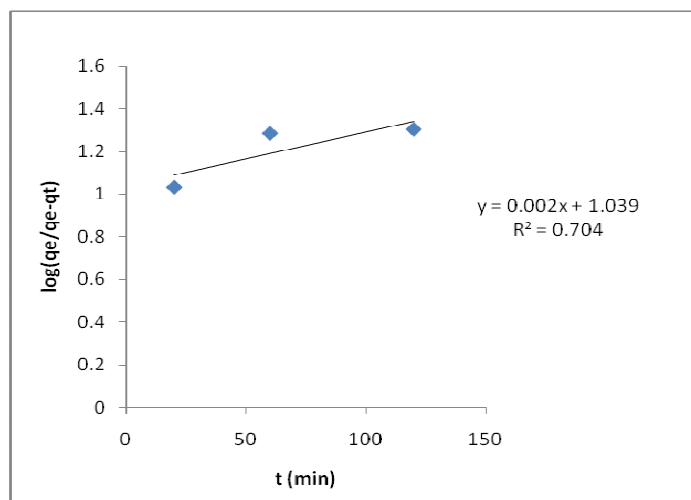
Après intégration on a 
$$dq_{ad}/dt = k_1 (q_e - q_t) \tag{eq V.2}$$

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = \text{Ln} q_e - k_1 t \tag{eq V.3}$$

$$\text{Log} (q_e / (q_e - q_t)) = k_1 t / 2.303 \tag{eq V.4}$$

On trace :

$$\text{Log} (q_e / (q_e - q_t)) = f(t) \tag{eq V.5}$$



**Figure V.14** : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption pseudo d'ordre 1 pour l'argile Algérienne.

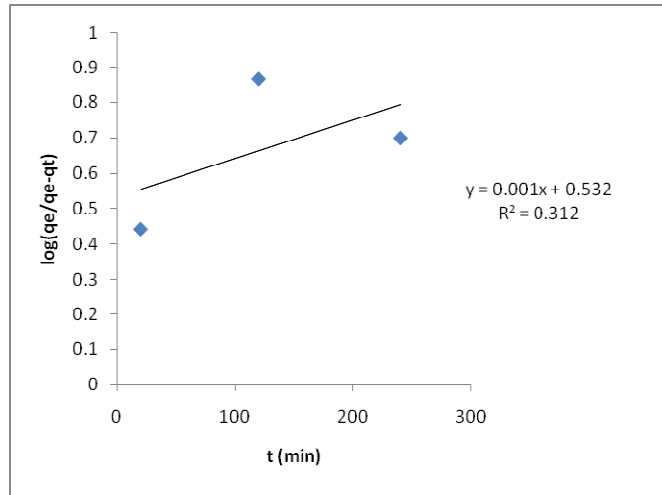


Figure V.15 Représentation graphique de la cinétique d'adsorption d'ordre 1 pour l'argile Espagnole.

**b) Cinétique pseudo-ordre 2**

$$d q_{ad}/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{eq V.6})$$

Après intégration

$$1/(q_e - q_t) - 1/q_e = k_2 t \quad (\text{eq V.7})$$

$$1/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (\text{eq V.8})$$

On trace

$$t/q_t = f(t) \quad (\text{eq V.9})$$

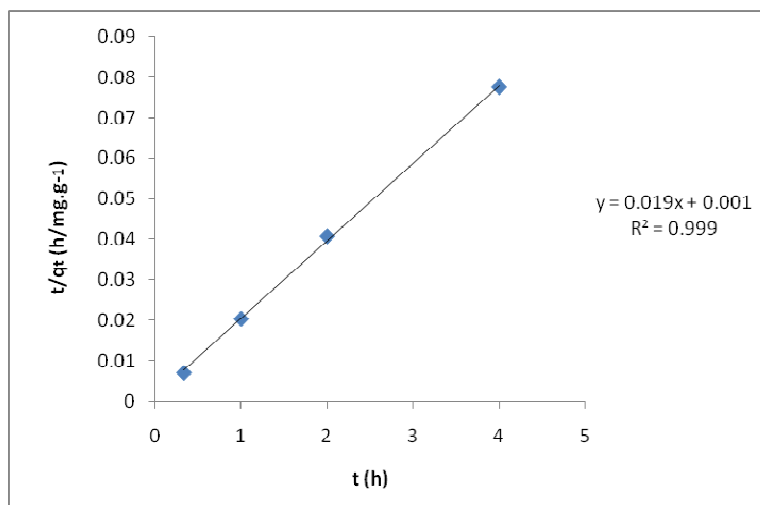


Figure V.16 Représentation graphique du cinétique pseudo-ordre 2 pour l'argile algérienne.

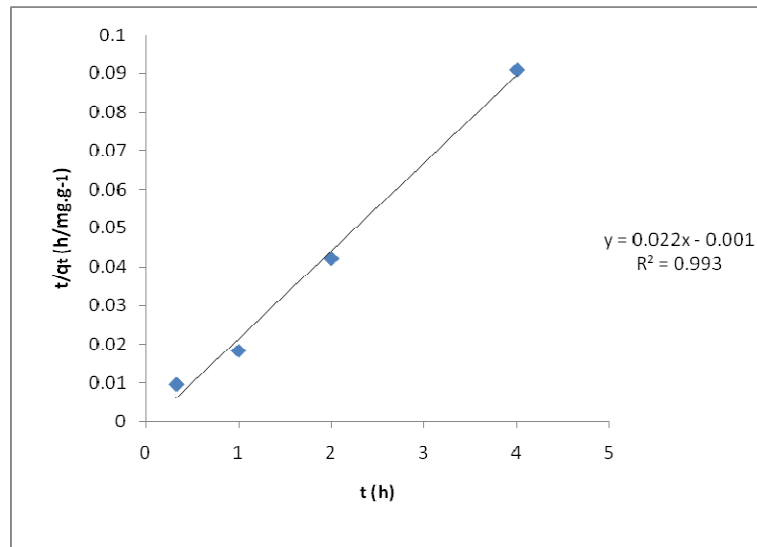


Figure V.17 Représentation graphique du cinétique pseudo-ordre 2 pour l'argile Espagnole.

Tableau V.7 valeurs des paramètres du cinétique pseudo-ordre 1 et pseudo-ordre 2.

Paramètre d'adsorption	Cinétique pseudo-ordre 1		Cinétique pseudo-ordre 2	
	$K_1$ ( $h^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ (g/mg.h)	$R^2$
Argile Algérienne	<b>0,0046</b>	<b>0,704</b>	<b>0,375</b>	<b>0,999</b>
Argile Espagnole	<b>0,0023</b>	<b>0,312</b>	<b>0,516</b>	<b>0,993</b>

### V.2.2 Effet de la variation de concentration initiale du métal (isotherme d'adsorption)

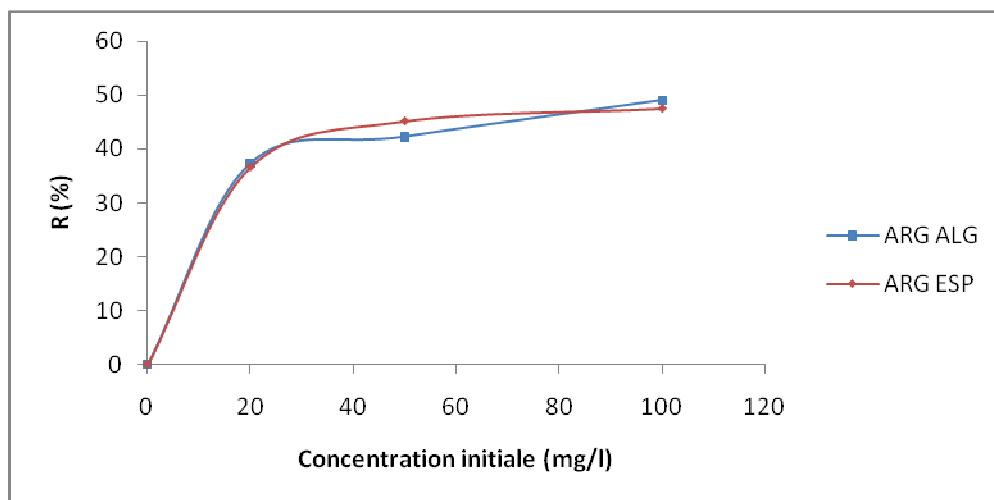


Figure V.18 Effet de la variation de la concentration initial du cadmium.

D'après la figure V.18, la quantité de cadmium adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale  $C_0$  du cadmium.

La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.

➤ **Les modèles d'adsorption**

Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus. Les modèles les plus fréquemment utilisés pour l'adsorption des métaux lourds sur l'argile sont :

**a) Le modèle de Langmuir**

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monocouche d'un soluté à la surface d'un adsorbant tel que, par exemple le charbon actif et l' argile. La forme linéarisée de ce modèle est donnée par l'équation :

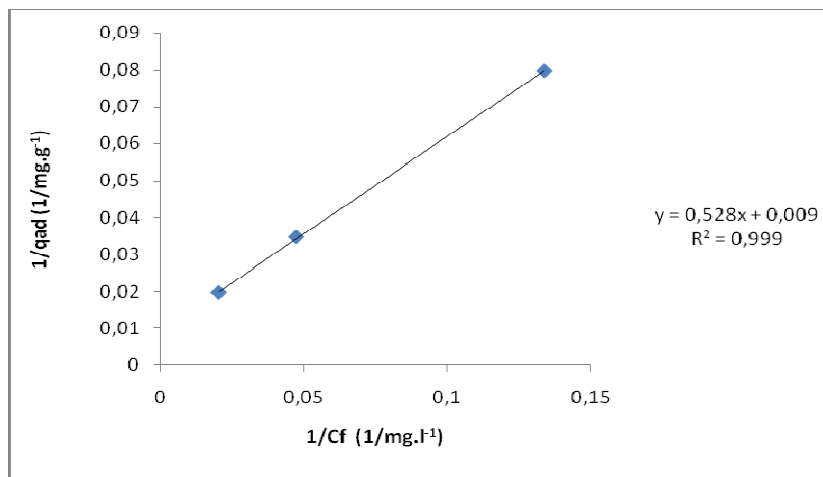
$$1/q_{ad} = [(1/(q_m k_l))(1/c_f) + 1/q_m] \quad (\text{eq V.10})$$

**b) Le modèle de Freundlich**

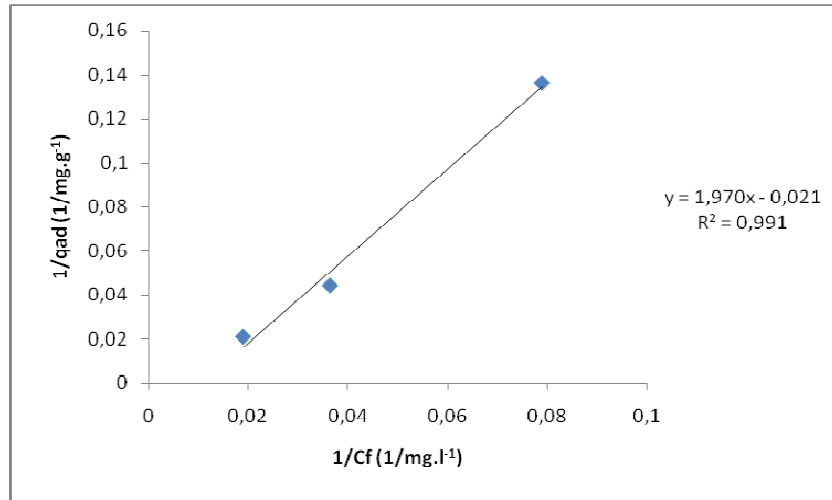
Le modèle de Freundlich est celui qui décrit le mieux l'adsorption multi sites pour les surfaces hétérogènes. Ce modèle décrit une adsorption réversible et non restreinte à une formation de monocouche.

La forme linéarisée de ce modèle est donnée par l'équation :

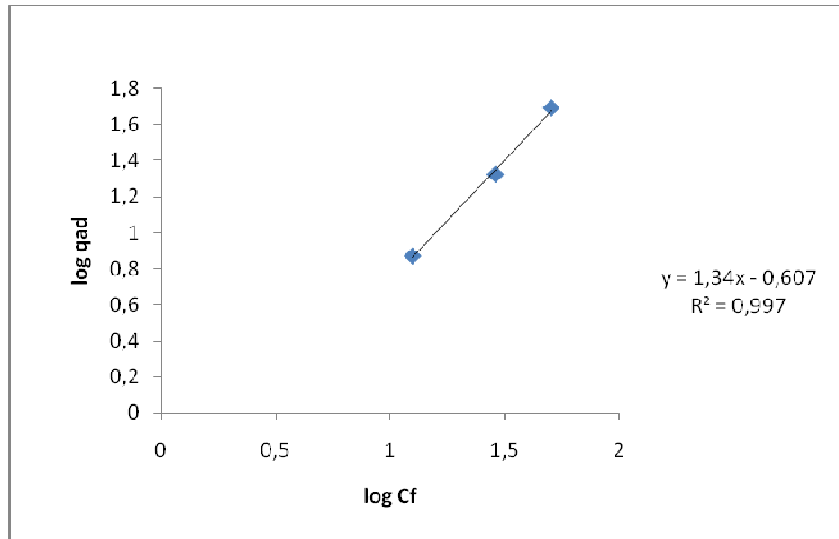
$$\log q_{ad} = \log k_F + 1/n \log C_f \quad (\text{eq V.11})$$



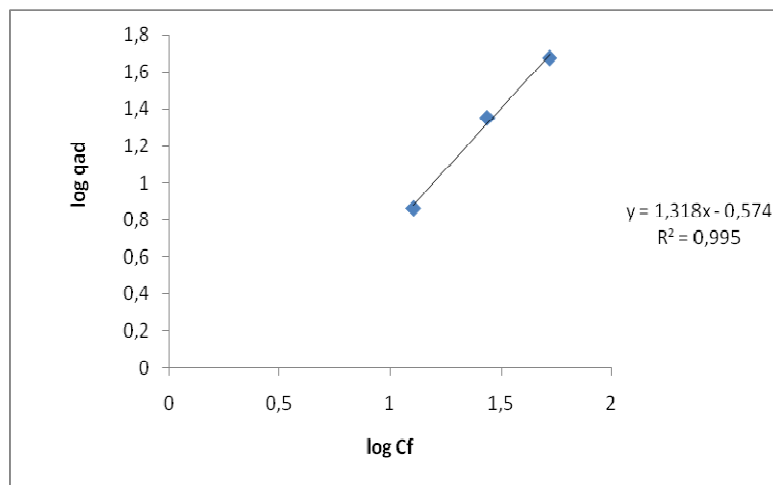
**Figure V.19** Modèle de Langmuir pour l'argile Algerienne.



**Figure V.20** Modèle de Langmuir pour l'argile Espagnole.



**Figure V.21** Modèle de Freundlich pour l'argile Algerienne

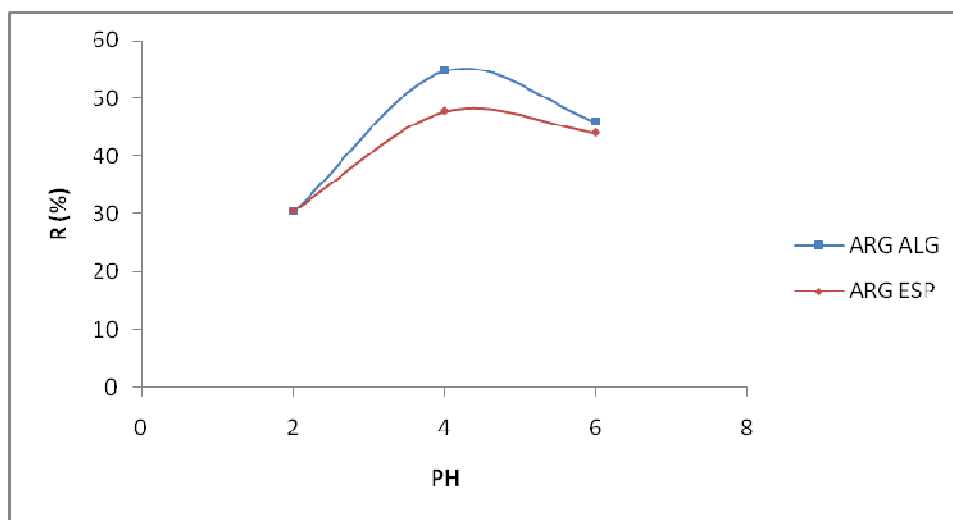


**Figure V.22** Modèle de Freundlich pour l'argile Espagnole.

**Tableau V.8** Valeur des paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.

Paramètre des modèle	Modèle de langmuir		Modèle de freundlich		
	$K_L$	$R^2$	$K_F$	n	$R^2$
Argile Algérienne	<b>1,072 <math>10^{-2}</math></b>	<b>0,999</b>	<b>0,544</b>	<b>0,746</b>	<b>0,997</b>
Argile Espagnole	<b>1,068 <math>10^{-2}</math></b>	<b>0,991</b>	<b>0,563</b>	<b>0,758</b>	<b>0,995</b>

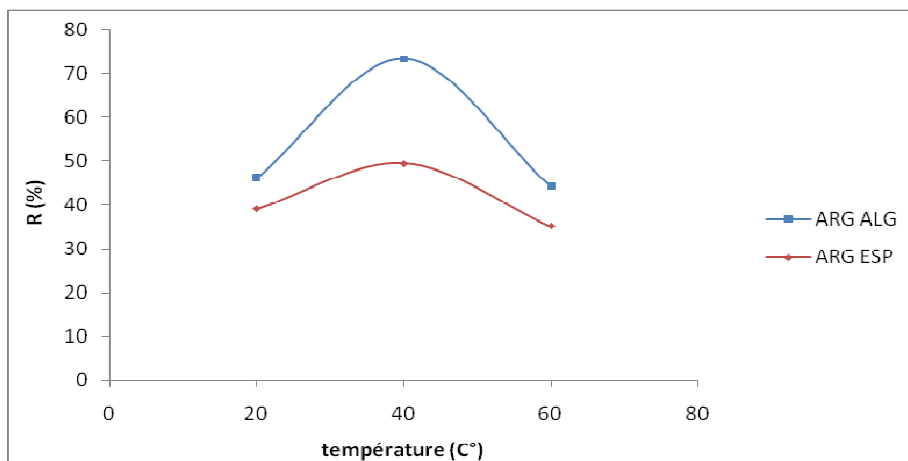
### V.2.3 Effet de variation du pH sur l'adsorption de cadmium



**Figure V.23 :** Effet de variation du pH sur l'adsorption de cadmium.

La figure V.23 montre que la valeur optimale du pH est 4, à pH 4 le rendement pour l'argile algérienne est plus élevé que le rendement de l'argile Espagnole.

### V.2.4 Effet de variation de température sur l'adsorption de cadmium



**Figure V.24 :** Effet de variation de température sur l'adsorption de cadmium.

D'après la figure V.24 la valeur optimale de la température égale 40 °C, on remarque que le rendement d'adsorption de l'argile algérienne est plus élevé que le rendement de l'argile Espagnole.

### **Conclusion**

On conclut que pour les deux argiles on a trouvé les mêmes valeurs optimales des conditions d'adsorption :

- La quantité optimale de l'argile 1g/l
- La concentration initial du cadmium optimale 100 mg/l
- La valeur optimale du PH est 4
- La température optimale est 40°C

Dans ces conditions le rendement d'adsorption est maximal, 73,382 et 49,469 pour l'argile algérienne et espagnole respectivement. Le rendement de l'argile algérienne est plus élevé.

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté d'une part sur l'établissement de la fiche signalétique deux argiles (une argile Algérienne et une argile Espagnole) et d'autre part sur l'étude du comportement de ces deux argiles vis-à-vis d'un métal lourd, le cadmium. Les caractérisations physico-chimiques et structurales des deux argiles en notre possession ont mis en évidence :

- L'analyse chimique montre l'appartenance des deux argiles (Algérienne et Espagnole) à la famille des silicates de type Montmorillonite. La diffraction aux rayons X (DRX), ainsi que la spectroscopie infra rouge, confirment cette présence prépondérante de ce minéral argileux qu'est la montmorillonite.
- En outre, par cette caractérisation fine, nous avons pu déceler de l'illite et du quartz dans les deux argiles (Algérienne et Espagnole) qui sont bien une Bentonite.
- La détermination des cations échangeables montre que les éléments échangeables prépondérants sont le  $Mg^{++}$ ,  $Na^{++}$  et le  $K^+$ .
- La surface spécifique étant par définition liée à la structure du composé, la valeur trouvée par la méthode B.E.T pour l'argile Algérienne et Espagnole respectivement ( $S=0,578m^2/g$ ,  $S=0,610m^2/g$ ) peut être attribuée à la structure feuilletée de ce adsorbant et à sa porosité.

L'étude de la fixation du cadmium sur les deux argiles Algérienne et Espagnole nous a donc permis de constater que :

- La quantité optimale de l'argile est de 1g/l
- La concentration initiale du cadmium optimale est de 100 mg/l
- La valeur optimale du pH est 4
- La température optimale est 40°C

Dans ces conditions le rendement d'adsorption est maximal, 73,38 et 49,47 pour l'argile algérienne et espagnole respectivement. Le rendement d'adsorption du cadmium sur l'argile algérienne est plus élevé.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Gérard Miquel Sénateur (2001). Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé.
- [2] André Picot Directeur Honoraire CNRS, Gif/Yvette. Paris (2003). Intoxication de l'organisme par les métaux lourds et autres toxiques.
- [3] P. Andujar, L. Bensefa-Colas et A. Descatha. (2009). Intoxication aiguë et chronique au cadmium.
- [4] M. bisson -R. diderich -N.houeix -C. hulot -G. lacroix -J.P. lefevre -S. leveque -H. magaud-A. morin -G. pepin -A. pichard (2005) .cadmium et ses dérivés.
- [5] Catherine Ayral ; (2009) « Elimination des polluants aromatique par oxydation catalytique sur charbon actif » - thèse de doctorat de l'université de Toulouse.
- [6] Journal Officiel De La République Algérienne N° :26, Décret exécutif n° 06-141 du 20 Radie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeur limites des rejets d'effluent liquide industriels.
- [7] Document publié par l'association internationale de zinc (IZA) Bruxelles Belgique. 2<sup>ème</sup> édition 1997. Le zinc dans l'environnement une introduction.
- [8] L. YOUCEF, S. ACHOUR, Elimination des phosphates par des procedes physico-chimiques. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 04, Juin 2005, pp.129-140.
- [9] CEDRIC VERWILGHEN, (2006). « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères » - Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier de Toulouse III.
- [10] J.-F.Blais, S.Dufresne, G.Mercier. Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des matériaux des effluents industriels. *Rev. Sci. Eau.* (1999) 687-711.
- [11] Dhiraj Sud, Garima Mahajan, M.P. Kaur. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6017–6027.
- [12] Jianlong Wang, Can Chen. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27 (2009) 195–226.
- [13] Sarabjeet Singh Ahluwalia, Dinesh Goyal. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* 98 (2007) 2243–2257.
- [14] Georgeta Popescu , and Liliana Pasăre. Séparation des métaux lourds existants dans les eaux usées. *Chimie, Anul XV (serie nouă)* (2006), vol. II, pag. 7-14.
- [15] Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., (2002) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 49, 341-428.
- [16] Benard, A., (2003) « Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation » - Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p.
- [17] Lions, J., (2004) « Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation » - Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris. France.
- [18] Blanchard, C., (2000) « Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués » - Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France.
- [19] Jacobs, P.H., Waite, T.D., (2004) The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite. *Chemosphere*,

54, 313-324.

- [20] Carmen Manole Creangă, (2007). « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) » - thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse.
- [21] Sun, L.M., Meunier, F. (2003). Adsorption. Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J 2 730.
- [22] Piscopo A. (2002). « Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés » - Thèse de l'Université de Metz (France).
- [23] Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42, 83-94.
- [24] Fadi al mardini (2006). " Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles " - Thèse de docteur de L'université de Poitiers.
- [25] Quinones, I., Guiochon, G. (1996). Derivation and application of a Jovanovic-Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces, *J. Colloid and Interf. Sc.*, 183, 57-67.
- [26] Garcíá Galdo, J., Jáuregui Haza, U. (2001). Análisis de los modelos para describir el equilibrio de adsorción en sistemas cromatográficos, *Revista Facultad de Ingeniería*, 23, 55-70.
- [27] Georges Mouchaham. (2012), "Architectures supramoléculaires à structure ouvertes fondées sur la liaison hydrogène : Elaboration, caractérisation structurale et propriétés de sorption" - thèse de doctorat de l'université Toulouse III – Paul Sabatier.
- [28] YAACOUBI A., MAZET M., DUSART O. (1991), "Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols"- *Water Research*, **25** (8), 929-937.
- [29] EBIE K., LI F., HAGISHITA T. (1995), "Effect of pore size distribution of activated carbon on the adsorption of humic substances and trace organic compounds" *Water Supply*, **13** (3), 6570.
- [30] YAACOUBI A., AYELE J. (1999), "Sorptions de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ion calcium et bichromate - Essai de modélisation" - *Sciences de l'eau*, **12** (2), 389-406.
- [31] Delhumeau V. P. (2000), " Elimination de pesticides sur charbon actif en grain (CAG) : adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG " - Thèse de doctorat de l'université de Poitiers.
- [32] Frederic Chivrac. (2009), " Nano-biocomposites : systèmes structurés à base d'amidon plastifié et d'argiles " - Thèse de doctorat de l'université de Strasbourg.
- [33] Trystan Domenech. (2012), " Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu " - Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [34] F. Bultel, (2001), " Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement de revêtements des tunnels" - Thèse de doctorat, Ecole nationale des Ponts et Chaussées, (2001).
- [35] Velde, B. and Meunier, A., 2008. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks, Heidelberg, 406 pp.

- [36] Nguemtchouin Mbouga Marie Goletti, (2012 ). “ Formulation d’insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et de *Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées “ – thèse de doctorat de l’école nationale supérieure de chimie de Montpellier.
- [37] Karine Flogeac. (2004) “ Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. influence de la présence des cations métalliques.” – thèse de doctorat de l’université de Reims Champagne-Ardenne
- [38] Lahcen Bouna. (2012), “ fonctionnalisation des minéraux argileux d’origine marocaine par  $TiO_2$  en vue de l’élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux “ – thèse de doctorat de l’université de Toulouse.
- [39] B. Alexandria, D. Langevina, P. Médéricb, T. Aubryb, H. Couderca, Q.T. Nguyena, A. Saitera, S. Maraisa, « Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects » *Journal of Membrane Science*, vol 328, pp : 186-204, 2009.
- [40] Loïc Le pluart. (2002), “ Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d’échelle et les propriétés mécaniques des réseaux“- thèse de doctorat de L’institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [41] Adel Benchabane. (2006), « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l’ajout de polymères » - Thèse de doctorat de l’Université Louis Pasteur – Strasbourg I.
- [42] Qiong Wang, (2012). ” Hydro-mechanical behaviour of bentonite- based materials used for high-level radioactive waste disposal ” – These de doctorat de l’Université Paris-Est.
- [43] Fabrice Salles, (2006). « Hydratation Des Argiles Gonflantes » - Thèse de doctorat de l’université paris VI - pierre et marie curie.
- [44] Jean-Marc Picard, (1994). “ Ecrouissage thermique des argiles saturées ” - Thèse de Doctorat de l’École Nationale des Ponts et Chaussées.
- [45] N. Seghairi, M. Koussa, S. Achour, ” Effet de l’activation chimique de la bentonite sur l’adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable ” *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 03, Juin 2004, pp.91-102.
- [46] Naima Gherbi, (2008). « Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels » - Thèse de doctorat de l’université de Constantine.
- [47] Sophie Camp Devernay, (2008). « Comportement sous flexion d’une argile : application a la couverture d’une ISD TFA » - Thèse de doctorat de l’école doctorale de terre univers environnement.
- [48] Omar Bouras, (2003), « propriétés adsorbants d’argiles pontées Organophiles : synthèse et caractérisation » - Thèse de doctorat de l’université de limoges.
- [49] Mahdi Ammar, (2007). « Etude magnétisme de composite métal-oxyde et métal-diélectrique nanostructurés pour composants passif intégré »- thèse de doctorat de l’école normale supérieure de Cachan.

- [50] El Eter Mohamad, (2008). « synthèse caractérisation et évaluation d'un nouveaux précurseurs azotés pour dépôt de film d'oxydes métalliques  $MO_2$  (M=Hf, Zr) par MOCVD à injection liquide » - thèse de doctorat de l'université de Claud Bernard - Lyon 1,
- [51] Drissa Samake. (2008), « traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile » - thèse de doctorat de l'université de Joseph Fourier de Grenoble et de l'université de Bamako.
- [52] Maxime Darnon, (2007) « les procédés par plasmas impliqués dans l'intégration des matériaux SiOCH Poreux pour les interconnexions en microélectronique » - thèse de doctorat de l'université Grenoble I-Joseph Fourier.
- [53] Ana Alexandra, (2007). « Etude expérimentale et modélisation d'une précipitation avec agglomération entre cristaux de morphologies différentes : application au molybdate de strontium » - Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse.
- [54] Johan Verstraete, Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulats siliceux naturel, thèse de doctorat de l'université de Haut-Alsace.2005.
- [55] D.M. Manohar, B.F. Noeline, T.S. Anirudhan, "Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase" Applied Clay Science 31 (2006) 194–206.
- [56] A.M'leyeh, E. Srasra et A. Cheref, Fixation des métaux lourds par les argiles de la décharge municipale de Borj Chekir (SW de Tunis). Tunis (EPCOWM'2002), p.533-546.
- [57] Nevila JOZJA, (2003). « Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne » - Thèse présentée à l'université d'Orléans.
- [58] Ahmed Yahiaoui, Mohammed Belbachir, and Aïcha Hachemaoui, An Acid Exchanged Montmorillonite Clay-Catalyzed Synthesis of Polyepichlorhydrin, Int. J. Mol. Sci. 2003, 4, 548-561.
- [59] Angela de Mello Ferreira Guimarães, Virgínia Sampaio T. Ciminelli, Wander Luiz Vasconcelos, Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. Applied Clay Science 42 (2009) 410–414
- [60] Fabien Hubert, Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. implications mineralogique et pédologique, thèse de doctorat de l'université de Poitiers 2006.
- [61] Liang Sha, Guo Xue-yi, Feng Ning-chuan, Tian Qing-hua, Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20(2010) s187-s191.