



THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

**Adsorption de certains micropolluants sur la
montmorillonite de l'Ouest Algérien sodique et
intercalée.**

Option : Chimie et microbiologie des eaux

Présenté par

TOBBI OUAFA

DIRECTEURS DE THESE : Mrs: N. REBBANI
K. GUERFI

Prof. Université d'Annaba
Prof. Université d'Annaba

Soutenue le : 24/02/2015

Devant le jury :

PRESIDENT: Mr. R. DELIMI

Prof. Université d'Annaba

EXAMINATEURS : M^r. A. GHEID

Prof. Université de S/Ahras

M^{me}. A. DJEDOUANI

M. C. E. N. S. Constantine

M^{me}. Y. BERREDJEM

M.C. Université de S/ Ahras

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Traitements des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels, au département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar, Annaba.

*Je tiens à remercier monsieur **R. Delimi**, professeur au département de chimie, faculté des sciences, Université Badji Mokhtar, Annaba, pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'être président de jury.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude aux Messieurs les Professeurs : **N. Rebbani** et **K. Guerfi**, professeurs au département de chimie, faculté des Sciences, Université de Badji Mokhtar, Annaba. Je voudrai leurs exprimer mes meilleurs remerciements pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt et de patience.*

*Je remercie profondément monsieur **A. Gheid**, professeur, Université Souk Ahras, pour avoir accepté d'examiner ce travail*

*Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Madame **A. Djedouani**, maitre de conférences, à l'école normale supérieure, Constantine, pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'être examinateur de ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madame **Y. Berredjem**, maitre de conférences, Université de Souk Ahras, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **I. Yahiaoui**, docteur au département de génie des procédés, Université Abderrahmane Mira, Béjaia, pour l'aide qu'il m'a apporté au cours des expériences de caractérisation.*

Je remercie également toute l'équipe de notre laboratoire et tous mes collègues qui pendant les années de doctorat m'ont aidé professionnellement et moralement, je les remercie de tout mon cœur.

تقوم المصانع برمي كميات كبيرة من المياه الملوثة التي تؤدي الى اضرار صحية ، توجد العديد من الطرق لمعالجة هذه النفايات مثل :الادمصاص باستعمال الفحم الفعال الذي يعتبر من اهم المواد المستعملة لكنه ينتج عنه أوحال تعتبر بدورها تهديد للمحيط .

الطين من أهم المواد المستعملة في عملية الادمصاص كونها اقتصادية و أقل تلويث و هي عبارة عن هيلوسيليكات لديها قدرة ادمصاص كبيرة تعود إلى مساحتها النوعية الكبيرة و شحنتها.

في هذا العمل قمنا بدراسة ادمصاص الرصاص و الكاديوم فوق طين معالجة بالصوديوم و اخرى محولة بمتعدد الكاتيونات ذو قاعدة الومينيوم ، ويهدف هذا العمل الى فهم ظاهرة ادمصاص المعادن الثقيلة بواسطة الطين .

وقد بينا انه من الممكن تصنيع معقد غير عضوي انطلاقا من الطين الطبيعي .

تحويل المونتوريلونيت الطبيعية يسمح لنا بتغيير خصائصها الفيزيوكيميائية مثل : المساحة النوعية و المسامية اذ لاحضا ان الطين المحولة تكتسب مساحة كبيرة تسمح لها بتحسين قدرتها على الادمصاص .

فعالية هذه المعالجة تتم حسب الترتيب التالي : $Cd > Pb$.

بينت نتائج التجارب انه:

- حركية ادمصاص الرصاص و الكاديوم تعتبر من الدرجة الثانية مع انتشار داخل الجزيئات .
 - يتعلق الادمصاص بحامضية الوسط مع قدرة كبيرة في الوسط القاعدي.
 - معالجة النتائج التجريبية باستعمال نموذج فرنديش ، لنقير ، $D-R$ بينت أن النتائج تخضع لنموذج لنقير .
- كما بينت الدراسة الحرارية ان ادمصاص هذه المعادن هو تفاعل ماص للحرارة.

Résumé

Les industries rejettent de grandes quantités d'eaux usées présentant un risque de toxicité. Il existe déjà des traitements tels que l'adsorption sur charbon actif qui est un processus efficace mais onéreux et qui produit une boue constituant elle-même une menace environnementale. Les argiles, qui sont des phyllosilicates à grande capacité d'adsorption due à leur grande surface spécifique et à leur charge, pourraient être des matériaux adsorbants alternatifs à la fois économique et moins polluants. Beaucoup d'auteurs ont étudiés l'adsorption des métaux lourds sur des argiles naturelles.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'adsorption des ions Cd(II) et Pb(II) sur une argile naturelle et modifiée par un polycation à base d'aluminium. Le but de ce travail est de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption des métaux lourds par les argiles inorganiques et naturelles.

Nous avons montré en particulier qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une argile naturelle, une classe de matrices adsorbantes : complexes inorgano-montmorillonite.

La modification de la montmorillonite naturelle permet d'améliorer ses caractéristiques physico-chimiques, en l'occurrence sa surface spécifique et son volume poreux. Ainsi, la surface spécifique de la mont-Al13 est plus grande que celle de la montmorillonite naturelle, ce qui permet l'amélioration de sa capacité de rétention.

L'adsorption des ions métalliques étudiés se fait dans l'ordre d'efficacité suivant : Cd>Pb.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- ✓ La cinétique d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) pourrait être considérée comme du pseudo second ordre avec une diffusion intraparticulaire.
- ✓ L'adsorption dépend du pH du milieu, avec une adsorption plus élevée à faible pH.
- ✓ La meilleure modélisation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Langmuir.
- ✓ Les calculs thermodynamiques ont montré que l'adsorption de ces ions est endothermique et spontanée.

LISTE DES ABREVIATIONS

mont-Na : Montmorillonite sodique.

mont-Al13 : Montmorillonite inorganique ou bien intercallées par un polycation à base d'aluminium ($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$).

PCBAI : Polycation à base d'aluminium.

S_s : Surface spécifique.

A_s : Surface totale.

Q_{ads} : Quantité adsorbée du polluant par unité de masse (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$, $\mu\text{g.g}^{-1}$ ou mg.g^{-1}).

C_{éq} : Concentration du polluant à l'équilibre.

S_{BET} : Surface BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Spectroscopie IFTIR : spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.

Modèle PSO : Modèle de cinétique de deuxième ordre.

q_{e exp} : Quantité adsorbée déterminée expérimentalement.

Modèle de D-R : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Dubinin-Radushkevich.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
I.1	Sources d'émission des métaux lourds.	3
II.1	Classification des minéraux argileux.	20
III.1	Caractéristiques de la solution pontante.	50
III.2	Conditions de préparation de la montmorillonite inorganique.	51
IV. 1	Paramètres texturales de la montmorillonite sodique et intercalée.	63
V.1	Paramètres des modèles de cinétique d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13.	79
V.2	Paramètres de Langmuir, Freundlich et D-R.	86
V.3	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13	88

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
II.1	Structure générale des phyllosilicates.	14
II.2	Représentation schématique du plan anionique X.	15
II.3	Représentation schématique du plan anionique Y.	15
II.4	Représentation schématique du plan anionique Z.	16
II.5	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).	21
II.6	Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas d'une illite).	21
II.7	Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique.	32
III.1	Protocole de préparation de la montmorillonite inorganique	52
IV.1	Isothermes d'adsorption et désorption de l'azote par la mont-Na.	63
IV.2	Analyse thermogravimétrique de (a) mont-Na, (b)mont-Al13.	64
IV.3	Diffractogramme de rayon X de (a) mont-Na, (b) mont-Al13	65
IV.4	Spectre IFTIR de (a) mont-Na et (b) mont-Al13.	66
IV.5	Variation du pH d'une solution de mont-Al13 en fonction du temps.	67
IV.6	Schéma explicatif du comportement de la mont-Al13 en milieu aqueux	68
IV.7	Effet de la dose argileuse sur la quantité adsorbée de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13.	69
IV.8	Effet de la dose argileuse sur la quantité adsorbée de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13.	69
IV.9	Influence du temps de contact sur l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al ₁₃ .	70
IV.10	Influence du temps de contact sur l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al ₁₃ .	71
IV.11	Influence du pH sur l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al ₁₃ .	73
IV.12	Influence du pH sur l'adsorption de Pb(II) sur la mont-Na et la mont-Al ₁₃ .	73
IV.13	Isotherme d'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et mont-Al13 à 25°C.	74
IV.14	Isotherme d'adsorption de Pb (II) par la mont-Na et mont-Al13 à 25°C.	74
IV.15	Isotherme d'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 35°C	74
IV.16	Isotherme d'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 35°C	74

IV.17	Isotherme d'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 45°C	75
IV.18	Isotherme d'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 45°C	75
V.1	Regression linéaire de l'équation du premier ordre de l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et mont-Al13.	76
V.2	Regression linéaire de l'équation du premier ordre de l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et mont-Al13.	76
V.3	Regression linéaire PSO de l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et mont-Al13.	77
V.4	Regression linéaire PSO de l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et mont-Al13	77
V.5	Modèle de diffusion Intraparticulaire relatif à l'adsorption du Cd(II) sur la mont-Na et la mont-Al13.	78
V.6	Modèle de diffusion intraparticulaire relatif à l'adsorption du Pb(II) sur la mont-Na et la mont-Al13.	78
V.7	Modèle de diffusion externe de l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13.	79
V.8	Modèle de diffusion externe de l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13.	79
V.9	Modèle de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption de Cd(II) par mont-Na et mont-Al13 à 25°C.	81
V.10	Modèle de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption de Pb(II) par mont-Na et mont-Al13 à 25°C	81
V.11	Modèle de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption de Cd(II) par mont-Na et mont-Al13 à 35°C.	81
V.12	Modèle de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption de Pb(II) par mont-Na et mont-Al13 à 35°C.	81
V.13	Modèle de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption de Cd(II) par mont-Na et mont-Al13 à 45°C.	81
V.14	Modèle de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption de Pb(II) par mont-Na et mont-Al13 à 45°C.	81
V.15	Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de Cd(II) par mont-Na et mont-Al13 à 25°C.	82
V.16	Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de Pb(II) par mont-Na	82

	et mont-Al13 à 25°C.	
V.17	Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de Cd(II) par mont-Na et mont-Al13 à 35°C.	83
V.18	Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de Pb(II) par mont-Na et mont-Al13 à 35°C.	83
V.19	Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de Cd(II) par mont-Na et mont-Al13 à 45°C.	83
V.20	Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de Pb(II) par mont-Na et mont-Al13 à 45°C.	83
V.21	Modèle de D-R de l'adsorption de Cd(II) par mont-Na et mont-Al13 à 25°C.	84
V.22	Modèle de D-R de l'adsorption de Pb(II) par mont-Na et mont-Al13 à 25°C.	84
V.23	Modèle de D-R de l'adsorption de Cd(II) par mont-Na et mont-Al13 à 35°C.	85
V.24	Modèle de D-R de l'adsorption de Pb(II) par mont-Na et mont-Al13 à 35°C.	85
V.25	Modèle de D-R de l'adsorption de Cd(II) par mont-Na et mont-Al13 à 45°C.	85
V.26	Modèle de D-R de l'adsorption de Pb(II) par mont-Na et mont-Al13 à 45°C.	85
V.27	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Pd(II) et Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13	88

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Partie I : Etude bibliographique	
I) Généralités sur les métaux lourds	
I-1 Sources d'émission	3
I-2 Toxicité.....	3
I-3 Généralités sur les métaux étudiés	4
I-3-1 Le cadmium	4
I-3-2 Le plomb	5
I-4 Procédés de traitement des rejets contaminés par les métaux lourds.....	6
a) Réactions de précipitation	6
b) Coagulation – floculation.....	7
c) Procédés membranaires	8
d) Adsorption	10
Références bibliographiques.....	13
	14
II) Généralités sur les argiles	
II-1 Minéralogie et cristalochimie des argiles	16
II-1-1 Les plans anioniques X, Y et Z	17
II-1-2 Formation des couches ioniques, description des cavités tétraédriques et octaédriques.....	17
II-1-3 Origine de la bentonite	18
II-2 Minéralogie et classification des argiles	22
II-2 Les grandes familles des argiles.....	23
II-2-1 Les minéraux phylliteux	23
II-2-2 Les minéraux à pseudo feuillets à faciès fibreux	23
II-2-3 Les minéraux interstratiés.....	25
II-2-4 Les composés non phylliteux associés aux argiles	25
II-4 Hydrolyse des métaux	26
II-5 Argiles modifiées.....	26
II-5-1 Famille des Complexes Organo-Argileux	26

II-5-2 Famille des Complexes Inorgano-Organo-Argileux	27
II-5-3 Famille des complexes inorgano-argileux	27
II-6 Argiles modifiées par différents polymères inorganiques.....	28
II-6-1 Modification des argiles par Al ₁₃	29
II-6-1-1 Mode d'obtention des argiles modifiées	29
II-6-1-2 Facteurs influençant la modification des argiles	30
II-6-1-3 Polymère après modification des argiles	31
II-6-2 Stabilité du polymère après traitement de l'argile.....	32
II-7 Stabilité des argiles.....	33
II-8 Interaction entre ions et surface chargée des argiles.....	34
II-9 Propriétés physico-chimiques des argiles et phénomène d'adsorption	34
II-9-1 Nature du mode d'adsorption	35
II-9-2 Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	35
II-9-3 Affinité des métaux lourds	37
II- 9-4 Théorie d'adsorption en phase liquide	38
II-9-4-1 Approche thermodynamique.....	39
II-9-4-2 Approche expérimentale (isothermes de sorption).....	39
II-9-5 Modélisation des isothermes d'équilibre	40
a) Modèle de FREUNDLICH	41
b) Modèle de LANGMUIR	41
c) Modèle de TEMKIN	41
d) Modèle de ELOVICH.....	42
e) Modèle de DUBNIN-RADUSHKEVICH.....	42
II-10 Cinétique d'adsorption- désorption.....	44
a) Expression de pseudo-premier ordre	
b) Expression du pseudo-second ordre	49
	49
Références bibliographiques	50
Partie II : Matériels et méthodes	50
III-1 Préparation des adsorbants.....	52
III-1-1 Purification de la bentonite	52
III-1-2 Préparation de la solution pontante	53
III-1-3 Préparation du complexe de la montmorillonite inorganique	54

III-2 Méthodes de caractérisation des adsorbants.....	55
III-2-1 Mesure de la surface spécifique.....	56
III-2-1-1 Facteurs influençant la valeur de la surface spécifique (S _s).....	56
III-2-2 Analyse thermogravimétrique	56
III-2-3 Analyse par diffraction des rayons X.....	57
III-2-4 Spectroscopie IFTIR.....	57
III-3 Methods de dosage des métaux étudiés	57
III-3-1 Spectroscopie d'absorption atomique	58
III-4 Protocoles expérimentaux.	58
III-5 Essais d'adsorption	59
III-5-1 Calcul des quantités adsorbées	59
III-5-2 Dose argileuse	60
III-5-3 Temps de contact et cinétique d'adsorption	
III-5-4 pH.....	62
III-5-5 Isotherme d'adsorption	62
Références bibliographiques	64
IV Résultats et discussion	65
IV-1 Caractérisation de la montmorillonite sodique et la montmorillonite intercalée	66
IV-1-1 Surface spécifique et porosité	67
IV-1-2-2 Analyse thermogravimétrique	68
IV-1-2 Diffraction des rayons X	68
IV-2-4 Spectroscopie IFTIR	69
IV-1-3 Comportement des adsorbants en milieux aqueux	71
IV-2 Essai d'adsorption	73
IV-2-1- Influence de la dose argileuse	
IV-2-2 Influence de temps de contact	76
IV-2-4 Influence du pH	76
IV-2-5 Isotherme d'adsorption	77
V) Modélisation des résultats	77
V-1 Cinétique d'adsorption	78
V-1-1 Modèle cinétique du premier ordre	80
V.1.2 Modèle cinétique du deuxième ordre	80
V. 1.3 Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)	82

V.1.4 Diffusion externe	83
V-2 Isothermes d'adsorption	87
V-2-1 Modèle de Freundlich	90
V.2.2 Isotherme d'adsorption de Langmuir	92
V.2.3 Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)	
V. 3 Aspect thermodynamique de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II)	
Références bibliographiques	
Conclusion générale	

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Un grand nombre de rejets, particulièrement liquides, véhiculent des métaux lourds tels que : la cadmium, le plomb, le mercure et le chrome à des quantités variables. Ceci constitue un grand souci pour les autorités publiques par les conséquences pouvant avoir lieu sur les espèces vivantes et leur environnement, et ce pour les deux raisons principales suivantes :

- La grande variété des métaux et le grand nombre de combinaisons chimiques auxquelles ils peuvent participer.
- Les effets toxiques qu'ils peuvent engendrer.

Par conséquent d'importants investissements ont été consentis dans le but de développer différentes méthodes d'élimination et de récupération de ces espèces métalliques présentes dans les effluents.

Parmi ces techniques, l'adsorption sur laquelle repose cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Elle est aussi très simple et performante pour l'élimination de certains métaux lourds. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolites, appelés communément argiles pontées ou argiles à piliers est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse. De nombreux travaux sur la catalyse rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation: ainsi, une grande variété de catalyseurs à base d'argiles pontées a été mise en oeuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques (alkylation, crackage, déshydrogénation, époxydation,...).

Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles insérées par des polycations, désignées par complexes inorgano-argileux, qui ont été utilisées dans le traitement des rejets contaminés par les métaux lourds.

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif de valoriser une argile Algérienne abondante, de comprendre les mécanismes de son interaction à l'état naturel ou modifié, et d'élaborer un support adsorbant à base de la montmorillonite.

INTRODUCTION GENERALE

Ce manuscrit est organisé en trois parties :

- la première partie constitue une synthèse bibliographique. qui comporte deux chapitres. Le premier chapitre présente des généralités sur les métaux lourds (sources d'émission, toxicité, généralités sur le plomb et le cadmium), puis les méthodes de traitement des effluents contaminées par les métaux lourds tels que : la précipitation, la coagulation-floculation, les procédés membranaires et l'adsorption. Le deuxième chapitre est consacré à la description générale de la minéralogie et la cristallographie des argiles, ainsi que la structure et les propriétés de surface (adsorption).

Dans ce chapitre, nous avons présenté également un aperçu théorique sur la modification des argiles par les polycations métalliques et organiques et la théorie d'adsorption.

- Dans la deuxième partie, nous avons présenté les méthodes de préparation des adsorbants, de caractérisation de la matrice des solides étudiés, de quantification du soluté et les protocoles expérimentaux utilisés.
- La troisième et dernière partie de ce travail fera l'objet de résultats, discussions et modélisation des résultats obtenus.

En conclusion, nous mettons en évidence la nécessité de combiner des approches théoriques et expérimentales afin de mieux décrire l'adsorption sur les solides microporeux naturels et modifiés.

Partie I

Etude bibliographique

Généralités sur les métaux lourds

GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

I) GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

Les métaux lourds sont des métaux ayant une densité supérieure à 5 g/cm³. Ils se trouvent dans l'air, dans l'eau et dans le sol. Le pétrole, le charbon et le bois contiennent presque tous les éléments chimiques y compris les métaux lourds, mais en quantité différentes. Ils sont généralement déversés en faibles quantités, mais avec le temps plusieurs tonnes se dispersent et s'accumulent [1].

De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant. La protection de l'environnement impose que les métaux contenus dans les effluents industriels soient éliminés jusqu'aux teneurs admises par les normes internationales.

I-1 Sources d'émission

Les principales sources émettrices des métaux sont les industries d'extraction, usines d'incinération et le secteur agricole (les engrais phosphatés et les pesticides) [2]. Les autres catégories de substances toxiques sont représentées par les détergents et les hydrocarbures [2].

Le tableau suivant illustre les sources des métaux lourds.

Tableau I.1 : Sources d'émission des métaux lourds.

Industrie	Métaux lourds
Batteries de recyclage	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
Chimique/ pharmaceutique	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb
Energie/ combustion	As, Be, Cd, Hg, Ni, Pb
Métaux de finition/ électronique	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn
Huiles et solvants de recyclage	As, Cr, Pb, Zn
Traitement pour le bois	As, Cr, Cu
Peinture	Cd, Cr, Hg
Métallurgie	Ag, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn

I-2 Toxicité

Les métaux lourds se trouvent en général sous forme de carbonates, sulfates et sulfites, facilement décomposés et absorbés par les sédiments. La toxicité est basée sur la valence et la densité relative [3].

GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

La toxicité des métaux lourds est due au fait que lorsqu'ils pénètrent dans le corps humain, ils vont se combiner avec une protéine spéciale appelée métallo-thionine, molécule très petite dont la combinaison avec les métaux lourds est irréversible et donne une molécule très complexe [2].

Certains métaux, dits oligoéléments, sont indispensables (Fe, Cu, Zn,...), mais en très faible quantité ; ils permettent le fonctionnement de certains métabolismes aussi bien chez les végétaux, les animaux que chez l'homme [4]. En quantité importante, ils peuvent engendrer des effets indésirables voire toxiques [5]. Les effets des métaux lourds justifient bien la mise en place de techniques de traitement adéquates ainsi que d'une réglementation spécifique destinée à limiter au maximum les rejets des métaux toxiques dans le but de la protection de l'environnement.

I-3 Généralités sur les métaux étudiés

I-3-1 Le cadmium

Le cadmium est un métal blanc argenté (densité 8,65 g/cm³, point de fusion 321°C), il est malléable et ductile et sa pression de vapeur est assez élevée. Il se manifeste presque toujours à l'état divalent [6]. On rencontre le cadmium à l'état de sulfures ou greenock et il est souvent présent comme impureté dans les minerais [7, 8].

Le cadmium est surtout utilisé en électroplastie pour la protection d'autres métaux ou alliage contre la corrosion [6]. Parmi les produits nécessitant un apport moindre en cadmium, on cite : les fongicides pour les boueuses de golf, les barres de commandes, les écrans de protection des réacteurs nucléaires et les luminophores des écrans de téléviseurs [8].

On qualifie le cadmium d'élément à utilisation dispersive, en raison de son introduction sans retenue dans l'environnement [7]. Les déchets des ordures ménagères constituent les principales sources de pollution par le cadmium.

La concentration de cadmium dans l'eau douce et dans l'eau potable non polluée est généralement inférieure à 0.001 mg/l [8, 9].

Les fortes concentrations de cadmium dans l'air sont le lot des villes très industrialisées, notamment celles qui ont des usines d'affinage et des fonderies [6].

La présence de cadmium dans les végétaux peut provenir du dépôt d'aérosols de ce métal sur les feuillettes et autres parties aériennes, et de l'absorption par les racines du cadmium du sol. Les données disponibles montrent que les concentrations normales de

GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

cadmium dans les aliments sont bien plus faibles que celles mesurées dans les plantes [10, 11].

Le cadmium a une vie biologique moyenne de dix ans et plus, il a une grande capacité d'accumulation et une grande capacité à se combiner avec les protéines. Il entre facilement dans le système nerveux [12].

Les symptômes d'empoisonnement aigus sont l'œdème pulmonaire, les maux de tête, les nausées, les vomissements, les frissons, un état de faiblesse et la diarrhée [13].

L'accident d'intoxication le plus connu a eu lieu au Japon, durant les années 1950 avec plus de 200 malades intoxiqués après avoir consommé du riz très riche en cadmium, l'intoxication a été nommée Itai-Itai (décalcification osseuse) [14].

Le cadmium est également un agent cancérigène [6], l'inhalation d'aérosol de chlorure de cadmium a produit une forte incidence de cancer primitif du poumon [15].

I-3-2 Le plomb

Le plomb, élément très toxique, est issu de la combustion des carburants contenant du plomb tétraethyl et/ou du plomb tétramethyl; il provient également, à un moindre degré, des substances anti-usure des lubrifiants [9]. Dans les villes, 90 % du plomb est émis par les véhicules; 10% du plomb retombe dans un rayon de 100 m autour de la route, le reste est largement dispersé [10].

Le plomb est un constituant majeur largement répandu sur la croûte terrestre, à des teneurs de l'ordre de 13 ppm [5]. On trouve le plomb dans l'eau de mer à des teneurs de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5}$ ppm, mais dans les zones côtières les eaux situées en surface peuvent renfermer 10 fois plus. La quantité de plomb introduite dans les océans à partir des cours d'eau a été estimée à environ 17000 tonnes /an [6].

Les eaux de pluie peuvent présenter des teneurs en plomb plus importantes de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ ppm de plomb.

Généralement les eaux de surface non contaminées contiennent jusqu'à $1 \cdot 10^{-2}$ ppm de plomb.

Cependant la circulation routière peut avoir un caractère significatif sur ces dernières où on peut trouver des teneurs de $1 \cdot 10^{-1}$ à $2 \cdot 10^{-1}$ aux abords d'une autoroute, avec des dépôts de plomb allant de 100 à 1000 mg/m² par jour [6, 7, 8].

L'emploi du plomb dans les carburants comme antidétonant (mais également dans la fusion de minerais, la combustion fossile, etc.) entraîne la formation d'aérosols

GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

plombifères qui constituent actuellement la principale source de plomb dans l'hydrosphère. La majorité du plomb véhiculé par les eaux de surface se retrouve dans les sédiments.

Des concentrations de plomb plus élevées peuvent avoir lieu dans le cas de certaines industries telles que l'industrie de traitement de surface, de galvanoplastie, etc. Les tuyauteries contenant du plomb sont aussi des causes de pollution des eaux. Le passage d'eaux agressives, peu minéralisées et légèrement acides ne forme pas de revêtement protecteur (par dépôt de sulfates et de carbonates, dans le cas des eaux minéralisées) mais entraîne le métal [11].

Pour le plomb, son action toxique était déjà bien connue des Romains [14]. L'intoxication plombique se traduit par des troubles cliniques, des anomalies biologiques et des altérations pathologiques variées. Les femmes enceintes, les nouveaux-nés, les enfants sont les groupes les plus vulnérables et les plus sensibles à l'action toxique du plomb [15].

Le danger n'est pas seulement lié à l'absorption d'une dose toxique, mais à une accumulation de doses considérées séparément comme non toxiques [16]. Le plomb se fixe en particulier sur le squelette, où il est en étroite dépendance avec le métabolisme calcique.

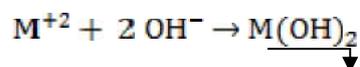
La teneur en plomb fixée pour les eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire est de 0.05 ppm, tandis que celle dans les rejets d'eaux usées elle est de 0.5 ppm. Pour l'adulte la dose hebdomadaire tolérable est de 3 mg, selon les recommandations de L'OMS [17].

I-4 Procédés de traitement des rejets contaminés par les métaux lourds

De nos jours, différentes techniques de traitement des eaux contaminées par les métaux lourds sont à la disposition des industriels. Même si quelques unes d'entre elles ont déjà fait leur preuve, les difficultés et les inconvénients rencontrés pour chaque technique ont incité à la recherche d'autres techniques plus avantageuses par apport développement des techniques classiques de traitement des effluents industriels [17]. En effet, les axes actuels de recherche s'orientent principalement vers deux touts : un procédé de coût très bas et des effluents dont la qualité respecte les normes internationales imposées. Pour cela, les traitements physico- chimiques sont les méthodes les plus répondues industriellement. Ainsi, elles ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [18-19].

a) Réactions de précipitation

Ce procédé est basé sur la précipitation des ions métalliques M^{+2} en solution par l'ajout d'un agent de précipitation tel que la chaux [20]. Le solide ainsi formé est sous forme d'un hydroxyde du métal $M(OH)_2$.



Il est largement utilisé dans la rétention des métaux lourds provenant des effluents inorganiques [20]. A l'échelle industrielle, il était appliqué aux industries de la galvanoplastie [21]. A l'échelle du laboratoire, plusieurs études ont été réalisées sur des solutions synthétiques contenant différentes concentrations initiales des métaux lourds et avec différents agents de précipitation.

La précipitation chimique peut être envisagée pour le traitement des effluents inorganiques grâce à la disponibilité de la chaux et la simplicité du protocole expérimental.

En dépit de ces avantages, la technique a été confrontée à plusieurs contraintes limitant ainsi son utilisation, en particulier :

- L'utilisation d'importantes quantités de réactifs.
- La production des boues et leur stockage qui ont un impact environnemental à long terme et nécessite un traitement ultérieur [22].

b) Coagulation – floculation

Le principe de la coagulation est basé sur la déstabilisation des particules colloïdales en suspension dans les effluents par l'ajout d'un agent coagulant facilitant ainsi leur agglomération [20, 23]. Ce procédé est toujours suivi par la floculation pour favoriser les contacts entre les particules déstabilisées qui s'agglutinent pour former un floc facilement éliminable par décantation et filtration. En comparaison avec les coagulants organiques, les coagulants inorganiques sont plus efficaces [24].

Lors de l'application de ce procédé, on rencontre de nombreux inconvénients notamment la production de grandes quantités de boue et la difficulté de régénération des coagulants dans le but de leur réutilisation, ce qui représente des coûts supplémentaires.

c) Procédés membranaires

La solution contaminée par les métaux lourds passe à travers une membrane semi-perméable qui retient les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés [25].

GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

Les procédés membranaires sont largement utilisés dans le dessalement de l'eau de mer et ils sont surtout appliqués pour le traitement des effluents industriels inorganiques [26]. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou encore l'osmose inverse. L'action de ces techniques diffère selon la taille des pores des membranes [27]. La composition chimique de la membrane est un paramètre très important puisque la rétention peut être liée au mécanisme réactionnel entre les solutés et les éléments chargés de cette membrane. A titre d'exemple, Juang et coll. [28] ont étudié la rétention des ions Cu^{+2} et Zn^{+2} contenus dans des solutions synthétiques sur une membrane de nature cellulosique commercialisée sous le nom YM10 activée par le chitosan.

Actuellement, des recherches sont menées dans le but de mettre en oeuvre de nouvelles membranes à des prix abordables telle que la membrane de chitosane [29-35]. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants pour la réalisation.

d) Adsorption

L'adsorption se définit comme étant un processus résultant d'une accumulation nette des substances à l'interface d'un solide. Le terme adsorption ne précise pas la nature de la réaction entre les solutés et le solide. C'est un phénomène qui regroupe plusieurs mécanismes tels que la complexation à la surface du solide, la diffusion et l'échange ionique. On distingue deux catégories d'adsorption suivant le type d'interaction mis en jeu :

- La physisorption due à des interactions interatomiques (de type liaison hydrogène), intermoléculaires (interaction de type Van Der Waals) et qui sont le plus souvent réversibles et d'une intensité modérée. Ces interactions peuvent être liées aux sites actifs de la surface.
- La chimisorption qui implique, quant à elle, la formation de liaisons chimiques. En d'autres termes, l'interaction se produit par échange électronique entre deux atomes. Ces liaisons, de courte longueur ($< 30 \text{ \AA}$), sont sélectives, quant au site d'adsorption et peuvent être irréversibles. Quelques exemples cités dans la littérature concernant les propriétés d'adsorption des métaux lourds par différents adsorbants naturels ou synthétiques seront décrits dans cette section.

d-1 Adsorbants utilisés

Les produits naturels disponibles en grande quantité ou certains déchets industriels et agricoles peuvent présenter un potentiel adsorbant intéressant pour le traitement des

GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

eaux usées. Parmi ces produits, on peut citer : le charbon actif, les phosphates, les argiles.... Le choix de ces matériaux doit se faire en fonction de leur pouvoir adsorbant et de la quantité disponible géographiquement [36, 37].

De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer le pouvoir de rétention des phosphates naturels et synthétiques vis-à-vis des métaux lourds contenus dans les sols et les eaux [38, 39].

Les argiles sont connues comme adsorbants de certains ions métalliques en les maintenant dans un état d'échange. Plusieurs types d'argiles sont utilisées en particulier la montmorillonite, la bentonite et la kaolinite pour leurs propriétés d'adsorption et leur capacité d'échange cationique intéressante.

Plusieurs études d'adsorption des métaux lourds sur différents types d'argiles à l'état naturel ou activé ont été réalisées à l'échelle du laboratoire et industrielle [40-43].

I-5 Conclusion

Les énormes quantités du cadmium et du plomb rejetées dans l'environnement, causent de graves problèmes sur la santé humaine et le milieu récepteur. Pour remédier à ce problème, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'élimination de ces polluants par différentes techniques, dont la précipitation, les procédés membranaires et l'adsorption sur des matériaux d'origines naturelles.

Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption de ces métaux lourds sur ces matériaux il est nécessaire de caractériser les adsorbants utilisés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Blieferd, Perraud ; Chimie de l'environnement, De Boeck, Paris (2004).
- [2] M. Bouziane ; L'eau est la punerie aux maladies, Ibnkaldoun, Algérie (2000).
- [3] Evangellou ; Environmental Soil and Water Chermistry, Willey, U. S. A (2001).
- [4] C. A. Kan, G. A. L. Meijer., 133 (2007), 84-108.
- [5] S. Chardi, J. Nadal ; Chemosphere., 68 (2007), 703 -711.
- [6] Bulter ; Air Pollution Chemistry, Academic Press, U. S. A (2001).
- [7] V. Hiatt, J. E. Huff ; An overview INT. J., 7278 (1979).
- [8] J. C. Menager, K. S. Subramanian, C. Chalifoux ; A national survey for Cadmium, Environ Technol., 707 (1979).
- [9] L. W. Spolyar, J. E. Keppler, H. G. Porter ; Cadmium Poisoning in Industry : report of 5 cases including one death, Ind. HUG ., 232 (1944).
- [10] T. S. Tyler ; Environmental Chemistry of the Heavy Metals Hydrido and Organo Compounds, Weinhein VCH, Grenoble (1995).
- [11] F. A. Cotton, G. Wilkinson ; Zinc, Cadmium and Mercury in Advanced Inorganic Chemistry, 3rd edition, Interscience publisher NSF. EP., 21 (1973).
- [12] H. Oldiges, Coll, Ling Carcinomas in Rats Low Level Cadmium Inhalation In Carcinogenic And Mutagenic Metal Compounds, Cordon and Breach Science Pub. R. U., 409 (1985).
- [13] P. Quevanviller ; Métrologie en Chimie de l'Environnement, TEC et DOC, Paris (2002).
- [14] A. Agaiev, O. Ovrana ; Chimie de d et f éléments, Annaba (1978).
- [15] P. Duverneuil, B. Fenouille et C. Chaffot ; Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Lavoisier (1997) ;
- [16] N. Malbreil, Thèse de Doctorat, Université de Metz (1997).
- [17] M. Hamon, F. Fellerin, M. Guernet, G. Mahuzier ; Chimie Analytique, méthodes spectrales et analyse organique, Masson, Paris (1999).
- [18] T. Agustiono, T. Kurniawan, Y. Gilbert, S. Chana, W.H. Loa, S. Babel ; Physico-chemical Treatment Techniques for wastewater with heavy metals ; Chemical Engineering Journal., 118 (2006) 83-98.
- [19] L. Charerntanyarak ; Water Sci. Technol., 39 (1999), 135-138.
- [20] L.K.Wang, D.A.Vaccari, Y. Li, N.K. Shamas ; Physicochemical Treatment Processes, Humana Press, New Jersey., 3 (2004), 141-198.

- [21] Lewatit, Ch. Omeho ; Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de galvanoplastie, Ed. Oberfläche-Surface (1971).
- [22] A.Tunay, N. I. Kabdasli ; Water Res., 28 (1994), 2117–2124.
- [23] A. Papadopoulos, D. Fatta, K. Parperis, A. Mentzis, K. J. Harambous ; Sep. Purif. Technol., 37 (2004), 181–18839.
- [24] Y. J. Li, X. P. Zeng, Y. F. Liu, S. S. Yan, Z. H. Hu, Ya-Ming ; Sep. Purif. Technol., 31 (2003), 91–95.
- [25] A. M. Sancha, R. O’Ryan, O. Perez; Proceeding of the Santiago Symposium, 1AHS pub., 260 (2000), 17-25.
- [26] P. S. Cartwright ; Wat. Sci.Tech., 10 (1992), 373-390.
- [27] Noverlset ; Les applications innovantes des techniques membranaires dans l’industrie, EDF (1993).
- [28] R. S. Juang, R. C. Shiau ; J. Membr. Sci., 165 (2000), 159–167.
- [29] K.H. Chu ; J. Hazard. Mater., B90 (2002), 77–95.
- [30] E. Guibal ; Sep. Purif. Technol., 38 (2004), 43–74.
- [31] Y. Kawamura, H. Yoshida, S. Asai, H. Tanibe ; Water Sci. Technol., 35 (1997), 97–105.
- [32] E. Onsoyen, O. Skaugrud ; J. Chem.Technol. Biotechnol., 49 (1990), 395–404.
- [33] R.S. Vieira, M.M. Beppu ; Adsorption., 11 (2005), 731–736.
- [34] R.S. Vieira, M.M. Beppu ; Colloids Surf., A 279 (2006), 196–207.
- [35] R.S. Vieira, M.M. Beppu ; Water Res., 40 (2006), 1726–1734.
- [36] C. R. T. Tarley, M. A. Z. Arruda ; Chemosphere., 54 (2004), 987-995.
- [37] Y. Hashimoto, T. Sato ; Chemosphere., 69 (2007), 1775-1785.
- [38] X. Cao, A. Wahbi, L. Ma, B. Li, Y. Yang ; Journal of Hazardous Materials., 164 (2009), 555-564 .
- [39] Y. Xu, F. W. Schwartz, S. J. Traina ; Environ. Sci. Technol., 28 (1994) , 1472-1480.
- [40] N. Hezil, K. Guerfi, S. Hazourli, A. Hammadi, S. Zeroual ; Geothermal Energy., 6 (2008) 62.
- [41] S.S. Tahir, R. Naseem ; Separation and Purification Technology., 53 (2007), 312–321.
- [42] João Pires, Maria Bestilleiro, Mois´es Pinto, Antonio Gil ; Separation and Purification Technology., 61 (2008), 161–167.
- [43] S. Chegrouche, A. Bensmailli ; Water Research.y., 36 (2002), 2898–2904.

Généralités sur les argiles

II GENERALITES SUR LES ARGILES

Les matériaux argileux sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques [1]. Les phases minérales pures, dites "minéraux argileux", représentent alors des proportions variables du matériau global. Cependant, des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une plus grande pureté.

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

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques variées : gonflement [3], propriétés catalytiques [4], capacité d'échange d'ions [5], acidité de surface [6], propriétés colloïdales, faible perméabilité, forte plasticité [7] . Elles permettent notamment leur utilisation comme : liant, céramique, décolorant [8], dépolluant des eaux, pour le stockage des déchets radioactifs de haute activité et à longue vie, mais aussi des déchets ménagers et industriels, le craquage, la catalyse hétérogène, les cosmétiques, les médicaments, les nanocomposites argile-polymères [9].

Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées [9]. Les phyllosilicates présentent une particularité originale : leur structure est organisée en plans ioniques successifs. Ceci leur confère une allure de plaquettes peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace. La structure cristalline des phyllosilicates peut être imaginée comme une charpente d'anions O_2^- ou OH^- jointifs dans laquelle les cations sont dispersés [10].

II-1 Minéralogie et cristallographie des argiles

Depuis plus d'un siècle, certains scientifiques comme Brindley et Brown [11], Grim [1], Caillère et Hénin [2] et d'autres ont proposés une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux.

On distingue 4 niveaux d'organisation :

- ✓ Les plans sont constitués par les atomes ;

GENERALITES SUR LES ARGILES

- ✓ Les couches tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans ;
- ✓ Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches ;
- ✓ Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (figure II.1).

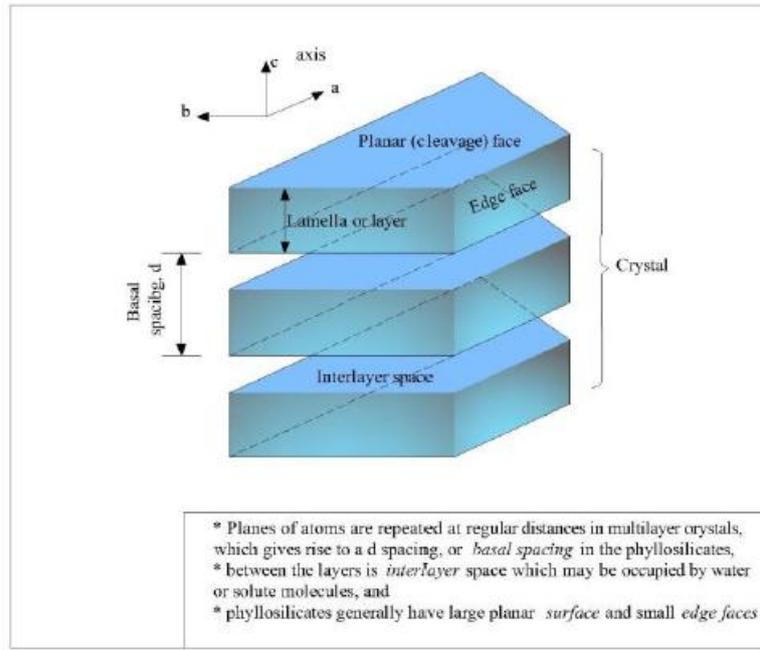


Figure II.1 : Structure générale des phyllosilicates [12].

II-1-1 Les plans anioniques X, Y et Z :

La charpente anionique des phyllosilicates peut être construite par la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyle. Ces plans sont dénommés X, Y et Z [13].

Le plan anionique X est constitué uniquement d'anions oxygène dans lequel un anion

O_2^- sur deux est manquant tout les deux rangs, définissant ainsi une lacune ou cavité hexagonale (rayon ionique $O_2^- = 1,30 \text{ \AA}$; dimensions des hexagones : côté, $2,60 \text{ \AA}$ et diagonale, $5,20 \text{ \AA}$). Cette cavité a un diamètre de $2,6 \text{ \AA}$. Chaque anion a quatre voisins dans le plan (coordination 4) (**Figure II.2**).

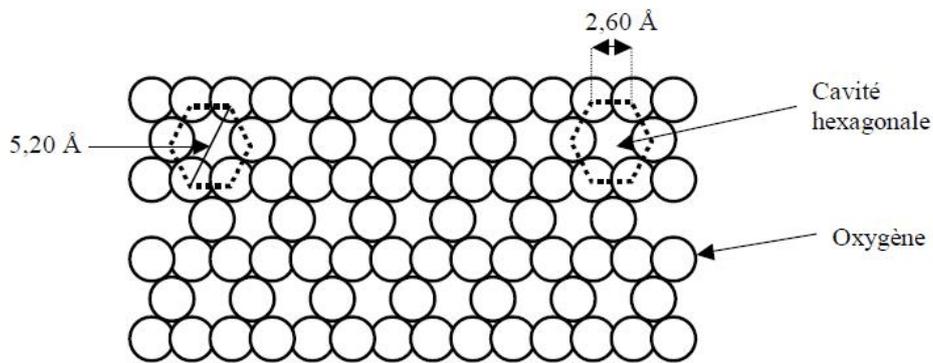


Figure II.2 : Représentation schématique du plan anionique X [13].

Le plan anionique Y contient à la fois des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyle. Sur chaque rangée, un anion oxygène sur trois est remplacé par un groupement OH^- . Ainsi, chaque groupement OH^- est entouré de six anions oxygène O_2^- (**Figure II.3**).

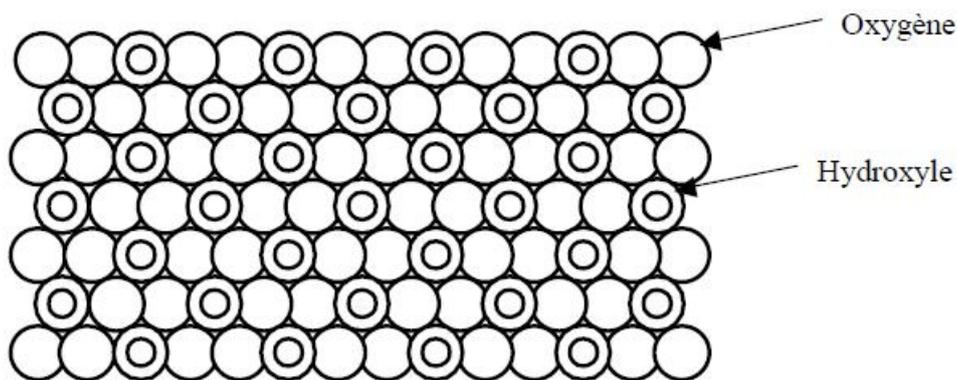


Figure II.3 : Représentation schématique du plan anionique Y [13].

Le plan anionique Z est un plan compact de groupements hydroxyle OH^- (**Figure II.4**).

Les groupements hydroxyle de deux rangs adjacents sont décalés d'un rayon si bien que les centres de deux groupements hydroxyle d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral.

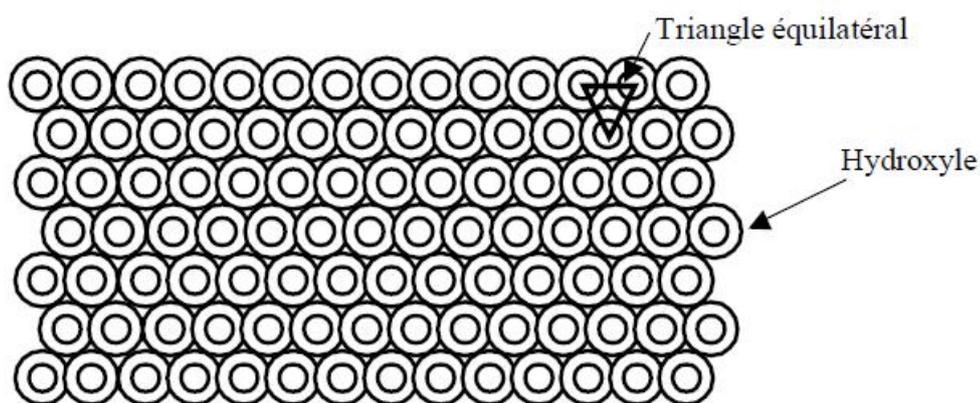


Figure II.4 : Représentation schématique du plan anionique Z [13].

II-1-2 Formation des couches ioniques, description des cavités tétraédriques et octaédriques :

Une couche ionique est formée de plusieurs plans ioniques. Généralement, elle comporte un plan cationique inséré entre deux plans anioniques. Elle est désignée par le nom du motif que ces superpositions de plans composent : couche de tétraèdres siliceux et couche d'octaèdres alumineux ou magnésiens. L'empilement d'un plan anionique compact (Y ou Z) et d'un plan anionique à cavité hexagonale (X) forme des sites tétraédriques et celui de deux plans compacts (Y ou Z) donne des sites octaédriques. Dans la première situation, la superposition des plans anioniques X et Y par exemple, se fait de telle sorte que l'ion OH^- du plan Y soit à l'aplomb de la cavité hexagonale du plan X. Cette disposition conduit à la formation de cavités tétraédriques (entre les deux plans) où peuvent se loger des cations tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} ou Cr^{3+} . Les sites octaédriques quant à eux correspondent généralement à la disposition du plan anionique Z au-dessous de Y. Ces sites sont susceptibles d'être occupés par des cations tels que : Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+} .

L'unité structurale de cet assemblage, qui contient les 6 OH^- de Z, les 2 OH^- et les 4 O_2^- de Y, définit 6 octaèdres. Quand ceux-ci sont occupés par des cations divalents, leur taux d'occupation est de 6/6 et le minéral est dit trioctaédrique. Si les cations contenus dans les sites octaédriques sont trivalents, leur taux d'occupation est 4/6 et le minéral est dit dioctaédrique. Chaque couche tétraédrique est constituée d'anneaux pseudo-hexagonaux de six tétraèdres. Chaque tétraèdre est lié aux tétraèdres voisins par les trois oxygènes de la base. Ces atomes d'oxygène communs sont appelés « oxygène pontant » ou encore « oxygène basal ». Le quatrième atome d'oxygène, situé à la pointe de chaque tétraèdre, fait

GENERALITES SUR LES ARGILES

le lien avec un cation de la couche octaédrique. Il est appelé « oxygène apical » et est commun aux tétraèdres et aux octaèdres. Les sommets des tétraèdres pointent vers les octaèdres. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène apicaux et deux groupements OH-. La couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques grâce aux atomes d'oxygène apicaux [13, 2].

II-1-3 Origine de la Bentonite :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le nom du gisement qui se trouve près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France). Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [14].

II-2 Minéralogie et classification des argiles :

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- La couche tétraédrique;
- La couche octaédrique.

Les travaux de l'AIPEA [15](Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994) [16], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires.
- L'épaisseur et la structure du feuillet [17].

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [17].

L'Etude des argiles s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

- ✓ les minéraux phylliteux,
- ✓ les minéraux fibreux,
- ✓ les minéraux interstratifiés.

II-2-1 Les minéraux phylliteux :

Les minéraux phylliteux sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillet. Leur classification en grands groupes structuraux s'appuie, d'une part, sur le mode d'association des couches structurales et, d'autre part, sur le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (caractère di- ou tri-octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches à l'intérieur du feuillet, on distingue les minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T).

II-2-2 Les minéraux de type 1/1 (T-O) :

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. Les tétraèdres et les octaèdres se développent selon les axes a et b,

GENERALITES SUR LES ARGILES

l'empilement des feuillets se fait selon l'axe c. La distance basale est de l'ordre de 7Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4^{4-} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique (figure II-5) [18]. La couche octaédrique est formée de deux plans anioniques (Y et Z) encadrant un plan cationique. Ceci définit trois sites octaédriques (A, B, C) non équivalents et disposés suivant une géométrie hexagonale. L'un des trois, B ou C, reste inoccupé. Les minéraux du type 1/1 se différencient entre eux par la position des sites vacants dans les feuillets. En effet, une kaolinite idéale, bien cristallisée, est constituée d'un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres, alors que, par exemple, la variété dickite se caractérise par des feuillets dont les sites de type B et de type C sont alternativement inoccupés. L'ensemble des charges est repartit de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant les minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face du groupement hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison d'hydrogène interfeuillets. Les particules se présentent comme des plaquettes rigides dont l'extension latérale est de l'ordre de quelques centaines de nm et l'épaisseur de quelques dizaines de nm.

GENERALITES SUR LES ARGILES

Tableau II.1: Classification des minéraux argileux [19].

Minéraux 1/1	Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques
$1T+1O=4,5\text{Å}$ Charge électrique de feuillet=0 $1T+1O+\text{Esp.Int}=7\text{Å}$	KAOLINITE Kaolinite, dickite, nacrite	SEPRENTINE Amesite, berthiérine, chrysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite.
Minéraux 2/1	Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques
$1T+1O+1T=7\text{Å}$ Charge électrique de feuillet=0 $1T+1O+1T+\text{Esp.Int}=9\text{Å}$	Pyrophyllite	Talc
Charge électrique de feuillet=0,2-0,6 $1T+1O+1T+\text{Esp.Int}=10-18\text{Å}$ Esp. Int. : cations ± hydratés (Ca, Na) (Ch : 10Å ; $2H_2O$: 14Å ; EG : 17Å)	SMECTITES Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	SMECTITES Mg : saponite, stevensite, hectorite.
Charge électrique du feuillet:0,6 – 0,9 $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10- 15\text{Å}$ Esp. Int. : cations ± hydratés (Ca, Na) (Ch : 10Å ; $2H_2O$: 14Å ; EG : 14Å)	VERMICULITES	VERMICULITES
Charge électrique du feuillet = 0,9 $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10\text{Å}$ Esp. Int. : cations non hydratés (K)	ILLITE, GLAUCONITE	
Charge électrique du feuillet = 1 $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10\text{Å}$ Esp. Int. : cations non hydratés (K, Na)	MICAS MOUS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICAS Mg-Fe : biotite, lépidolite, phlogopite
Charge électrique du feuillet = 2 $1T + 1O + 1T + \text{Esp. Int.} = 10\text{Å}$ Esp. Int. : cations non hydratés (Ca)	MICAS DURS Al : margarite, clintonite	
Charge électrique du feuillet variable $1T + 1O + 1T + 1O$ (Esp. Int.) = 14Å Esp. Int. : feuillets octaédriques (type brucite ou gibbsite)	CHLORITES donbassite CHLORITES DITRIOCTAEDRIQUES Cookeite sudoite	CHLORITES Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, clinochlore, thuringite, ripidolite, spheridanite

(T : couche tétraédrique ; O : couche octaédrique ; Esp. Int. : espace interfoliaire ; Ch : chauffage ; $2H_2O$: 2 couches d'eau associée au cation interfoliaire ; EG : éthylène glycol)

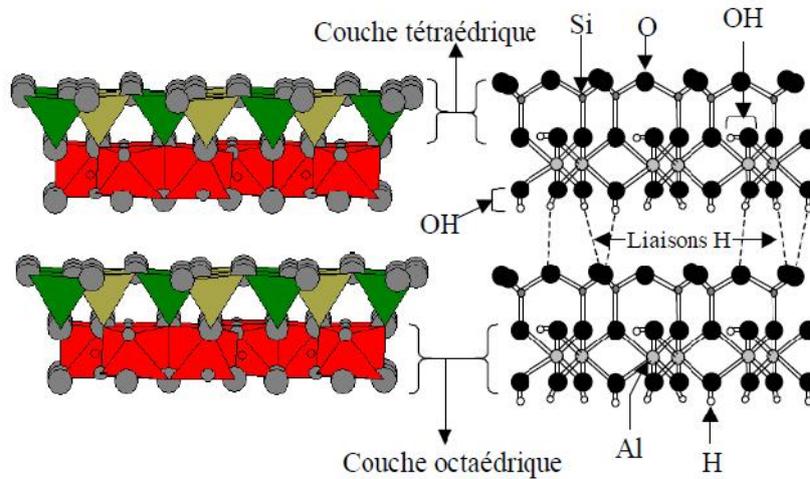


Figure II-5 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d’octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).

II-2-3 Les minéraux de type 2/1 (T-O-T)

Les feuillets des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l’aluminium (Figure II.6).

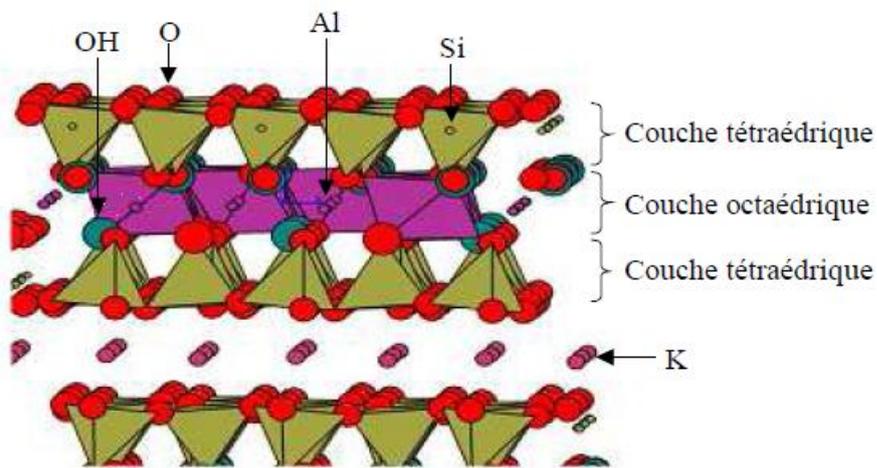


Figure II.6 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d’octaèdres alumineux (cas d’une illite) [18].

En l’absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n’y a pas de cations dans l’espace interfoliaire. La distance basale est de l’ordre de 9Å. Bien souvent, cependant, dans les minéraux de type 2/1, des substitutions cationiques sont observées.

GENERALITES SUR LES ARGILES

Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si^{+4} par Al^{+3} et/ou Fe^{+3} . Dans les octaèdres, Al^{+3} est remplacé par Fe^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} et Fe^{+2} ou Mg^{+2} par Li^{+3} . Cette substitution entraîne un déficit de charge positive au niveau du feuillet [18, 19].

Pour un déficit de charge du feuillet compris entre 0,2 et 0,9, la compensation peut être assurée par des cations interfoliaires (K^+ , Na^+ et Ca^{+2}) plus ou moins hydratés. Ces cations avec leur eau d'hydratation pénètrent dans l'espace interfoliaire, induisant ainsi un gonflement de la particule. Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à ces cations. En effet, les molécules d'eau font écran entre le cation compensateur et le feuillet, réduisant ainsi l'attraction cation compensateur feuillet.

Plus il y a de molécules d'eau, plus l'écran est important et plus la distance basale augmente. C'est le cas des smectites où chaque feuillet a une extension latérale très grande, de 0,1 à 1 μm , et est relativement flexible.

Dans d'autres cas, comme par exemple la famille des chlorites, la charge négative du feuillet est compensée par une couche d'octaèdres à base d'hydroxyde de magnésium (brucite) ou d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) dans l'espace interfoliaire. La distance basale du feuillet est alors de 14Å.

Lorsque le déficit de charge du feuillet est supérieur ou égal à 0,9, la compensation est assurée par la présence dans l'espace interfoliaire de cations non hydratés. La distance basale est voisine de 10Å. C'est le cas de l'illite où le déficit de charge provient pour l'essentiel de substitutions dans les couches tétraédriques et où les cations compensateurs sont des ions K^+ non hydratés. Ces ions s'insèrent entre les feuillets et contribuent à rigidifier l'ensemble. La capacité de gonflement de l'illite par insertion d'eau entre les feuillets est inexistante du fait de la faible distance interfeuillets.

Le cas des smectites, comme la montmorillonite, est un peu différent de celui de l'illite. En effet, dans les smectites, le déficit de charge varie entre 0,6 et 0,9 du fait de substitutions à la fois dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques. La compensation électrique est assurée par l'insertion de cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire. L'une des conséquences est que ce type d'argile peut accueillir des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et constituer ce qu'on appelle une argile gonflante [18,19].

II-2-4 Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux :

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets. Leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b. Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus

GENERALITES SUR LES ARGILES

d'oxygène. Dans ces plans, les oxygènes sont aux sommets d'un hexagone plus ou moins régulier. Entre deux plans continus d'oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'oxygène et d'hydroxyle. L'empilement des deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque famille. Les oxygènes du plan continu forment la base de tétraèdre dont la pointe est constituée par un oxygène du ruban. Ces tétraèdres sont occupés en leur centre par des ions

Si^{+4} . Les ions Mg^{+2} ou Al^{+3} occupent les lacunes octaédriques. Les rubans se terminent par des liaisons entre ces cations et des molécules d'eau. On distingue deux principales familles

- ✓ la famille des palygorskites (appelée aussi attapulgite) où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres. Les particules ont la forme d'aiguilles rigides.
- ✓ la famille des sépiolites où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres. Les particules ont la forme de fibres flexibles [18, 19].

II-2-5 Les minéraux interstratifiés :

Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes. On distingue deux types :

- les minéraux interstratifiés ordonnés où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB....ou ABBBBAA...),
- les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple ABBB... ou BAABABB..., etc....) [18].

II-3 Les composés non phylliteux associés aux argiles :

En plus des minéraux argileux, les argiles naturelles renferment, dans la plupart des cas, des minéraux non phylliteux qui sont en fait des impuretés. Il s'agit essentiellement des matières organiques, des gels des minéraux ferrifères, alumineux et siliceux, des composés du manganèse et des carbonates. Ces composés annexes peuvent être cristallisés ou amorphes.

Les hydroxydes en particulier cimentent les argiles avec les autres composés et les transforment en agrégats. La présence de ces impuretés peut modifier les propriétés physicochimiques (par exemple l'adsorption et l'absorption) des argiles [19].

II-4 Hydrolyse des métaux :

Selon Baes et Mesmer [20], les premières recherches sur l'hydrolyse des cations ont débuté dès le début du XXème siècle. En effet, les premiers travaux sur l'hydrolyse des cations et en particulier sur l'atome de chrome ont permis de conclure que les espèces polynucléaires se formaient à partir des monomères simples. A cette même période, déjà, un concept nommé "aquo-acidité" fut proposé dans lequel l'hydrolyse de cations est envisagée comme étant un déplacement progressif des protons à partir des molécules d'eau $[M(H_2O)_6]_Z$, $[M(H_2O)_5]_{Z-1}$, $[M(H_2O)_4(OH)_2]_{Z-2}$,...

A partir de 1950, Sillen [21] et ses collaborateurs à Stockholm, se sont intéressés à nouveau à l'hydrolyse des cations et en 1959 [22], ils orientèrent toutes leurs recherches sur les différentes espèces issues des éléments de la troisième période du tableau périodique.

A travers les résultats obtenus, ils ont proposé deux types d'espèces:

- En milieu acide : $[Mg(H_2O)_6]^{+2}$, $[Al(H_2O)_6]^{+3}$, $Si(OH)_4$, $PO(OH)_3$, $SO_3(OH)^-$, ClO_4^-
- En milieu basique: $[Mg(H_2O)_5(OH)]^+$, $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, $[SiO_2(OH)_2]^{-2}$, $[PO_4]^{-3}$, $[SO_4]^{-2}$, $[ClO_4]^-$, etc.

Ainsi, selon eux, la variation des espèces est due principalement à la densité de charge du cation central qui, dans le même temps, préserve son nombre de coordination.

Le phénomène d'hydrolyse-polymérisation-précipitation des espèces métalliques se caractérise en général par le rapport molaire d'hydroxylation noté "r" qui s'écrit de la manière suivante :

$$r = OH/Me \text{ (ou H/Ti dans le cas du titane).}$$

De très nombreux auteurs se sont intéressés à la chimie en solution de l'aluminium trivalent et plusieurs modèles ont été proposés pour la structure et la composition des espèces polymères.

Selon Baes et Mesmer [20], la chimie de l'aluminium dans l'eau peut être décrite en utilisant :

- cinq monomères : Al^{+3} , $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$
- trois polymères: $[Al_2(OH)_2]_4^+$, $[Al_3(OH)_4]^{+5}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{13}]^{+18}$
- un précipité $Al(OH)_3(s)$.

GENERALITES SUR LES ARGILES

Les travaux les plus approfondis ont essayé de relier la structure des polymères à celles des hydroxydes d'aluminium cristallisés qui sont principalement la gibbsite et la bayérite [23, 24]. Certaines espèces comme $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{+4}$ et la structure de Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$ ont été mises en évidence par diffusion des rayons X aux petits angles ou par RMN de ^{27}Al [25, 26].

D'autres espèces telles que $[Al_8(OH)_{20}]^{+4}$, $[Al_6(OH)_{15}]^{+3}$, $[Al_7(OH)_{17}]^{+4}$ et $[Al_{13}(OH)_{32}]^{+7}$ [21, 27, 28] ne sont que des modèles proposés pour expliciter certains résultats expérimentaux. De nombreuses études sont actuellement en cours pour mettre en évidence la présence d'autres polymères en solution ainsi que leurs cinétiques de formation.

II-5 Argiles modifiées :

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers [29, 30].

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles modifiées.

De nombreux travaux sur les argiles modifiées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales.

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organoargileux, hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les phénols, les pesticides, des colorants, ...

Quelques autres laboratoires ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" ou argiles modifiées mixtes destinées essentiellement au traitement des eaux par adsorption.

Nous nous proposons de présenter en revue et pour chaque famille d'argiles modifiées, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ces domaines et publiés par ordre chronologique.

On peut donc classer les argiles modifiées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, inorgano-argileux et organo-inorgano-argileux.

II-5-1 Famille des Complexes Organo-Argileux :

Les argiles modifiées par des composés organiques décrites initialement par Barrer [31] qui introduisit dans l'espace interfoliaire des ions alkylammoniums ont ensuite été développées par d'autres auteurs à partir du 1,4-diazobicyclo(2,2,2) octane [32]. Leur utilisation comme catalyseurs a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C, au-delà de laquelle, les intercalaires organiques sont décomposées, conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse.

II-5-2 Famille des Complexes Inorgano-Organo-Argileux :

Les argiles modifiées par des composés organométalliques, particulièrement intéressant en catalyse, ont été développées par Pinnavaia et col [33]. selon une méthode qui consiste à immobiliser dans l'argile des espèces cationiques de type catalyseurs de Wilkinson tels que par exemple : $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; $\text{Ir}(\text{CO})_{12}$; $\text{Cl}_2\text{Pd}^{\text{II}}\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_2^+$ [34]. Ils conduisent à des activités et des sélectivités particulières dans les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation.

II-5-3 Famille des complexes inorgano-argileux :

Pour s'affranchir de l'inconvénient que représente la faible stabilité thermique des organo-argileux, l'idée fut de synthétiser des structures pseudo chlorites qui sont des argiles modifiées par des composés inorganiques. Ceci est le plus aisément réalisé à partir d'hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que l'aluminium [35, 36] et étendu ensuite au Zr [37], Ti [38], Fe [39], et Si [40], Ti, Ga, Nb, V et n'importe quel oxyde métallique en solution, qui forme une espèce polynucléaire par hydrolyse [31]. Ce type d'argile modifiée a été introduit par Brindley et Sempels [41] en 1977 en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium. Lahav et col. [42] et Shabtai [43] se sont intéressés à la modification des montmorillonites par l'insertion, entre les feuillets, des polycations (Keggin ions ou Al_{13}) $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$. Par la suite le traitement par les cations $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{+8}$ ont été les plus étudiés [44].

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans la modification des argiles, et le traitement est obtenu généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après

GENERALITES SUR LES ARGILES

calcination, à différentes températures, les polycations insérés se transforment en grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, conférant à ces solides une stabilité thermique élevée, et une surface microporeuse développée [45].

De leur côté, Lahav et col. [42] ont pu, grâce à l'analyse par DRX, confirmer l'intercalation des polycations d'aluminium avec des espacements basaux de l'ordre de 18 Å à température ambiante et qui se transforment en oxyde Al_2O_3 après calcination à 500°C.

II-6 Argiles modifiées par différents polymères inorganiques :

La préparation de ces argiles modifiées est basée surtout sur les propriétés de gonflement de ces matériaux. Ces argiles modifiées sont caractérisées par les espaces interfeuilletés et interpiliers [45]. Selon leur habilité à échanger les ions, les argiles telles que les smectites se comportent comme de bons accepteurs et elles ont une bonne nature gonflante ce qui leur confère l'aptitude de changer leurs ions compensateurs [46]. Le nombre d'ions échangeables par le minéral argileux détermine la quantité d'ion (polymère) pouvant être intercalée entre les feuilletés de l'argile.

Les pores produits par le pontage dépendent de plusieurs facteurs. On peut citer la nature, la granulométrie et les propriétés physicochimiques de l'argile de départ (surface spécifique, CEC, espace interfoliaire, cation échangeable, ...). D'un autre côté, ils dépendent du type et des conditions du traitement. Les structures de ces argiles modifiées forment des galeries avec des dimensions dépendantes de la nature du polymère introduit et de la distance entre eux. La possibilité de combiner deux types de métaux de certains polycations a aussi permis de synthétiser de nombreux types d'argiles intercalées par des espèces polymériques mixtes: par intercalation d'un doublet d'oxydes métalliques Al-Fe [47], Al-Cu [48], Al-Si [49], Zr-Cu [48], Ti-Cu [48] et Al-Mg [49] ou d'un triplet oxydes métalliques Al-Ce-X [50] avec : X=Co, Ni, Zn, Mg.

L'intercalation conduit à la modification des propriétés spécifiques, tel que : l'augmentation de l'activité catalytique [51, 52] et l'augmentation des propriétés d'adsorption qui se présente par différentes dimensions des pores [53]. Ces argiles modifiées sont parfois utilisées comme adsorbants sélectifs pour la séparation des gaz [54]. Elles permettent une approche rationnelle pour désigner une nouvelle famille de matériaux microporeux car avec le contrôle des conditions dans le processus de traitement, on peut systématiquement contrôler les dimensions et la distribution des pores formés entre les feuilletés.

II-6-1 Modification des argiles par Al_{13} :

Dans cette partie, on se réfère essentiellement aux résultats obtenus à partir de la modification des argiles par le polymère aluminium.

II-6-1-1 Mode d'obtention des argiles modifiées :

Les méthodes utilisées sont très variables :

- La méthode fréquemment utilisée est de rajouter des polymères préalablement formés (soit fraîchement hydrolysés, soit utilisation du chloridrole commercial) à une suspension d'argile (2 à 5 %). L'argile modifiée est alors obtenue par centrifugation et/ou dialyse suivi d'un séchage à l'air ou d'une lyophilisation.
- La méthode opposée consiste à rajouter l'argile à la solution de polymères. D'après O. Bouras [55], des concentrations supérieures à 40% de solide peuvent être utilisées sans provoquer de gélification ou délamination de l'argile.

Deux autres méthodes que l'on peut dire in-situ, car elles ne nécessitent pas la fabrication initiale du polymère avant contact avec l'argile sont :

- Hydrolyser le cation compensateur de l'argile (cation initial de l'argile de départ, préalablement échangé par le cation que l'on veut hydrolyser). Cette méthode ne donne pas de bons résultats avec l'aluminium [33].
- Rajouter simultanément le sel et la base directement à la suspension d'argile, à des vitesses contrôlées. La question demeure cependant ouverte de savoir si le polymère se fait directement dans l'espace interlamellaire, ou s'il s'intercale après formation à la surface externe des agrégats.

Enfin une dernière méthode consiste à sécher à l'air [56], sur une surface plate, une suspension d'argile de tailles de particules contrôlées, en présence du polymère cationique ce qui permet de synthétiser un film d'argile à pilier.

II-6-1-2 Facteurs influençant la modification des argiles :

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont nombreux, nous les citons comme suit :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile : il joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.

GENERALITES SUR LES ARGILES

- La nature de l'argile elle-même : elle est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- La concentration initiale de l'argile dans l'eau : elle influe sur la taille des agrégats. A des concentrations très faibles (< 0.1 %), il peut y avoir disparition complète des tactoïdes.
- L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorures, sulfates,...) n'est pas innocent dans le mécanisme de la modification des argiles.
- Le pH : il est lié à la fois aux concentrations initiales et au rapport OH^-/Al .
- La température de traitement.
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère.
- La dialyse : elle semble mieux organiser les polymères dans l'espace interlamellaire.
- Le mode de séchage : la lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques [56, 33].

II-6-1-3 Polymère après modification des argiles :

Plee et col. [57] ont montré par R.M.N. du solide de l' Al_{27} que c'est bien le polymère Al_{13} défini avant pontage qui est inséré dans les argiles trioctaédriques (hectorite, laponite) qui ne contiennent pas d'aluminium dans leur structure. Cependant un léger déplacement dans les fréquences de RMN, par rapport aux fréquences de l' Al_{13} avant pontage, a été attribué plus tard par Fripiat [58], à une association des polymères Al_{13} .

II-6-2 Stabilité du polymère après traitement de l'argile :

La question est de savoir ce que deviennent les oxyhydroxydes d'aluminium insérés dans les espaces interlamellaires après calcination. Trois cas de figures peuvent en général se présenter:

- Ils peuvent ressortir de l'espace interlamellaire, l'argile présente alors un espacement de 9.6Å correspondant à des feuillets fermés.
- Les polymères peuvent parfois se dégrader in situ, en couche d'hydroxyde d'aluminium pour donner un espacement de l'ordre de 14Å correspondant à un pseudo-chlorite.

GENERALITES SUR LES ARGILES

- Lorsque le pontage est réussi, les polymères commencent à se déshydrater à des températures inférieures à 300°C mais la structure proposée auparavant de Al_{13} est conservée.

Entre 300 et 400°C, les polymères commencent à se déshydroxyler [59]. A des températures plus élevées, le polymère se transforme progressivement en piliers. Toutefois, l'argile garde l'espacement initial, pratiquement invariant. D'autre part Suzuki et col. [60] ont montré par RMN que la structure de l' Al_{13} est pratiquement la même pour une hectorite pontée calcinée à 500°C et qu'au-delà de cette température, le remplacement des OH et des H_2O de l' Al_{13} par des atomes d'oxygène conduit à des piliers formés de colonnes d'oxyde dont la structure est similaire à celle de l'alumine. Cependant Plee et col. [57] observent la disparition des pics de résonance de l'aluminium tétraédrique (RMN) pour une beidelite pontée calcinée à 500°C.

En résumé, les argiles modifiées en général (sauf la beidelite) ont des piliers de structures très voisine de l' Al_{13} jusqu'à des températures d'environ 500°C. Au-dessus de cette température, la nature exacte des piliers reste à élucider.

Cependant, cette différence de comportement à l'égard des traitements thermiques pose le problème de savoir si la stabilité est due à la nature même du pilier, à celle du support argileux où à une véritable liaison chimique entre les piliers et l'argile.

Plusieurs paramètres expérimentaux peuvent influencer le degré de polymérisation du cation hydroxy-oligomérique en solution aqueuse et par conséquent les propriétés physico-chimiques de l'argile modifiée, entre autres nous citons :

- La concentration de l'ion métallique
- L'alcalinité ou le degré d'hydrolyse (exprimé par OH/M)
- La température de préparation
- Le temps et la température d'agitation
- Le type de contre-ions
- La méthode de préparation

II-7 Stabilité des argiles

L'intercalation par échange cationique n'affecte pas l'ordre à faible distance à l'intérieur des feuillets argileux. Donc la modification des argiles n'affecte pas la structure du feuillet, ceci est vérifié par les spectres en RMN de ²⁹Si des argiles avant et après traitement qui sont quasiment identiques [57]. Il n'en est pas de même en ce qui concerne la texture des argiles modifiées. L'intercalation d'un gros cation, fortement chargé, a forcément une influence sur l'agrégation des feuillets. Comme déjà signalé, dans les facteurs influençant le traitement, une floculation des montmorillonites ou une destruction des tactoïdes peuvent se produire selon la concentration du polymère utilisé [42]. Le traitement à des températures élevées, provoque aussi une délamination des feuillets des argiles (éclatement des feuillets de l'argile) trioctaédriques, dans le plan X [33]. Cette délamination est encore favorisée par le séchage par lyophilisation (qui favorise en plus la désorientation des tactoïdes). Mais la cause réelle de la délamination n'est pas en générale connue [60].

II-8 Interaction entre ions et surface chargée des argiles :

Quand l'argile est en suspension dans de l'eau, les ions adsorbés à la surface des particules solides peuvent diffuser légèrement et ainsi former une double couche ionique, composée d'abord d'une couche compacte à proximité de la surface du solide puis d'une couche diffuse au fur et à mesure qu'on s'éloigne de cette surface. La couche compacte contient des ions de charge opposée à la surface du solide et la couche diffuse des contre-ions qui annulent progressivement la charge représentée par la couche compacte. La théorie correspondante dite DLVO permet d'estimer l'énergie potentielle d'interaction entre les particules chargées et les ions dans une solution diluée.

Supposons que la particule solide soit chargée négativement en surface. Le champ électrique local provoque la fixation de cations par des liaisons dont le potentiel électrique diminue avec la distance à la surface chargée, porteuse de la densité de charge σ_0 . Si les ions sont réduits à des charges ponctuelles (modèle de Gouy-Chapman) [61], la distribution des charges (c'est-à-dire le potentiel électrique) diminue exponentiellement avec la distance à la surface chargée (x). En revanche, si l'encombrement des ions est pris en compte (accessibilité à la surface chargée), la distribution des charges n'est plus exponentielle dans la zone proche de la surface jusqu'à une distance critique limitée par le plan externe de Helmholtz (OHP), porteur de la densité de charge σ_d . Cette couche fixe

GENERALITES SUR LES ARGILES

matérialise la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non, et est appelée couche compacte de Stern. Dans ce modèle, la couche compacte de Stern est subdivisée en deux parties. La première est située entre la surface chargée de la particule et le plan interne de Helmholtz (IHP), porteur de la densité de charge σ_β .

Dans cette couche, seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface peuvent se loger (complexes de sphère interne). La deuxième partie est comprise entre le plan interne de Helmholtz (IHP) et le plan externe de Helmholtz. Elle prend en compte les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques (complexes de sphère externe).

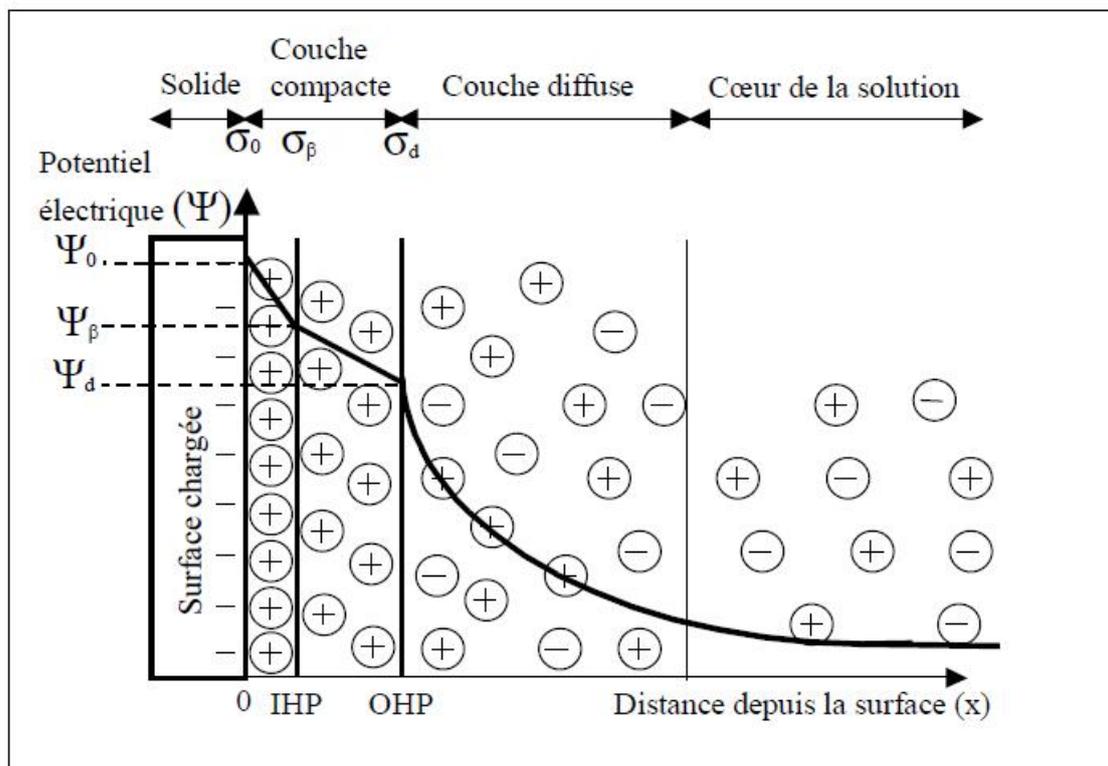


Figure II.7 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique [61].

Intéressons-nous à la couche compacte de suspensions argileuses. En supposant que les surfaces argileuses sont chargées négativement, les interactions entre cations minéraux et ces surfaces dépendent de trois facteurs [61] :

- le rayon des cations non hydratés,
- la charge des cations,
- leur énergie d'hydratation.

GENERALITES SUR LES ARGILES

Un rayon ionique faible, une charge cationique élevée ou une énergie d'hydratation importante sont généralement à l'origine de liaisons fortes entre un cation et une surface négativement chargée. Pour des cations de même valence, le taux d'adsorption décroît lorsque le rayon ionique augmente.

II-9 Propriétés physicochimiques des argiles et phénomène d'adsorption :

Le terme adsorption a été proposé par Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [62]. Les phyllosilicates, en particulier de type kaolinite et montmorillonite présentent deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les ions présents en solution.

Le premier type correspond aux sites d'échange présents sur la surface basale, (5 à 10 méq/100g pour la kaolinite ; 80 à 120 méq/100g pour la montmorillonite).

Le second type de sites est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxylés de type silanol (SiOH) et aluminol (AlOH). Pour la montmorillonite, la densité de sites de bordure est du même ordre de grandeur que pour la kaolinite (2 sites /nm²) [63]. Signalons que pour les montmorillonites, les densités de sites de bordure sont environ 10 à 20 fois inférieures à celles des sites d'échange [64].

A température ambiante, les données de sorption sur les minéraux argileux sont généralement interprétées par deux mécanismes différents agissant séparément ou simultanément [65] :

- ✓ l'échange ionique, qui correspond à une compétition entre le cation considéré et le cation de l'électrolyte sur les sites d'échange.
- ✓ La complexation de surface, fortement dépendante du pH et qui correspond à une adsorption spécifique en bordure de feuillets.

La majorité des données de sorption des cations di et trivalents, sur les matériaux argileux, est interprétée en faisant intervenir simultanément les deux mécanismes. Les quelques rares études menées en température montrent que les réactions d'adsorption sont soit endothermiques, soit exothermiques pour les cations divalents et trivalents, avec une augmentation de l'adsorption lorsque la température augmente. D'un autre côté, la rétention de cations monovalents est généralement diminuée par une élévation de la température.

II-9-1 Nature du mode d'adsorption

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interactions. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont [66, 67] :

- Liaison de London-Van Der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge.

II-9-2 Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons [68] :

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- La taille de ces molécules ;
- La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- Leur pK_a ;
- Leur solubilité ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température, ...) ;
- Le pH du milieu [69].

II-9-3 Affinité des métaux lourds

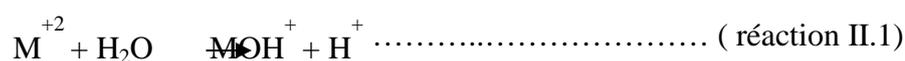
a) Adsorption de sphère externe

Les cations peuvent se fixer en «sphère externe», à la surface des argiles. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. A valence égale ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe.

Il existe une corrélation entre la tendance d'un cation à former des paires d'ions en solution et sa tendance à former des complexes de sphère externe.

b) Adsorption de sphère interne

Il existe une corrélation entre la tendance du cation métallique M^{+2} à former des complexes de sphère interne et sa tendance à former des complexes en solution, en particulier du type MOH. Aussi la constante d'équilibre K_{hyd} de la réaction en solution (réaction 1) détermine-t-elle le comportement à l'adsorption de chaque métal [70].



La proportion d'adsorption en sphère interne sera d'autant plus grande que pK_{hyd} est faible.

Ainsi, selon Brummer cité par Marcos [71], le plomb ($pK_{hyd} = 7,7$) se fixe en sphère interne dans des proportions plus grandes que le zinc ($pK_{hyd} = 9$). La complexation en sphère interne suppose en effet la rupture de la sphère d'hydratation du métal et la formation d'une liaison chimique avec un groupement réactionnel de surface. La présomption de fixation du plomb en sphère interne a été, par ailleurs, tout à fait confirmée par des considérations spectroscopiques [72].

II-9-4 Théorie d'adsorption en phase liquide

La modélisation de l'adsorption, d'un soluté en phase liquide sur un matériau solide, emprunte certaines relations utilisées pour l'étude de l'adsorption de gaz sur un oxyde métallique dans des conditions réversibles [73]. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat.

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption.

Plusieurs isothermes établies de façon théorique ou empirique sont utilisées au cours de ce travail :

- ✓ L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche mono-moléculaire d'adsorbat.
- ✓ La relation de Freundlich, quant à elle, permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.

GENERALITES SUR LES ARGILES

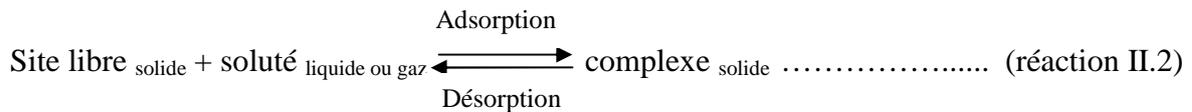
Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont parmi les plus couramment utilisées [74].

II-9-4-1 Approche thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres avec une surface. L'adsorption peut être de deux natures différentes :

- ✓ Chimisorption : où les énergies d'interaction sont élevées (de 40 kJ à 400 kJ) et s'accompagnant de formation d'une liaison.
- ✓ Physisorption : où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible (jusqu'à 50 kJ), ne s'accompagnant pas de formation de liaison. Elle résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines [75].

La sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide (sol, charbon actif, zéolithe, oxyde métallique, résidus divers) est un équilibre entre une réaction d'adsorption et sa réaction inverse de désorption, qui peut être schématisé par :



Par suite, la sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K_0) et par des constantes de vitesse d'adsorption (k_{ads} ou k^1) et de désorption ($k_{\text{dés}}$ ou k^{-1}).

Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre en cours de réaction (G) est la différence entre l'enthalpie libre des produits et la somme des enthalpies libres des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$), aux coefficients stœchiométriques près. Elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln (a_{\text{complexe}} / a_{\text{site libre}} \times a_{\text{soluté}}) \dots\dots \text{(équation II.1)}$$

ΔG_0 : variation d'enthalpie libre standard

$$R = 8,314 \text{ J.mol. K}^{-1}$$

T : température absolue (K)

a : activité (mol.L^{-1})

Négative en début de réaction, G devient nulle quand l'équilibre est atteint et G_0 peut être alors exprimé par l'équation 1.

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_0 \dots\dots\dots \text{(équation II.2)}$$

Quand $G_0 < 0$ (ce qui implique $K_0 > 1$), la réaction est spontanée.

GENERALITES SUR LES ARGILES

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre standard ΔG_0 représente la différence (équation II.3) entre les énergies d'activation des réactions d'adsorption (E_1) et de désorption (E_{-1}).

L'énergie d'activation est elle-même reliée à la constante de vitesse (k) de la réaction par la loi d'ARRHENIUS (équation II.4).

$$\Delta G_0 = E_1 - E_{-1} \dots \dots \dots \text{(équation II.3)}$$

$$k = D \times e^{-E/RT} \dots \dots \dots \text{(équation II.4)}$$

D, coefficient de fréquence de collision

Les équations (1), (2) et (3) permettent d'établir que :

$$\Delta G_0 = RT \times \ln \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) \dots \dots \dots \text{(équation II-5)}$$

$$\text{et par suite, } k_0 = \frac{k_1}{k_{-1}} \dots \dots \dots \text{(équation II-6)}$$

II-9-4-2 Approche expérimentale (isothermes de sorption)

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide, q_e , en mol.kg⁻¹ ou kg.kg⁻¹ ou unités dérivées) à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse (C_e , en mol.L⁻¹ ou kg.kg⁻¹ ou unités dérivées).

La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à température constante.

$$q_e = \frac{m}{v} \times (C_0 - C_e) + q_0 \dots \dots \dots \text{(équation II.7)}$$

v : volume de solution,

m : masse de solide adsorbant,

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse,

q_0 : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nulle ou négligeable).

Plusieurs auteurs, dont Giles et col. [75], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les travaux de Hinz [76] et, plus récemment, de Limousin et col. [77] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent :

- ✓ la forme H, dite de « haute affinité »,
- ✓ la forme L, dite de « Langmuir »,
- ✓ la forme C, dite de « partition constante »,

GENERALITES SUR LES ARGILES

- ✓ la forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.

La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

D'après Hinz [76], une autre interprétation possible des données expérimentales est de tracer le coefficient de distribution $K_d = q_e/C_e$ en fonction de q_e , en échelle linéaire ou logarithmique, notamment quand les expérimentations ont été effectuées sur plusieurs ordres de grandeur de concentration.

Le tracé de K_d vs q_e exhibe :

- ✓ une pente négative presque constante (sauf pour les fortes valeurs de q_e) pour les isothermes de type « L »,
- ✓ une pente négative décroissante pour le type « H »,
- ✓ une horizontale pour le type « C »,
- ✓ une pente positive pour le type « S » à faibles concentrations.

Toujours d'après Hinz [76], les modélisations dites de « Langmuir », « Langmuir – 2 sites », « T h » et « Redlich-Peterson » sont celles qui décriraient le mieux les données de l'isotherme de type « L », alors que le type « H » serait mieux décrit par les modélisations dites de « Freundlich », « Langmuir-Freundlich » et « Freundlich généralisée ».

II-9-5 Modélisation des isothermes d'équilibre

De très nombreuses publications sont parues depuis le début du 20ème siècle et sont toujours produites. Il serait utopique d'en faire une étude bibliographique exhaustive. Seules quelques synthèses et travaux récents ont été pris en compte dans ce travail.

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature. La plupart de ces modèles sont présentés ci-après. On distingue :

- les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich) ;

- ✓ les modèles à trois paramètres (Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, T th, Sips, Redlich-Peterson, Fritz-Schluender, Radke-Prausnitz, Koble-Corrigan, Jossens, Kislev, Hill-de Boer, Fowler Guggenheim);
- ✓ les modèles à quatre paramètres ou plus [78] : Weber-van Vliet, Fritz-Schluender, Baudu]
- ✓ les modèles numériques de type régression linéaire multi-paramètres (MLR) ou non linéaire
- ✓ les réseaux de neurones artificiels (ANN) [79].

a) Modèle de FREUNDLICH :

Le modèle simple et empirique de Freundlich [80] est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = k_F \times C_e^n \dots \dots \dots \text{(équation II.8)}$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log k_F + n \log C_e \dots \dots \dots \text{(équation II.9)}$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e :

$$\log k_d = \left(\frac{1}{n}\right) \log k_F + \left[\frac{(n-1)}{n}\right] (\log q_e) \dots \dots \dots \text{(équation II.10)}$$

k_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimée en $mg.L^{-1}$ et q_e en $mg.g^{-1}$, l'unité de k_F est $mg^{(1-n)}Ln.g^{-1}$. En accord avec Hasley [81], la relation entre k_F et la capacité maximum d'adsorption (q_m) est :

$$k_F = \frac{q_m}{C_e^n} \dots \dots \dots \text{(équation II.11)}$$

GENERALITES SUR LES ARGILES

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis [82] que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

b) Modèle de LANGMUIR

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir [83]. Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre k_0 définie ci-dessus (équation II.12).

$$k_0 = \left(\frac{a_{\text{complexe}}}{a_{\text{(sites libres)}}} \right)_{\text{éq}} \times (a_{\text{soluté}})_{\text{éq}} \dots \dots \dots (\text{équation II.12})$$

En remplaçant les activités par des concentrations et k_0 par k_L , l'équation devient :

$$k_L = \frac{q_e}{C_e (q_m - q_e)} \dots \dots \dots (\text{équation II.13})$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_L \times C_e}{(1 + k_L \times C_e)} \dots \dots \dots (\text{équation II.14})$$

k_L : constante d'équilibre de Langmuir

θ : taux de recouvrement.

Des développements de l'équation II.14 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature [82], deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \left(\frac{1}{k_L \cdot C_e \cdot q_m} \right) \quad \ll \text{Langmuir I} \gg \dots \dots \dots (\text{équation II.15})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{k_L \cdot q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad \ll \text{Langmuir II} \gg \dots \dots \dots (\text{équation II.16})$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et C_e en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, la constante k_L est exprimé en $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$. Notons que k_L est souvent appelée « b » ou encore « L » et que certains auteurs définissent le rapport R_L (équation II.17) comme une grandeur sans unité indiquant que l'adsorption est d'autant plus favorable quand R_L tend vers zéro et d'autant plus défavorable quand R_L tend vers un [84].

$$R_L = \frac{1}{1+k_L \times C_0} \dots\dots\dots \text{(équation II.17)}$$

c) Modèle de TEMKIN

Le modèle de Temkin [85] repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement Θ . C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène [86].

Plusieurs auteurs (Hinz [76]; Hamdaoui [82] ; Srivastava [87] ; Limousin [77] ; Hamdaoui et Naffrechoux [78]; Gimbert [88] proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant q_e ou Θ en fonction de $\ln C_e$.

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln (k_T \times C_e) \dots\dots\dots \text{(équation II.18)}$$

$$R=8,314 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$$

T : température absolue (en K)

Q : variation d'énergie d'adsorption (en J.mol⁻¹)

k_T : constante de Temkin (en L.mg⁻¹).

Ce tracé permet de déterminer $B_T = \frac{q_m RT}{\Delta Q}$, puis en introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption Q.

d) Modèle de ELOVICH

Le modèle de Elovich [89] est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multi-couches. Quand il est utilisé (ex : Hamdaoui et Naffrechoux [82]), il est exprimé par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = k_E C_e \times \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \dots\dots\dots \text{(équation II.19)}$$

k_E , constante de Elovich (en L.mg⁻¹)

Le tracé de $\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e permet d'atteindre q_m et k_E .

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\left(\frac{q_e}{q_m}\right) + \ln(k_E \times q_m) \dots\dots\dots \text{(équation II.20)}$$

e) Modèle de DUBININ-RADUSHKEVICH

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (cité par Kennedy [90]) ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le

GENERALITES SUR LES ARGILES

modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \epsilon^2) \dots\dots\dots \text{(équation II.21).}$$

q_{mDR} : capacité maximum d'adsorption dans les micropores

: constante reliée à l'énergie d'adsorption par $E = \frac{1}{(\beta)^{0.5}}$

: potentiel de Polanyi = $RT \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)$

C_s : solubilité du soluté.

L'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \cdot \left(\ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)\right)^2 \dots\dots\dots \text{(équation II.22).}$$

Le tracé de $\ln q_e$ vs $\ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)^2$ permet d'atteindre q_{mDR} et E .

II-10 La cinétique d'adsorption- désorption :

La sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), comprend cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- ✓ la diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe »,
- ✓ la diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire »,
- ✓ la réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs (ex. : Mc Kay [91] ; considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

a) Expression de pseudo-premier ordre :

L'expression de pseudo-premier ordre, toujours citée, est de la forme (Lagergren [92]):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1app} \cdot (q_e - q_t) \text{ ou } \ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_{1app} \cdot t \dots\dots\dots \text{(équation II.23)}$$

GENERALITES SUR LES ARGILES

Cette expression globale est celle d'une cinétique de pseudo-premier ordre pour la réaction d'adsorption, avec un ordre partiel 1 par rapport à la concentration en sites libres et un ordre partiel 0 par rapport au soluté en solution, en négligeant la réaction de désorption.

Un développement de ce modèle prenant en compte la réaction de désorption a également proposé (Ho et Mc Kay [93]; Srivastava [87]) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \dots\dots\dots(\text{équation II.24}).$$

$$\ln(1 - F_t) = -k_f \cdot t \dots\dots\dots(\text{équation II.25})$$

avec: $k_f = \left[k_{ads} \left(\frac{m}{V} \right) + \left(\frac{k_{ads}}{K_L} \right) \right]$ ou $k_f = [K_{ads} \left(\frac{m}{V} \right) + k_{dés}] \dots\dots\dots(\text{équation II.26})$

a) Expression du pseudo-second ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-second ordre (ex. : Blanchard et col. [93], HO et Mc Kay [94].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2app} \cdot (q_e - q_t)^2 \text{ ou } \frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{2app} \cdot t \dots\dots\dots(\text{équation II.27})$$

Cette expression est celle d'une cinétique de pseudo 2ème ordre global pour l'adsorption, avec un ordre partiel 2 par rapport aux sites libres et un ordre partiel 0 par rapport au soluté.

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires [94]:

$$\left(\frac{t}{q_t} \right) = \left(\frac{t}{q_e} \right) + \left[\frac{1}{k_{2app} \cdot (q_e)^2} \right] \dots\dots\dots(\text{équation II.28})$$

$$\left(\frac{1}{q_t} \right) = \left(\frac{1}{k_{2app} \cdot (q_e)^2} \right) \cdot \frac{1}{t} + \left(\frac{1}{q_e} \right) \dots\dots\dots(\text{équation II.29})$$

$$\left(\frac{1}{t} \right) = \left[\frac{(k_{2app} \cdot q_e^2)}{q_t} \right] - [k_2 q_e] \dots\dots\dots(\text{équation II.30})$$

$$\left(\frac{q_t}{t} \right) = k_{2app} \cdot q_e^2 - [k_2 q_e q_t] \dots\dots\dots(\text{équation II.31})$$

II-11 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les minéraux argileux, ainsi que sur les différents traitements réalisés sur ces argiles, en l'occurrence le pontage par des cations métalliques, qui permettent d'améliorer les propriétés physicochimiques de ces matériaux, en particulier l'augmentation de la surface spécifique, du volume poreux, de la capacité d'adsorption des polluants minéraux et organiques et l'organisation des feuillets.

Le traitement des argiles par la technique de pontage dépend de nombreux paramètres dont la nature de l'argile de départ, le polymère intercalé et l'objectif attendu de l'utilisation du matériau ponté final.

GENERALITES SUR LES ARGILES

Nous avons présenté un aperçu théorique sur le phénomène d'adsorption (mécanisme, modélisation des isothermes et de cinétique)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. E. Grim; Clay mineralogy, R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology), Londres (1953).
- [2] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau; Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature, Tome 2, Masson, Paris (1982).
- [3] H. Gailhanou, Thèse de Doctarat, Université de Aix-Marseille (2005).
- [4] F. Bigore, D. Tessier ; Earth and Planetary Sciences., 330 (2000), 245-250.
- [5] R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir ; Polymer., 44 (2003) 4097–4100.
- [7] C. D. Shackelford, H. Craig, C. H. Benson C ; Elsevier Science., 18 (2000), 133-161.
- [6] Ben Rhaiem, Thèse de Doctorat, Université de Tunis II (1999).
- [8] K. Ignas, E. Tonl'é, E. Ngamenia, L. Herv'é Tcheumi, V. Tchi'eda ; Talanta., 74 (2008), 489–497.
- [9] E.K. Drown , A.K. Mohanty, Y. Parulekar, D. Hasija, B.R. Harte, M. Misra, J.V. Kurian ; Composites Science and Technology., 67 (2007), 3168–3175.
- [10] T. A. Egloffstein ; Geotextiles and Geomembranes., 19 (2001), 427-444.
- [11] M. A. J. Biot ; Appl. Phys., 12 (1941), 155- 164.
- [10] M. Roulia, A.A. Vass iliadis ; J. Colloid Interf. Sci., 291 (2005) , 37-44.
- [11] B. J. Alloway ; Heavy Metals in Soils. Halsted, New York (1990), 100-124.
- [12] R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir ; Polymer., 44 (2003), 4097–4100.
- [13] K. L. Konana, Thèse de Doctorat, Université de limoge (2006).
- [14] Abdelouahab. C, Ait Amar. H, Obretenov. T. Z, Gaid. A, analysis, 16, 292-299 (1988).
- [15] AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles), Newsletter n°32, February (1996).
- [16] G. Pédro; Les minéraux argileux, Masson, Paris (1994).
- [17] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau; Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques, Tome 1, Edition Masson, Paris (1982).
- [18] Y. Deng, G. N. White G. N ; Journal of Colloid and Interface Science., 250 (2002), 379-393.
- [19] A. Decarreau. A ; Matériaux argileux : structure, propriétés et applications, Société Française de Minéralogie et Cristallographie, Paris (1990).
- [20] C. F. Baes, R. E. Mesmer; The hydrolysis of cations, Wiley, New York (1976).
- [21] L. G. Sillen ; Acta. Chem. Scand., 8 (1954), 299-317.
- [22] L. G. Sillen ; Applied Clay Science., 4 (1959), 521-532.

- [23] J. E. Brydon, H. Kodama ; Amer. Mineral., 51 (1966), 875-889.
- [24] G. Fu, L. F. Nazar, A. Bain ; Chem. Mater., 3 (1991), 602-610.
- [25] J. W. Akitt, N. N. Greenwood, B. L. Khedensal ; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 5 (1972), 604-610.
- [26] J. W. Akitt, A. Farthing ; J. Magn. Reson., 32 (1978), 345-352.
- [27] E. Matijevic, K. J. Matai, R. H. Ottewill, M. Kerker ; J. Phys. Chem., 65 (1961), 826-830.
- [28] J. L. Bersillon, P. A. Hsu, F. Fiessinger ; Soil Sci. Soc. Am. J., 44 (1980), 630-634.
- [29] G. W. Brindley, S. Yamanaka ; Amer. Mineral., 64 (1979), 830-835.
- [30] S. Lahodny, H. Khalaf ; Appl. Clay. Sci., 8 (1994), 405-415.
- [31] R. M. Barrer, D. M. MacLeod ; Trans. Faraday. Soc., 51 (1955), 1290.
- [32] M. M. Mortland, S. Shaobai, S. A. Boyd ; Clays Clay Miner., 34 (1986), 581-585.
- [33] T. J. Pinnavaia ; Heterog. Catal., 45 (1984)151-164.
- [34] B. M. Choudary, A. D. Prasad, V. Bhuma, S. Swapna ; J. Org. Chem., 57 (1992), 5841-5844.
- [35] K. Sapag, S. Mendioroz ; Colloids and Surfaces., 88 (2001),141-149.
- [36] J. T. Klopogge, R. Evans, L. Hickey, R. L. Frost ; Applied Clay Science., 20 (2002), 157-163.
- [37] A. Gil, M. A. Vicente ; Microp. Mesop Materials., 34 (2000), 115-125.
- [38] M. Sychev, T. Shubina, M. Rozwadowski, A. P. B. Sommen, V. H. J. De Beer, R. A. Van Santen ; Microp. Mesop. Mater., 37 (2000), 187-200.
- [39] S. Balci, E. Gokcay ; Mater. Chem. And Phys., 76 (2002), 46-51.
- [40] G. Fetter, D. Tichit, L. C. Menorval, F. Figueras ; Applied Catalysis., 126 (1995), 165-176.
- [41] G. W. Brindley, R. E. Semples ; Clay. Miner., 12 (1977), 229-237.
- [42] N. Lahav, U. Shani, J. Shabtai ; Clays Clay Miner., 26 (1978), 107-115.
- [43] J. Shabtai ; US Patent., 4 (1980), 238-364.
- [44] R. A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas ; Pure. Appl. Chem., 71 (1999), 2367-2371.
- [45] K. Ohtsuka, Y. Hayashi, M. Suda ; Chem. Mater., 5 (1993), 1823-1829.

- [46] T. Shichi, K. Takagi ; J. Photochemistry and photo biology, C: photochemistry review., 1:2 (2000), 113-130.
- [47] V. Stathopoulos, A. K. Ladavos, K. M. Kolonia, S. P. Skaribas, D. E. Petrakis, P. Pomonis ; Microp. Mesop. Mater., 31 (1999), 111-121.
- [48] K. Bahranowski, A. Kielski, E. M. Serwicka, E. Wisla-Walsh, K. Wodnicka ; J. Microp. Mesop. Mater., 41 (2000), 201-215.
- [49] E. A. Gardner, S. K. Yun, T. Kwon, T. J. Pinnavaia ; J. Applied. Clay. Science., 13 (1998), 479-494.
- [50] C. Flego, L. Galasso, R. Millini, I. Kiricsi, J. Applied. Catal. A: General., 168 (1998), 323-331.
- [51] S. H. Lee, D. I. Song, Y. W. Jeon ; J. Environ. Technol., 22 (2001), 247-254.
- [52] J. Barrault, C. Bouchoul, K. Echachoui, N. F. Srasra, M. Trablsi ; J. Appl. Catal. B: Environ., 15 (1998), 269-274.
- [53] I. Heylen, C. Vanhoof, E. F. Vansant ; J. Microp. Mesop. Mater., 5 (1995), 53-60.
- [54] A. P. Carvalho, A. Martins, J. Silva, J. Pires, H. Vasques, M. B. Carvalho. M. B ; J. Clays. Clay. Miner., 51(2003), 340-345.
- [55] O. Bouras, Thèse de Doctorat, Université de Limoge (2003).
- [56] P. H. Nadeau, U. K. Patent ; Nat. Res. Dev. Corp. London., N 2 (1985), 175889A.
- [57] D. Plee, F. Borg, L. Gatineau, J. Fripiat ; J. Am. Chem. Soc., 107 (1985), 2362-2369.
- [58] J. Fripiat, J. Chaussion, A. Jelli; Chimie physique des phénomènes de surfaces. Application aux oxydes et aux silicates, Masson et Cie (1971).
- [59] A. Shutz, D. Plee, F. Borg, P. Jacobs, G. Poncelet, J. Fripiat ; Proc. 7th Int. Clay conf. Denver (1987), 305-310.
- [60] K. Suzuki, M. Toshiaki, M. K. Kawasoe, S. Hiroshi, I. Shozo ; J. Clays. Clay. Miner., 36 (1988), 397-402.
- [61] J. P. Jolivet ; Condensation des cations en solution aqueuse-Chimie de surface des oxydes, dans De la solution à l'oxyde", Savoirs actuels, Inter / CNRS, Paris (1994), 15-16.
- [62] S. E. Chittour; Physico chimie des surfaces, OPU (1992).
- [63] L. Huertas ; Microp. Mesop. Mater., 10 (1998), 75-80.

- [64] M. J. Avena, C. P. De Pauli ; *J. colloid. Interf. Sci.*, 202 (1998), 195-204.
- [65] M. J. Avena, M. M. Mariscal, C. P. De Pauli ; *Applied. Clay. Science.*, 24 (2003), 3-9.
- [66] E. Mechrafi, Thèse de Doctorat, Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc (2002).
- [67] H. Montacer, thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat (1999).
- [68] M. Mekaoui, Thèse de Doctorat d'état, Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat (2001).
- [69] M. El Azzouzi, Thèse de Doctorat d'état, Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat (1999).
- [70] R. N. Yong, A. Mohamed A ; *Geotech. J.*, 29 (1992), 1060-1070.
- [71] L. Marcos, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes (2001).
- [72] A. Manceau, L. Charlet, M. C. Boisset, B. Didier, L. Spadini ; *J. Clay. Science.*, 7 (1992), 201-223.
- [73] P. W. Atkins ; *Physical Chemistry*, 3rd edition, Oxford University Press, Oxford (1986).
- [74] E. Errais, thèse de Doctorat, Université de Strasbourg (2011).
- [75] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson. *J. Colloid Interface Science.*, 47 (1974), 755-765.
- [76] C. Hinz ; *J. Geoderma.*, 99 (2001), 225- 243.
- [77] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, R. Krimissa ; *J. Applied. Geochemistry.*, 22 (2007), 249-275.
- [78] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux., 147 (2007a), 401-411.
- [79] C. Brasquet, P. Le Cloire ; *Chemical. Engineering. Science.*, 55 (2000), 2767-2778.
- [80] H. Freundlich, *Kapillarchemie* ; Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig Germany (1909).
- [81] G. D. Hasley ; *J. Advanced. Synthesis. Catalysis.*, 4 (1952), 259-269.
- [82] O. Hamdaoui. O, E. Naffrechoux ; *J. Hazardous Materials.*, 147 (2007b), 381-394.
- [83] I. Langmuir ; *J. Amer. Chem.Soc*, 40, 1361-1403 (1918).
- [84] K. R.Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulent ; *J. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals.*, 5 (2) (1966), 212-223.
- [85] M. J. Temkin, V. Pyzhev ; *J. Acta Physicochim, URSS.*, 12 (1940), 217-256.
- [86] J. Toth ; *J. Acta Chim. Hung.*, 32 (1962), 39-45.
- [87] V. C. Srivastava, M. M. Swamy, D. Malli, D. Prasad, I. Mishra ; *J.Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 272 (2006), 89-104.

- [88] F. Gimbert, N. M. Crin, F. Renault, P. M. Badot ; *J. Hazardous. Materials.*,12 , 072 (2007), 72-82.
- [89] S. Y. Elovich, O. G. Larinov ; *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, 2 (1962), 209–216.
- [90] L. J. Kenndy, J. J. Vijaya, K. Kayalvizhi, G. Sekaran ; *Chemical Engineering Journal.*, 132 (2007), 279-287.
- [91] G. Mckay ; *Journal of Chemistry Technology Biotechnology.*, 33 (1983), 205.
- [92] S. K. Lagergren ; *Sven Vetenskapsakad Handl.*, 24, 1(1898).
- [93] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin ; *Water Research.*, 18 (1984), 1501-1507.
- [94] Y. S. Ho, G. McKay ; *J. Water Research.*, 34 (3) (2000), 735-742.

Partie II

Matériels et méthodes

Introduction

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

Nous présentons en premier lieu, les techniques de préparation des adsorbants en l'occurrence le protocole de purification de la montmorillonite et la synthèse de polycation à base d'aluminium, nous donnons également la procédure pour la préparation de l'argile intercalée.

Nous évoquerons aussi les méthodes de caractérisation des adsorbants utilisés ainsi que celle utilisée pour le dosage du cadmium(II) et du plomb(II), en l'occurrence l'absorption atomique, et nous donneront également un aperçu sur la mesure de la surface spécifique (BET), la diffraction des rayons X et l'analyse thermique (ATG).

En deuxième lieu, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour l'étude de l'adsorption du cadmium(II) et du plomb(II) sur la montmorillonite sodique et la montmorillonite intercalée par un polycation à base d'aluminium.

III-1 Préparation des adsorbants :

Ce travail est réalisé sur un même échantillon de bentonite fournie par l'Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux à Maghnia- Algérie, la bentonite est purifiée et traitée selon le protocole expérimental de Robert et Teissier [1].

III-1-1 Purification de la bentonite :

L'argile utilisée a été purifiée pour obtenir des particules de diamètre inférieur à 2 μm . La purification a été :

a) Physique :

Des quantités de 50 g d'argile broyées et lavée plusieurs fois à l'eau (bidistillée) sont totalement dispersées dans 5 litres d'eau distillée. Après 17 heures de repos, le surnageant de la dispersion est centrifugé pendant une heure (2 400 tours/heure). On obtient ainsi des particules argileuses de diamètre $< 2 \mu\text{m}$.

b) Chimique :

Les particules argileuses sont dispersées et chauffées à 75 °C en présence d'une solution composée de bicarbonate (1 M), de citrate (0,3 M), et de chlorure (2 M) de sodium. Cette opération a pour but d'éliminer les composés minéraux et organiques, l'aluminium de l'espace inter-feuillets et les divers cations libres. L'élimination des carbonates se fait à froid avec HCl (0,5 M), le chlorure étant éliminé après plusieurs

MATERIELS ET METHODES

lavages. Les matières organiques sont éliminées totalement à leur tour avec H₂O₂ (30 % vol.) à 70 °C pendant une nuit.

L'argile purifiée est séchée à 110 °C dans une étuve.

La saturation de l'argile par des ions Na⁺ est réalisée à froid sous agitation mécanique pendant 4 heures avec une solution NaOH 1M, le pH ne dépassant pas 9. L'argile sodée est ensuite séchée dans une étuve puis broyée.

III-1-2 Préparation de la solution pontante :

La solution pontante à base d'aluminium (III) (notée PCBAI) est préparée pour faire ponter la montmorillonite Mont-Na. Cette solution a été choisie pour sa capacité adsorbante. L'alumine Al₂O₃, par exemple, présente des capacités d'adsorption notables [2].

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé trois solutions pontantes à base d'aluminium Al(III).

Dans la préparation de la solution, nous utilisons un procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique (Al₂(NO)₃.6H₂O par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit discontinu (goutte à goutte). Lors du titrage, l'homogénéisation de la solution est réalisée par un agitateur rapide et puissant muni d'une tige en verre afin d'éviter la sur-alcalinité locale de la solution qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique [Al(OH)₃].

Tout au long de cette étude, reviendront les notations "Al_x(OH)_y" qui désigne à chaque fois le polycation fourni à la solution pontante symbolisée par "PCBAI".

Les différentes conditions de préparation de la solution pontante utilisée sont optimisées par la méthode proposée par Bouras et al [3].

Tableau III.1: Caractéristiques de la solution pontante.

Formule du polycation	symbole	Rapport molaire	Concentration finale du métal [Me] _f (mol/L)	Temps de vieillissement
[Al ₁₃ O ₄ (OH) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂] ⁷⁺	PCBAI	OH/Al=1,8	0,1	48 h

III-1-3 Préparation d'un complexe de la montmorillonite inorganique :

L'intercalation de la mont-Na par des polycations métalliques a pour but, non seulement, d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral et élargir davantage leurs distances basales d(001), mais aussi, de créer des pores dans le plan (a et b) de ce minéral.

MATERIELS ET METHODES

Le pontage des montmorillonites par des polycations d'oxydes métalliques est réalisé selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à l'opération fondamentale qui est l'échange cationique.

Une suspension de mont-Na de concentration généralement égale à 0,5 % [4], initialement bien homogénéisée pendant une heure est titrée goutte à goutte ($8,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à l'aide d'une pompe péristaltique, par la solution pontante (PCBA) sous agitation rapide et permanente.

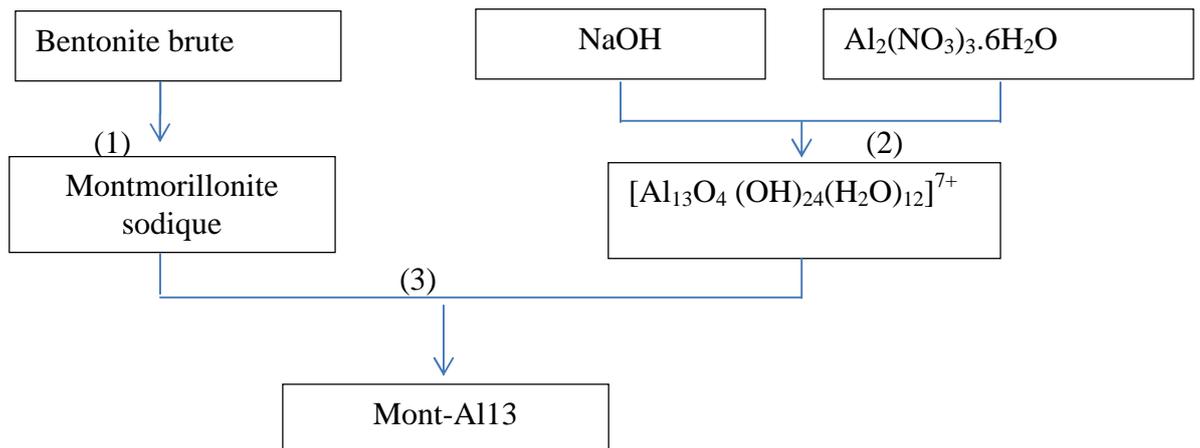
A la fin du titrage, nous laissons la montmorillonite en contact avec le polycation métallique pendant environ 4 heures dans le but d'assurer une bonne insertion. Après plusieurs lavages à l'eau bidistillée et filtration sous vide, le complexe est séché dans une étuve à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.

Les conditions opératoires adoptées pour la préparation du complexe mont- Al_{13} [3] sont présentées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Conditions de préparation de la montmorillonite inorganique.

polycation	Me/mont-Na (mmol/g)	$[\text{Me}]_f$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentration de la suspension (% en poids)	Temps de maturation
Mont- Al_{13}	4	0,1	0,5	48h

Ensuite l'échantillon sera caractérisé par DRX, BET et ATG.



- (1) purification de l'argile, homogénéisation sodique
- (2) préparation et maturation de la solution pontante
- (3) pontage de l'argile purifiée.

Figure III.1 : Protocole de préparation de la montmorillonite inorganique.

III-2 Méthodes de caractérisation des adsorbants :

III-2-1 Mesure de la surface spécifique

Par définition, la surface spécifique (S_s) appelée aussi « Aire massique » représente la surface totale (A_s) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g :

$$S_s = \frac{A_s}{M} \dots\dots\dots(\text{équation III.1})$$

La surface spécifique est une des caractéristiques les plus importantes des sols et des sédiments. Elle a été liée au type et à la quantité d'argile [5], à la teneur en eau [6], à la minéralogie des argiles et à la capacité d'échange cationique [7, 8]. Également, la surface spécifique a été utilisée pour interpréter des caractéristiques physiques telles que les potentiels de rétrécissement – gonflement [9] et l'adsorption des produits chimiques [10]. La surface spécifique déterminée à partir de méthodes d'adsorption peut aussi être utilisée pour évaluer les propriétés chimiques de surface telles que l'adsorption des éléments chimiques, des métaux et phosphates dans les sols [11] et la capacité de rétention d'eau [12].

III-2-1-1 Facteurs influençant la valeur de la surface spécifique (S_s)

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur les valeurs mesurées de S_s . La taille, la forme, la composition minéralogique et l'état de surface des grains sont identifiés dans la littérature comme les plus importantes [13, 14, 15, 16,17].

Facteurs influençant la surface spécifique:

Si on suppose que les grains sont sphériques et possèdent tous le même rayon (r), ils ont tous la même masse volumique ou densité (ρ). L'équation III.1 se réécrit alors de la façon suivante:

$$S_s = \frac{A_s}{M} = \frac{A_s}{V \times \rho} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho} = \frac{3}{\rho \times r} \dots\dots\dots(\text{équation III.2})$$

Où : S_s : surface spécifique;

A_s : surface totale;

M : unité de masse;

V : volume;

ρ : densité;

r : rayon de particule.

Par conséquent, l'équation III.2 montre que la surface spécifique (S_s) dépend de la plus petite dimension de la particule. Elle est inversement proportionnelle à la dimension de la particule, plus le rayon (r) est grand plus la surface spécifique (S_s) est petite.

Cependant, cette équation est bien entendu simpliste puisque les grains sont en général ni sphériques, ni de même taille. Mais, en pratique, il doit être clair qu'un matériau composé de petites particules a en moyenne une surface spécifique (S_s) plus grande que celle d'un même matériau composé de grosses particules.

III-2-1-2 Méthodes de détermination de la surface spécifique:

La surface spécifique d'un sol donné est dépendante de la méthode de mesure. Les méthodes de mesure de la surface spécifique peuvent être groupées dans deux catégories principales [12], à savoir:

- a) **L'adsorption des molécules**, qui mesure la surface spécifique totale des particules par l'adsorption des liquides polaires, tels que l'éthylène glycol (EG), l'éthylène glycol mono éthylique éther (EGME) [18, 19], le bleu de méthylène [20, 21], et plusieurs autres.
- b) **L'adsorption de gaz**, qui mesure la surface spécifique externe des particules par l'adsorption des molécules simples, telles que l'azote (N_2) à basse température [22] ou la vapeur d'eau.

Dans les méthodes d'adsorption de gaz, la surface spécifique est déterminée à partir de relations entre la pression appliquée et le volume d'un gaz forcé à pénétrer à travers l'échantillon, selon la théorie d'adsorption de gaz de Brunauer, Emmett, and Teller (BET) et qui est la technique utilisée dans notre travail. Cette technique est développée sur un échantillon sec. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température. A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET nécessite un pré-traitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150°C et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés.

L'appareil utilisé est de type Micromeritics Flow Sorb II ASAP 2020. Il est utile d'indiquer que par cette méthode, seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbât est prise en compte.

III-2-2 Analyse thermogravimétrique :

Le principe de la thermogravimétrie est basé sur la mesure de la perte de masse en fonction de la température et du temps. Plusieurs facteurs interviennent pour contrôler la perte de masse, en particulier les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés et les conditions opératoires.

Au cours de la manipulation, il y a plusieurs réactions qui se produisent à différentes températures lors de la décomposition des matériaux. Pour mieux comprendre, en régime dynamique, l'évolution de la structure en fonction du temps et de la température certaines grandeurs doivent être définies [23]:

Le degré d'avancement :

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_t)(m_0 - m_f)}{(m_0 - m_t)^2} \dots\dots\dots(\text{équation III.3})$$

m_0 : masse initiale

m_t : masse à l'instante t

m_f : masse finale

Le pourcentage de la perte de masse $\% = \frac{m_t}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots(\text{équation III.4})$

La dérivé $= \frac{(m_t - m_{t-1})}{(m_t - m_{t-1})} \times 100 \dots\dots\dots(\text{équation III.5})$

Elle permet d'établir la courbe d'analyse thermopondérale des échantillons étudiés, c'est à dire la courbe donnant l'évolution du poids de l'échantillon en fonction de la température à laquelle il est soumis. L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil de type NETZSCH 409 PC/PG.

Pour l'étude de la stabilité thermique, les échantillons argileux en poudre sont calcinés in situ" dans un four sous air. Le gradient de température est fixé à 5 K.mn⁻¹. Pour une température allant de 20 jusqu'à 800°C.

III-2-3 Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans les adsorbants utilisés.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde (0.1 < < 10nm) sur un échantillon argileux. On utilise un rayonnement électromagnétique du cuivre dont la longueur d'onde est $\lambda_{Cu_K} = 1,542 \text{ \AA}$. Ce rayonnement pénètre la substance, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de

MATERIELS ET METHODES

radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par **la loi de Bragg**:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \dots\dots\dots(\text{équation III.6})$$

Où : n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l (Å)

θ : angle de diffraction (°)

La valeur de d_{hkl} dépend du paramètre de la maille et du mode de réseau.

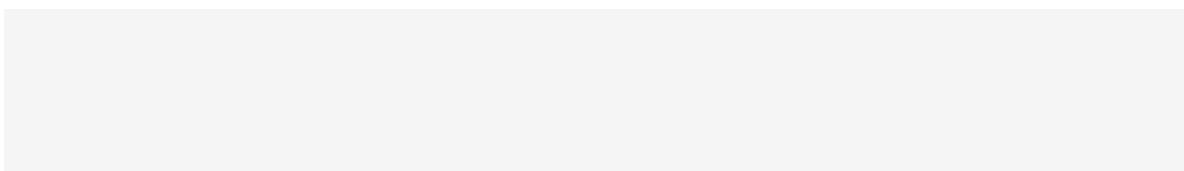
L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractogramme automatique XPERT-PRO, travaillant sur la radiation monochromatique K₁ du cuivre. Le domaine d'angle en (2θ) est compris entre 4 et 70°.

III-2-3-1 Méthode d'analyse:

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Xpert-Pro, travaillant sur la radiation monochromatique K₁ du Cuivre (1,5406 Å). Un compteur (PM 8203) enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Dans l'ensemble du rayonnement diffracté, il sera possible de mesurer les angles 2θ pour chaque famille de plans réticulaires.

Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon. Des raies de diffraction mal formées ou très larges sont la marque d'une faible cristallinité (microcristallinité) ou même d'une structure amorphe.

La diffraction des rayons X a été réalisée sur des préparations non orientées sous forme de poudre de la montmorillonite sodique et intercalée avec un temps d'acquisition de 15 heures et un angle d'incidence de 5 degrés.



IV-2-4 Spectroscopie IFTIR

L'appareil utilisé, dans cette étude, est un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer 1720-x. Le domaine spectral étudié s'étend de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹. Une masse de 2 mg de poudre préalablement broyée dans un mortier en agate est mélangée avec 300 mg de KBr. Ce mélange est pressé sous forme de pastille dans une matrice en acier.

III-3 Méthodes de dosage des métaux lourds:

III-3-1 Spectroscopie d'absorption atomique:

La spectroscopie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffir) et facilité de préparation des solutions étalons.

III-3-1-1 La loi d'absorption en absorption atomique

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique **a**, au trajet optique **b** et à la concentration **c**.

$$A = a.b.c \dots\dots\dots(\text{équation III.7})$$

Où $A = \log I_0/I$

I = intensité du faisceau lumineux après absorption par les atomes.

I₀ = intensité initiale de la source lumineuse.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité : à une très forte variation de la concentration correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée.

III-4 Protocoles expérimentaux :

III-4-1 Matériels :

Le pH-mètre utilisé est de type microprocessor 211, menu d'une électrode combinée en verre Orion pH Ross 8102. L'électrode est remplie avec une solution de KCl 3 M. Le pH-mètre est étalonné avec des solutions tampon Orion de pH 4,01, 7,01 et 10,01. La centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de à une vitesse égale 6000 tr/min, pendant 15 min. L'agitation des réacteurs est effectuée à l'aide d'un agitateur mécanique Buhler KS10.

III-4-2 Réactifs

Les réactifs utilisés dans cette étude sont d'une haute pureté (réactifs pour analyse). Les solutions du Cd(II) et du Pb (II) sont préparées respectivement à partir du Cd(NO₃)₂.5 H₂O et du Pb(NO₃)₂.3H₂O de qualité Merck. Le HCl (0,1 N) est utilisé pour ajuster le pH pour les solutions de pH 1 et 2.

L'acide citrique et les citrates de potassium sont utilisés pour la préparation des solutions tampon pH=3, 3.5, 4, 5 et 6. Les pH 8 et 9 sont ajustés par une solution de NaOH (0,1 N).

III-5 Essais d'adsorption :

III-5-1 Calcul des quantités adsorbées :

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en µmoles, µg ou mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \dots \dots \dots (\text{équation III.8})$$

Où : Q_{ads} : Quantité de polluant par unité de masse (en µmol.g-1, µg.g-1 ou mg.g-1).

C_0 : Concentration initiale (µmol.L-1, µg.L-1 ou mg.L-1)

C_{eq} : Concentration résiduelle à l'équilibre (µmol.L-1, µg.L-1 ou mg.L-1)

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

III-5-2 Influence de la dose argileuse :

Le but de cette étude est de savoir la quantité de la Mont-Na et la Mont-A113 nécessaire pour éliminer le maximum du Pb(II) et du Cd(II) mise en contact avec l'adsorbant.

Les essais d'adsorption ont été menés, en utilisant une concentration en Cd(II) et Pb(II) de 100ppm et des densités d'adsorbants variant de 1 à 10 g/l.

III-5-3 Influence du temps de contact et cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. C'est pourquoi le temps de contact est un paramètre important dans l'étude d'un phénomène d'adsorption.

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernent la cinétique de fixation. Ils vont de temps courts (quelques minutes) à 5 heures [4-5].

L'étude de l'influence du temps de contact a été menée de manière à déterminer les quantités fixées des adsorbats choisis le Cd(II) et le Pb(II) qui sont fixés depuis leur mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique. Le protocole expérimental se déroule comme suit :

On prépare quatre séries de tube dont les deux premières sont pour la détermination du temps de contact de Cd(II) avec la mont-Na et la mont-Al13 et les deux dernières pour celui du Pb(II) avec la mont-Na et la mont-Al13.

Des solutions de 100 ppm de Cd (II) et de Pb(II) sont mises en contact avec des doses argileuses de 2 g/l de la mont-Na et la mont-Al13. Les concentrations en micropolluant, les masses des adsorbants et les flacons sont tous identiques. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définies. La phase solide et la phase liquide sont séparées par centrifugation.

Les différents résultats obtenus seront représentés sous forme de courbes $Q_{ads} = f(t)$.

III-5-4 Influence du pH :

Le pH de la solution est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat [6].

L'adsorption des ions métalliques est remarquablement influencée par le pH de la solution aqueuse [7].

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur la mont-Na et la Mont-Al13, nous avons mené une série d'expériences en utilisant des solutions de Pb(II) et de Cd(II) de concentration de 100 ppm, mises en contact avec une dose de mont-

Na et mont-Al13 de 2 g/l et pour des pH variant entre les valeurs 2 et 5. Le pH de la suspension est ajusté à la valeur désirée par HCl et NaOH.

Aux pH basiques, il a été montré, dans de nombreuses études [9 ; 10 ; 11], ont montrées que l'adsorption des métaux lourds est défavorisée. Dans cette étude, nous nous sommes limités à examiner uniquement l'influence du pH en milieu acide et neutre.

III-5-5 Isothermes d'adsorption

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude comparative de l'adsorption du Cd(II) et du Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption aux températures (25°C, 35°C et 45°C). Pour cela nous avons préparé des solutions de différentes concentrations en Cd(II) et Pb(II), variant de 5 à 45 ppm, avec une dose argileuse égale à 2 g/l pour les deux adsorbants.

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe:

$$Q_{ads} = f(C_{\text{éq}}).$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Robert, D. Tessier ; *Ann.Agron.*, 25(1994), 859-882.
- [2] Y. Arai, D. L. Sparks D.L ; *Soil. Sci.*, 167(2002), 303-314.
- [3] O. Bouras, thèse de doctorat, Université Limoge (2003).
- [4] O. Bouras, T. Chami, M. Houari, H. Khalaf, J. Bollinger, M. Baudun ; *Environ. Technol.*, 23 (2002), 405-411.
- [5] K. G. Tiller, L. H. Smith ; *J. Soil Res.*, 28 (1990), 1-26.
- [6] A. C. Newman ; *J. Soil. Sci.*, 59 (1983), 23-32.
- [7] C. R. De Kimpe, M. R. Laverdiere, Y. A. Martel ; *J. Soil. Sci.*, 34 (1979), 341-347.
- [8] L. W. Petersen, P. Moldrup, O. H. Jacobsen, D. E. Rolston ; *J. Soil. Sci.*, 161 (1996), 9-21.
- [9] G. S. Dasog, D. F. Acton, A. R. Mermut, E. De Jong ; *J. Soil. Sci.*, 68 (1988), 251-260.
- [10] R. D. Rieke, T. S. Vinson ; *Proceedings of the 4th. International Conference on Permafrost, Fairbanks, Alaska, (1983), 1066-1071.*
- [11] C. J. Peter, J. B. Weber ; *J. Weed. Sci.*, 33 (1985), 868-873.
- [12] Y. Yukselen, A. Kaya ; *J. Geotech. Geoenvironmental. Eng.*, 132(7) (2006), 931-936.
- [13] J. M. Bigham, D. C. Golden, S. W. Buol, S. B. Weed, L. H. Bowen ; *J. Soil. Sci. Soc. Am.*, 42 (1978), 825-830.
- [14] O. K. Borggaard ; *J. Soil Sci.*, 33 (1982), 443-449.
- [15] D. G. Schulze, U. Schwertmann ; *Clay. Miner.*, 19 (1984), 521-539.
- [16] U. Schwertmann, N. Kämpf ; *J. Soil. Sci.*, 139 (1985), 344-350.
- [17] C. Feller, E. Schouller, F. Thomas, J. Rouller, A. Herbillon ; *J. Soil. Sci.*, 153(1992), 293-299.
- [18] G. J. Churchman, C. M. Burke, R. L. Parfitt ; *J. Soil. Sci.*, 42 (1991), 449-461.
- [19] A. B. Cerato, A. Lutenegeger ; *J. Geotech. Test.*, 25 (2002), 1-7.
- [20] G. Chen. G, J. Pan, B. Han, H. Yan ; *J. Dispersion. Scien. Tech.*, 20 (4) (1999), 1179-1187.
- [21] J. C. Santamarina, Y. H. Klein, E. Prencke ; *Can. Geotechnical. J.*, 39 (2002), 233-241.
- [22] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller ; *Am. Chem. Society. J.*, 60 (1938), 309-319.
- [23] K. L. Konan, thèse de doctorat, Université de limoge (2006).
- [24] M. Hamon, F. Fellerin, M. Guernet, G. Mahuzier ; *Chimie Analytique, méthodes spectrales et analyse organique, Masson, Paris (1999).*

- [25] Y. Liang-guo, S. Xiao-quan, W. Bei, O. Gary ; Hazard. Mater. J., 156 (2008), 499–508.
- [26] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. Shukla, K.L. Dorris ; J. Hazard. Mater., B80 (2000), 33.
- [27] S. El Asri, thèse de doctorat, Université Aghadir, Maroc (2009).
- [28] G. Krishna, Y. Bhattacharya, S. Susmita ; Physicochem. Eng. Aspects., 317 (2008), 71–79.
- [29] Y. H. Wang, S. H. Lin, R.S. Juang ; J. Hazard. Mater., B102 (2003), 291.
- [30] Kim. D.S, J. Hazard. Mater, 106B, 67 (2004).
- [31] M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M. S. Celik ; J. Water. Res., 37 (2003), 224.
- [32] V. Padmavathy, P. Vasudevan, S.C. Dhingra ; J. Process. Biochem., 38 (2003), 1389.

résultats et discussions

IV RESULTATS ET DISCUSSION

IV-1 Caractérisation de la montmorillonite sodique et la montmorillonite intercalée

IV-1-1 Surface spécifique et porosité

La méthode de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) nous a permis d'accéder à la surface spécifique de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite intercalée. Les isothermes d'adsorption de N₂ par la montmorillonite sodique et intercalée sont présentées par la figure IV. 1.

Les deux échantillons montrent une isotherme de type IV et leur hystérésis est une boucle de type H4. La première partie de l'isotherme (P < 0,44), correspond à la région de la monocouche.

La différence entre l'isotherme d'adsorption et de désorption pourrait être considéré comme une indication de la condensation capillaire qui se déroule dans les structures mésopores, ces mésopores sont formées entre les particules élémentaires d'argiles nommées tacto des selon la classification de l'IUPAC [1].

Limitant l'adsorption sur une haute gamme de P/P0, il était rapporté aux matières solides semblables que la mésoporosité est formée à cause des casses bords-à-face des tacto des, ce ci en raison de l'irrégularité d'empilement des couches qui donne lieu aux pores, tandis que la microporosité correspond essentiellement à la galerie interlamellaire.

Les surfaces spécifiques (S_{BET}) des échantillons ont été calculées en appliquant l'équation linéaire de Brunauer-Emmett-Teller (BET), en utilisant la partie (0,15 < P/P0 < 0,7). Le volume poreux total (V_t) est estimé à partir de l'isotherme d'adsorption à P/P0= 0,989.

Après conversion de la quantité de gaz adsorbée à 77,398 K. Le diamètre des pores (D_p) est calculé pour un modèle de pore cylindrique par la relation suivante :

$$D_p = \frac{4V_t}{S_{BET}} \dots \dots \dots \text{(équation IV.1)}$$

La pente de la linéarisation de DeBoer et son ordonnée à l'origine V_{mic} avec permettent le calcul de la surface externe S_{ext} et le volume microporeux V_{mic}

$$V_{mic} = v_{mic} \times c_f \dots \dots \dots \text{(équation IV.2)}$$

(c_f est un facteur de conversion entre le volume de gaz et du liquide adsorbat) [3]. Pour l'adsorption d'azote à 77 K, c_f est égal à 0,001547.

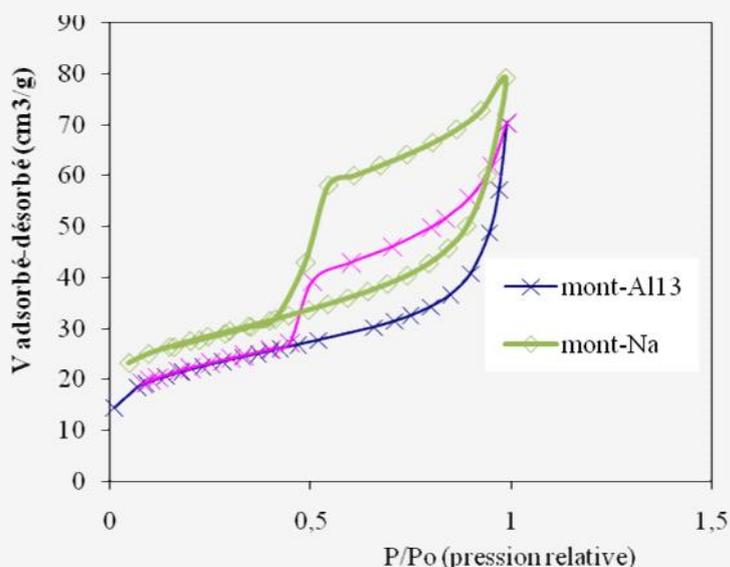


Figure IV.1 : Isothermes d'adsorption et désorption de l'azote par la mont-Na et la mont-Al13.

La quantité adsorbée dans les micropores v_{mic} et le volume des micropores V_{mic} sont exprimés respectivement en cm^3 / g dans les conditions STP [4]. On obtient le volume mésoporeux V_{meso} en soustrayant le volume microporeux de la quantité totale adsorbée à $P/P_0 = 0,989$.

Nous remarquons sur les isothermes représentées sur la figure IV.1, que les boucles d'hystérésis sont différentes [5], Il est clair que la boucle d'hystérésis de la montmorillonite sodique est plus large que celle observée sur la montmorillonite intercalée. Ceci suggère que la montmorillonite intercalée est moins microporeuse que dans le cas de l'intercalation par un polycation. Ces résultats sont confirmés par les valeurs données dans le tableau IV.1.

Les résultats de calcul sont illustrés par le Tableau IV.1.

RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.1 : Paramètres texturales de la montmorillonite sodique et intercalée.

paramètres	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_t ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{més0}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{micéqui}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{mic} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p (nm)	$V_{més0}/$ V_t (%)
Mont-Na	74,5019	0,108954	0,098160	51,4779	23,0240	0,011376	5,8497	90,09
Mont-Al13	94,191	0,1223	0,118562	62,9876	31,2034	0,003738	5,1937	96,94

V_t : volume total des pores;

$V_{més0}$: volume mésoporeux;

S_{ext} : surface spécifique externe;

S_{mic} : surface spécifique microporeuse à l'équilibre;

V_{mic} : volume microporeux;

D_p : diamètre des pores.

D'après le tableau IV.1, on remarque que la surface spécifique calculée selon la méthode BET montre que la montmorillonite intercalée a une surface plus élevée que celle de la montmorillonite sodique. La purification joue un rôle très important sur l'élargissement des pores par élimination des matières organiques et des impuretés à l'intérieure des pores et l'intercalation entraîne l'augmentation de l'espace interfoliaire ce qui entraîne l'augmentation du volume mésopore et la mésoporosité de la montmorillonite ce qui suggère que la montmorillonite intercalée serait de nature moins microporeuse que celle brute et sodique, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la surface spécifique.

IV-1-2 L'analyse thermogravimétrique :

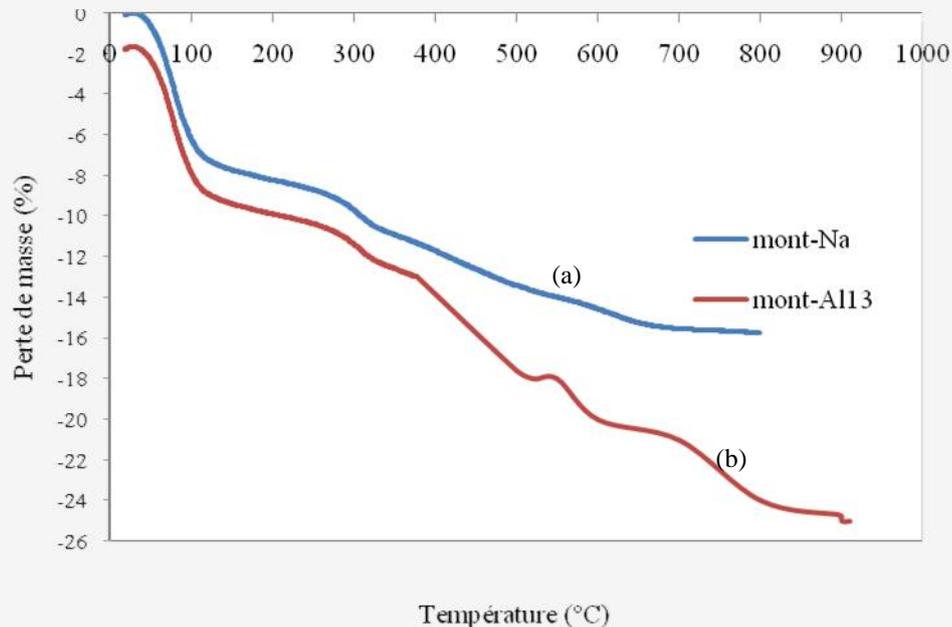


Figure IV.2 : Analyse thermogravimétrique de (a) mont-Na, (b) mont-Al13.

L'analyse thermogravimétrique nous renseigne sur le comportement thermique des solides. Les résultats obtenus sont représentés par la figure IV.2 montrant que pour la montmorillonite sodique, elle représente des pertes de masse sont d'environ 15,724% à 17,54 de 0°C à 800°C).

Pour le meme intervalle de température la montmorillonite intercalée conduit à des pertes de masse d'environ 14,72 % à 17% , alors qu'elles sont de l'ordre de 25% à 900°C.

D'après la figure VI.2 on remarque que la première perte est obtenue pour les deux échantillons à 215,03°C avec une perte de 8,37% pour la montmorillonite sodique et de 10,56% pour l'argile modifiée qui correspond à une perte des molécules d'eau (l'eau interfoliaire) [6].

La seconde perte à lieu à 520°C avec un pourcentage de 13,65% pour la montmorillonite sodique et elle pourrait due à l'élimination de l'eau qui se trouve dans la composition de l'argile [7]. A 500°C, pour la montmorillonite intercalée, on observe une perte de masse égale à 18%, qui serait due à la déshydroxylation du polymère de Al13.

La troisième perte de masse à 600°C, qui se produit dans l'échantillon de la montmorillonite sodique est probablement due à la déshydroxylation de la montmorillonite et la dernière à 700°C à la décomposition de la calcite CaCO_3 [6].

RESULTATS ET DISCUSSION

La calcination de la montmorillonite intercalée conduit à une perte de masse d'environ 25 % à 900 °C, néanmoins, elle sauvegarde la structure intercalée avec un réarrangement structural du pilier.

Dans toutes les expériences de ce travail, l'argile est calcinée à une température de 900°C pour la conservation.

IV-1-3 Diffraction des rayons X :

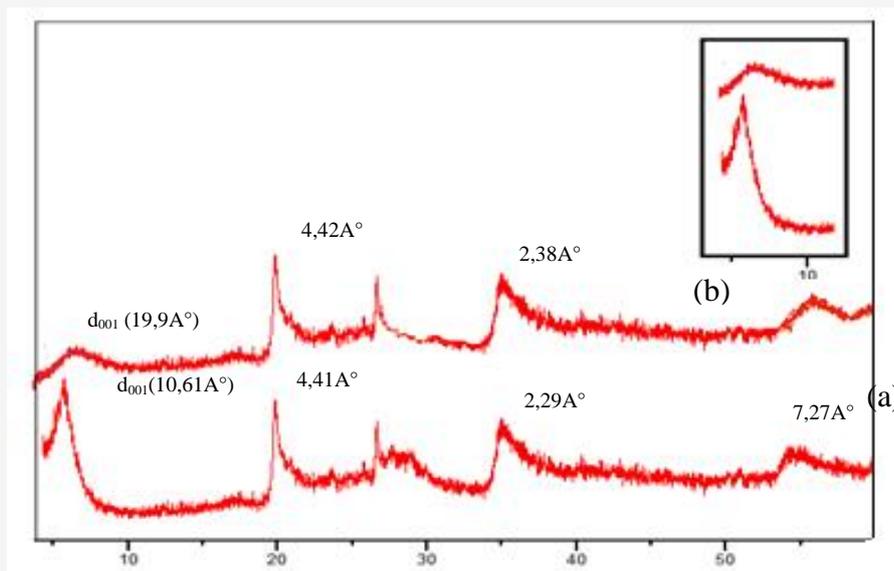


Figure IV.3 : Diffractogramme de rayon X de (a) mont-Na, (b) mont-A113.

Les diffractogrammes de l'argile sodique et intercalée, révèlent la présence des mêmes pics larges et dissymétriques.

Les diffractogrammes des argiles (mont-Na et mont-A113) présentés sur la Figure IV.3 révèlent la présence de minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de tectosilicates (illite à $2\theta=20^\circ$ ($4,42\text{\AA}$) ; chlorite à $2\theta=35^\circ$ ($2,39\text{\AA}$) ; kaolin à $2\theta=60^\circ$ ($7,27^\circ$)).

L'élargissement du pic d_{001} qui caractérise la montmorillonite est représentatif de l'ordre des feuillets, ce qui pourrait être expliqué par l'éclatement des feuillets du matériau, ce qui rend la surface interfeuiltaire plus exposée. Ce phénomène est appelé la délamination des feuillets du matériau (pas d'empilement entre les feuillets). Ce même comportement a été observé lors du traitement similaire d'une montmorillonite marocaine [7].

Du point de vue mécanisme, ce phénomène serait expliqué par l'intercalation de gros piliers d'oxydes métalliques entre les feuillets de l'argile réalisée grâce à leur

adsorption par échange cationique vis-à-vis de l'argile sodique (mont-Na) pour laquelle elle manifeste le maximum de sélectivité.

IV-1-4 Spectroscopie IFTIR

Les spectres IFTIR sont présentés par la figure (IV.4). L'examen du spectre infrarouge de la mont-A113 présente les mêmes bandes d'adsorption que la mont-Na par contre les bandes du spectre infrarouge de la mont-A113 sont plus intenses que celles de la mont-Na.

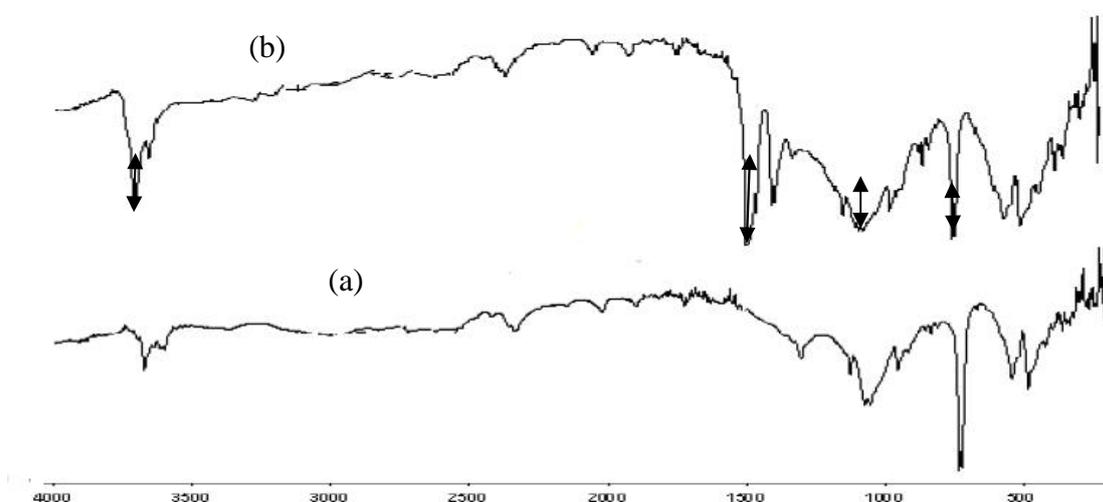


Figure IV.4 : Spectre IFTIR de (a) Mont-Na et (b) Mont-A113.

Les spectres présentent les bandes d'absorption (3600, 3546, 1700, 1400, 1065, 1047, 917, 800, 645, 530, et 470 cm^{-1}) qui correspondent aux vibrations Si-O, Al-O et Ca-O.

La présence de calcium associé aux carbonates est lié à la présence de calcite et ceci a été confirmé par l'analyse thermogravimétrique.

Les bandes d'absorption (1065, 1047, 917, 530 et 470 cm^{-1}) sont attribuées à SiO_4 . Les bandes correspondantes aux groupements Al-Al-OH sont observées à 800 cm^{-1} . A 620 cm^{-1} , on observe les vibrations attribuées aux groupements Al-O associées aux Si-O.

Le spectre IFTIR présente deux bandes à 3546 cm^{-1} et à 1700 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux groupements OH des groupements silanol (Si-O-H) et aux molécules d'eaux.

IV-1-5 Comportement des adsorbants en milieux aqueux :

La mise en suspension de la mont-A113 dans l'eau distillée risque d'entraîner un relargage de matières minérales [8]. A cet effet, une solution de mont-A113 a été préparée avec une concentration de 10 g/l. L'évolution du pH de la suspension a été suivi en fonction du temps.

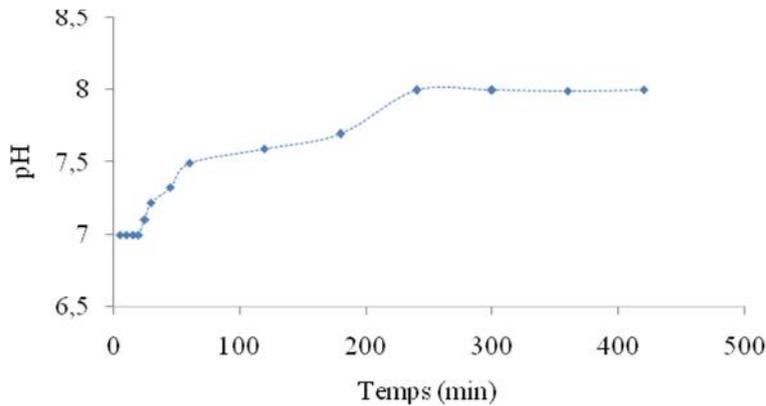


Figure IV.5: Variation du pH d'une solution de mont-A113 en fonction du temps.

De la figure IV.5, nous pouvons remarquer que le pH de la suspension de la mont-A113 augmente légèrement en fonction du temps, il varie entre 6,99 et 8,1, ce qui montre que notre matériau présente un caractère faiblement basique. Ceci peut s'expliquer par la nature des surfaces argileuses qui sont en contact direct avec les molécules d'eau. En effet, les plaquettes de montmorillonite comportent deux surfaces basales siliceuses et des surfaces latérales. Il est à noter que les surfaces basales, à la différence des surfaces latérales, ne présentent pas de liaisons coupées.

La surface basale siliceuse, par l'intermédiaire des doublets d'électrons disponibles sur les atomes d'oxygène, se lie à la molécule d'eau par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène.

Le transfert d'électrons de la surface basale siliceuse vers la molécule d'eau favorise la fixation de H^+ . La surface se comporte donc comme une base faible de Brönsted. Ces résultats sont semblables aux résultats trouvés pour la pyrophyllite [9] et les illites [10].

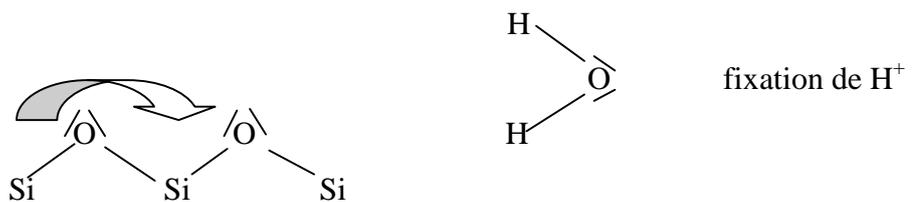


Figure IV. 6 : Schéma explicatif du comportement de la mont-A113 en milieu aqueux.

IV-2 Essai d'adsorption :

IV-2-1 Influence de la dose argileuse :

D'après l'étude de l'influence de la dose argileuse sur l'adsorption, les résultats (figure IV.7) montrent que pour une concentration de 40 ppm des solutions de Pb(II) et Cd(II), et pour un temps de contact de 24 heures, une augmentation de la dose argileuse de 1 g/l à 2 g/l entraîne une augmentation significative de la quantité de métal adsorbée. Ceci pourrait être interprété par un accroissement de la surface de transfert. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau est d'autant plus important que la masse utilisée est grande.

Pour les doses 3g/l, 4g/l, 5g/l, 6g/l, 7g/l et 8 g/l, la quantité adsorbée reste constante. la dose argileuse optimale prise pour toutes les expériences d'adsorption est 2g/l. Des résultats semblables ont été trouvés lors de l'adsorption du Pb(II) et Cd(II) sur la kaolinite [11] et sur les sédiments des eaux de rivière [12].

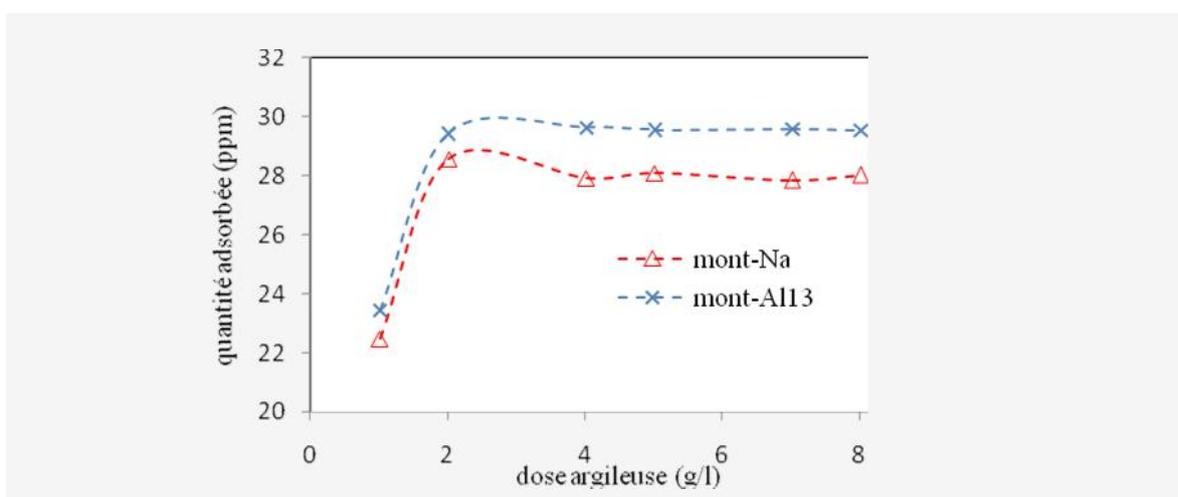


Figure IV.7 : Effet de la dose argileuse sur la quantité adsorbée de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al₁₃.

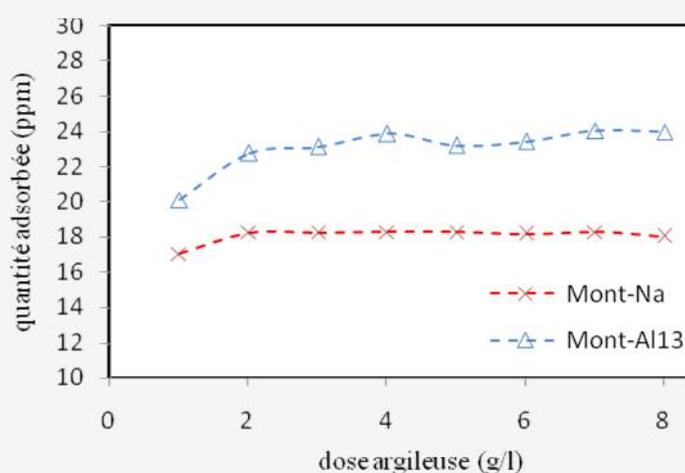


Figure IV.8 : Effet de la dose argileuse sur la quantité adsorbée de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13.

IV-2-2 Influence de temps de contact sur l'adsorption :

Les cinétiques d'adsorption sur les deux matrices d'adsorbants seront données sous forme de courbes $Q_{ads} = f(t)$ (Figures IV.9 et IV.10). Ces cinétiques montrent que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 5 à 6 heures de contact.

L'allure de ces courbes représentant les cinétiques d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13 permet de mettre en évidence deux zones:

- ✓ la première partie de la courbe révèle une adsorption rapide (30 minutes) avec des taux d'adsorption de l'ordre de 70 % pour le Cd(II) et le Pb(II) par la mont-Na et 85% pour les deux ions par la mont-Al13 .
- ✓ la deuxième partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption des solutés est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes, les sites se sont couverts avec les ions métalliques [13]. On observe pour les conditions expérimentales choisies que les deux adsorbats s'adsorbent de façon générale à plus de 85 % surtout pour la montmorillonite à pilier d'aluminium.

Des études antérieures ont montré que l'équilibre de l'adsorption des métaux lourds sur d'autre type d'argiles naturelles et pontées est influencé par plusieurs facteurs tels que la nature de l'adsorbant et l'adsorbant et l'interaction entre eux [14]. Ces études ont signalé que l'état quasi stationnaire est obtenu des 45 min pour le Pb(II) par le kaolin et 50 min pour le Cd(II) par un gel de silice pour un taux d'adsorption de 60% [15].

RESULTATS ET DISCUSSION

Pour tous les essais d'adsorption suivants, un temps de contact de 24 heures est choisi comme temps pour lequel le pseudo-équilibre est supposé déjà atteint.

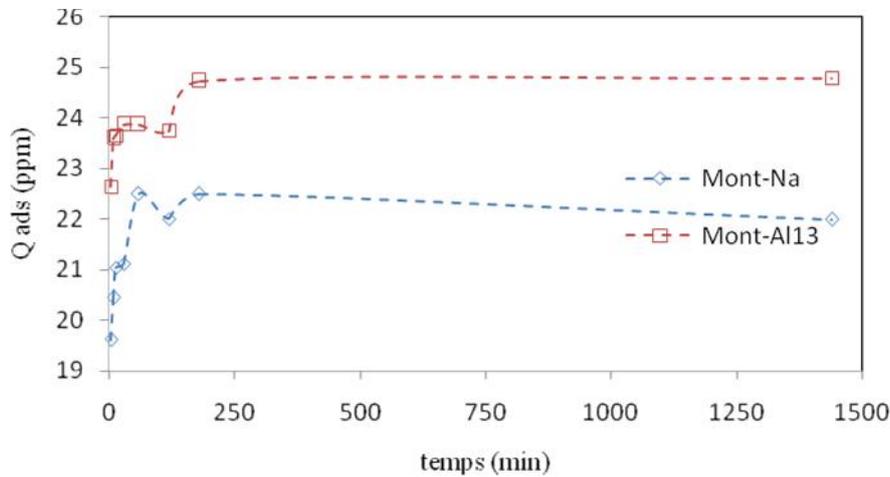


Figure IV.9 : Influence de temps de contact sur l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-A113.

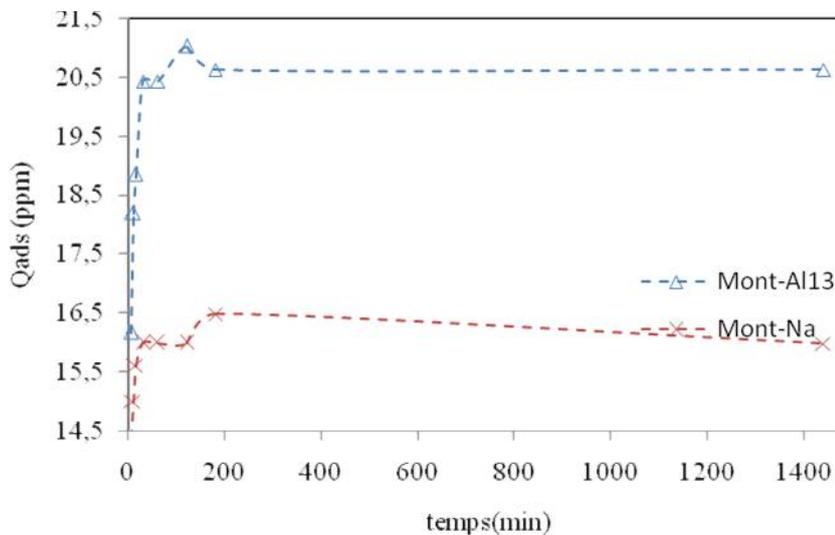


Figure IV.10 : Influence de temps de contact sur l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-A113.

IV-2-4 Influence du pH

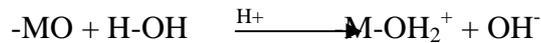
Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des cations métalliques sur des substrats minéraux, en effet il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations.

L'étude de l'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) par la montmorillonite et la montmorillonite-A113 est effectuée, pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 6 pour

RESULTATS ET DISCUSSION

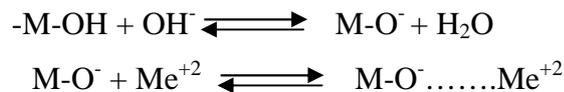
l'adsorption de Pb(II) et entre 1 et 10 pour l'adsorption du Cd(II). L'expérience avec Pb(II) a montré qu'au-delà de pH 6, on remarque la formation d'un précipité de Pb(OH)₂, qui a également été observé par d'autres études [14].

L'adsorption de Cd(II) par les deux échantillons argileux a été réalisée une augmentation progressive du pH sans indication de précipité et cela était confirmé par un essai à blanc sans la présence d'argile. Ce qui est réalisé par d'autres études sur d'autres types d'adsorbant : perlite [16], chitisane [17], Kaolin [13].... Au-dessus de pH 6, les ions sont susceptibles d'être fortement lié à des groupes hydroxyles qui se trouvent sur les bords des minéraux argileux [18], les figures IV.11 et IV.12 montrent que la mont-Al13 est plus efficace dans l'adsorption du Cd(II) et Pb(II) que la mont-Na. L'amélioration de l'adsorption avec l'augmentation du pH pourrait s'expliquer par la concurrence, pour les sites adsorbants, entre les ions métalliques et l'ion H₃O⁺. A pH très faible, le nombre d'ions H₃O⁺ est très élevée et la surface de l'argile est couverte par ces ions, il est possible que les atomes d'oxygènes de la surface réagissent avec l'eau en milieu fortement acide pour former certains aqua complexes.



Donc la plus faible adsorption en milieu acide pourrait être due aux effets de répulsion entre la charge positive de surface et celle des ions métalliques [19, 20].

Dans le milieu alcalin, la surface de l'argile devient négative ce qui favorise l'adsorption des ions métalliques.



En milieu fortement alcalin, il y a précipitation des hydroxydes des métaux insolubles ce qui peut être apparaitre comme une élimination élevée [21, 22].

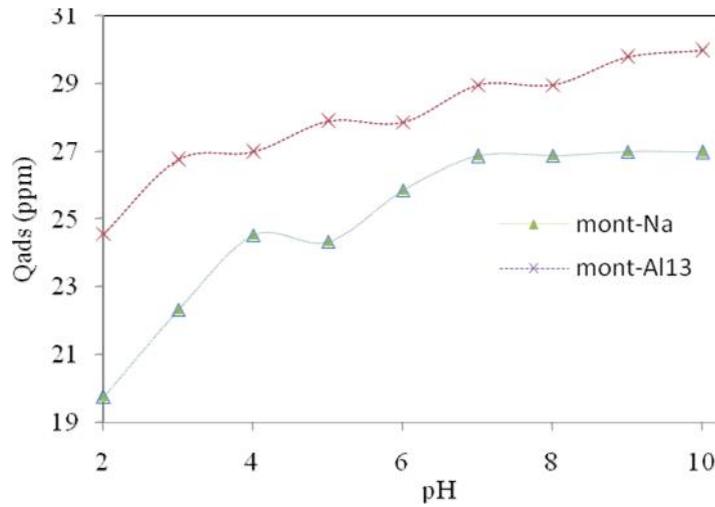


Figure IV.11: Influence de pH sur l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13.

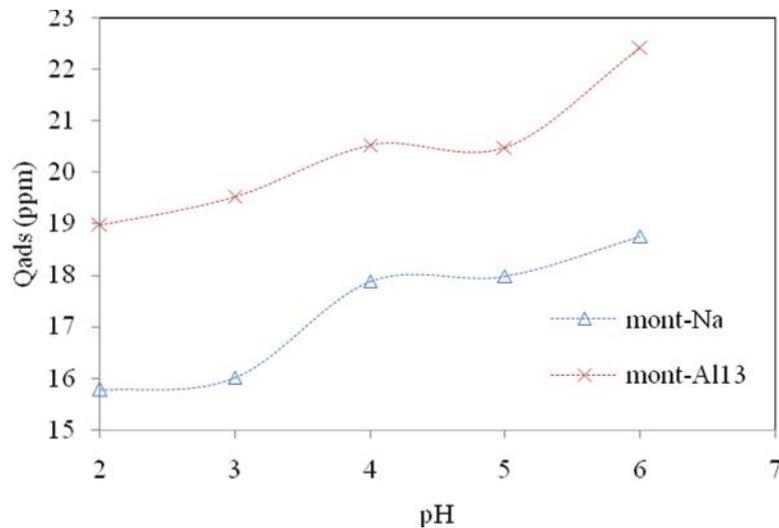


Figure IV.12 : Influence de pH sur l'adsorption de Pb(II) sur la mont-Na et la mont-Al13.

IV-2-5 Isotherme d'adsorption :

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13, nous avons entrepris l'étude des isothermes d'adsorption en faisant varier la concentration initiale de la solution métallique mise en contact avec une masse constante d'adsorbant, égale à 2 g/L, pendant un temps de contact de 24 heures. Les figures (IV.13, IV.14, IV.15, IV.16, IV.17 et IV.18) illustrent les résultats obtenus pour les deux types d'adsorbants et les deux ions.

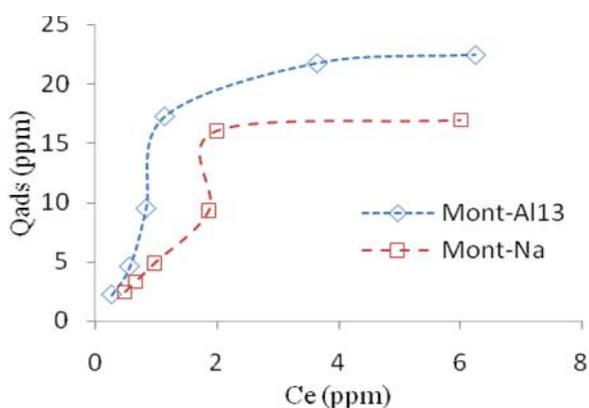


Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption de Cd(II) par la Mont-Na et Mont-A113 à 25°C.

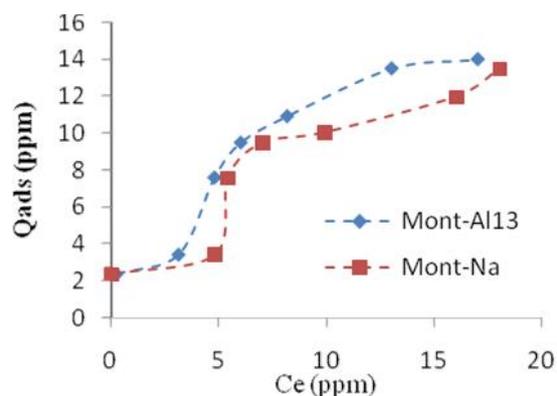


Figure IV.14: Isotherme d'adsorption de Pb (II) par la Mont-Na et Mont-A113 à 25°C.

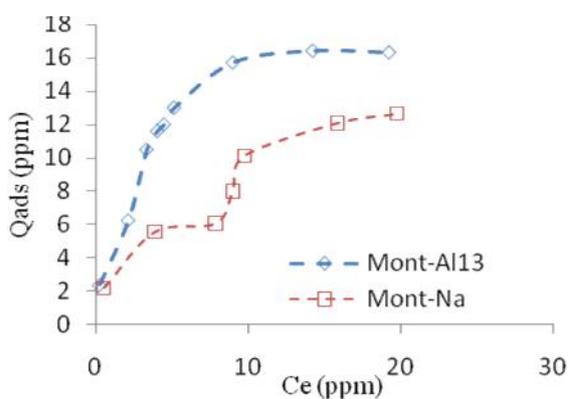


Figure IV.15: Isotherme d'adsorption de Cd(II) par la Mont-Na et la Mont-A113 à 35°C

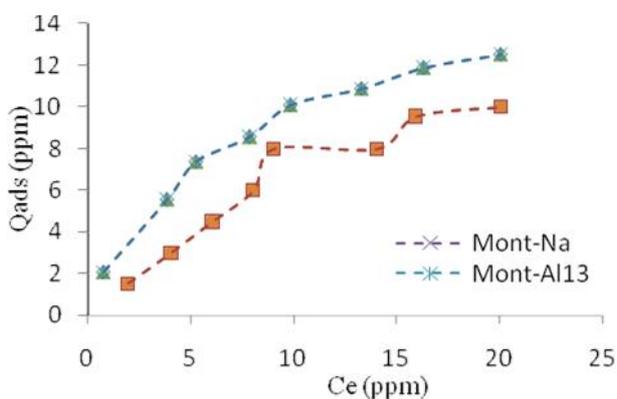


Figure IV.16: Isotherme d'adsorption de Pb(II) par la Mont-Na et la Mont-A113 à 35°C

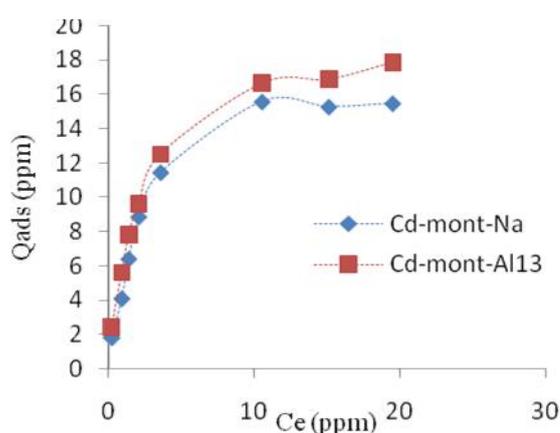


Figure IV.17: Isotherme d'adsorption de Cd(II) par la Mont-Na et la Mont-A113 à 45°C

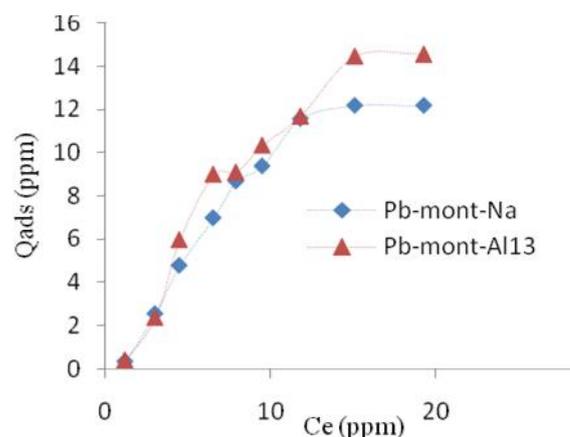


Figure IV.18: Isotherme d'adsorption de Pb(II) par la Mont-Na et la Mont-A113 à 45°C

Nous remarquons que toutes les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure généralement similaire, elles indiquent que lorsque la concentration initiale du métal augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des supports. Ces isothermes d'adsorption sont de type L, qui est associé habituellement à une adsorption monomoléculaire avec une faible compétition des molécules d'eau.

L'adsorption la plus importante est observée dans le cas des ions Cd^{+2} sur la mont-A113 à 25°C. En outre, nous constatons que la quantité adsorbée de ce métal sur l'argile modifiée est plus grande que celle adsorbée sur la mont-Na. Cette meilleure capacité d'adsorption est en parfait accord avec les propriétés structurales et texturales de ce matériau. En effet, la modification de la montmorillonte naturel permet d'améliorer ses caractéristiques physico-chimiques, en l'occurrence sa surface spécifique et son volume poreux. Ainsi, la surface spécifique de la mont-A113 est plus grande, ce qui permet l'amélioration de sa capacité de rétention.

L'adsorption des ions métalliques se fait dans l'ordre d'efficacité suivant : $Cd > Pb$ parce que le rayon atomique de cadmium est plus petit que celui du plomb.

Modélisation des résultats

MODELISATION DES RESULTATS

Après avoir analysé les résultats expérimentaux, nous avons entrepris de simuler systématiquement toutes les expériences que nous avons effectuées par les modèles mathématiques afin de chercher et de confirmer la meilleure représentation des points expérimentaux et comprendre le mécanisme d'adsorption des ions étudiés par les deux types d'argile (sodique et inorganique).

V) Modélisation des résultats

V-1 Cinétique d'adsorption

V-1-1 Modèle cinétique du premier ordre

L'expression de Lagergreen décrivant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, citée dans la partie 1 chapitre II, est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots \text{(équation V.1).}$$

Avec : q_e et q_t (mg/g) sont respectivement les quantités adsorbées du cadmium et du plomb à l'équilibre et à l'instant « t ».

k_1 (min^{-1}) est la constante de la vitesse de la réaction d'adsorption.

L'intégration de l'équation (Eq V.1) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \dots \dots \dots \text{(équation V.2).}$$

La figure V.1 et V.2 regroupe les représentations linéaires de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps relatives à l'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) sur les deux adsorbants étudiés. Les valeurs de la constante de vitesse k_1 ont été déduites à partir des pentes de ces droites.

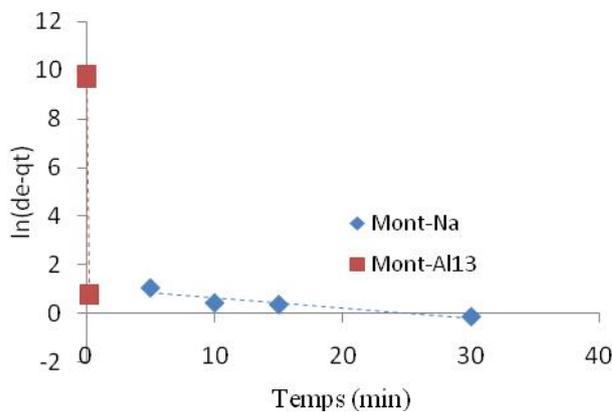


Figure V.1: Regression linéaire de l'équation de premier ordre de l'adsorption de Cd(II) par la Mont-Na et la Mont-Al13.

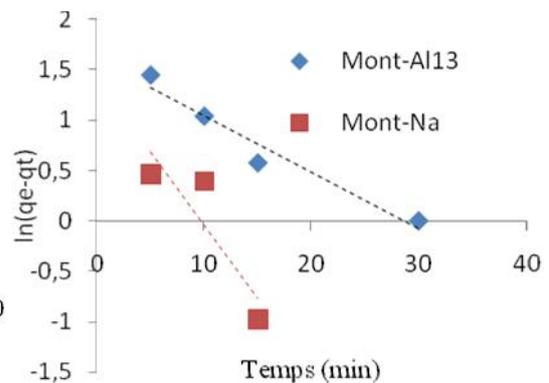


Figure V.2: Regression linéaire de l'équation de premier ordre de l'adsorption de Pb(II) par la Mont-Na et la Mont-Al13.

V.1.2 Modèle cinétique du deuxième ordre

L'équation du modèle cinétique du pseudo second ordre est de la forme :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(\text{équation V.3})$$

Avec k_2 la constante de vitesse du second ordre de la réaction d'adsorption, dont la forme linéaire s'écrit comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots(\text{équation V.4})$$

Les constantes k_2 et q_e sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite en fonction du temps (Figure V.3 et V.4).

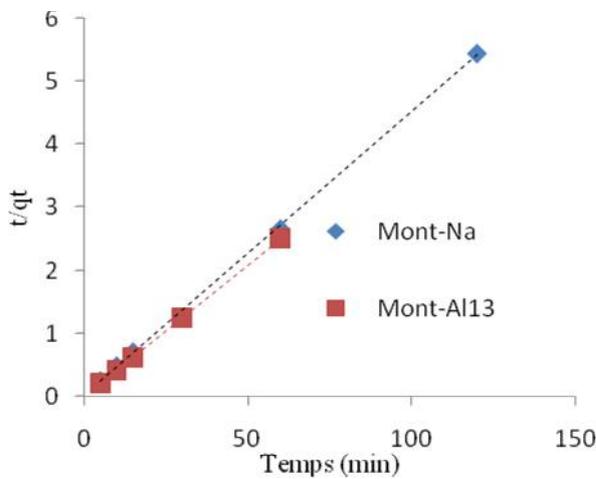


Figure V.3 : Regression linéaire PSO de l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13

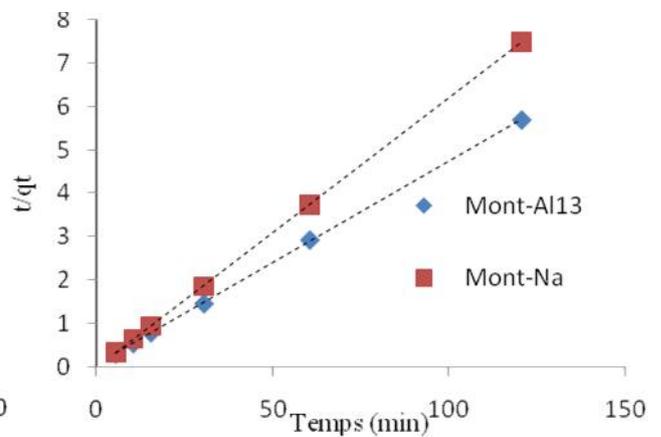


Figure V.4 : Regression linéaire PSO de l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13

V. 1.3 Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)

La diffusion intraparticulaire est un mécanisme qui peut intervenir lors du processus d'adsorption. La constante de la réaction de diffusion est déterminée à partir de l'équation suivante [23] :

$$q_t = K_i \sqrt{t} + q_e \dots\dots\dots(\text{équation V.5})$$

Avec : K_i la constante de diffusion intraparticulaire.

q_e est la quantité adsorbée.

Les figures V.5 et V.6 illustrent la multilinéarité des droites de la quantité adsorbée du Pb(II) et du Cd(II) en fonction de la racine carrée du temps.

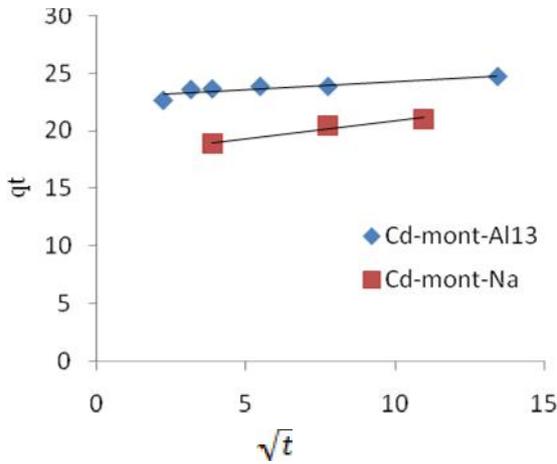


Figure V.5 : Modèle de diffusion intraparticulaire relatif à l'adsorption du Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13.

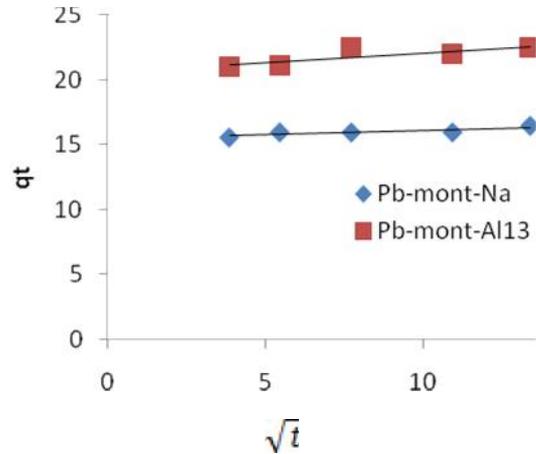


Figure V.6 : Modèle de diffusion intraparticulaire relatif à l'adsorption du Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13.

V.1.4 Diffusion externe

L'expression cinétique suivante ou toute expression similaire, est très souvent citée et utilisée pour modéliser la diffusion externe pour tout transfert de soluté d'une phase liquide vers une autre phase, notamment solide [24] :

$$\frac{-dC_t}{dt} = k \left(\frac{a}{V} \right) (C_t - C_e) \dots \dots \dots (\text{équation V.6})$$

Avec :

- C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution
- a : Aire de l'interface solide/liquide
- V : Volume de solution.

La forme intégrée est :

$$\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = k \left(\frac{a}{V} \right) (C_t - C_e) \dots \dots \dots (\text{équation V.7}).$$

MODELISATION DES RESULTAT

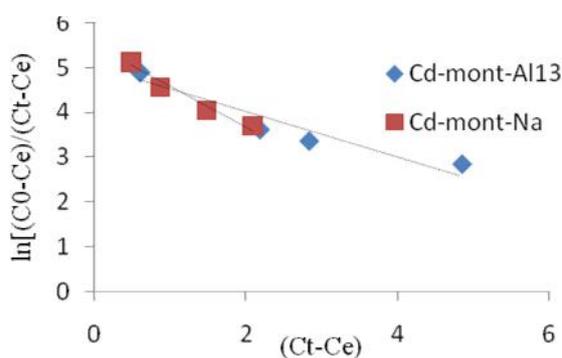


Figure V.7 : Modèle de diffusion externe de l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13.

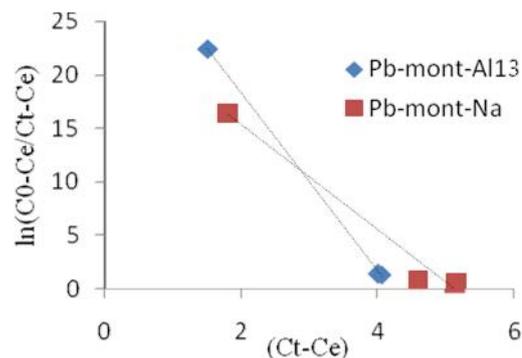


Figure V.8 : Modèle de diffusion externe de l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13.

Nous constatons que toutes les droites ne passent pas par l'origine, ce qui signifie que le mécanisme de la diffusion externe n'intervient pas dans ce processus d'adsorption [7]. Les paramètres cinétiques déterminés graphiquement à partir des lois appliquées sont rassemblés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Paramètres des modèles de cinétique d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13.

Equation de cinétique	$q_{e \text{ exp}}$ (ppm)	Cinétique de premier ordre			Cinétique de deuxième ordre			Cinétique de diffusion intraparticulaire	
		R^2	K_1 (min^{-1})	q_e (ppm)	R^2	K_2	q_e ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	K_i ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \sqrt{\text{min}}$)
Cd-mont-Na	21,009	0,762	0,184	20,738	0,999	0,084	22,222	0,989	0,222
Cd-mont-Al13	22,987	0,738	- 1,773	7,042	1	0,041	24,39	0,984	0,108
Pb-mont-Na	15,980	0,946	0,117	21,115	1	0,132	16,129	0,994	0,224
Pb-mont-Al13	20,654	0,951	0,128	4,9978	0,999	0,027	21,276	0,965	0,141

D'après les résultats obtenus indiqués dans ce tableau, nous remarquons que le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus adéquat pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) sur les deux adsorbants car son coefficient de

MODELISATION DES RESULTAT

corrélation R^2 est proche de l'unité. Le modèle de diffusion intraparticulaire est bien applicable que le modèle de diffusion externe.

D'après les valeurs de q_e données dans le tableau V.1, nous constatons que la valeur calculée par le modèle du pseudo deuxième ordre est proche de celle déterminée expérimentalement.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux relatifs à l'adsorption de Cu(II) et de Zn(II) sur une bentonite naturelle de Turkye [25].

Il faut noter qu'une interprétation purement mathématique a été donnée dans la littérature par AZIZIAN (2004) [26], pour expliquer la bonne applicabilité du modèle de deuxième ordre. Cet auteur démontre que la prise en compte :

- d'une réaction d'ordre global 2, c'est-à-dire d'ordre partiel 1 par rapport à la concentration en soluté (C_t) et d'ordre partiel 1 par rapport à la concentration en sites adsorbants ($q_m - q_t$),
- et d'une réaction réversible de désorption d'ordre global 1, c'est-à-dire d'ordre 1 par rapport aux sites occupés (q_t) présente une solution d'intégration identique à l'expression classique du pseudo-second ordre.

V-2 Isothermes d'adsorption

V-2-1 Modèle de Freundlich

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$q_e = K_N C_e^{1/n} \dots \dots \dots \text{(équation V.7)}$$

Avec :

C_e : Concentration du Cr(III) à l'équilibre (mol/l)

q_e : Quantité du Cr(III) adsorbée par g d'adsorbant (mol/g)

$1/n$; K_N : Constantes de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption.

La linéarisation de l'équation précédente conduit à la relation suivante :

$$\log q_e = \log K_N + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \dots \dots \dots \text{(équation V.8)}$$

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit de fonctions puissance, elles ne tendent pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration augmente, ce modèle ne peut théoriquement pas s'appliquer à une description complète de l'adsorption sur les minéraux argileux.

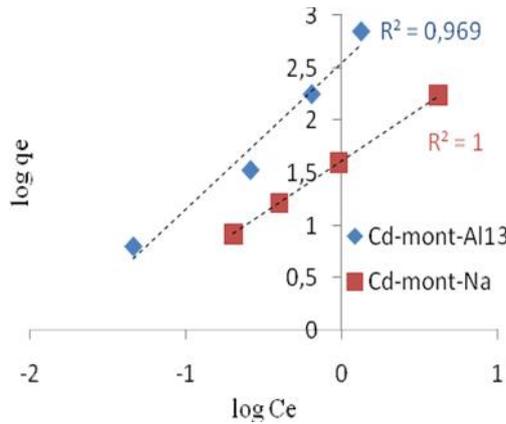


Figure V.9 : Modèle de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 25°C.

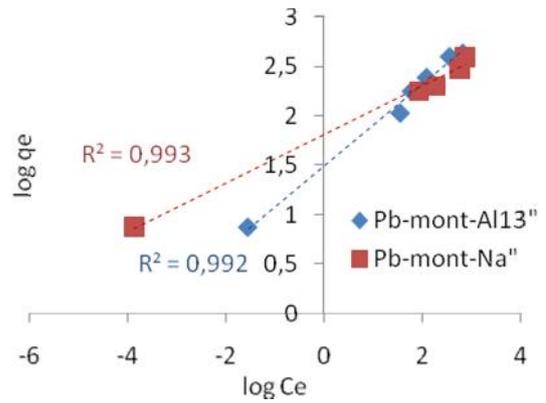


Figure V.10 : Modèle de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 25°C.

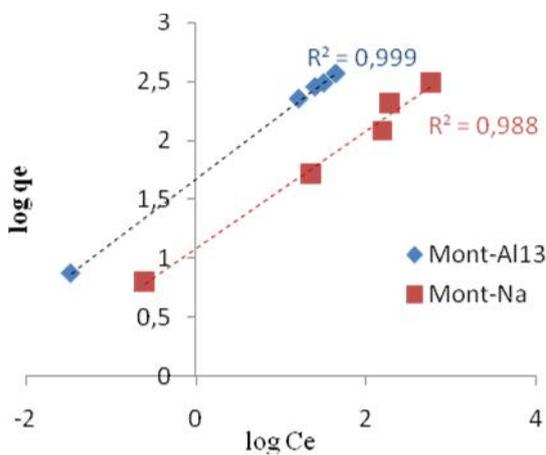


Figure V.11 : Modèle de l'isotherme Freundlich pour l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 35°C.

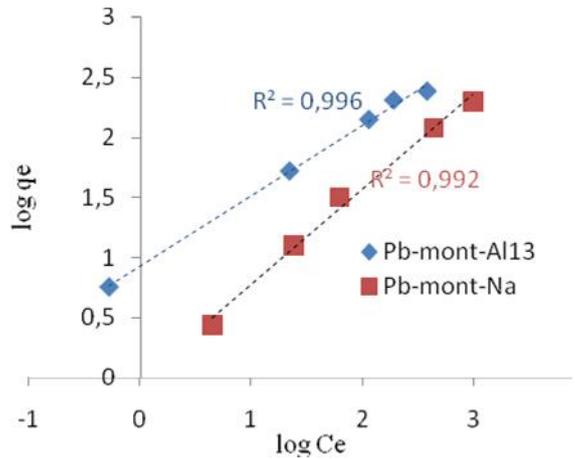


Figure V.12 : Modèle de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Pb(II) par mont-Na et mont-Al13 à 35°C.

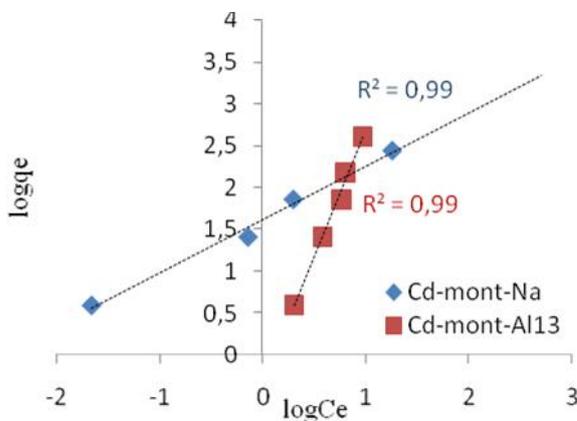


Figure V.13 : Modèle de l'isotherme Freundlich pour l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 45°C.

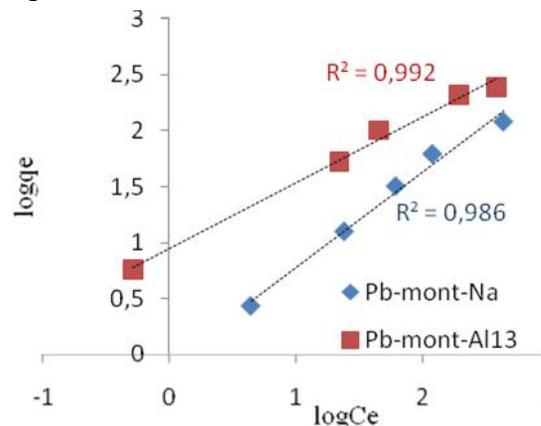


Figure V.14 : Modèle de l'isotherme Freundlich pour l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 45°C.

V.2.2 Isotherme d'adsorption de Langmuir

Les concentrations adsorbées en solution sont liées par la relation :

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots (\text{équation V.9})$$

$$k_L = \frac{q_e}{C_e (q_m - q_e)} \dots\dots\dots (\text{équation V.10})$$

k_L : Constante d'équilibre de Langmuir

La linéarisation de l'équation précédente conduit à la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_L \times C_e}{(1 + k_L \times C_e)} \dots\dots\dots (\text{équation V.11})$$

Avec : q_e et q_m sont exprimées en $mg.g^{-1}$

C_e en $mg.L^{-1}$

La constant k_L est exprimé en $L.mg^{-1}$.

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'équilibre d'adsorption avec une conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes:

- un seul type de sites de surface;
- un seul type d'adsorbant;
- réaction instantanée et réversible;
- pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

Contrairement à l'isotherme de Freundlich, l'existence d'une valeur de plateau (q_{max}) implique un nombre fini de sites d'adsorption et explique la plus large utilisation de l'isotherme de Langmuir (ou d'équations dérivées) pour l'étude de l'adsorption des métaux (Al, Pb, Zn, Cd, Cu, Hg, Cr) sur des argiles [27, 28, 29].

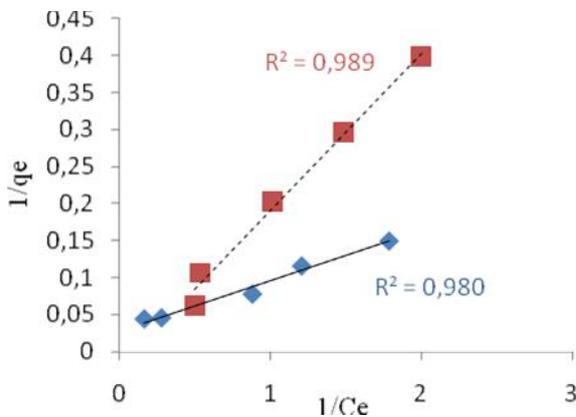


Figure V.15: Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 25°C.

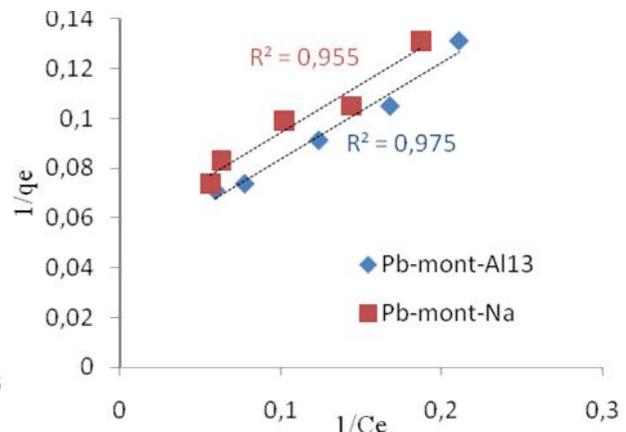


Figure V.16: Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 25°C.

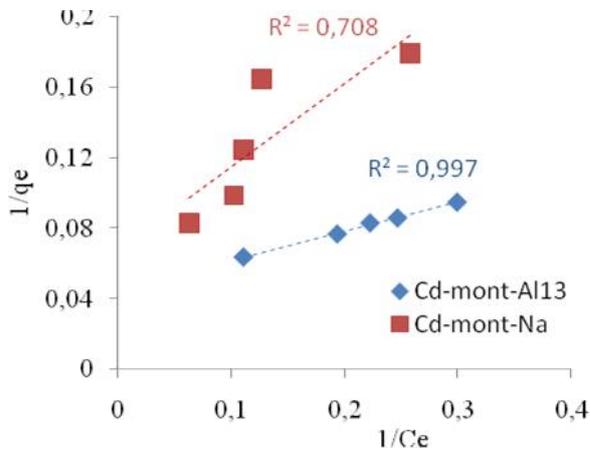


Figure V.17: Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 35°C.

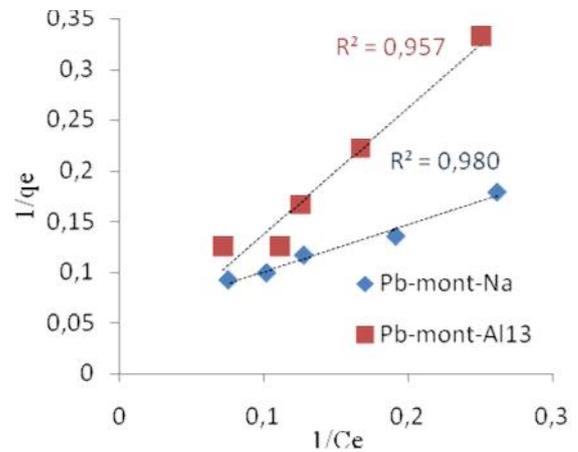


Figure V.18: Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 35°C.

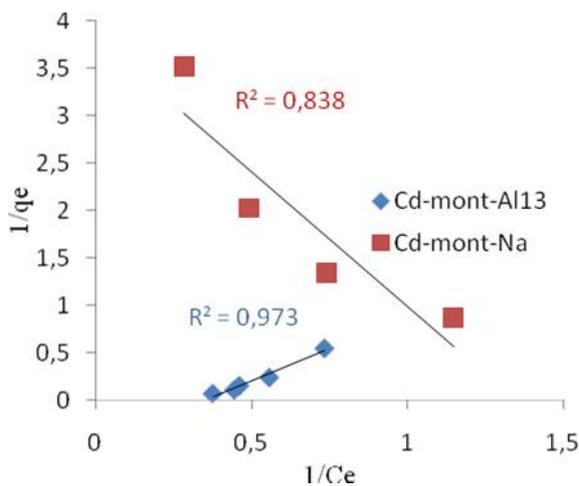


Figure V.19: Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 45°C.

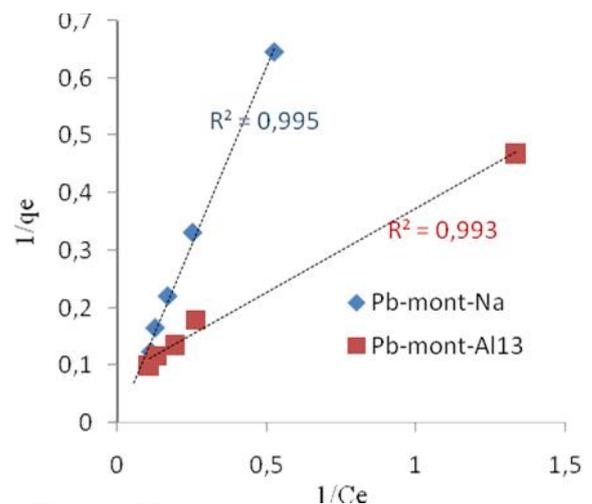


Figure V.20: Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 45°C.

V.2.3 Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Les modèles de Freundlich et Langmuir sont insuffisants pour connaitre si le type d'adsorption est physique ou bien chimique. Le modèle de D-R pour l'adsorption d'un monosoluté a été utilisé pour connaitre le processus d'adsorption des colorants par la bentonite [30]. Ce modèle n'exige pas une surface homogène ou un potentiel constant, sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \varepsilon^2) \dots\dots\dots (\text{équation V.12}).$$

q_{mDR} : Capacité maximum d'adsorption dans les micropores

: Constante reliée à l'énergie d'adsorption donnée par la relation $E = \frac{1}{(\beta)^{0,5}}$

: Potentiel de Polanyi

C_s : Concentration du soluté.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_s} \right) \dots\dots\dots (\text{équation V.13})$$

R : est la constante des gaz ($\text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T' : la température K.

La linéarisation de l'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$\ln q_e = \ln q_{mD-R} - \beta \varepsilon^2 \dots\dots\dots (\text{équation V.14})$$

La valeur de E permet de savoir si l'adsorption est physique ou bien chimique.

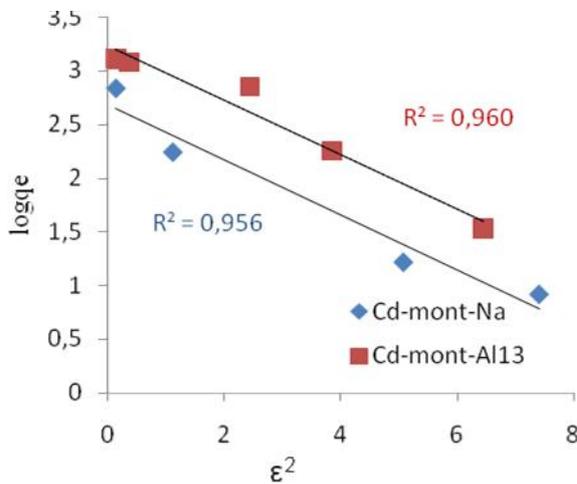


Figure V.21: Modèle de D-R pour l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 25°C.

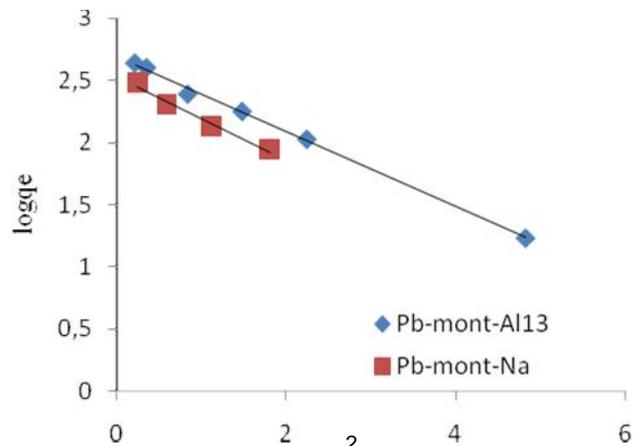


Figure V.22: Modèle de D-R pour l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 25°C.

MODELISATION DES RESULTAT

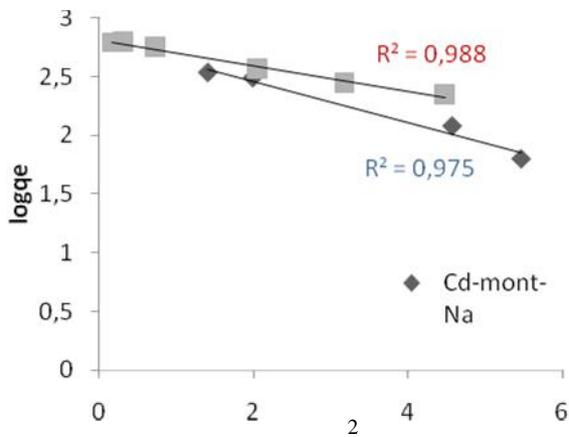


Figure V.23: Modèle de D-R pour l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 35°C.

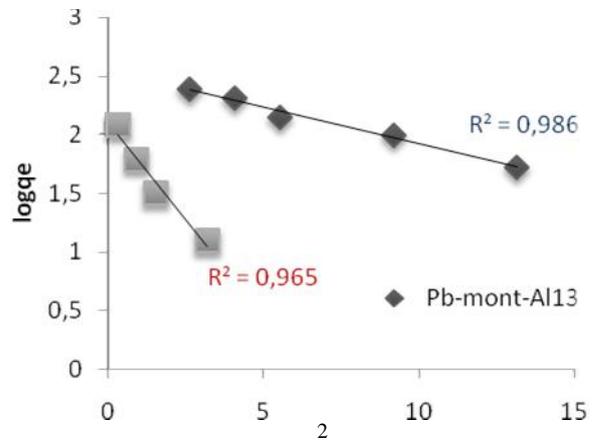


Figure V.24: Modèle de D-R pour l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 35°C.

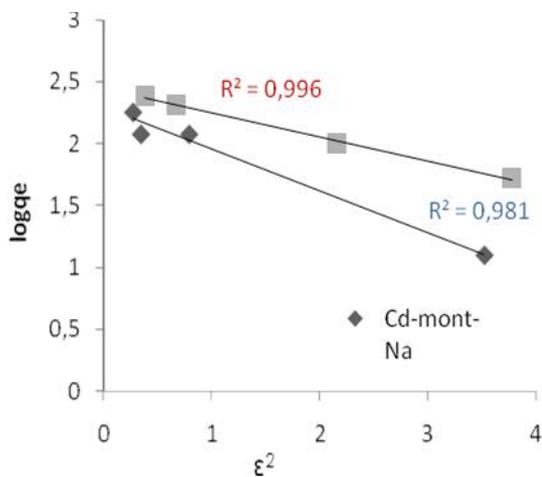


Figure V.25: Modèle de D-R pour l'adsorption de Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 45°C.

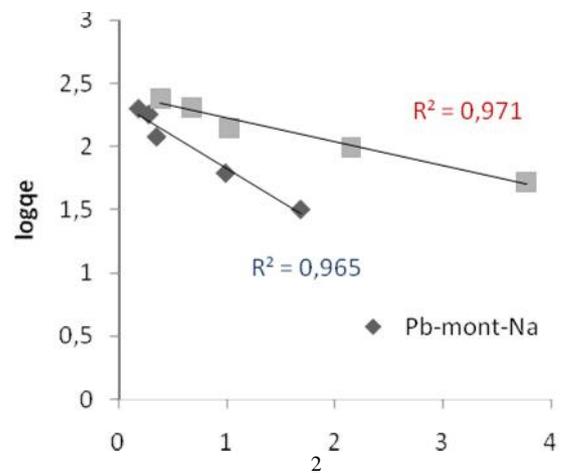


Figure V.26: Modèle de D-R pour l'adsorption de Pb(II) par la mont-Na et la mont-Al13 à 45°C.

MODELISATION DES RESULTAT

Tableau V.2 : Paramètres de Langmuir, Freundlich et D-R.

Température (°C)	Modèles	Langmuir			Freundlich			D-R		
		Paramètres	q_{\max}	K_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2	q_{mD-R}	E (kJ/mol)
25°C	Cd(II)- mont-Na	19,54	0,103	0,989	1,69	1	1	0,256	2,682	1,397
	Cd(II)- mont-Al13	25,34	0,183	0,9	2,53	1,45	0,969	0,252	3,233	1,408
25°C	Pb(II)- mont-Na	18,181	0,141	0,955	1,808	0,245	0,993	0,336	2,528	1,219
	Pb(II)- mont-Al13	22,22	0,115	0,975	1,49	0,467	0,992	0,3	0,3	1,29
35°C	Cd(II)- mont-Na	14,92	0,141	0,708	1,081	0,499	0,988	0,175	2,814	1,69
	Cd(II)- mont-Al13	22,22	0,267	0,997	1,676	0,547	0,999	0,108	2,815	2,15
35°C	Pb(II)- mont-Na	18,518	0,116	0,98	0,012	0,793	0,992	0,062	2,541	2,83
	Pb-mont- Al13	26,92	0,08	0,957	0,73	0,507	0,996	0,33	2,106	1,23
45°C	Cd(II)- mont-Na	26,007	-	0,83	1,615	0,634	0,99	0,338	2,292	1,21
	Cd-mont- Al13	21,05	0,034	0,973	0,345	0,998	0,99	0,195	2,444	1,60
45°C	Pb(II)- mont-Na	27,098	1,34	0,995	0,07	0,851	0,986	0,517	2,34	0,983
	Pb(II)- mont-Al13	21,34	0,65	0,993	0,946	0,586	0,992	0,188	2,41	1,63

D'après les résultats donnés sur le tableau V-2, on remarque que la capacité d'adsorption maximale sur la mont-Al13 est plus grande que celle sur la montmorillonite naturelle. Et ceci peut être expliqué par le fait que le traitement de notre matériau entraîne

MODELISATION DES RESULTAT

une délamination des particules ce qui provoque la séparation des feuillets provoquant une augmentation notable de la surface spécifique, le nombre des pores et la capacité d'échange cationique de la mont-A113.

Après avoir analysé les résultats expérimentaux, et établi les isothermes d'adsorption des ions métalliques Cd(II) et Pb(II) sur les deux types d'adsorbants, nous avons entrepris de simuler systématiquement toutes les expériences que nous avons effectués par les trois modèles de Langmuir, Freundlich et D-R afin de chercher et de confirmer la meilleure représentation des points expérimentaux.

En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des modèles étudiés, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) sur les deux types d'argile.

Les valeurs du paramètre d'intensité, $\frac{1}{n}$ indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Des valeurs de $\frac{1}{n}$ inférieur à l'unité indiquent une adsorption favorable grâce à l'apparition des nouveaux sites d'adsorption [30].

Les valeurs théoriques de la capacité monomoléculaire q_m coïncident avec celles expérimentales maximales de la quantité adsorbée de ces ions données dans le tableau V.2. Ce qui indique la formation d'un recouvrement monomoléculaire des sites de la surface des argiles.

Les valeurs de l'énergie trouvées par le modèle D-R, nous permettent de conclure que l'adsorption de Cd(II) et Pb(II) est de type physique parce que l'énergie d'adsorption est de l'ordre de 0,98 à 2,83 kJ/mol.

V. 3 Aspect thermodynamique de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II)

Les paramètres thermodynamiques mettants sont déterminés à partir de l'équation V.

$$\ln K = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) + \left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \dots \dots \dots \text{(équation V.16)}$$

K : Constante de distribution de sorption.

R : Constante des gaz parfaits ($8,31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Température °K.

Le coefficient de distribution de sorption est défini comme étant le rapport de la quantité des ions fixée q_e (mg/g) sur la quantité restante en solution (ppm)

MODELISATION DES RESULTAT

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de H (pente de la droite) et S (l'ordonnée à l'origine) (figure V.27).

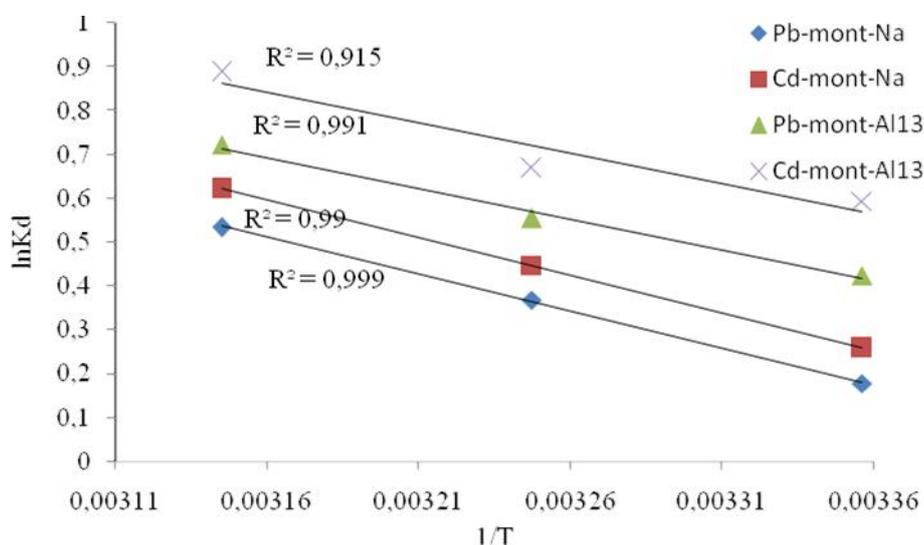


Figure V.27 : Paramètres d'adsorption de Pb(II) et Cd(II) par la mont-Na et la mont-Al13.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques des adsorbants étudiés sont regroupées dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) par la mont-Na et de la mont-Al13.

Adsorbants	G° ($J.mol^{-1}$)			H ($kJ.mol^{-1}$)	S ($J.mol^{-1}$)	R^2
	298°K	308°K	318°K			
Pb-mont-Na	-443,4966	-936,285	-1417,202	11,764	42,939	0,991
Cd-mont-Al13	-645,074	-1149,927	-1647,137	8,686	28,437	0,999
Pb-mont-Na	-1052,907	-1422,277	-1914,48	14,069	48,713	0,999
Cd-mont-Al13	-1476,176	-1717,107	-2351,007	11,489	43,313	0,915

Nous constatons que la variation de l'enthalpie H pour l'adsorption des deux ions par les deux adsorbants est positive, ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique.

MODELISATION DES RESULTAT

Les valeurs de ΔG augmentent avec la température, indiquent une spontanéité dans le phénomène d'adsorption de ces ions par les deux adsorbants. Le processus est thermodynamiquement possible à température ambiante.

La variation d'entropie ΔS est une mesure de désordre. Dans notre cas les valeurs d'entropie sont positives, ce qui signifie que les ions de Pb(II) et de Cd(II) à l'interface solide-liquide sont mal organisés que ceux de la phase liquide.

La nature de l'adsorption, chimique ou physique, peut être déduite dans une certaine mesure, d'après la valeur de l'enthalpie. Il est admis qu'une enthalpie inférieure à 84 kJ/mol indique une adsorption physique alors que des valeurs comprise entre 84 et 420 kJ/mol indiquent une chimisorption [31]. Dans notre cas, on peut donc dire d'après l'étude thermodynamique, l'adsorption de Cd(II) et Pb(II) sur la montmorillonite sodique et inorganique est processus physique. Ces résultats confirment ceux obtenus par le modèle D-R.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. S. W. Sing, T. Siemieniewska; *J. Pure Appl. Chem.*, 57 (1985), 603.
- [2] S. Chevalier, R. Franck, D. Barthomeuf; *J. Appl. Catal.*, 110 (1994), 153.
- [3] H. Y. Zhu, X. S. Zhao, G. Q. Lu, D. D. Do; *J. Langmuir.*, 12 (1996), 6513.
- [4] S. Kaufhold, R. Dohrmann, M. Klinkenberg, S. Siegesmund, K. Ufer; *J. Hazard. Mater.*, 349 (2010), 275–282.
- [5] S. J. Gregg, K. S. W. Sing; *Surface Area and Porosity*, Academic Press, London (1982).
- [6] M. V. Kok; *Energy Sources.*, 24 (2002), 899.
- [7] R. Mahboub, Univ.Hassan II, Faculte des Sciences et Techniques (2005).
- [8] T. Mathialagan, T. Viraraghavan; *J. Hazard. Mater.*, 94 (2002) , 291.
- [9] A. Talidi, A. Chakir, K. EL Kacemi, A. Benbrahim, A. Alaoui, C. P. Sirvent; *Fresenius Environmental Bulletin.*, 14(11) (2005), 947-953.
- [10] L. Saadi, E. Jabry, K. Moussa; *J. Chim. Phys.*, 88 (1991), 2347.
- [11] S. G. Susmita, G. Krishna, B. Bhattacharya ; *J. Environmental. Management.*, 57 (2007), 213-219.
- [12] C. K. Jain, M. K. Sharma ; *Water. Air. Soil. Pollut.*, 1 (2002), 137.
- [13] S. G. Susmita, G. Krishna ; *J. Environmental. Management.*, 87 (2008), 46–58.
- [14] C. K. Jain, D. Ram ; *J. Water. Research.*, 34 (1997), 154–162.
- [15] H. H. Tran, F. A. Roddick, J. A. O'Donnell ; *J. Water. Research.*, 33 (1999), 2992–3000.
- [16] T. Mathialagan, T. Viraraghavan ; *J. Hazard. Mater.*, 94 (2002), 291–303.
- [17] J. R. Evans, W. G. Davids, J. D. MacRae, A. Amirbahman; *J. Water. Research.*, 36, (2002), 3219–3226.
- [18] M. J. Angove, B. B. Johnson, J. D. Wells ; *J. Colloid. Interface. Science.*, 204 (1998), 93–103.
- [19] V. C. Taty-Costodes, H. Faudue, C. Porte, A. Delacroix ; *J. Hazard. Mater.*, B 105 (2003), 121–142.
- [20] D. K. Singh, D. P. Tiwari, D. N. Saksena; *J. Environmental Health .*, 35 (1993), 169–177.
- [21] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. S. Shukla, K. L. Dorris; *J. Hazard Mater.*, B 84 (2001) , 83–94.
- [22] G. Bayramoglu, S. Bekta, M. Y. Arica; *J. Hazard. Mater.*, B 101 (2003) , 285–300.
- [23] J. R. Weber, J. C. Morris; *J. Sanitary. Engineering. Division.*, 89 (SA2) (1963), 31.

- [24] T. Furusawa, J. M. Smith ; J. Industrial. Engineering. Chemical. Fundamental., 12 (2) (1973), 197-203.
- [25] V. Sevil, A. Bilge ; J. Hazard. Mater., 149 (2007), 226–233.
- [26] J. Azzizian, K. El Kacemi, B. Marouf; J. Environmental. Studies., 4 (2004), 1097-1104.
- [27] M. B. McBride, P. R. Bloom ; J. Soil. Science. Soc. Amer., 41 (1977), 1073-1077.
- [28] T. Viraraghavan, A. Kapoor ; J. Applied. Clay. Science., 9 (1994), 31-49.
- [29] M. F. Brigatti, F. Corradini, G. C. Franchini, S. Mazzoni, L. Medici, L. Poppi; J. Appl. Clay. Science., 9 (1995), 383-395.
- [30] F. Elmardini, these de doctorat, Université de Poitiers (2006).
- [31] S. Faust, O. B. Butter; J. Worth. Pub., 45 (1987), 45-49.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude a eu pour objectif, l'application des argiles naturelles et modifiées dans l'adsorption de certains métaux lourds (Cd(II) et Pb(II)). Elle nous a permis de dégager des conclusions quant à l'importance du mode de préparation des argiles modifiées par des espèces polymériques cationiques et de montrer les domaines où ces dernières peuvent s'appliquer et d'indiquer leurs développements possibles.

Nous avons montré en particulier qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une argile naturelle, une classe de matrice adsorbante : complexes inorgano-montmorillonite qui peuvent être utilisés pour le traitement des effluents.

L'analyse texturale par la méthode BET nous a permis de confirmer que suite au traitement par le polymère d'aluminium, il y a eu création d'un réseau microporeux très dense et des surfaces spécifiques plus élevés que celle de l'argile naturelle.

L'intercalation de la montmorillonite par le polymère d'aluminium a entraîné l'éclatement des feuillets du matériau. Ce phénomène appelé délamination des feuillets du matériau (pas d'empilement entre les feuillets) explique l'amélioration de la surface spécifique et la porosité. Cette délamination peut être exploitée pour améliorer la capacité d'adsorption de l'argile. En effet, les quantités du Pb(II) et du Cd(II) adsorbé dans le cas de la mont-A113 sont plus grandes que celles adsorbées dans le cas de la montmorillonite sodique.

L'ensemble de ces résultats de caractérisation a permis par la suite d'expliquer clairement les mécanismes d'interaction adsorbant/adsorbat.

L'étude de la variation de l'adsorption du Cd(II) et du Pb(II) en fonction du pH sur la montmorillonite intercalées et la montmorillonite sodique a montré que la quantité du Cd(II) et du Pb(II) adsorbé sur les deux argiles augmente avec l'augmentation du pH. Cette adsorption est décrite comme étant la somme de deux réactions : l'ionisation des groupements SiOH et AlOH sur la surface latérale, suivie de la complexation des cations hydratés, avec ces groupement fonctionnels.

Les résultats de l'adsorption du Cd(II) et du Pb(II) obtenus pour les deux adsorbants, obtenus ont montré que :

- ✓ Le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus adéquat pour déterminer des cinétiques d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) sur les deux adsorbants. Le modèle de diffusion intraparticulaire est meilleur que le modèle de diffusion externe.

CONCLUSION GENERALE

- ✓ Le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption du Cd(II) et du Pb(II) sur les deux types d'argile, ce qui indique la formation d'un recouvrement monomoléculaire des sites de la surface des argiles.
- ✓ Les valeurs d'énergie trouvées par le modèle D-R, nous permettent de conclure que l'adsorption du Cd(II) et du Pb(II) est de type physique parce que l'énergie d'adsorption est de l'ordre de 0,98 à 2,83 kJ/mol.
- ✓ La variation de l'enthalpie H pour l'adsorption des deux ions par les deux adsorbats est endothermique.
- ✓ Les valeurs de G augmentent avec la température, indiquent une spontanéité dans le phénomène d'adsorption de ces ions par les deux adsorbants. Le processus est thermodynamiquement possible à température ambiante.
- ✓ La variation d'entropie S est une mesure de désordre. Dans notre cas les valeurs d'entropie sont positives, ce qui signifie que les ions de Pb(II) et de Cd(II) à l'interface solide-liquide sont mal organisés que ceux de la phase liquide.

En conclusion, cette thèse a ouvert des perspectives intéressantes en termes de compréhension des mécanismes d'adsorption des métaux lourds sur les argiles modifiées et naturelles et l'étude de leurs régénération.