

MEMOIRE

Présenté à

**L'UNIVERSITE IBN KHALDOUN DE TIARET
FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES D'INGENIEUR**

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : CHIMIE

Option : SOLIDES DIVISES

Par

FETTOUHI Bekhaled

STOCKAGE DES DECHETS TOXIQUE INORGANIQUE PAR UNE ARGILE MODIFIEE

Encadré par

M^R : BELARBI Habib

Remerciements

Au terme de ce mémoire, je voudrais exprimer toute ma reconnaissance aux personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

- J'exprime toute ma reconnaissance à l'égard de Monsieur **H. BELARBI** Professeur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret d'avoir accepté de diriger ce mémoire, pour ses conseils, ses encouragements et pour la confiance qu'il m'a témoignée au cours de ce travail. C'est grâce à ses qualités scientifiques et humaines que j'ai pu mener à bien ce travail. Ses remarques fructueuses ainsi que son ouverture d'esprit m'ont permis, dans bien des cas d'élargir ma vision sur le sujet traité. Je lui rends hommage et qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.
- Je suis très honoré, et je remercie Monsieur **M. RAHMOUNI** Professeur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret et le directeur de laboratoire de synthèse et catalyse (LSCT) pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire, pour sa disponibilité, ses orientations fructueuses. Et d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance.
- Je remercie très vivement Monsieur **A. DELLAL** Maître de Conférences à l'université Ibn Khaldoun Tiaret pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer au jury de ce mémoire, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.
- Mes vifs remerciements vont également au Docteur **A. HADJ SAID** Chargé de cours à l'université Ibn Khaldoun Tiaret.

- Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait le Docteur **M. BOUADI** Chargé de cours à l'université Ibn Khaldoun Tiaret pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'être examinateur de ce travail et de le juger.
- Un grand merci à Messieurs **D. MEKRI, A. BOURAHLA et M. REZGUEN** de m'avoir accueilli au sein du laboratoire de chimie cinétique de l'université Djillali Liabes de Sidi bel-Abbes.
- Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du laboratoire de chimie (Département de Sciences Exactes) de l'université Ibn Khaldoun Tiaret, de m'avoir aidé à la réalisation d'une partie de ce travail.
- Je tiens aussi à remercier encore M^{elle} **C. MEMOU** pour son aide à la réalisation des analyses par spectrophotométrie d'absorption atomique.
- Je n'oublierais certainement pas dans ces remerciements M^{me} **B. BOUTOUIZGHA** de m'avoir aidé pour la réalisation des spectres infrarouge.
- J'exprime mes remerciements au Monsieur **CHRISTOPHE TOURNASAT** Professeur à l'université de Grenoble, pour ses orientations.
- Je remercie également et tout particulièrement mon meilleur ami **B. HADDAD** pour son soutien de tous les instants, ainsi **M D. BOUNOUA** que je n'oublierais jamais.
- Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont permis de passer des bons moments partagés dans nos recherches, je pense plus particulièrement à **T. BOUMETHRED et L. BENZEROUK**.
- A mon frère, merci, ses conseils, ses encouragements, son assistance matérielle, morale et surtout financières, m'ont donné la volonté et la force de conclure mon travail.
- A tous je dis encore Merci.

Résumé

Dans ce travail, nous avons saturé deux argiles montmorillonitiques, l'argile de Maghnia et la montmorillonite KSF, par différents cations métalliques (cuivre, nickel et cobalt) dont la présence dans les milieux naturels peut causer de graves dommages. Les échantillons ainsi obtenus, permettent en effet de rendre compte du comportement de certains sols contaminés par des pollutions industrielles. Nous les avons alors traités préalablement par échange cationique avec du sodium afin de les rendre homoioniques, puis par enrobage avec un organosilane le diéthoxydiméthylsilane, afin d'éviter le retour des polluants, piégés par l'argile, dans l'environnement. Nous avons ensuite comparé les concentrations des cations libérées par ces minéraux quand ils sont mis en suspension dans l'eau, avant et après avoir subi ce traitement. Nous avons pu ainsi constater que les organosilanes se sont déposés en surface sur les grains d'argile pour empêcher les cations échangés de se disséminer dans la solution.

Ce procédé simple et peu coûteux pourra être utilisé avec profit dans le stockage à long terme, des déchets toxiques inorganiques.

Mots clés : Montmorillonite - Organosilanes - Métaux lourds.

ملخص

من خلال هذا العمل ، قمنا بتشبيح نوعية من الطين ، احدها طين مغنية (غرب الجزائر) و الاخر طين تجاري يسمى k s f عن طريق كتيونات معدنية (النحاس، النيكل، و الكوبالت)، اين وجودهما في المحيط الطبيعي تحدث مشاكل عويصة. العينات المتحصل عليها تمكنا من اعطائها سلوك بعض الاتربة الملوثة من طرف النفايات الصناعية . قمنا بمعالجة اولية تتمثل في تغيير كتيوني مع الصيودوم من ارجاع الطين ذو خاصية ايونية احادية، ثم باحاطته بمركب عضوي سيلاني المتمثلة في ذلك لمنع عودة و تسرب الملوثات المحجوزة من طرف الطين الى البيئة بمقارنة تراكيز الكتيونات المحللة في الماء قبل و بعد هذه المعالجة من هذا نتأكد ان المادة السلونية الموضوعه على سطح جزئيات الطين من أجل وقف الكتيونات المتبادلة , من الاتزان في المحلول. النتائج المتحصل عليها.....

هذه العملية بسيطة و غير مكلفة،يمكن استعمالها بنجاعة في التخمرية طويل المدى للشوائب السامة غير عضوية

كلمات المفتاح:

موتموغينيت، السيلان العضوية ، المعادن الثقيلة.



Notation

μ	coefficient d'adsorption linéaire d'énergie.
d	diamètre apparent des particules.
AIPEA	association internationale pour l'étude des argiles.
DRX	diffraction des rayons X.
MET	microscopie électronique à transmission
MEB	microscopie électronique à balayage.
HMH	modèle Hofmann, Marshall, Hendriks.
CEC	capacité d'échange cationique.
α	Coefficient spécifique de l'argile.
M	représente les cations échangeables.
VI	désigne la couche octaédrique.
IV	désigne la couche tétraédrique.
ATG	Analyse thermogravimétrique.
ATD	Analyse thermique différentielle.
λ	Longueur d'onde du rayonnement utilisé.
d	Espace basal.
θ	l'angle de diffraction.
n	nombre entier correspond à l'ordre de la diffraction.
IR	infrarouge.
q = X/m	la quantité adsorbée.
C_{eq}	la concentration de l'adsorbat à l'équilibre
C_i	la concentration initiale.
C_{lib}	la concentration libérée par l'argile.
K_f	constante de la relation de Freundlich.
Q₀	la constante énergétique de distribution des sites d'adsorption.
R	constante des gaz parfait.
T	température en Kelvin.
K_L	la constante de l'équilibre d'adsorption selon Langmuir.
θ	Degré de recouvrement des sites de l'adsorbant.
PDM	pore diffusion model.
HSDM	Homogeneous surface diffusion Model.
ENOF	Entreprise nationale des produits non ferreux.
r	rayon de la particule supposée sphérique.
ρ	masse volumique de la particule.
η	coefficient de viscosité de l'eau.
PAF	perte au feu.
SAA	Spectrophotomètre d'absorption atomique.
C	Concentration massique du composé dosée.

I	intensité du faisceau émergent.
I₀	intensité du faisceau incident.
K	coefficient spécifique d'absorbance massique.
L	l'épaisseur de la sources d'atomes.
A	absorbance.
R²	coefficient de régression.



Liste des Tableaux

Page	N°	Titre
<i>Chapitre I</i>		
12	I.1	Classification des phyllosilicates 2 :1 et 1 :1
27	I.2	Capacité d'échange cationique des différentes argiles.
36	I.3	Gonflement de la montmorillonite du WYOMING.
44	I.4	Rayons ioniques et métalliques du Cu, Co, Ni.
<i>Chapitre II</i>		
61	II.1	Composition chimique de l'argile brute.
62	II.2	Composition chimique de l'argile KSF.
64	II.3	Données du spectre DRX de la bentonite brute.
64	II.4	Données du spectre DRX de la bentonite purifiée
67	II.5	Données du spectre DRX de la bentonite KSF.
<i>Chapitre III</i>		
73	III.1.1	Isotherme d'adsorption du cuivre sur la bentonite de Maghnia
74	III.1.2	Isotherme d'adsorption du nickel sur la bentonite de Maghnia
75	III.1.3	Isotherme d'adsorption du cobalt sur la bentonite de Maghnia
81	III.2.1	Isotherme d'adsorption du cuivre sur la bentonite KSF.
82	III.2.2	Isotherme d'adsorption du nickel sur la bentonite KSF.
83	III.2.3	Isotherme d'adsorption du cobalt sur la bentonite KSF

- 89 III.3.1 les paramètres de Freundlich des deux argiles pour les éléments Cu, Co, Ni.
- 93 III.4.1 Valeurs des paramètres caractérisant l'effet de l'enrobage de l'argile contenant du cobalt avec un organosilane
- 94 III.4.2 Valeurs des paramètres caractérisant l'effet de l'enrobage de l'argile contenant du nickel avec un organosilane
- 94 III.4.3 Valeurs des paramètres caractérisant l'effet de l'enrobage de l'argile contenant du cuivre avec un organosilane
- 95 III.4.4 Valeurs des paramètres de la KSF non enrobée.

Liste des figures

Page	N°	Titre
<i>Chapitre I</i>		
6	I.1	Représentation de la couche tétraédrique.
8	I.2	Représentation de la couche octaédrique.
9	I.3	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1
13	I.4	Structure du kaolin.
13	I.5	Structure de la chlorite.
14	I.6	Les sites tétraédriques et octaédriques de la smectite.
26	I.7	Illustration de l'effet polarisant des cations dans l'espace interfoliaire des argiles sur la molécule d'eau.
28	I.8	Capacité d'adsorption d'eau par les particules argileuses.
29	I.9	Représentation schématique de la double couche.
30	I.10	Adsorption à l'équilibre et échange ionique.
34	I.11	Structure de la montmorillonite.
35	I.12	Structure de la montmorillonite.
38	I.13	Adsorption et absorption des ions sur l'argile.
39	I.14	Transport des éléments trace par les colloïdes.
39	I.15	Adsorption du Cu par la montmorillonite, illite et la kaolinite.

Chapitre II

59	II.1	Protocole expérimental de purification de l'argile naturelle par sédimentation
----	------	--

66	II.2	Spectre DRX de la bentonite brute et purifiée
67	II.3	Spectre DRX de la bentonite brute et la bentonite KSF.

Page	N°	Titre
------	----	-------

Chapitre III

73	III.1.1	Isotherme d'adsorption du cuivre sur la bentonite de Maghnia
74	III.1.2	Isotherme d'adsorption du nickel sur la bentonite de Maghnia
75	III.1.3	Isotherme d'adsorption du cobalt sur la bentonite de Maghnia
76	III.1.1 (A)	Isotherme d'adsorption linéarisée du cuivre sur la bentonite de Maghnia selon la relation de Freundlich
77	III.1.2 (A)	Isotherme d'adsorption linéarisée du nickel sur la bentonite de Maghnia selon la relation de Freundlich
77	III.1.3 (A)	Isotherme d'adsorption linéarisée du cobalt sur la bentonite de Maghnia selon la relation de Freundlich
78	III.1.1 (B)	Isotherme d'adsorption linearisée du cuivre sur la bentonite de Maghnia selon la relation de Langmuir
79	III.1.2 (B)	Isotherme d'adsorption linearisée du Nickel sur la bentonite de Maghnia selon la relation de Langmuir
79	III.1.3 (B)	Isotherme d'adsorption linearisée du cobalt sur la bentonite de Maghnia selon la relation de Langmuir
82	III.2.1	Isotherme d'adsorption du cuivre sur la montmorillonite KSF
83	III.2.2	Isotherme d'adsorption du nickel sur la montmorillonite

		KSF
84	III.2.3	Isotherme d'adsorption du cobalt sur la montmorillonite KSF
84	III.2.1 (A)	Isotherme d'adsorption linearisée du cuivre sur la montmorillonite KSF selon la relation de Freundlich
85	III.2.2 (A)	Isotherme d'adsorption linearisée du nickel sur la montmorillonite KSF selon la relation de Freundlich
85	III.2.3 (A)	Isotherme d'adsorption linearisée du cobalt sur la montmorillonite KSF selon la relation de Freundlich
87	III.2.1 (B)	Isotherme d'adsorption linéarisée du cuivre sur la montmorillonite KSF selon la relation de Langmuir
87	III.2.2 (B)	Isotherme d'adsorption linéarisée du nickel sur la montmorillonite KSF selon la relation de Langmuir
88	III.2.3 (B)	Isotherme d'adsorption linéarisée du cobalt sur la montmorillonite KSF selon la relation de Langmuir
90	III.1	Comparaison de l'adsorption des éléments cuivre, nickel et cobalt par la bentonite KSF
91	III.2	Comparaison de l'adsorption des éléments cuivre, nickel et cobalt par la bentonite de Maghnia.

A rectangular image featuring a vibrant sunset over a body of water. The sky is a mix of deep reds, oranges, and purples, with a large, bright sun partially obscured by dark, silhouetted clouds. The water in the foreground reflects the colors of the sky. Overlaid on this image is the text 'INTRODUCTION' on the top line and 'GENERALE' on the bottom line, both in a white, serif, all-caps font with a slight drop shadow.

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Il est indéniable que le développement industriel et technologique présente de grands avantages aussi bien sur le plan économique que social. Cependant l'inconvénient est que ce développement s'accompagne de diverses pollutions de tous les milieux de l'environnement qui est devenu une préoccupation majeure. Dans ce domaine la recherche est orientée vers les matériaux efficaces stables et surtout très bon marché.

Les argiles attirent de plus en plus l'attention des chercheurs en vue de leurs diverses applications. Elles sont très répandues dans la nature. Leurs utilisations sont connues depuis l'antiquité (poteries, céramiques...), et sont les plus anciens matériaux façonnés par l'homme. Leurs variétés et leurs propriétés ont permis de les utiliser dans différents secteurs.

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui suscite un grand intérêt depuis de nombreuses années (Brigatti et al, 1995 ; Bereket et al, 1997 ; Auboiron, 1998 ; Marcos, 2001). Ceci explique, les nombreux travaux concernant les réactions d'échanges dans le système argile- eau (Pons et al, 1981 ; 1982 ; Tessier, 1984 ; etc).

A l'heure actuelle un des principaux objectifs de l'étude des interactions argile/polluant concerne l'utilisation des argiles comme barrière de surface, ou on peut stocker différents déchets tels que les métaux lourds. Les propriétés spécifiques des argiles (hydratation, gonflement, piégeage des polluants, faible conductivité hydraulique) expliquent l'essentiel de leurs propriétés d'isolement.

De point de vue de l'utilisation des argiles comme barrière, l'amélioration la plus courante et la moins coûteuse d'un site consiste à recouvrir le matériau composant le fond de la décharge par une argile naturelle modifiée.

Dans ce contexte, le travail présenté se propose de relier les variations de la perméabilité avec les modifications structurales et micro structurales pouvant être induites par la fixation d'un cation métallique sur un matériau argileux dans des conditions de laboratoire.

Nous essayerons de donner une caractérisation physico-chimique de deux échantillons (KSF qui est une argile commercialisée et une argile sodée qui est une argile extraite du gisement de Maghnia « ouest Algérien ») susceptible de pouvoir être utilisée sur les sites de stockages de surface pour fixation des métaux lourds.

Des études nous ont amené à sélectionner l'échantillon de KSF qui par sa proportion en smectite, nous a paru le plus apte à l'utilisation sur site, en outre par le caractère hétérogène ce matériau nous a semblé intéressant pour une étude plus fondamentale des conséquences de la rétention des cations polluants par l'argile sur l'évolution des propriétés macroscopiques.

Une fois l'argile choisie, le problème s'est posé du choix du cation polluant. Parmi les cations généralement étudiées (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni...) nous avons choisi le Cu, Co, Ni et en particulier le Cu parce que d'une part c'est un métal fortement toxique et faiblement retenu par l'argile.

L'argile en contact de l'eau libère une quantité de ces métaux, dans le but de réduire ce retour dans l'environnement, nous avons modifié la surface de l'argile avec un organosilane.

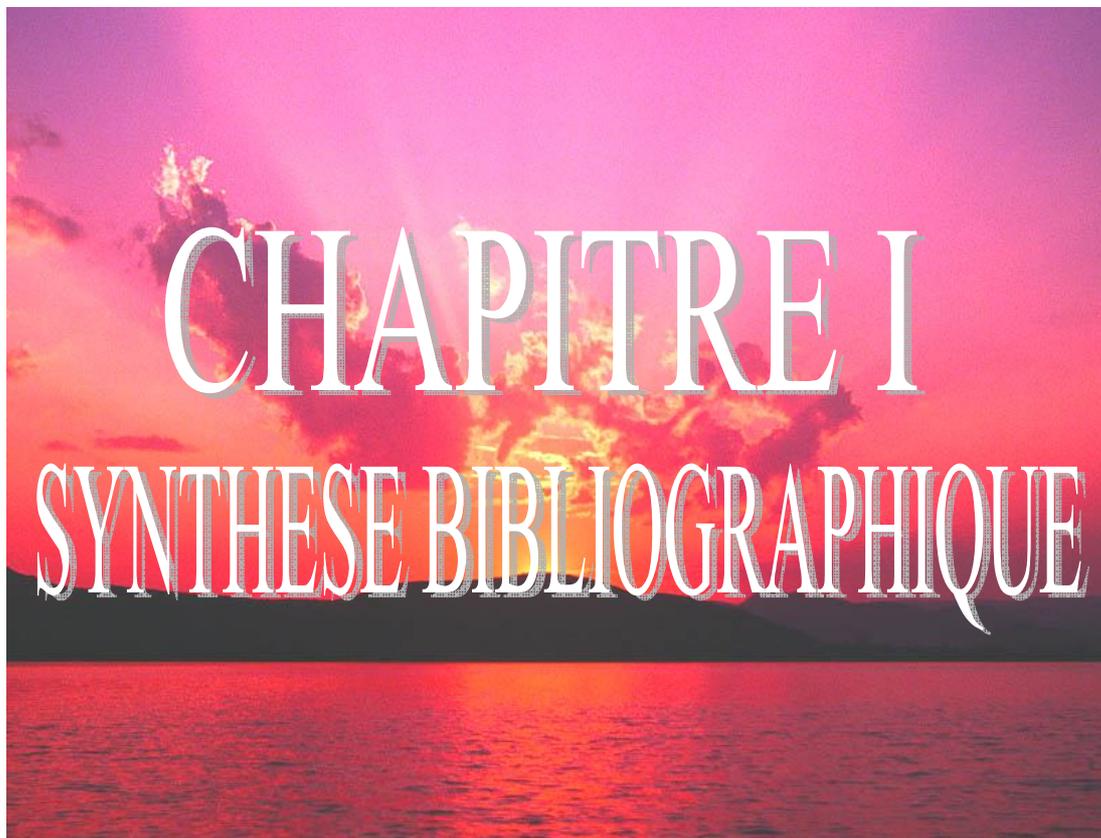
Une étude précédente a montré que le cuivre n'est pas facilement fixé, même avec des argiles modifiées.

Ce mémoire se compose de 3 chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons les argiles avec leurs propriétés générales, les métaux lourds ainsi que les phénomènes d'adsorption.

Dans le deuxième chapitre, nous passerons en revue les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées ainsi que les protocoles utilisés pour préparer les échantillons.

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats obtenus sur les différents échantillons, en particulier, les isothermes d'adsorption qui seront modélisés par l'équation de Langmuir ou de Freundlich.



1.1. GENERALITES SUR LES ARGILES

Introduction :

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore les cosmétiques, en médecine....

Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles et particulièrement les montmorillonites, jouent un rôle important dans le stockage des déchets toxiques. A cet égard, les argiles gonflantes de la famille de smectite ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de ces déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement.

Donc par leur fort potentiel de gonflement, leur faible perméabilité, leur capacité d'échange des cations permettant le rôle de « piège » face aux polluants métalliques, les montmorillonites sont d'excellent matériaux utilisées pour stockages des déchets toxiques (Shackelford et al, 2000 ; Egloffstein, 2001).

1.1.1. Définition des argiles :

Le terme argile désigne des particules solides, faites d'aluminosilicates dont les rayons apparents sont inférieur à 2 μm (Mering, 1978 ; Vanree et al, 1992). Toutefois, il existe des minéraux finement divisés qui ne sont pas des argiles, il

ne suffit pas de broyer autant que possible ces minéraux comme la pyrophyllite ou le talc pour en faire des argiles (Van Damme et al, 1987 ; Suratman, 1985).

I.1.2. Minéralogie, cristallographie et structures des argiles :

(Brindley et Semple, 1977) ont montré que la taille des particules d'argiles doit être suffisamment petite pour que l'énergie adsorbée soit négligeable et vérifie la relation :

$$\mu d < 0,01$$

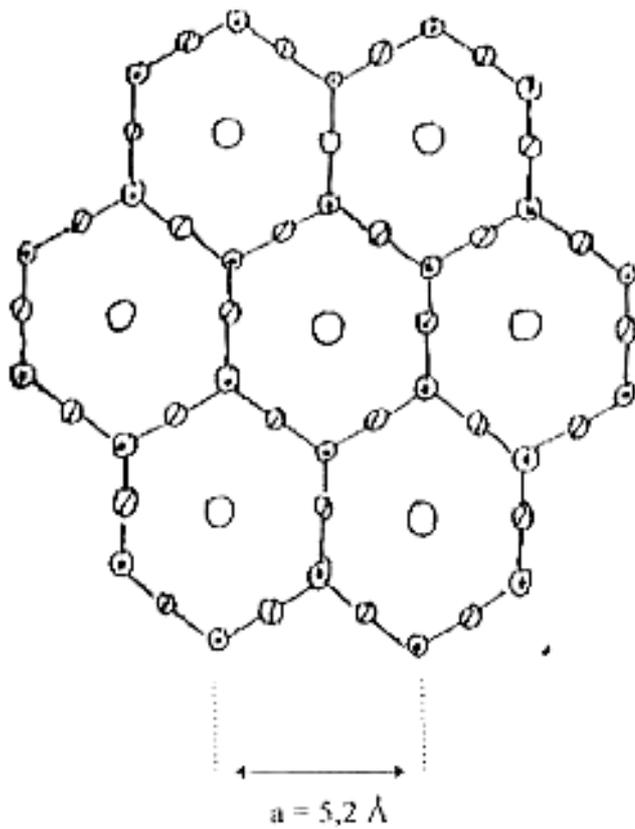
Où μ est le coefficient d'adsorption linéaire d'énergie et le d diamètre apparent des particules.

La réalisation de cette condition qui garantit une intensité maximale en diffraction des rayons X impose à ces minéraux des tailles qui doivent être inférieures ou égale à 2 μm .

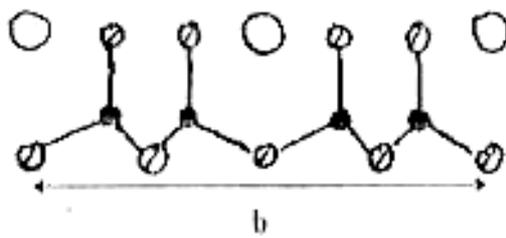
Une particule d'argile se présente sous forme d'un empilement de feuillet qui lui confère une structure lamellaire. Le feuillet est constitué au minimum de deux couches structurales :

I.1.2.1. Couche tétraédrique :

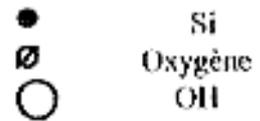
La couche tétraédrique est formée par un enchaînement de petits tétraèdres liés par leurs trois sommets. Au centre de ces tétraèdres on trouve des atomes de Si^{4+} ; Al^{3+} ou Fe^{3+} . Les plans de base de chaque tétraèdre sont constitués par des atomes d'oxygènes.



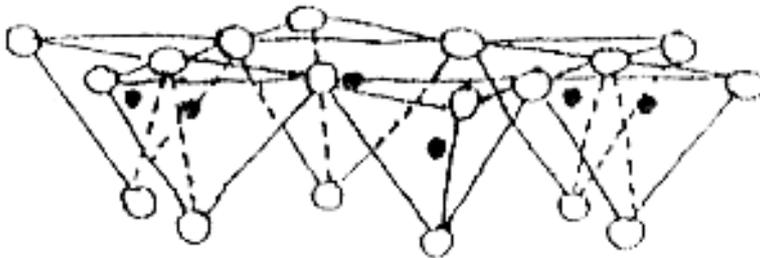
Projection sur le plan xoy



4 O, 2 OH
4 Si
6 O



Projection sur le plan yoz



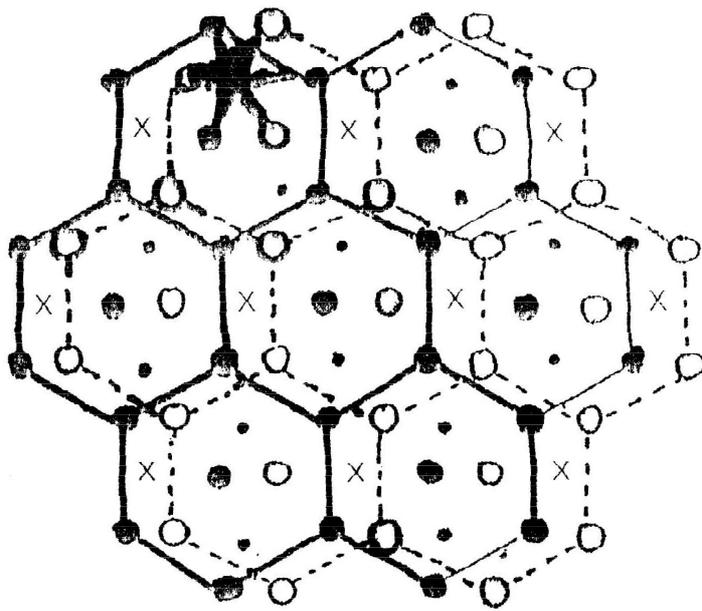
Enchaînement tétraédrique

Figure I.1 : Représentation de la couche tétraédrique

1.1.2.2. Couche octaédrique :

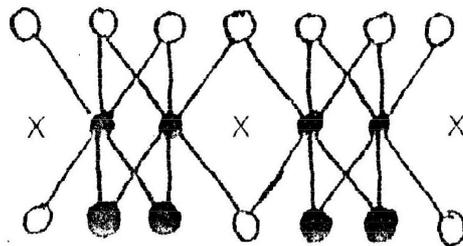
Elle est formée par l'enchaînement d'octaèdres, dont les sommets du motif sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles qui forment un assemblage hexagonal compact. Les centres peuvent être occupés par les cations tels que Al^{3+} et Fe^{3+} ou Mg^{2+} et Fe^{2+} . Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalents) la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédrique est occupées par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) et/ou octaédrique (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ; Mg^{2+} , Li^+). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.



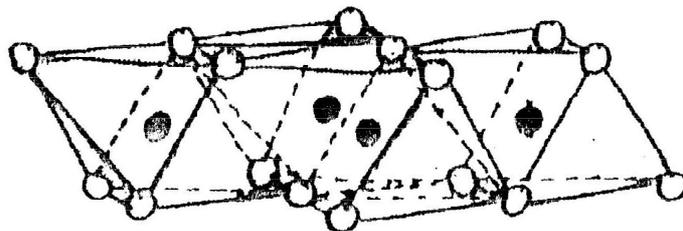
- : OH
- : O
- : Al
- X : Site vide

Projection sur le plan xoy



- 6 OH
- 4 Al ou 6 Mg
- 4 O, 2 OH

Projection sur le plan yoz



Enchaînement octaédrique

Figure I.2 : Représentation de la couche octaédrique

Les différents groupes des minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches.

L'organisation structurale (Caillère et al, 1982) des phyllosilicates se base une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblage octaédrique (O^{2-} et OH^-) et tétraédrique O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en positions tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent planétairement pour constituer des couches octa et tétraédrique dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèle s'appelle espace interfoliaire.

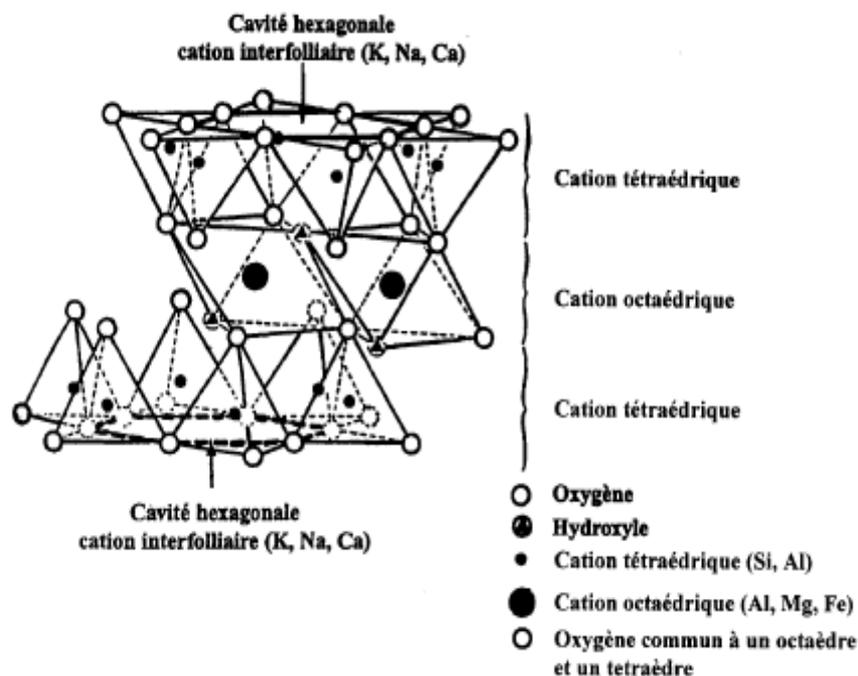


Figure I. 3 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2.1

I.1.3. Types structuraux et classification des argiles :

Les travaux de L'AIPEA (association international pour l'étude des argiles) (1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro (1994), ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

- Types de feuillets 2 :1 ou 1 :1
- Charge globale du feuillet
- Nature des cations interfoliaire

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Cette classification fait l'objet de plusieurs théories se basant par exemple sur l'interprétation des courbes thermiques, sur la porosité etc.

La classification retenue est celle adapté par (Mauguin, 1928 et 1930 ; Hendricks, 1929). On distingue ainsi 4 groupes :

I.1.3.1. Minéraux à 7 Å :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1:1, son épaisseur est d'environ 7Å.

Ces minéraux appartiennent à la famille de la kaolinite dont la formule est



La couche tétraédrique est formée par la liaison de tétraèdre SiO_4 dans un arrangement hexagonal. La base des tétraèdres est approximativement coplanaire et leurs sommets pointent dans la même direction (Schoonheydt, 1995). Ces minéraux ont une capacité d'échange de base faible (10meq pour 100g) et un gonflement nul.

I.1.3.2. Minéraux à 10 Å :

Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédrique de type tétra octa tétra. Il est qualifié de T : O : T ou de

type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10Å. L'empilement des feuillets est iono-covalent de trois couches élémentaire oxygénées et hydroxylées : une couche à coordinance octaédrique autour d'un ion Al^{3+} ou Mg^{2+} comprise entre deux couches à coordinance tétraédrique autour d'un ion Si^{4+} . Dans le cas idéal, ces ensembles sont neutres : $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ ou $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$. L'espace interfoliaire brut est variable suivant la direction (001) tel que les argiles montmorillonitiques.

1.1.3.3. Minéraux à 14 Å :

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couche octaédrique interfoliaire.

Cette famille de chlorites à une formule chimique :



Les chlorites sont des silicates d'aluminium, de magnésium et de fer, contenant des groupes hydroxyles. Leur structure typique des phyllosilicates, explique le parfait clivage en lamelles des chlorites, tétraèdres, ayant au centre le silicium et aux sommets quatre atomes d'oxygènes, mettent en coparticipation trois atomes d'oxygènes. L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite.

1.1.3.4. Minéraux interstratifiés :

L'épaisseur de feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1. Cette classification est déduite des travaux de (Mckenzie, 1975 ; Brindley, 1996).

feuille	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1 :1	0	Kaolinite $(\text{Si}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Antigorite $(\text{Si}_4)(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	$\neq 0$		Berthierines $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}^{2+}_{6x}\text{M}^{3+}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	$\neq 0$	Pyrophyllite $(\text{Si}_8)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Talc $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
2 :1		SMECTITES	
	0.4 à 1.2	Montmorillonite $(\text{Si}_8)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_y^+$ Beidellite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_x^+$	Hectorite $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_y^+$ Saponite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_x^+$
	1.2 à 1.8	Illites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{M}^{2+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ K^+_{x+y}	Vermiculites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{M}^{3+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ K^+_{x-y}
		Micas	
	2	Muscovite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{K}^+_2$	Phlogopite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{K}^+_2$
	4	Margarite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{Ca}^{2+}_2$	Clintonite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{Ca}^{2+}_2$

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates 2 :1 et 1 :1

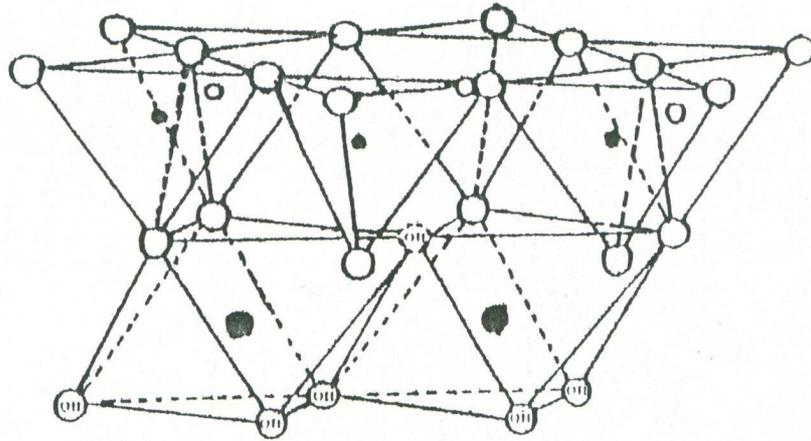


Figure I. 4 : Structure du kaolin

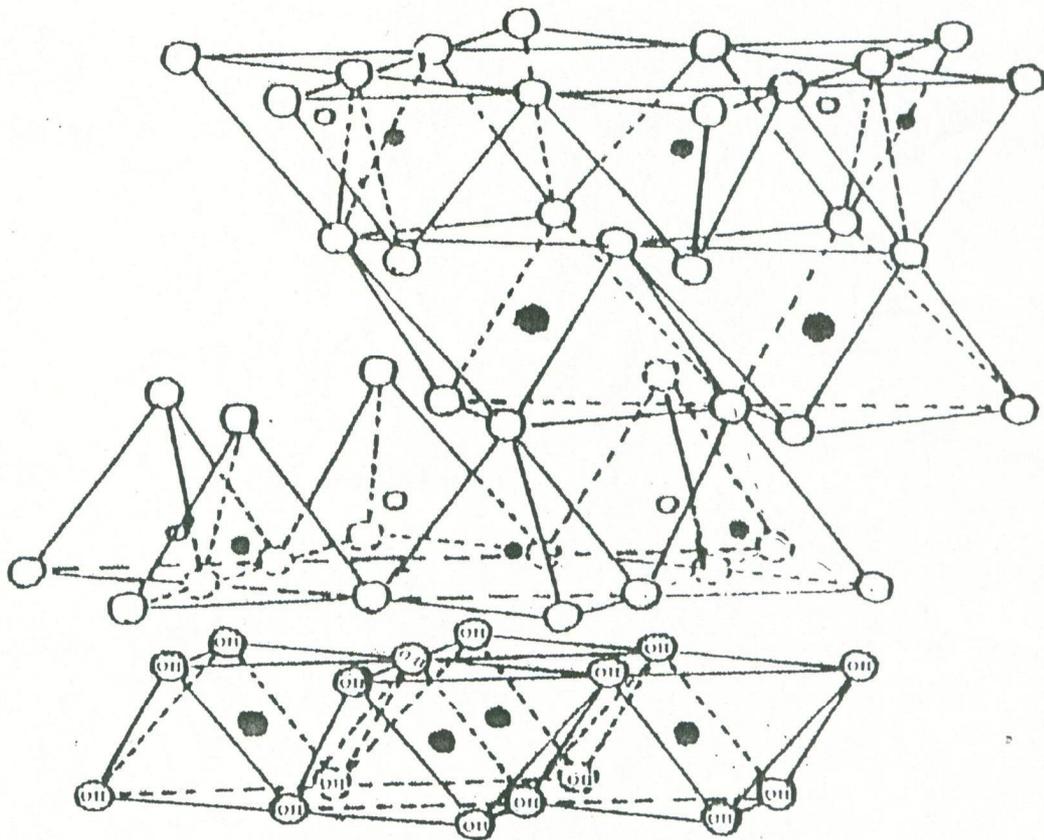


Figure I. 5 : Structure de la chlorite

Parmi l'ensemble d'argiles les plus importantes sont les kaolinites ; les illites ; et les smectites.

Dans cette étude nous intéresserons à la montmorillonite qui est une smectite.

SMECTITES :

L'empilement des feuillets est désordonné; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Les substitutions d'atomes sont importantes.

Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption des molécules variées (eau, cations, molécules organiques, molécules inorganiques) au niveau de l'espace interfoliaire qui s'écarte, $d = 18\text{\AA}$.

Les smectites, ou montmorillonites, sont généralement calciques ou sodiques. Elles sont formées dans les sols mal drainés plutôt alcalins. Les feuillets de smectites peuvent s'intercaler régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets argileux, souvent illitiques. L'ensemble forme des interstratifiés.

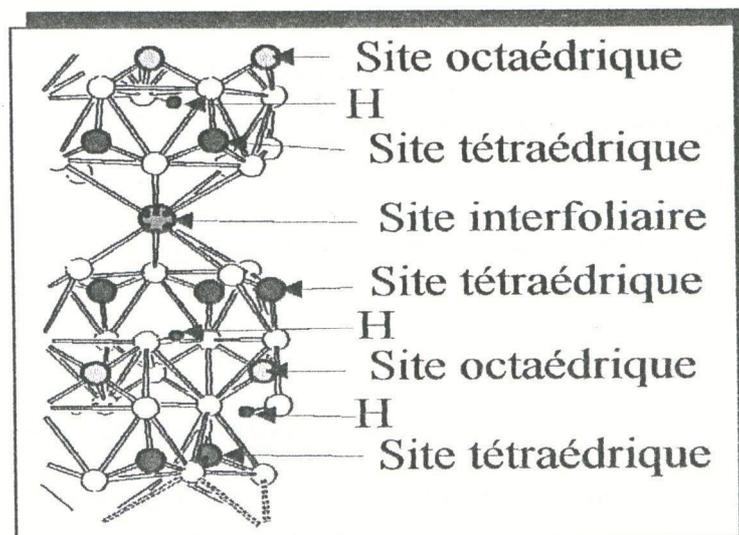


Figure I. 6 : Les sites Te & Oc des Smectites

I.1.4. Organisation texturale des matériaux argileux :

Grâce à l'utilisation d'une technique expérimentale telle que la DRX et la microscopie électronique à transmission MET et microscopie électronique à balayage MEB, les différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux :

Parmi ces trois nous intéresserons à la phase solide.

I.1.4.1. Organisation de la phase solide :

Trois unités structurales composent la phase solide : le feuillet, la particule, l'agrégat (Touret et al, 1990)

I.1.4.1.1. Le feuillet :

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argiles, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Séparés les uns des autres par une quantité d'eau variable. Ils sont regroupés parallèlement au sein d'édifices que nous appellerons particule.

I.1.4.1.2. La particule :

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement des feuillets identique parallèlement à leur plan de base. La structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets montre qu'elle peut être ordonnée (distance interfeuillets constante) ou désordonnée (Pons, 1980). Il existe un nombre important de termes pour désigner les particules.

La particule primaire (Mering et Oberlin, 1971) il s'agit d'une particule monocristalline qui correspond au « domaine de cohérence interférentiel » (Drits et Tchoubar, 1990).

La particule plus grossière obtenue après une dispersion dans certaines conditions constituées par l'association des plusieurs particules primaires qui a été désignée par (Mering et Oberlin, 1971) comme particule libre.

La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale dans le plan ab, est particulièrement important (Ben Rheim et al, 1986 ; Pons et al, 1982 et 1987 ; Tessier, 1984). Ces auteurs avaient été amenés à concevoir une juxtaposition, par les bords, des cristallites présentant une légère désorientation les unes par rapport aux autres.

Aylmore et Quirk (1971) avait introduit dans la montmorillonite la formation, par chevauchement face à face à partir des particules libres ou primaires d'édifices à extension latérale.

1.1.4.1.3. L'agrégat :

L'agrégat est un assemblage des particules dont l'arrangement est gouverné par le type des forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein d'agrégat, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. Tessier (1975), en prenant pour référence les données de (Mering et Oberlin, 1971) et de (Van Olphen, 1963), portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules : bord à bord et face- face. L'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé « unité morphologique ».

La montmorillonite est une argile possédant des unités morphologique très déformable. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, étant donné qu'il n'existe pas ou peu d'association face-face des particules primaires conduisant à des agrégats, mais seulement des liaisons bord-bord entre particules primaires, qui joueraient un rôle de charnières

(Tessier, 1975). Mais cette déformation est certainement limitée du fait que les particules possèdent une certaine rigidité.

1.1.4.2. Empilement :

Types d'empilement des minéraux argileux :

Si on considère les principales espèces minéralogiques, trois grands types d'empilements sont à considérer (Pedro, 1994) :

- Empilement ordonné : dans ce cas les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (kaolinites ou illites).
- Empilement semi ordonné : les feuillets successifs présentent des translations « semi définies ». Les feuillets sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.
- Empilement désordonné : Dans ce cas d'empilement, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule.

1.1.5. Modification structurale des argiles :

L'avantage du modèle ionique, des phyllosilicates, permet de localiser les échanges créés par des remplacement d'atomes (Suratman, 1985 ; De Calle et al, 1975 ; Cailler et al, 1982). Le remplacement peut être total ou partiel. Il existe deux types de remplacement (Bahranowski et al, 1997).

1.1.5.1. Remplacement ne créant pas de charge :

Il est observé dans le cas des remplacements d'atomes de même électrovalence : Fe^{3+} remplace Al^{2+} par exemple.

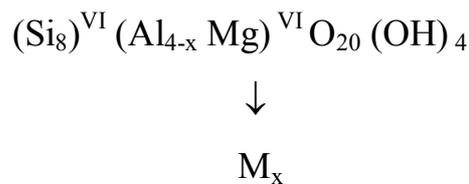
1.1.5.2. Remplacement créant une charge négative :

Dans les argiles gonflantes des substitutions ioniques confèrent aux feuillets une charge négative. L'électrovalence créée ne dépasse pas une unité de charge (Mering, 1975). Les substitutions peuvent se produire en position :

- octaédrique comme la montmorillonite où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} , ou l'hectorite ou la laponite dans lesquelles le Mg^{2+} est substitué par Li^+ .
- tétraédrique comme dans la beidellite ou les vermiculites où Si^{4+} est substitué par Al^{3+} .

1.1.5.2.1. Séries dioctaédrique : (Mering, 1975)

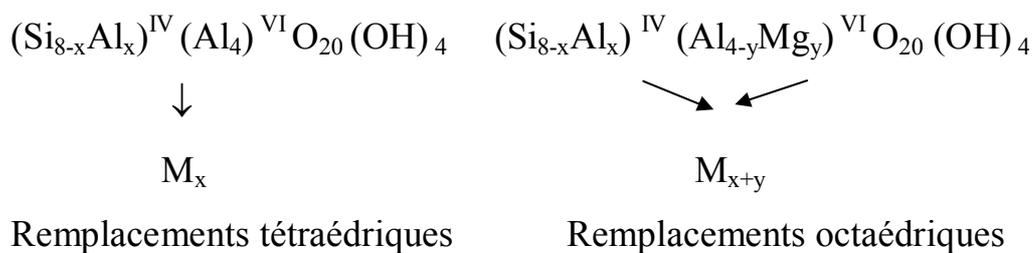
La montmorillonite acquiert sa charge à partir du remplacement octaédrique des atomes Al par des atomes Mg. la formule structurale est comme suit :



Les chiffres IV et VI indiquent les positions tétraédriques et octaédriques.

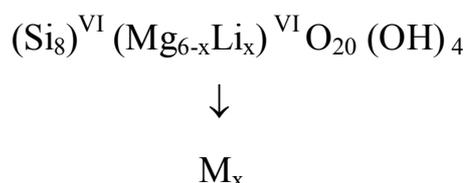
Le symbole M_x indique la présence des cations compensateurs donnant x valence par maille. La charge x est généralement comprise entre 0,5 et 0,9. Le remplacement de Fe^{3+} par Al^{3+} et de Fe^{3+} par Mg^{2+} , est majeur.

La beidellite est caractérisée par les remplacements tétraédriques avec x égal environ 0,9. Néanmoins, des remplacements octaédriques peuvent donner une charge(x+y) allant jusqu'à 1,20.

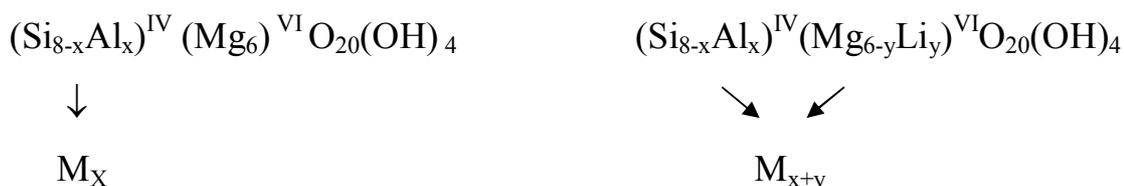


1.1.5.2.2. Séries trioctaédrique : (Mering, 1975)

L'hectorite est équivalente à la montmorillonite et doit sa charge au remplacement du Mg par Li. La charge x est de l'ordre de 0,6 à 0,7 par maille, sa formule est :



Comme la beidellite, la saponite est trioctaédrique avec une charge approximativement égale à 1 selon que les remplacements soient tétraédriques ou bien octaédrique.

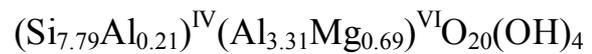


1.1.5.2.3. Le Modèle HMH ou modèle de Hofmann, Marshall et Hendriks : (Mering, 1975)

Le modèle HMH , qui est basé sur des résultats d'analyses chimiques et de DRX(données analytiques) des argiles, stipule que la somme des atomes silicium et des atomes métalliques présents dans la structure est toujours 12 ou 14 atomes par unité de maille. Autrement dit, il n'existe que deux séries de structures distinctes : les dioctaédriques et les trioctaédriques.

A partir de ce modèle théorique, ces auteurs ont réussi à calculer la charge de la structure par maille. L'écart entre celle-ci et celle déduite à partir de la mesure de la C.E.C n'excède pas 20%, à titre d'exemple les charges octaédrique et tétraédrique de la montmorillonite dont la C.E.C est de 1,14 meq/g sont :

-Théoriques : 0,8 et 0,95



Ici on a un ajout de 3% d'aluminium pur.

- Mesurées à partir de la C.E.C/ 0,5 à 0,9

I.1.6. Capacité d'échange cationique :

Les phyllosilicates sont caractérisées par sa « capacité d'échange cationique » CEC définie comme étant le nombre des cations monovalent (équivalent chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100g de minéral.

La capacité d'échange cationique CEC est liée à la charge négative des feuillets. Celle ci est due aux substitutions de Al^{3+} par Mg^{2+} et Mg^{2+} par Li^+ dans la couche octaédrique, c'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile (Caillere et al, 1982), la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situés à la surface du feuillet est telle que les forces d'attractions sont faibles. On peut dire que c'est une CEC interne, et du type Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique que les substitutions sont possibles.

La CEC représente la quantité totale de cations susceptibles d'être échangés. (Chiu et al, 1990) ont mis au point une méthode d'utilisation d'électrodes à ion divalent pour la détermination de la CEC des argiles. Cette méthode est rapide ; simple, spécifique pour un ion donné et utile pour les études cinétiques.

Pour les cations plus gros que le Li^+ , la CEC disparaît à des températures plus élevées (en général, supérieurs à 400°C). A ces températures, l'argile perd

ses hydroxyles de constitution. Le départ des hydroxyles rend la couche octaédrique accessible aux cations de taille plus grandes que celle de lithium (Shultz, 1969). Dans ce cas il faut noter la disparition simultanée de la CEC de l'hydratation et la capacité de dispersion.

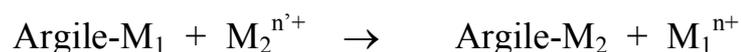
La localisation des cations échangeables est un facteur très important. Dans la kaolinite les cations échangeables sont localisés sur les bords des particules alors que dans les autres argiles ils sont localisés partiellement sur les bords et les faces des particules (Mering, 1978). Pendant longtemps les auteurs ont admis que la totalité des cations échangeables de la montmorillonite se situaient entre les feuillets. Or ceci impliquerait des dimensions de particules bien plus grandes que celle observées. En se basant sur ce fait, d'autres localisations ont été proposées :

– Cations interne : ce sont des cations situés entre les feuillets, leur capacité d'échange est de l'ordre de 75 – 80 meq/100g d'argile. L'hydratation interne permet l'échange de ces cations par les ions présent dans le milieu dispersif

– Cations superficiels : ils sont localisés à la surface des particules. Leur capacité d'échange est estimée à 20. Ils sont responsables des propriétés des suspensions (pH, viscosité,...). Ces cations superficiels se divisent en deux, les cations localisés sur :

- les faces (plans 001) des particules argileuses. Ils sont même nature que ceux situés entre les feuillets mais se comportent différemment.
- La périphérie des feuillets, ils sont responsables des phénomènes de rigidité des gels et de la floculation.

On peut écrire les phénomènes d'échange comme suit : (Caillère et al, 1982)



Des équilibres s'établissent en général rapidement, entre les cations en solution et les cations fixés, et l'on a :

$$\alpha \frac{(M_{1sol})}{(M_{2sol})^{n/n'}} = \frac{(M_{1fixé})}{(M_{2fixé})^{n/n'}}$$

α est un coefficient spécifique de l'argile et du couple de cations échangés. Cette équation a une conséquence fondamentale, elle montre que l'équilibre dépend de la concentration de la solution, par exemple si l'échange est entre un ion monovalent et un divalent l'effet de l'ion monovalent est doublé alors que celui de l'ion divalent est multiplié seulement par $2^{1/2}$ lorsqu'on double la concentration des ions en solution (Caillère et al, 1982).

La charge négative peut aussi parvenir du remplacement des groupes OH⁻ par O²⁻, créant ainsi un déficit de protons. Cette charge négative acquise par la maille est nécessairement neutralisée par des cations compensateurs situés à l'extérieur de la structure de la maille. La cohésion des particules est assurés par les forces polaires ou ionique ainsi créés. Ces forces proviennent du moment dipolaire des molécules d'eau interfeuillet, ainsi l'hydratation des feuillet et les cations compensateurs se retrouvent liés. Il y'a aussi le remplacement de Si⁴⁺ par Al³⁺ et parfois par Fe³⁺ (Robert, 1975).

Dans les montmorillonites les substitutions sont désordonnées, diminuant ainsi la cohésion entre les feuillet ce qui facilite la dispersion. Dans ce cas, les cations monovalents se fixent dans les cavités hexagonales (couches hydratées) et peuvent neutraliser localement toutes les charges négatives du feuillet. Par contre les cations divalents ont tendance à quitter les cavités hexagonales pour s'associer à la couche d'eau. L'aluminium de la couche tétraédrique peut être substitué par le fer et du titane alors que dans la couche octaédrique il peut être substitué par Mg, Fe, Zn, Ni, Li ou Cr (Mering, 1978 ; 1975) . Le cuivre peut être substitué par le baryum (Chiu et al, 1990).

I.1.7. Rôle des cations échangeables :

Le gonflement peut être qualifié idéal. Il n'est en fait observé que sous des conditions bien précises, dépendant du couple matériau cation compensateur. Hendricks et al (1940) sont les premiers intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Il ressort des nombreuses études ultérieures (Mering et Glaeser, 1954 ; Norrish, 1954 ; Suquet, 1978 ; Besson, 1980 ; Pons et al ; 1981 ; 1982 ; Ben Rhaiem et al, 1986 ; Touret et al, 1990 ; Faisandier, 1997) qu'il existe deux groupes de cations compensateurs :

Ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tout les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation : Na^+ ; Li^+ , H^+ et Ag^+

Ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral) : Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} .

Norrish (1954), a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant pour la série des alcalins et le calcium :



Un certain nombre des travaux ont montré que la présence des certains métaux comme cations échangeables pouvait diminuer le gonflement interfoliaire (Kozaki et al, 1999 ; Auboiron, 1998 ; Krishna Mohan et al, 1999). Certains essais fait avec des cations d'un grand rayon ionique tels que le plomb ou le césium ont montré le rôle des « grand cations » à la diminution de la capacité d'hydratation interfoliaire (Guyen, 1991 ; Bereket et al, 1997 ; Auboiron, 1998).

I.1.8. Hydratation et déshydratation des argiles :

Lorsqu'on met certaines argiles au contact de l'eau ou d'une solution (en particulier polaire) on constate une dispersion des particules : les distances entre feuillets augmentent, il y a gonflement. Inversement, un échantillon placé en atmosphère sèche perd son eau et les cristallites tendent à se rapprocher en formant des agrégats assez durs. Ces phénomènes de dispersion ou d'agrégation caractérisent les minéraux argileux (Suratman, 1985 ; De La Calle et al, 1975).

La dispersion ne dépend pas de la basicité du milieu mais dépend de la nature du cation échangeable. L'eau pénètre entre les feuillets, elle hydrate les cations échangeables (De la Calle et al, 1975). Il y a interaction entre l'eau et le cation échangeable, particulièrement le sodium, le minéral argileux n'intervient pas lui-même. Les molécules d'eau se glissent entre les feuillets en quantité variable (De La Calle et al, 1975). Le gonflement est illimité et la dispersion est maximale dans le cas des cations monovalents en particulier pour Na^+ , Li^+ et Ag^+ (Mering, 1975 ; De La Calle, 1975). Lorsque les particules sont empilées par leurs faces de façon désordonnée elles ne peuvent être dispersées qu'en présence des cations monovalents, par contre lorsqu'elles sont empilées bord à bord la dispersion devient impossible même en présence de sodium (Mering, 1975 ; De La Calle, 1975). Quand on passe des cations monovalents déjà cités au potassium, le gonflement rencontre des difficultés à se réaliser. Pour tous les cations monovalents plus gros que K^+ , il est pratiquement impossible de fixer plus d'une couche d'eau (Robert, 1975).

La pénétration des molécules d'eau entre les feuillets qui constituent une particule (Hendriks et al, 1940 ; Mering, 1946 ; Pons, 1980 ; Cases et François, 1982). Ce phénomène d'hydratation interfeuillelet augmente la distance entre les feuillets. Des études par DRX de phyllosilicates hydratés sous pression relative contrôlée ont montré que l'eau s'y organise en couches moléculaires planes (Ben Brahim, 1985) celle-ci pour les cations divalent ou l'hydratation est

généralement limitée à 3 couches d'eau, avec une structure hexagonale (Robert, 1975). Avec des atomes oxygènes se plaçant aux sommets des hexagones réguliers, trois molécules d'eau se trouvant sur le plan horizontal ; les trois autres pivotant présentent les ions H à la verticale de l'oxygène. Les hydrogènes du plan hexagonal médian ou des plans externes peuvent assurer la stabilité de la couche moléculaire. D'autres auteurs ont montré l'existence, pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydrates successifs à 1,2,3 et 4 couches d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,6 ; 15,6 ; 18,6 ; 21,6 Å respectivement. Le plus souvent, on observe des états interstratifiés entre ces différents états homogènes (Bradley et al, 1937 ; Mering, 1949 ; Douglas et al, 1980 ; Pons, 1980 ; Ben Rhaiem et al, 1986 ; Bérend, 1991 ; Gaboriau, 1991).

Les distances interfoliaires passent brusquement de 21,6Å (hydrate à 4 couches d'eau) à 30Å et au delà, sans que l'on puisse mettre en évidence de distances comprises entre ces deux valeurs (Ben Rhaiem et al, 1987 ; Pons et al, 1987). Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets.

Tant que l'argile n'a pas été soumise à un chauffage trop intense, les phénomènes d'hydratation et déshydratation sont réversibles. Il est pratiquement impossible d'éliminer toute l'eau inter-feuillets à la température ordinaire (Mering, 1975 ; Robert, 1975).

L'eau d'adsorption se divise en deux formes :

- L'eau d'hydratation des cations.
- L'eau se fixant sur la surface oxygène des particules argileuses.

Les smectites montmorillonites présentent une dispersion maximale par rapport aux autres minéraux argileux (C.H.Y et al, 1990), elles ont de grandes capacités d'échanges cationiques.

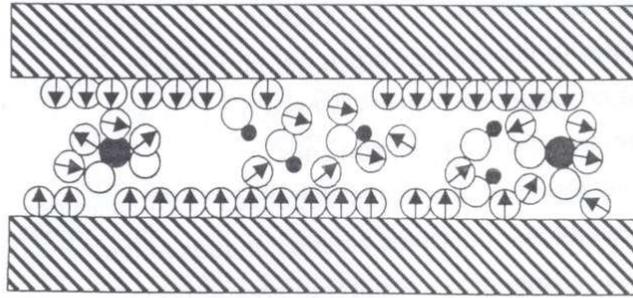


Figure I.7 : Illustration de l'effet polarisant des cations dans l'espace interfoliaire des argiles sur les molécules d'eau.
 ● : cation, ○ : OH⁻, ⊕ : H₂O et ⊖ : H₃O⁺

I.1.9. Propriétés des argiles :

Les minéraux argileux sont des éléments cristallisés dont on est à même prévoir les propriétés physico-chimiques en portant de leurs structures (Donadieu, 1980).

Ils se caractérisent par trois propriétés principales :

I.1.9.1. Capacité d'échange cationique :

La substitution dans la couche tétraédrique ou octaédrique par des cations de valence inférieure à celle de Si⁴⁺ ou Al³⁺ crée un déficit de charges positive et confère au feuillet une charge globale négative.

Des cations échangeables (Na⁺, Ca²⁺,...etc.), localisés dans l'espace interfoliaire. Cet échange est quantifié par une grandeur CEC exprimé par 100g d'argile anhydre, pour la montmorillonite la CEC est importante, elle peut varier de 65 à 130 meq/100.

Les argiles présentent la propriété de pouvoir permuter leurs cations avec d'autres cations se trouvant dans la solution aqueuse imprégnante (Azzouz, 1994).

L'ensemble des ions présent dans la double couche diffuse ou ayant formés des complexes de types « outer-sphère », avec la surface sont généralement considérés comme étant facilement échangeables. Dans le cas des argiles phyllosilicates pour lesquels les charges fixes sont essentiellement négatives, ces ions sont principalement des cations.

Le tableau ci-dessous présente les C.E.C des différents types d'argiles (Eslinger et Paever, 1988)

minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	C.E.C. Milliéquivalent/100g
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectite	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

Tableau I.2 : Capacité d'échange cationique des différentes argiles

1.1.9.2. Propriété de gonflement :

L'introduction des molécules d'eau et de cations volumineux entre les feuillets augmente la distance interfoliaire (Greenland et al, 1981). Grim et Bradley ont montré que phénomène de gonflement est lié à la concentration et à la nature des cations échangeables situés à l'espace interfoliaire.

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer l'eau. L'élimination des molécules d'eau par déshydratation qui sont des opérations réversibles permet de restreindre cet espace interfoliaire. C'est d'ailleurs, la volarisation de cette propriété particulière qui a permis d'obtenir des argiles pontées.

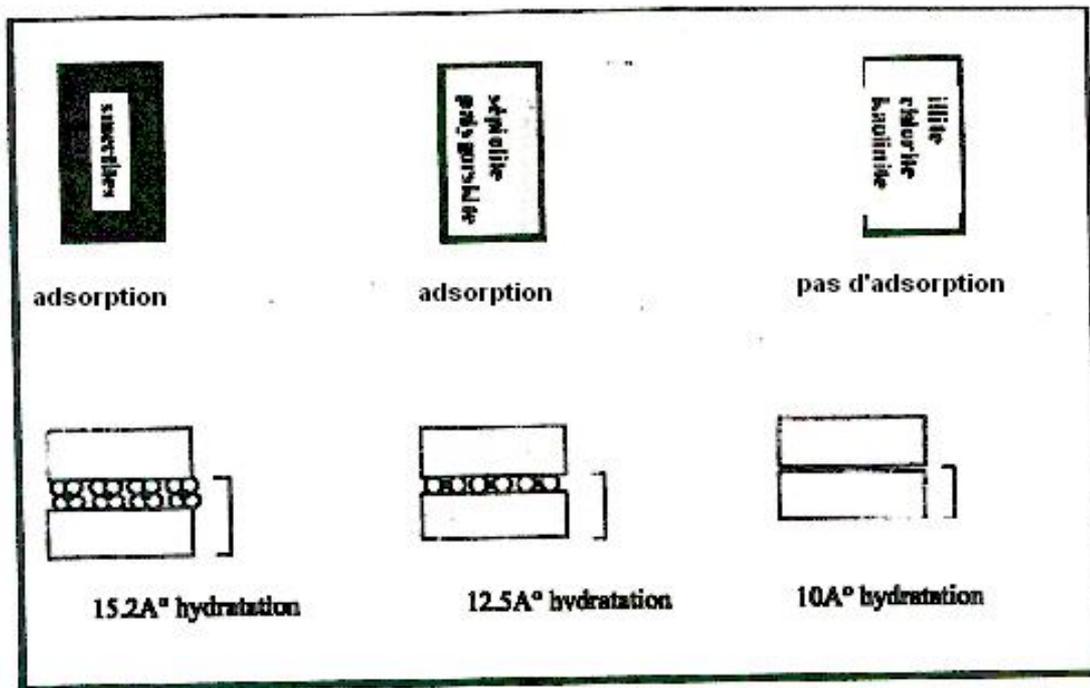


Figure I.8 : capacité d'adsorption d'eau par les particules argileuses.

1.1.9.3. Propriété Colloïdale :

Cette propriété est très importante dans les procédés de purification des argiles, car elle permet d'éliminer des impuretés non argileuses par sédimentation.

Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une charge négative. Grâce aux forces de répulsion entre les grains argileux chargés négativement, on a la formation de suspension stable.

Charge négative ou bien un double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

1.1.9.3.1. La notion de double couche :

La double couche est formée d'une couche de faible épaisseur recouvrant la surface du grain et d'une couche diffuse mobile formant comme un nuage électronique autour du grain. La couche interne est représentée par les charges négatives appartenant à la particule, la couche externe par le nuage d'ions qui entoure et neutralise les charges de la première couche. L'ensemble est neutre :

les charges négatives, portés par la particule et les anions de la couche externe, sont exactement compensée par les charges positives des cations. Les inclus dans la double couche, entouré des molécules d'eau constituant la solution micellaire.

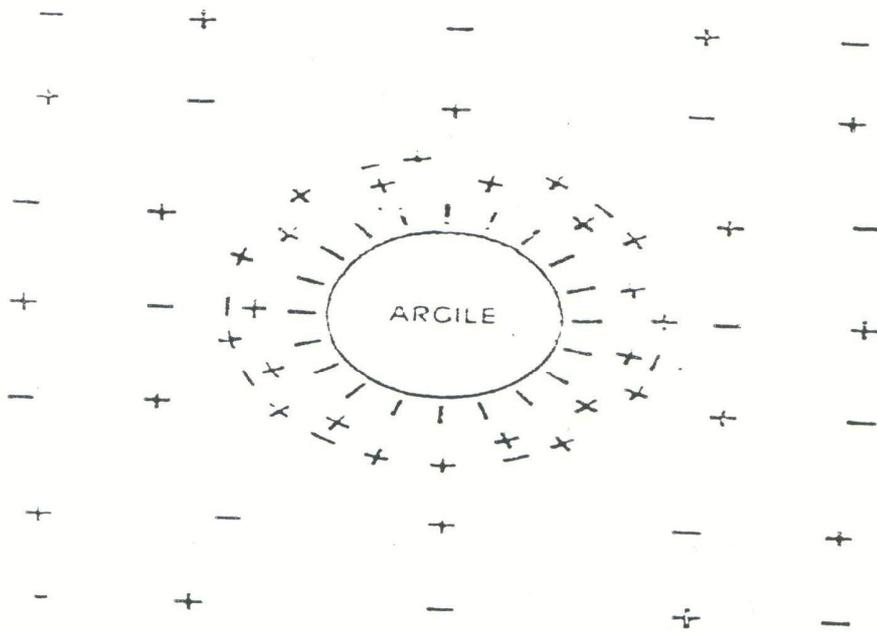


Figure I. 9 : Représentation schématique de la double couche

I.1.10. Charges des surfaces argileuses :

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge :

- Une charge permanente ou structurelle liées aux substitutions ionique (Al^{3+} pour Si^{4+} dans T, Mg ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans O), dz. signe négatif
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactant, de signe + ou -.

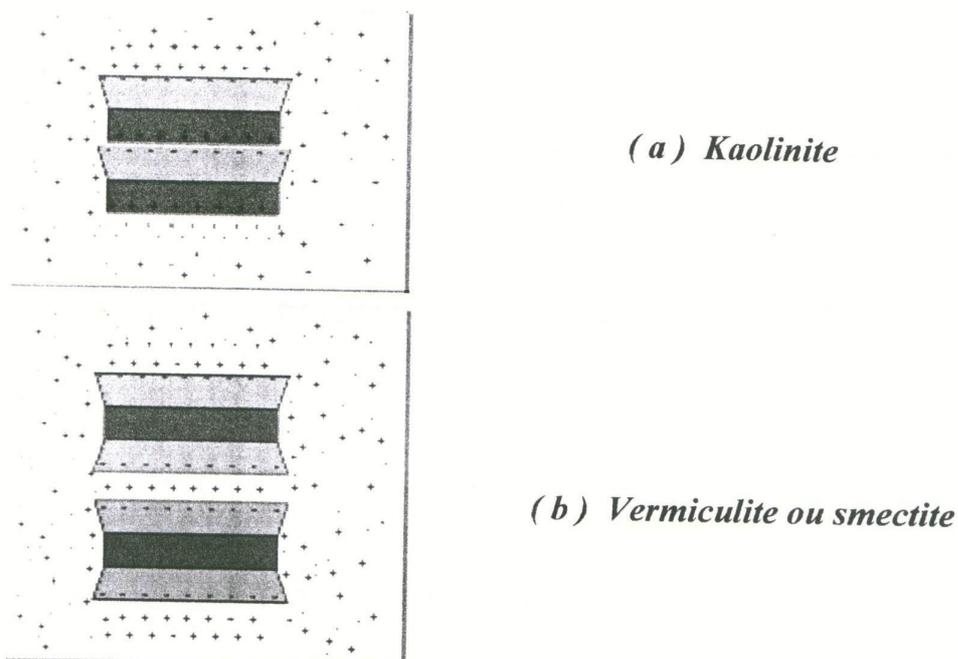


Figure I.10 : Adsorption à l'équilibre et échange ionique

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique : H se lie davantage par rapport à OH, une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique se développe : les

OH se lieit davantage et une charge négative se développe. A l'équilibre au point de charge zéro, il n'existe pas de capacité d'échange.

I.1.11. Champs d'application des argiles :

Les minéraux argileux et les argiles sont appliqués dans nombreux domaines, pour les géologues, les argiles apportent des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation). Les ingénieurs civils s'intéressent aux propriétés des argiles autant que matériel industriel (matériaux de construction, réfractaires), les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants.

Quelque soit la discipline, la structure cristalline des argiles est importante car elle est responsable des propriétés spécifiques du minéral. En plus on peut aussi trouver son utilisation dans forages des puits pétroliers où elle est appelée boue de forage ; activée, elle s'appelle terre décolorante dans l'industrie des corps gras, elle peut aussi décolorer les sucres ; utilisée dans l'industrie des papiers ; modifiée par pontage, utilisée dans la fonderie, l'industrie des détergents; elle devient un agent catalytique de beaucoup de réactions chimiques; elle peut être aussi utilisée dans les domaines de médecine et cosmétique.

I.1.12. Les Argiles Montmorillonitiques :

I.1.12.1. La montmorillonite :

La montmorillonite provient de la transformation naturelle des cendres volcaniques dont l'altération s'est produite il y a des milliers d'années par lessivage alcalin ou acide (Allen, 1946 ; Edelman, 1947 ; Lapparent, 1936).

Elle fut découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de MONTMORILLON dans la vienne (France). Son nom a été attribué par Damour Salvetat. (Damour, Salvetat, 1847).

Le minéral argileux est connu sous le nom commercial « BENTONITE » qui dérive de fort béton dans le WYOMMING (USA) (Davis et al, 1928 ; Erylander, 1929). La bentonite est friable, tendre et onctueuse au toucher. Sa couleur varie considérablement : blanche, crème, marron, rouge, verte et bleue sombre.

1.1.12.2. La structure de la montmorillonite:

La montmorillonite est un alumino-silicate phylliteux. C'est une smectite avec des feuillets élémentaire de type 2/1 séparés par des molécules d'eau. L'étude de la structure de la montmorillonite a fait l'objet de plusieurs théories. Seules une hypothèses à été retenue, celle d'Hofmann (Hofmann et al, 1933) – Hendricks (1942) et Marshall (1935). La structure de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite et du talc (Mering, 1975).

Le cristal est constitué par une couche médiane d'ions d'aluminium hexacoordonnés entre deux couches externe d'ions de silicium tétraédrique.

Les ions silicium sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont constitués par des atomes d'oxygènes. Les ions aluminium sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyle.

La formule structurale de la montmorillonite comme celle de la pyrophyllite est d'écrite comme suit : 20 ions O^{2-} , 4 ions OH^- , 4 ions Al^{3+} et 8 ions Si^{4+} . Ce modèle est donc un modèle ionique, en effet dans cette représentation idéale, les liaisons Si-O par exemple sont des liaisons covalentes partielles. Si l'empilement des feuillets est bien ordonné dans les vermiculites. Il n'est pas de même pour les smectites.

Ou bien la composition chimique théorique de la maille élémentaire de la montmorillonite est représentée par la formule suivante :



Où :

M : représente les cations échangeables

x : nombre de cations : il varie entre 0,5 et 0,85

VI : désigne la couche octaédrique

IV : désigne la couche tétraédrique

Les paramètres cristallins (Hoffmann et al, 1933 ; Hendricks, 1942 ; Marshall, 1935) sont :

$$a = 5,3 \text{ \AA}$$

$$b = 9,05 \text{ \AA}$$

$$c = 9,6 \text{ \AA} \text{ pour le cristal anhydre}$$

Le paramètre c n'est pas constant, sa valeur dépend de la nature des cations localisés entre les feuillets et de la quantité d'eau adsorbée.

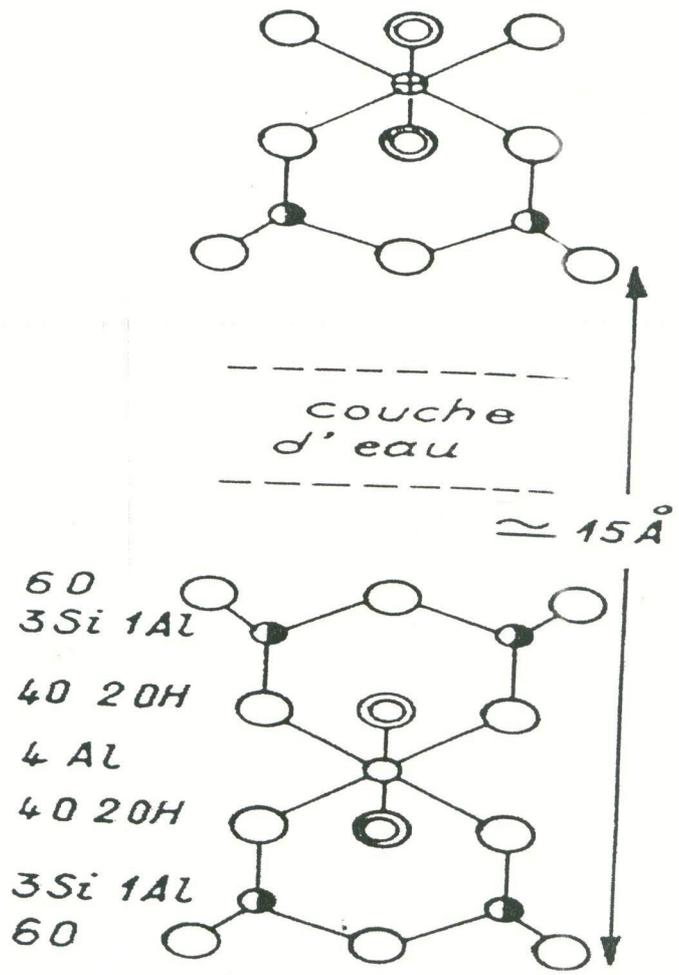


Figure I. 11 : Structure de la Montmorillonite

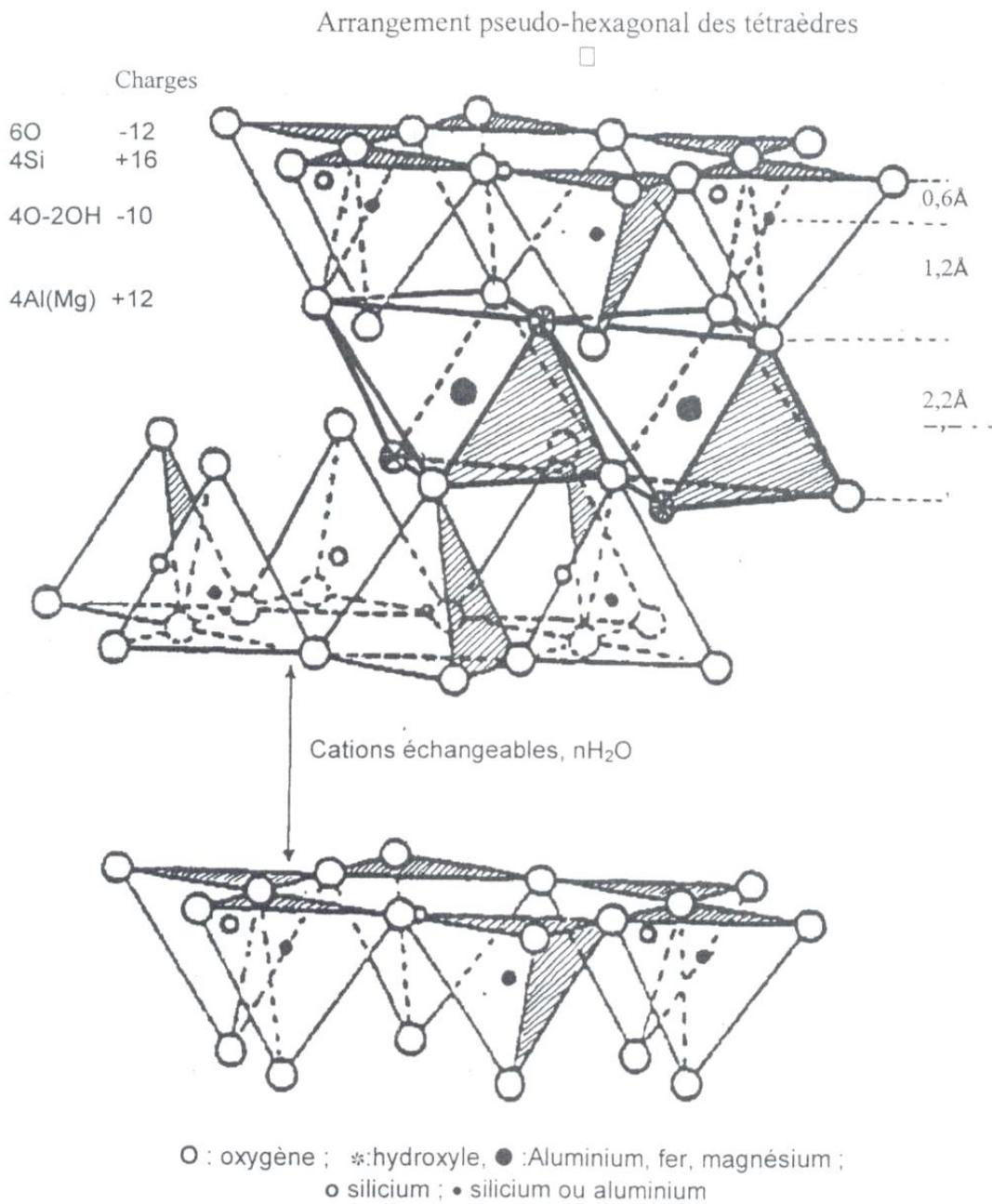


Figure I. 12 : La structure de la Montmorillonite

I.1.13. Propriété & caractéristique des argiles montmorillonitiques :

I.1.13.1. La capacité d'échange :

Les atomes d'aluminium de la couche octaédrique sont substitués par des atomes de magnésium. Ce qui crée un déficit de charges positives au sein du cristal. Il sera compensé par des cations H^+ , Na^+ , Cu^{2+} , ...etc., qui se placent entre les feuillets aux endroits les moins encombrés liée électrostatiquement au feuillet.

Les faibles liaisons ioniques créent entre les cations compensateurs et les feuillets les rendent réversiblement échangeables par des cations de solution saline mise en contact de l'argile.

I.1.13.2. Localisation des cations échangeables :

Pendant longtemps les auteurs ont admis que la totalité des cations échangeables de la montmorillonite se situait entre les feuillets. Or ceci impliquerait des dimensions des particules bien plus grandes que celles observées.

En se basant sur ce fait d'autres localisations ont été proposées.

I.1.13.3. Hydratation de la montmorillonite :

Nombre de couche d'eau	Espace interfeuillets (Å)
0	9,6
1	12,5
2	15,5
3	18,5
4	21,5

Tableau I.3 : Gonflement de la montmorillonite du WYOMING d'après Bradley et al

GRIM-Bradley (Grim et al, 1968) ont étudié l'hydratation de la montmorillonite de la WYOMING, ce qui leur permis de mettre en évidence la propriété du gonflement des montmorillonites ou les cations échangeables situés dans l'espace interlamellaire attirent des molécules d'eaux qui s'y organisent en couches moléculaires plane et écartent les feuillets.

Les cations compensateurs se transforment en micelles hydratées et sont assimilées à un macro anion formé d'un noyau argileux tapissé d'ions oxygéné et hydroxyles fortement liée autour les quelles gravitent des ions positifs assurant une certaine stabilité à la suspension argileuse. Dans une suspension argileuse les particules négatives sont sollicitées par des forces de types répulsives électrostatiques ou attractives de Van der-Walls.

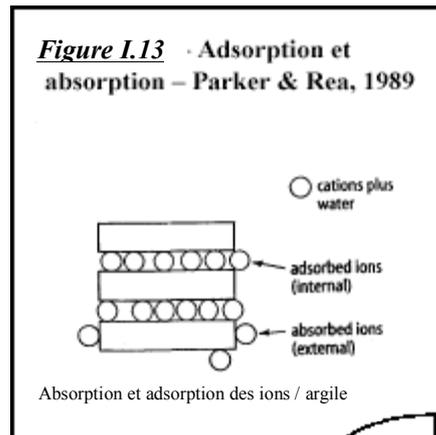
Si les forces répulsives sont importantes les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats, ainsi la stabilité de la suspension est assurée.

Dans le contraire les particules s'agglomèrent, il y a phénomène de la floculation.

I.1.14. Rôle des argiles dans la rétention des éléments traces :

Les éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols sont rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes. L'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du réactant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. Les argiles interviennent suite à leurs propriétés d'adsorption et d'absorption et leur capacité à former des complexes organo-minéraux (argile oxyde humus). Rappelle ces propriétés, l'absorption consiste en l'accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles. L'adsorption regroupe les processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. Il s'agit de processus complexes que l'on peut schématiser. La surface argileuse est chargée négativement (charge fixe), cette charge est neutralisée par des cations positifs

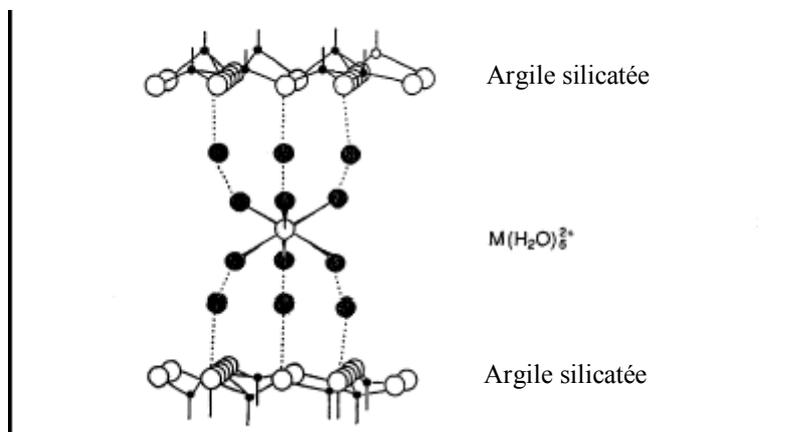
venant de la solution en contact, ces cations définissent la charge diffuse ou couche de Gouy. Les ions de la couche diffuse sont adsorbés mais peuvent être échangés avec d'autres ions si la composition de la solution change. Si les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles (adsorption spécifique), la couche fixe incorpore des ions et la couche de Gouy devient chargée négativement.



Les éléments traces vont donc être transportés avec les colloïdes par l'eau ou le vent, sédimenter ou former des agrégats par floculation. La désorption est souvent lente et incomplète. La sorption se produit au niveau des surfaces des argiles par liaisons ioniques.

Le cation métallique garde sa sphère d'hydratation et n'est donc pas en contact direct avec la surface argileuse tant que les molécules H₂O et les groupes OH⁻ ne forment pas des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygènes des surfaces argileuses. A ce stade, le cation métallique se rapproche de l'argile, la liaison devient plus forte vu la perte de la sphère d'hydratation. La réversibilité du processus dépend d'un cation à un autre (taille, charge, degré d'hydratation) et de la nature du minéral et des conditions environnementales (pH).

Figure I.14 - Transport des éléments traces par les colloïdes – Parker & Rea, 1989



Les propriétés d'adsorption varient selon la nature de l'argile, en particulier selon la capacité d'échange cationique. Parmi les argiles, les montmorillonites et les vermiculites ont les capacités les plus importantes.

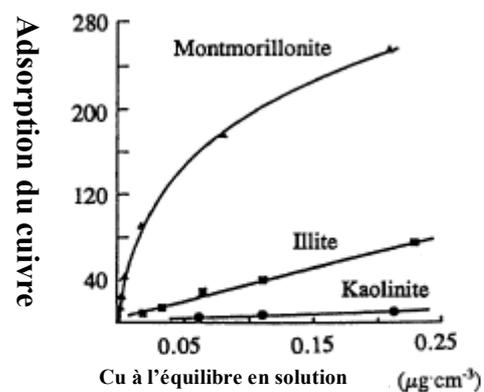


Figure I. 15 : Adsorption du Cu par montmorillonite, illite, kaolinite (Mclaren et al, 1981)

I.1.15. Biodisponibilité des métaux lourds :

Les argiles jouent un rôle dans le piégeage biologique des métaux lourds toxiques. En particulier, elles réduisent les effets toxiques pour différents métaux (Cd, Pb, Hg, Cu, Ni). Illustre les expériences de Stotzky et al. Ces

expériences démontrent l'habilité de différentes argiles à protéger les bactéries dans les sols ou les champignons des effets toxiques du Ni, Cd, Zn et Pb. En présence de Pb, le taux de croissance des populations est limité pour la kaolinite, moyen pour la palygorskite et élevé pour la montmorillonite. Ces tendances reflètent le taux de capacité d'échange de ces différents minéraux (faible pour la kaolinite, moyen pour la palygorskite, et élevé pour la montmorillonite).

I.1.16. Méthodes d'analyses des minéraux argileux :

L'identification des minéraux argileux fait appel à plusieurs méthodes de caractérisation, on peut citer quelques méthodes :

I.1.16.1. La diffraction de rayon X :

La technique de diffraction des rayons X ont pris leur essor à partir de 1912, date la quelle Van Laue et ses collaborateurs Freundlich et Kniffing à Munich réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction de RX par cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés. La technique a évalué très rapidement et les premières structures cristalline simples ont été déterminés, un an après, l'expérience de Laue, par W.H et M.L. Bragg. La diffraction des RX est devenue aujourd'hui une technique classique d'identification de la structure de la matière ainsi que la composition des solides cristallisés. Dans ce cas, la diffraction des RX est adaptée à l'étude de la structure des bentonites. Dans DRX des argiles, les raies les plus intense correspondent aux réflexions perpendiculaire aux plans des feuillets et donne sont représentatives des distances réticulaires d_{001} . Ces distances permettent après soustraction des épaisseurs des feuillets, d'accéder aux distances inter feuillets.

La méthode des poudres trouve son principal emploi dans la détermination des minéraux. Chaque corps cristallin produit en effet un spectre qui rend

compte de sa structure interne et qui par la suite est caractéristique de cette substance. On peut considérer que tout diffractogramme X est une sorte « d'empreinte digitale » spécifique, qui permet de distinguer un minéral d'un autre (Aubouin et al, 1973).

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10$ nm) sur échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y'a adsorption d'une partie d'énergie et excitation des atomes avec émission de radiation 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 (Moore & Reynolds, 1989).

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Où

n : Nombre entier correspond à l'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé.

d : Espace basal en Å

θ : L'angle de diffraction.

1.1.16.2. Analyse thermogravimétrie (ATG) :

Elle donne en fonction de la température les pertes de masse que subit l'échantillon au cours de son chauffage. Elle permet aussi de localiser les températures de déshydratation de l'argile ainsi que la décomposition des espèces intercalaires. Les courbes ATG se présentent sous formes de paliers traduisant la perte de poids par le départ de la matière.

1.1.16.3. Analyse thermique différentielle (ATD) :

Cette opération permet de détecter les températures d'apparitions des transformations de caractère endothermique et exothermique et d'évaluer les énergies mises en jeu. Elle confirme aussi les données de ATG, évalue les

chaleurs de réactions et en évidence des phénomènes ne traduisant pas l'échange de matière (changement d'état).

1.1.16.4. Spectroscopie infrarouge :

Cette technique sert à déterminer les groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées.

Elle est considérée comme l'une des méthodes complémentaires de la diffraction des rayons X pour l'étude structurale des argiles. Elle permet aussi de rendre compte des modifications à l'intérieur d'un réseau cristallin et de différencier un matériau dioctaédrique d'un matériau trioctaédrique.

1.1.16.5. La microscopie électronique à balayage :

Cette technique est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électron et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaire ou celui des électrons rétro diffusés est utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de l'ordre de 0,01 micron. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement (Velde, 1995).

1.1.16.6. Le microscope électronique en transmission :

Cette technique permet d'étudier la forme des particules argileuses. Une suspension d'argile est déposée sur une grille de Cu recouverte d'un film de matière organique. Le faisceau d'électron est absorbé davantage par les argiles que par la matière organique du support, ceci donne une ombre indicatrice de la forme des particules. La MET à haute résolution permet d'observer des couches minces des matériaux argileux et de déduire les modes d'empilement des feuillets.

1.2. GENERALITE SUR LES METAUX LOURDS

Introduction :

Les métaux lourds sont naturellement présents dans la croûte terrestre en quantités variables sous forme des traces mélangées à d'autres minerais ou sous forme de gisement (mine de cobalt, de nickel). Du point de vue physique, le terme « métaux lourds » se rapporte aux éléments de densité supérieure à 5g/cm^3 , il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbitale d insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et bloc f du tableau périodique) à l'exception du scandium, titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p.

1.2.1. Source de pollution :

Les métaux lourds proviennent essentiellement du secteur industriel, de l'incinération des déchets et du transport. Ces polluants sont le plus souvent liés à des activités industrielles spécifiques (procédés industriels et combustion de combustible fossiles), (Fourneaux, Marijns, 1996).

Les eaux de toiture sont aussi chargées de métaux lourds (cuivre, zinc, plomb,).

Les transports routiers sont les sources importantes d'émission de plomb, de cuivre et de zinc. Environ la moitié des émissions de métaux lourds proviennent de l'utilisation de combustibles fossiles non gazeux (produits pétroliers) (Steiner, 1995).

Le stockage des déchets dans les sols conduit à des graves problèmes de pollution des eaux souterraines en cas d'infiltration des percolas de décharge.

I.2.2. Propriété physico-chimique des métaux lourds :

Les métaux lourds possèdent les propriétés physique générales des métaux : bonne conductivité thermique, et électrique, ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. ces cations métalliques qui présentent à la fois des densités de charge élevée et un caractère électrophile due à la possession d'orbitales vides, ont des propriétés d'acide de Lewis, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables.

En 1958, Ahrland et Chalt (Ahrland et al ,1958) ont proposé une classification des ions métalliques, d'après leur aptitude à la chélation, selon deux catégories en se basant sur l'électronégativité :

La première catégorie concerne les ions du types (a) ou dit durs. Elle est caractérisée par la formation des liaisons électrovalences. La coordination est dominée principalement par l'interaction électrostatique entre charges de signe opposées.

La stabilité est en fonction de la charge et du rayon de l'ion métallique. En effet, plus la charge est élevée et le rayon est petit, plus la stabilité est grande.

Le rayon ionique du métal joue un rôle important dans la sélectivité de rétention.

Sur le **Tableau I.4** figurent les valeurs des rayons ioniques et métalliques du Cu, Co, Ni.

Elément	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
Rayon Ionique (Å)	0,96	0,72	0,69
Rayon métallique (Å)	1,28	1,26	1,25

Tableau I.4 : Les rayons ioniques et métalliques du Cu, Co, Ni

Nous sommes proposés d'étudier les éléments métalliques lourds Cu, Co, Ni en raison de leurs sources d'émission naturelles et industrielles de ces polluants dans l'environnement.

LE COBALT

Masse atomique	58,9332 uma
Rayon atomique	1,67 Å
Configuration électronique	Ar 4s ² 3d ⁷
Point de fusion	1495 °C
Point d'ébullition	2870 °C

LE NICKEL

Masse atomique	58,6934 uma
Rayon atomique	1,62 Å
Configuration électronique	Ar 4s ² 3d ⁸
Point de fusion	1455 °C
Point d'ébullition	2730 °C

LE CUIVRE

Masse atomique	63,546 uma
Rayon atomique	1,57 Å
Configuration électronique	Ar 4s ¹ 3d ¹⁰
Point de fusion	1083 °C
Point d'ébullition	2567 °C

I.2.3. Rétention des métaux par les argiles :

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide.

Ces mécanismes sont :

- La précipitation, engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral. Elle résulte d'une rupture de sursaturation, après nucléation hétérogène.
- L'absorption, correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide.
- L'adsorption, correspondant à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments dissous.
- L'échange d'ions, correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (ex : interfoliaire), par un ion présent à l'état dissous.

Dans ce mémoire, on se limitera à l'adsorption et à l'échange d'ion.

I.2.3.1. Affinité des métaux lourds :

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 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 se 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.

Et il existe aussi 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 (Sigg et al, 1994).

1.2.3.1.1. Influence du pH :

Dans la plupart des cas, l'adsorption des métaux lourds augmente avec le pH. Cette constatation n'est pas nécessairement vérifiée dans des systèmes compétitifs ou les métaux coexistant avec certains agents complexant comme la matière organique dissoute (Marcos, 2001). En dehors de ces cas de figure particulière et de façon générale, en milieu acide, l'échange de cations prédomine (Alberga et al, 1994), alors que l'adsorption de sphère interne est prépondérante à pH neutre ou alcalin (Alloway et al, 1990). Lorsque le pH augmente, la proportion de métal fixé augmente sur une plage de pH étroite (Sigg et al, 1994).

Ce phénomène a été clairement observé pour la fixation de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur deux montmorillonites par Barbier et al, (2000). Deux facteurs expliquent ce phénomène, lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît. De plus, des nouveaux sites réactionnels peuvent se déprotoner et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu.

1.2.3.1.2. Cinétique de fixation :

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 2 heures, Garcia- Miragaya, 1977 ; Staunton et Roubaud, 1997 ; Auboiron, 1998), jusqu'à des durées dépassant 24 h (Elprince et al, 1980 ; Siantar et Fripiat, 1985 ; Kim et al, 1996).

Selon Auboiron (1998), d'après ses résultats expérimentaux sur la fixation de plomb et de zinc sur la montmorillonite-Ca du Wyoming, l'adsorption est une réaction assez rapide qui atteint l'équilibre en moins de 30 minutes.

Christensen (1984), a montré que 95% du cadmium est fixé dans les 10 premières minutes sur deux sols naturels. La fixation continue ensuite mais très lentement. La cinétique d'adsorption des cations se déroule en deux phases.

La première phase rapide est une adsorption sur la surface extérieure des matériaux. La deuxième phase, beaucoup plus lente, est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur de l'oxyde (Coughlin et Stone, 1995). Le métal forme de façon quasi irréversible plusieurs liaisons de forte intensité avec des sites de fixations internes. Cette irréversibilité de la fixation se traduit par une hystérésis d'adsorption- désorption.

Les expériences de fixation étant effectuées à surface constante et pour un rapport liquide/solide déterminé (masses de bentonite et de solution fixée), il est possible de rechercher assez simplement la dépendance de la vitesse par rapport à la concentration en métal dissous.

Bereket et al, (1997) étudiant la fixation de Pb^2 , Cd^2 , Cu^{2+} et Zn^{2+} montrent d'assez bonnes régularités autorisant à penser que la cinétique est de ordre 1.

1.2.4. La Toxicité des métaux lourds :

1.2.4.1. Le Nickel :

Le nickel est un oligo-élément, le métal et ses composés inorganiques sont considérés comme peu toxiques. Ils peuvent cependant entraîner des troubles cutanés chez les personnes qui les manipulent régulièrement. Les vapeurs de nickel sont sans doute consérigènes au même titre que certains d'autres composés de nickel.

Les associations nickel/ zinc et nickel/ cuivre seraient à l'origine d'effets synergiques.

1.2.4.2. Le cuivre :

L'épuration des eaux résiduaires par les boues activées, peut être perturbée par l'élément cuivre à des teneurs faibles (1mg/l), la vie aquatique est perturbée par des doses beaucoup plus inférieures. Dans le domaine de l'industrie, l'acide

cyanhydrique et l'ammoniac s'avèrent très agressifs pour le cuivre, car ils donnent naissance à des complexes très stables. La toxicité du cuivre est relativement faible, par rapport à sa saveur. Pratiquement, la saveur métallique est astringente des sels du cuivre, elle apparaît pour des doses de 4 à 5 mg/l (Rodier, 1978). Il convient donc d'éviter un séjour trop prolongé en présence du cuivre, surtout si on prend en compte les quantités quotidiennes introduites par l'alimentation.

1.2.4.3. Le cobalt :

Le cobalt est une substance terreuse naturellement présente à l'état de trace dans le sol, les plantes et les aliments. Il est habituellement associé à d'autres métaux comme le cuivre, le nickel, manganèse, l'arsenic.

Le cobalt est un élément que l'on trouve dans toutes sortes de composés chimique présent dans l'environnement. Le cobalt à l'état pur est un métal dur et brillant, de couleur gris, ou noire. Il existe aussi comme le cobalt II et le cobalt III, qui forme un certains nombre des sels organiques et inorganiques.

Le cobalt n'est pas un toxique cumulatif, mais sa toxicité peut intégré dans beaucoup domaine.

I.3. GENERALITE SUR LES PHENOMENES D'ADSORPTION

I.3.1. Définition du phénomène d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'attache des molécules ou des particules sur une surface, doivent être distingué de l'adsorption, le remplissage des pores dans un solide elle correspond à une interaction entre la molécule adsorbable et la surface du solide. Selon la nature des forces mises en œuvre lors de la fixation des molécules à la surface du solide, nous pouvons définir deux types d'adsorption : physique et chimique selon la nature des interactions qui se produisent.

I.3.1.1 Adsorption physique :

Dans l'adsorption physique, nous avons des forces attractions de nature physique comprenant des forces faibles de type de Van der-Walls. L'adsorption physique se caractérise par une réversibilité rapide, peu spécifique, et mise en jeu des énergies faibles.

I.3.1.2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique se caractérise par des forces de nature chimique qui sont responsables des liaisons chimiques entre atomes. Elle est irréversibilité, spécifique et les énergies mises en jeu sont élevées. L'intérêt d'adsorption chimique réside surtout dans ses relations avec la catalyse. Quelque soit le type d'adsorption, le processus est toujours exothermique.

1.3.2. Les modèles d'adsorption :

L'équilibre entre la quantité des substances adsorbées et celles restantes en solution est représenté par des isothermes d'adsorption. Les modèles les plus couramment utilisés pour représenter les isothermes expérimentales d'adsorption des ions métalliques en solutions sont ceux de Langmuir et Freundlich (Mirghaffari, 1998), ou l'isotherme de Langmuir est basé de calculer par simple linéarisation des grandeurs thermodynamique (capacité maximale d'adsorption et constante d'équilibre) et l'isotherme de Freundlich par le calcul de la constante et le coefficient de la relation de Freundlich, ou cette isotherme peut donné le plus souvent une très bonne représentation des résultats expérimentaux. Donc en général l'isotherme Langmuir, Freundlich est utilisée comme des models de base pour donner une interprétation compétitive des isothermes d'adsorption (Heike.B.Bradl, 2004).

1.3.2.1. Isotherme de Freundlich :

Freundlich à établi une isotherme empirique très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution.

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 s'élève. Les argiles ayant un déficit de charge fini (exprimé par la valeur de la CEC), ce modèle peut théoriquement s'appliquer à une description complète de l'adsorption sur les minéraux argileux.

La relation établie par Freundlich est comme suit :

$$q = x/m = K_f (C_{eq})^{1/n} \quad (1)$$

Ou :

x : la quantité adsorbée

m : la masse de l'adsorbant

Ceq : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre.

Ou K_f et n sont des constantes caractéristique du couple adsorbant et qui sont déterminés expérimentalement.

La linéarisation de l'équation (1) donne :

$$\text{Log } x/m = \text{log } K_f + 1/n \text{ log } C_{eq}.$$

K_f : constante de la relation de Freundlich.

$n = Q_0/RT$: coefficient de l'équation de Freundlich. Où

Q_0 : la constante énergétique de distribution des sites d'adsorption

R : constante des gaz parfait.

T : température en Kelvin.

1.3.2.2. Isotherme de Langmuir :

La théorie de Langmuir repose sur trois hypothèses fondamentales :

- l'adsorption se produit sur des sites d'adsorption déterminée et la surface est énergiquement uniforme.

- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule.

-la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée)

Contrairement à l'isotherme de Freundlich, l'existence d'une valeur de q implique un nombre fini des sites d'adsorption et explique la plus large utilisation de l'isotherme de Langmuir pour l'étude de l'adsorption de métaux (Al, Pb, Zn, Cd, Cu, Hg, Ni) par exemple sur les argiles (McBride et Bloom,

1977 ; Viraraghavan et Kapoor, 1994 ; Brigatti et al, 1995 ; Roehl et Czurdra, 1997).

La faiblesse des modèles de Langmuir et Freundlich tient au fait qu'ils ne prennent pas en compte une éventuelle compétition entre deux ou plusieurs éléments pour un même site et que leur utilisation implique l'existence d'une seule valeur de coefficient de distribution sur toute la gamme de concentration. (Langmuir, 1997)

Cette isotherme est représentée par la relation :

$$K_L C_{eq} = \theta/1-\theta$$

Où K_L : représente la constante de l'équilibre d'adsorption adsorbant-adsorbant selon Langmuir.

C_{eq} : la concentration de l'adsorbant à l'équilibre.

θ : Degré de recouvrement des sites de l'adsorbant.

$\theta = q/q_m$ la relation devient :

$$q = q_m (K_L C_{eq} / 1 + K_L C_{eq})$$

La linéarisation de cette relation donne :

$$C_{eq}/q = 1/ K_L q_m + C_{eq}/q_m \quad (2)$$

On trace graphiquement C_{eq}/q en fonction de C_{eq} , on doit obtenir une droite de pente

$1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_L q_m$

On posant $q = x/m$

x : représente la quantité adsorbée de l'ion métallique étudié.

m : la masse de l'adsorbant.

La relation (2) devient :

$$1/x/m = 1/q + 1/q_m K_L / C_{eq} \quad \text{avec :}$$

K_L la constante d'équilibre de Langmuir se déduit à partir de $1/K_L q_m$ et la capacité maximale d'adsorption q_m .

1.3.3. La cinétique d'adsorption :

La cinétique proprement dite n'est pas encore décrite de façon satisfaisante par des équations mathématiques. Elle est gouvernée par deux étapes :

Transport de la molécule vers la particule, par migration, par agitation, ou bien par turbulence.

Migration jusqu'au site d'adsorption par diffusion intra granulaire.

La seconde étape est évidemment la plus lente, et ne peut pas être artificiellement accélérée. La mise à l'équilibre peut prendre plusieurs heures. La cinétique obéit à des équations semblables à celle des transferts gazeux : vitesse décroissante en fonction du déficit d'adsorption et fixation tendant asymptotiquement vers la saturation de l'adsorbant. D'où la règle : « toujours appliquer la granulation minimum possible ».

Deux modèles ont été formulés de façon approfondie :

- le pore diffusion model (PDM) de Weber (Weber, 1984).
- le Homogeneous Surface Diffusion Model (HSDM) de Sontheimer.

Dans le PDM, la molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route, elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore par adsorption.

Dans le HSDM, la molécule s'adsorbe dès l'entrée du pore, à l'extérieur du grain, seul endroit où soit supposé régner un équilibre d'adsorption. Ensuite, la molécule adsorbée « rampe » le long de la surface du pore, selon une loi de diffusion. On rencontre donc successivement deux résistances : la première est un coefficient de transfert de masse dans le film liquide, et la seconde un coefficient de diffusion superficielle.

1.3.4. Les Paramètres influencés le phénomène d'adsorption :

La réaction d'adsorption d'un soluté par un solide est un phénomène dont la cinétique est souvent complexe. La vitesse est fortement influencée par plusieurs paramètres qui peuvent être liés soit : à l'état du solide celui-ci présentant généralement une surface réactive très hétérogène, soit aux conditions physico-chimiques dans lesquelles la solution est réalisée.

1.3.4.1. Paramètres liés au solide :

Ces paramètres sont associés soit à l'état de la surface, soit à la forme ou à la répartition granulométrique des particules du solide.

1.3.4.2. Paramètres liés à la solution :

Les paramètres suivants : concentration de la solution en cation métallique, pH de la solution, ou présence d'éléments étrangers, peuvent affecter la cinétique d'adsorption, ainsi que la quantité de matière adsorbée à l'équilibre.

1.3.4.3. Paramètres liés à la suspension :

Le rapport R solide- liquide est un rapport définissant la dilution. C'est un rapport entre la masse du solide, et le volume de la solution exprimé en (g/l). Ce

rapport, ainsi que la vitesse d'agitation w de la suspension, affectent largement les conditions hydrodynamiques du système, plus particulièrement la nature de l'écoulement du liquide au voisinage des particules, et la diffusion des espèces en solution.

La température du milieu est également un facteur cinétique, et thermodynamique important dans le processus d'adsorption.



CHAPITRE II
CARACTERISATION DES ECHANTILLONS
&
TECHNIQUES UTILISEES

II.1. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

II.1.1. Purification de l'argile :

Introduction :

Les argiles naturelles sont habituellement mélangées à des minéraux non argileux tel que (le quartz, les carbonates, les matières organiques et autres). Avec un traitement fiable on peut éliminer ces traces impuretés.

Les minéraux que nous avons utilisés dans notre étude sont :

Une argile, de type bentonite provenant de gisement près de MAGHNIA, à l'Ouest d'ALGÉRIE, commercialisé par l'entreprise ENOF (entreprise nationale des produits non ferreux) sous l'appellation de « bentonite de fonderie », et une argile commercialisée sous l'appellation KSF.

Pour comprendre les phénomènes de stockage des métaux lourds par ces deux adsorbants, Il est important de les caractériser physiquement et chimiquement.

II.1.1.1. La sédimentation de l'argile de Maghnia :

Cette méthode est basée sur la loi de stockes qui relie la taille des particules à leur vitesse de sédimentation.

$$V = \frac{2gr^2(\rho-\delta)}{9\eta}$$

Où :

r : rayon de la particule supposée sphérique

ρ : masse volumique de la particule.

δ : masse volumique de l'eau (1g/ cm³ à 20 °C)

η : coefficient de viscosité de l'eau (10^{-2} à 20 °C)

Expérimentalement la sédimentation est une opération qui permet la séparation d'une argile à granulométrie à $2 \mu\text{m}$, et l'élimination d'une partie du quartz. La méthode consiste à prendre 20g d'argile brute que l'on agite durant 2 heures dans un litre d'eau distillé. Le pH de la suspension est ajusté à 8 par l'ajout de quelques gouttes de NaOH. La suspension est ensuite versée dans une éprouvette de 1 litre puis laissée au repos durant 24 heures (Karabobi et al, 1996 ; Sassi, 1986).

À l'issue de la période de sédimentation, les 400 cm^3 situés dans la partie supérieure de l'éprouvette sont prélevés, cette partie de la suspension contient les particules de taille inférieure à 2μ (Belarbi, 1997 ; Glaeser, 1954) et qu'on passe après à la centrifugation et récupérer l'argile mouillée qu'on le met à l'étuve à température ambiante. La poudre récupérée contient les particules de 2μ . Le rendement de cette opération est de 7%.

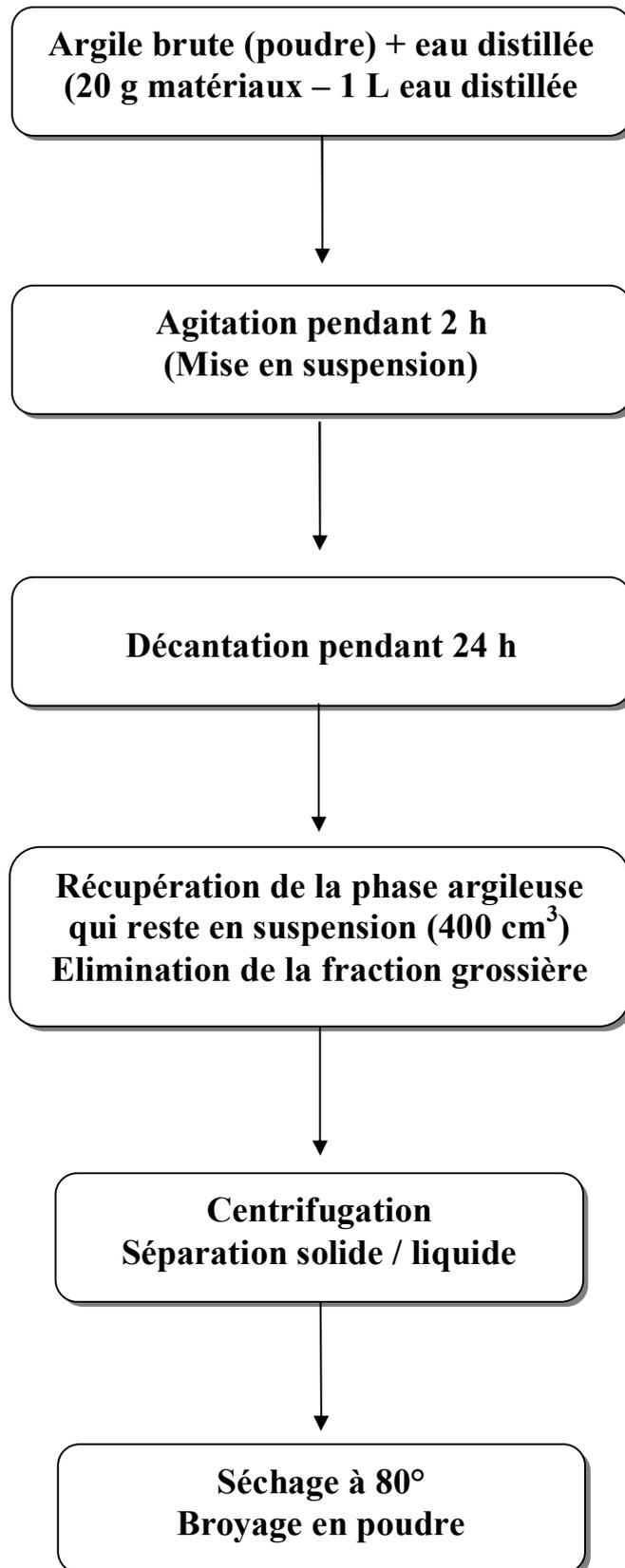


fig II.1. Protocole expérimental de purification de l'argile naturelle par sédimentation

II.1.1.2. Epuration chimique :

Le but de cette opération est d'éliminer les impuretés qui se trouvent dans l'argile comme les matières organique, les sulfures de fer formés, les hydroxydes et les oxydes d'aluminium.

On prend 60g d'argiles dispersées dans un bécher contenant 750 ml d'eau distillée. Le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant 30 mn. On ajoute une solution composée de citrates de sodium 0,3M, bicarbonate de sodium 1M, et de chlorure de sodium 2M à la solution initiale.

Le mélange obtenu est chauffé à une température de 75°C pendant 30 mn, on rajoute lentement 15g de thiosulfate de sodium. Après 15 mn d'agitation, on ajoute 15 g de même produit. Le mélange est refroidit puis filtré.

L'argile récupérée est lavée deux fois avec HCl 0,5 M pendant deux heures.

Après chaque opération l'argile est filtrée puis lavée jusqu'à élimination totale de chlore (test au nitrate d'argent) (N. F, 1994).

L'argile récupérée est ensuite dispersée dans 2,5 l d'eau d'oxygéné à 30 volumes pendant une nuit puis chauffée à 127°C afin d'éliminer toute trace de matières organiques.

L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois par du NaCl 0,5 M puis à l'eau distillée jusqu'à élimination complète des chlorures.

II.1.1.3. Préparation de la bentonite sodée :

10 g d'argiles purifiée, sont mis dans 1 litre d'eau distillée avec 100g de NaCl, on laisse l'agitation pendant 20 mn, puis on fait décanter 2h environ jusqu'à ce que le surnageant soit clair (Fiessinger et al, 1977), le surnageant est remplacé par l'eau distillée, et à nouveau agité pendant 20mn, puis placé dans une ampoule à décanter pendant 24 h.

La fraction lourde est extraite environ 2% en volume, le reste de la bentonite est placé dans une centrifugeuse à 15000 tr/mn pendant 20 mn.

L'opération est répétée jusqu'à ce que le surnageant ne contienne plus de chlore (test au AgNO_3).

(N.F, 1994) ; deux fois sont en fait largement suffisantes.

II.1.2. Caractérisation physico-chimique :

Les matières argileuses sont caractérisées par la présence d'une proportion de particules fines dont la taille $> 2\mu$. Cette fraction est constituée par les minéraux argileux, mais on y trouve aussi des espèces dont les plus fréquent sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates. la bentonite de Maghnia est caractérisée par son humidité qui de 10% et son gonflement est de 0,8%. L'analyse des aluminosilicates comme les argiles nécessite l'association de plusieurs techniques. Les rapport centésimaux des constituants majeurs (concentration supérieur à 0,1%), tel que SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O peuvent varier dans des proportions considérables.

II.1.2.1. Composition chimique : (S. Elmaleh & al, 1997)

Les argiles sont constituées principalement par le silicium et aluminium mélangé avec d'autres cations Mg, Fe, Na, K, Ca.

La composition chimique de l'argile de Maghnia est déterminée à l'aide d'un appareil de florescence des rayons X.

Tableau II-1 : Composition chimique de l'argile brute :

Elément	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	PAF
Composition Chimique %	65.2	17.25	2.10	1.20	3.10	2.15	0.20	0.20	8.20

PAF : perte au feu à 900c° :

II.1.2.2. Composition chimique : (Jia-Qian Jiang, Zhiqiang Zeng, 2003)

Tableau II-2 : La composition chimique de l'argile KSF

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
Composition chimique %	67,02	17,10	4,98	0,08	3,10	0,10	1,04	0,33	0,03	0,02

II.1.3. Caractérisation de l'enrobage de l'argile:

La formule générale d'un organosilane est :



R : le radical organique pouvant faire une liaison avec des résines organiques.

La liaison existant entre le groupe X et l'atome de silicium est remplacée par celle émise entre les substrats inorganiques et le silicium.

Les interactions montmorillonite silane sont traduire par la formation des liaisons covalentes entre l'organosilane et les atomes d'oxygènes de la surface du feuillet de la montmorillonite. D'après les travaux concernant l'enrobage de l'argile avec des organosilanes, il existe trois possibilités de former une liaison covalente avec les oxygènes de surface du feuillet. L'hypothèse que nous avons émise est que l'enrobage réduit la mobilité des cations par le fait qu'il aura d'une part un certains nombre de sites qui seront complètement inaccessible pour les cations et d'autres part certains cations reste confinés dans les espaces limités du réseau argileux.(Dehbi, 2001) .

L'organosilane utilisé : diéthoxydiméthylsilane 97% avec :

densité $d=0,86$, formule brute : **C₆H₁₆O₂Si**

II.2. LES TECHNIQUES UTILISEES

II.2.1. La diffraction des rayons X :

La DRX constitue l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux. Tout corps cristallisé peut être analysé par la DRX, un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg.

Cette méthode essentielle dans l'identification des assemblages argileux, est réalisée par la méthode des poudres.

Les distances mesurées sur les réflexions peuvent selon les valeurs être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux. Dans une première étape l'interprétation qualitative des diagrammes DRX permet d'identifier ces différentes espèces minérales, par comparaison avec les données disponibles dans la littérature. De nombreux travaux antérieurs (Brown et Brindley, 1980 ; Drist et Tchoubar, 1990) ont montré toute la difficulté de relier la structure réelle des argiles à la forme et à la position de réflexion présente sur un diagramme DRX pour lever les ambiguïtés.

D'après les travaux de Gaffour (2004) et en se basant sur les diagrammes qui caractérisent les argiles (bentonite brute, bentonite purifiée). Une interprétation est distinguée.

Interprétation du spectre DRX de la bentonite brute :

Le spectre de la bentonite brute montre que cette argile est un mélange d'illite et Montmorillonite, Quartz comme impureté cristalline majeure avec d'autres impuretés existantes.

La distance réticulaire d_{001} positionnée à $2\theta = 5,7^\circ$ pour l'argile brute et $4,4^\circ$ pour l'argile purifiée sont caractéristiques de la Montmorillonite.

Le déplacement des raies vers les faibles angles indique que l'argile contient beaucoup d'eau. On conclut qu'il n'y a une grande variation dans $d_{001} = 15,34\text{\AA}$ en bentonite brute et $d_{001} = 15,38\text{\AA}$ en bentonite purifiée.

Tableau II-3: Données du spectre DRX de Bentonite Brute.

d_{hkl} (Å)	2θ	L'intensité (%)	Phase & impureté
15,34	5,76	39,48	montmorillonite
4,49	13,83	10,96	illite
4,25	20,89	25,74	quartz
3,77	23,59	23,59	montmorillonite
3,45	25,80	13,88	mont
3,34	26,63	100	quartz
3,22	27,69	30,98	mont
3,05	29,28	14,33	calcite
2,58	34,74	16,45	quartz
2,28	39,48	8,35	mont
1,69	54,26	5,05	mont

Tableau II-4: Données du spectre DRX de Bentonite purifiée

d_{hkl} (Å)	2θ	L'intensité (%)	Phase & impureté
15,38	5,74	100	Mont
4,46	19,83	26,01	Mont
3,62	24,53	17,11	Illite
3,34	26,65	26,92	Quartz
2,56	34,97	12,62	Quartz
2,29	39,36	7,45	Mont

Interprétation des deux spectres DRX de la fraction argileuse :

La variation la plus remarquable observée faisant une superposition des deux diffractogramme l'un par rapport à l'autre est le pic positionné à $2\theta = 26,63^\circ$ pour la bentonite brute avec une distance réticulaire de $3,34 \text{ \AA}$, ce pic correspond au quartz d'une intensité relative de 100%. Il positionné à $2\theta = 26,65^\circ$ pour la bentonite purifiée avec la même distance réticulaire, mais son intensité est plus faible, elle de 25,65 %. Cette diminution indique qu'il y'a élimination du quartz mais il reste toujours des traces de ce dernier même après purification.

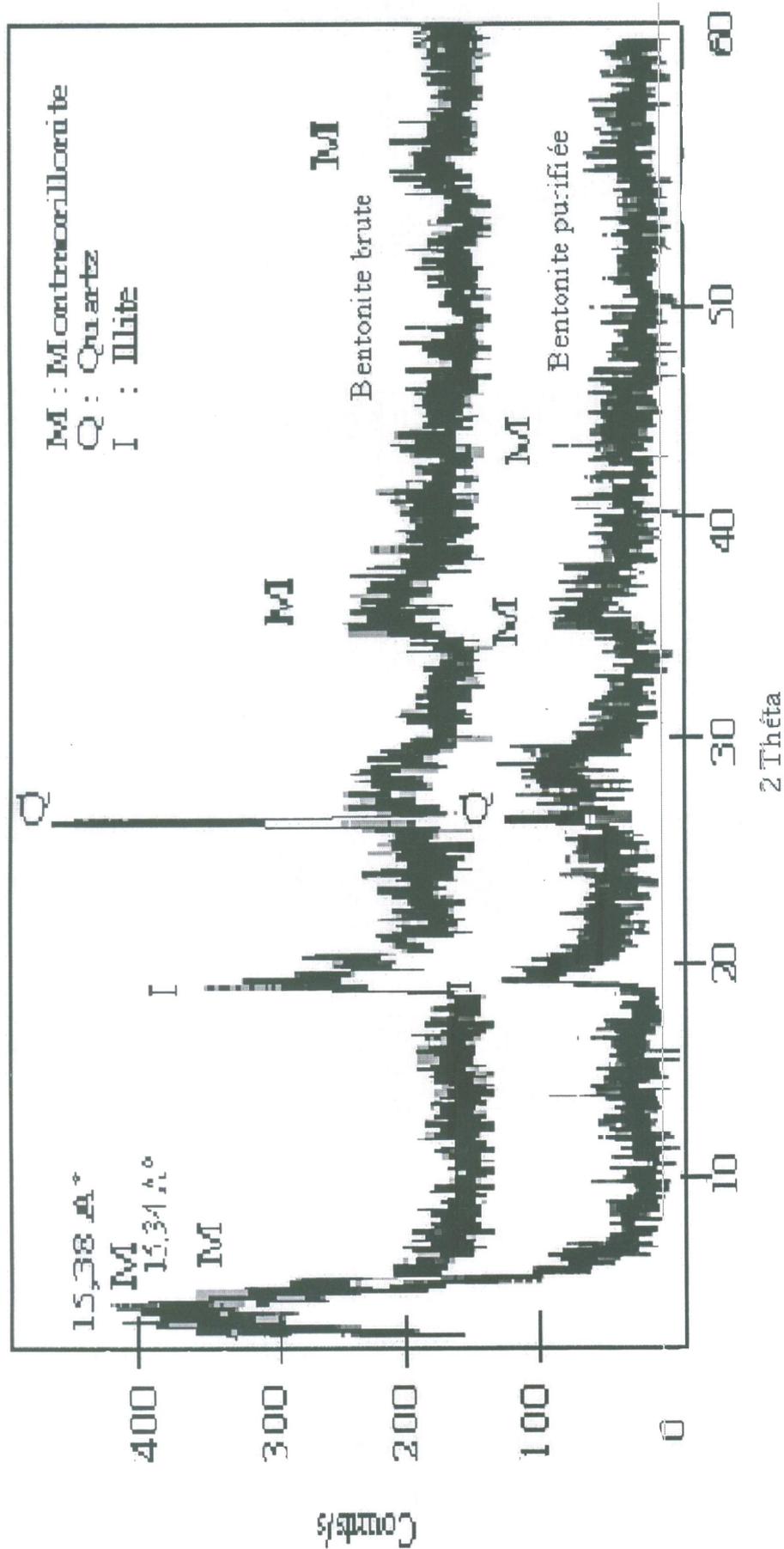


Fig II.2 : Spectre DR-X de la Bentonite brute et purifiée

Tableau II-5: Données du spectre DRX de la bentonite KSF.

d_{hkl} (Å)	hkl	Phase & impureté
12,50	001	Montmorillonite
4,48	110	Montmorillonite
3,35	110	Quartz
3,21	110	Fedspath
3,03	110	Calcite
2,55	200	Montmorillonite
1,49	060	Montmorillonite

Interprétation du spectre DRX du KSF

Une superposition des deux diffractogramme de la bentonite brute et la montmorillonite KSF (Derriche, 2003) nous remarquons que l'argile KSF est interstratifiée d'un mélange de la montmorillonite, quartz et d'autres composants à faibles quantités.

Malgré que la KSF soit une argile commercialisée, elle est traitée à l'échelle industrielle elle contient une variation de quartz en quantité faible.

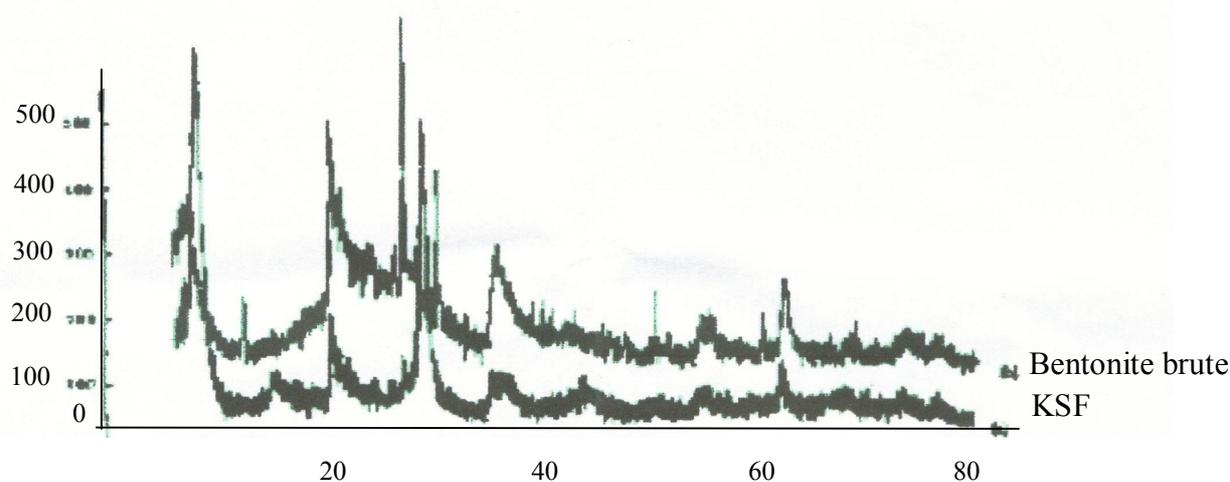


fig II-3 Spectre DRX de la bentonite brute et la bentonite KSF

II.2.2. La spectrophotométrie d'absorption atomique :

Les méthodes de dosage des ions métalliques bien que nombreuses, elles se distinguent les unes des autres par la sensibilité de la méthode. On peut citer les méthodes suivantes : la polarographie, la colorimétrie,... etc. Dans le domaine de concentration choisie en élément métallique la spectroscopie d'absorption atomique SAA s'avère très efficace. La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique est une technique qui s'est largement développée ces dernières années mais dont le phénomène de base était connu depuis longtemps. Elle est adaptée au dosage d'un certain nombre d'éléments. Le dosage des ions métalliques choisis est fait par mesure de l'absorbance sur un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) type PERKIN-ELMER, modèle 300. Le gaz utilisé est Acétylène.

Les différents éléments que nous avons étudié sont : Cu, Co, Ni. Ces éléments sont sous forme de chlorure : CuCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 . Ces éléments sont choisis en vertu de leur présence élevée dans plusieurs effluents industriels et leur caractère toxique.

Principe de dosage par spectrophotomètre d'absorption atomique :

Le principe d'absorption atomique est basé sur le fait que les états de l'atome sont définis par les niveaux d'énergie quantifiés dans lesquels il se trouve.

Tout corps chimique peut absorber les radiations qu'il émet lui-même dans les conditions déterminées. Les atomes, à la température ordinaire, sont au niveau d'énergie fondamentale. Le passage à l'état excité se fait par un rapport d'énergie électromagnétique. Chaque atome ne peut absorber qu'un photon de fréquence caractéristique de l'atome. L'absorption atomique consiste donc en la mesure de l'absorption des radiations photoniques spécifiques par des atomes en phase vapeur (Zoouarr et al, 1998).

Loi d'absorption :

Les lois générales de l'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 travers une substance, on observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible.

Loi de Beer Lambert :

Cette absorption du rayonnement monochromatique répond à la loi de Beer- Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \lg I_0/I = KCL$$

Avec: A: absorbance

C: concentration massique du composé dosé.

I : intensité du faisceau émergent.

I_0 : intensité du faisceau incident.

K: coefficient spécifique d'absorbance massique dépendant du composé de la longueur d'onde considérée.

L : épaisseur de la source d'atomes.

II.2.3. spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Il y a plusieurs raisons pour expliquer son succès, la spectroscopie IR est en effet une méthode de caractérisation rapide et sensible. De plus, son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires.

Pour la caractérisation et l'étude structurale de la bentonite purifiée ainsi que la bentonite brute, nous avons fait appel à la spectroscopie IR qui est l'une des techniques les plus utilisées dans le domaine de caractérisation des Argiles.

Les échantillons ont été conditionnés et réalisés sur des pastilles de KBr contenant environ 3% d'argile. L'appareil utilisé est de type FTIR-SHIMADSU-8300 avec une résolution de 4cm^{-1} .

Les données spectroscopique obtenues sont en conformité avec les données bibliographique (Pamar et al, 1987). Il apparaît sur ces spectres (**voir annexe**) deux zones distinctes :

1) La première caractérise les groupements hydroxyles OH, comportant :

- Une bande entre 3000 et 3700 cm^{-1} (centrée à $3415,7\text{ cm}^{-1}$ pour la bentonite brute et à $3624,0$ pour la bentonite purifiée).

Elle correspond à la déformation des différentes fonctions hydroxyles, qui détermine la constitution du squelette silicate.

Les molécules d'eaux adsorbées entre les feuillets donnent lieu à une bande de déformation angulaire entre 1600 - 1700 cm^{-1} et exactement à $1618,2\text{ cm}^{-1}$.

2) La deuxième zone caractérise les liaisons Si-O, avec une bande d'adsorption intense entre 900 et 1200 cm^{-1} .

Pour la montmorillonite cette bande qui correspond à la vibration d'élongation Si-O et centrée généralement à 1100 cm^{-1} (Mohellabi, 1983).

Certains auteurs attribuent le déplacement de cette bande vers les basses fréquences, elle est située dans notre cas à $1039,2\text{ cm}^{-1}$ pour la bentonite brute et à $1037,6\text{ cm}^{-1}$ pour la bentonite purifiée. Ce déplacement est dû à la présence d'ions trivalents en sites tétraédrique en quantité considérable, d'autres part à la présence d'ions ferrique en site octaédrique, perturbent ainsi les vibrations Si-O.

Les bandes qui s'étalent entre 3200 cm^{-1} et 3800 cm^{-1} sont utilisées généralement pour identifier certains types de minéraux argileux (Tarasevich. et Ovcharanko, 1975)

Entre 400 et 600 cm^{-1} , les spectres affichent une bande d'adsorption caractéristique chez les montmorillonites, des vibrations (déformation angulaires des liaisons) Si-O-M ; $M = \text{Al}^{\text{VI}}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Li}$, exactement , ces bandes sont situées à $520,7$ et $466,7\text{ cm}^{-1}$.

Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al, en position octaédrique, peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de $848,6 \text{ cm}^{-1}$ pour la bentonite brute et à 916 cm^{-1} .

Si on compare les deux spectres IR de l'argile brute et purifiée, on constate que les bandes observées dans le spectre de la bentonite brute dans la région située à 1400 et 1600 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation C-H de la matière organique. Ces bandes disparaissent totalement pour la bentonite purifiée. Donc la matière organique a été éliminée par la purification.

Conclusion:

Le changement du spectre dans l'argile purifiée indique qu'il y a un changement dans le réseau cristallin.

La spectroscopie infrarouge nous donne une approche sur la structure de cette argile en nous enseignant sur les différents types de liaisons qui existent dans le matériau. Mais malheureusement elle ne donne pas une information complète sur la structure de cette argile et ne donne pas aussi une vision complète de l'insertion des métaux dans l'argile. Pour cette raison nous faisons appel à une autre technique qui est la diffraction des rayons X qui est utilisée souvent pour l'identification des différents composés.



CHAPITRE III
RESULTATS & DISCUSSIONS

III.1. Les Isothermes d'adsorption sur la bentonite de Maghnia:

III.1.1. Isotherme d'adsorption du cuivre sur la bentonite :

On prépare une solution standard de 0,1g/l de CuCl_2 , à partir de cette solution on fait une dilution pour obtenir d'autres solutions, 100 ml chacune pour différentes concentrations en Cu^{2+} de : 5mg/l, 10mg/l, 20mg/l ... 100mg/l.

On met 0,3 g d'argile additionné à 20ml de solution correspondant aux différentes concentrations puis on les agite durant 12h au minimum, puis on les centrifuge à 3000tr/mn, et on récupère le filtrat pour l'analyser par la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) afin de mesurer la concentration du métal dans la solution à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.1.1 et la figure III.1.1.

Les solides récupérées sont tout d'abord séchés à l'étuve ($T > 100^\circ\text{C}$) puis ils sont mélangés avec l'organosilane dans la même proportion (même poids) plus 30 fois le poids d'un solvant tel que l'hexane (Sang et Sandi, 2001). On met le mélange dans un tube fermé à température ambiante durant deux à trois jours. Cette manipulation concernant les solides se répète avec le cobalt et le nickel pour les deux bentonites (bentonites de Maghnia et la bentonite KSF).

III.1.2. Isotherme d'adsorption du nickel et du cobalt sur la bentonite :

Le même procédé expérimentale a été répété avec des solutions de NiCl_2 et de CoCl_2 , pour les mêmes concentrations précédentes, les résultats sont donnés

dans les tableaux III.1.2 et III.1.3 et les courbes correspondantes sont illustrées sur la figure III.1.2. et III.1.3 respectivement.

Ci Cu ²⁺ (mg/l)	5	10	20	40	60	80	100
Ceq (mg/l)	0,97	1,43	2,18	12,55	24,67	37,28	47,29
X/m (mg/g)	0,26	0,56	1,17	1,8	2,33	2,81	3,47
Log (Ceq)	-0,013	0,155	0,338	1,098	1,392	1,571	1,674
Log (X/m)	-0,581	-0,251	0,068	0,255	0,367	0,448	0,540
1/ (Ceq)	1,03	0,699	0,459	0,079	0,040	0,026	0,021
1/ (X/m)	3,846	1,78	0,854	0,555	0,429	0,355	0,288
% d'adsorption	80,60	82,20	82,60	78,45	70,73	63,33	52,39

Tableau III.1.1: Isotherme d'adsorption du Cuivre sur la Bentonite

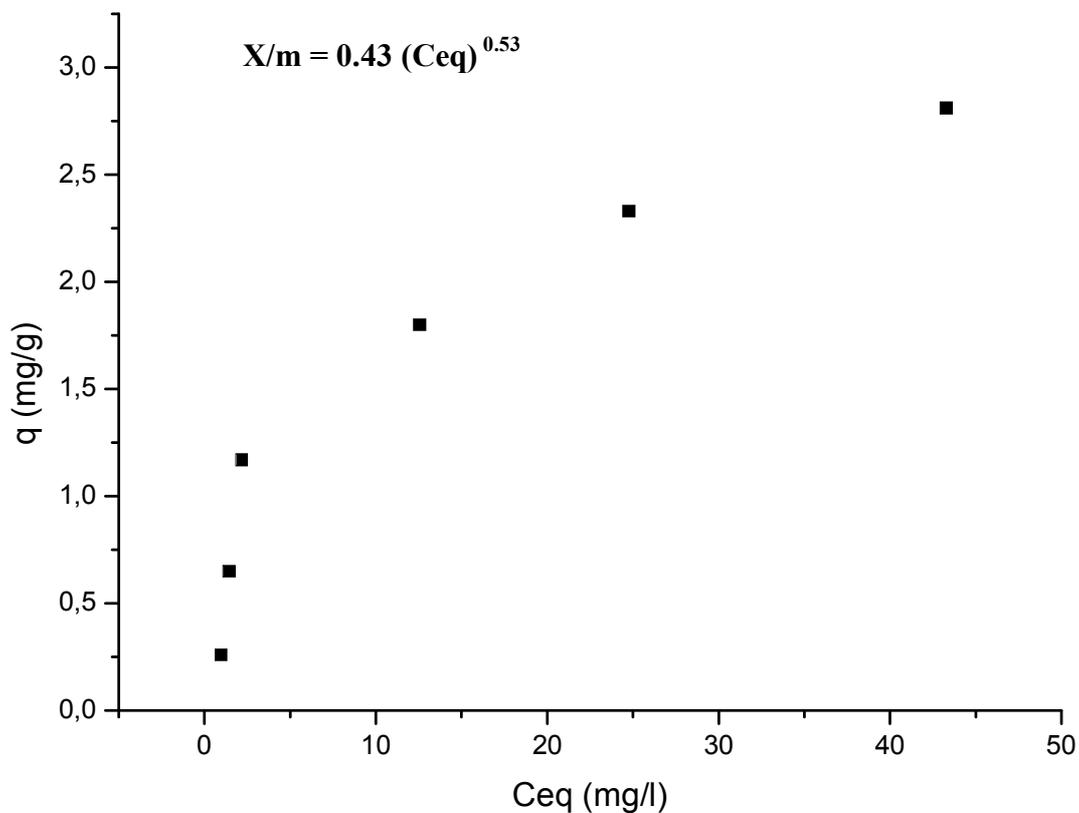


fig III.1.1 : Isotherme d'adsorption du cuivre sur la bentonite, $X/m = f(C_{eq})$

Ci Ni ²⁺ (mg/l)	5	10	20	40	60	80	100
Ceq (mg/l)	0,13	0,62	0,78	4,01	9,98	22,35	31,80
X/m (mg/g)	0,32	0,61	1,26	2,37	3,30	3,80	4,50
Log (Ceq)	-0,886	-0,207	-0,107	0,603	0,991	1,34	1,502
Log (X/m)	-0,494	-0,21	0,10	0,37	0,51	0,57	0,65
1/ (Ceq)	7,69	1,61	1,28	0,249	0,10	0,04	0,031
1/ (X/m)	3,12	1,63	0,79	0,42	0,30	0,26	0,22
% d'adsorption	86,6	90,90	89,95	68,80	81,33	74,96	63,79

Tableau III.1.2 : Isotherme d'adsorption du Nickel sur la Bentonite

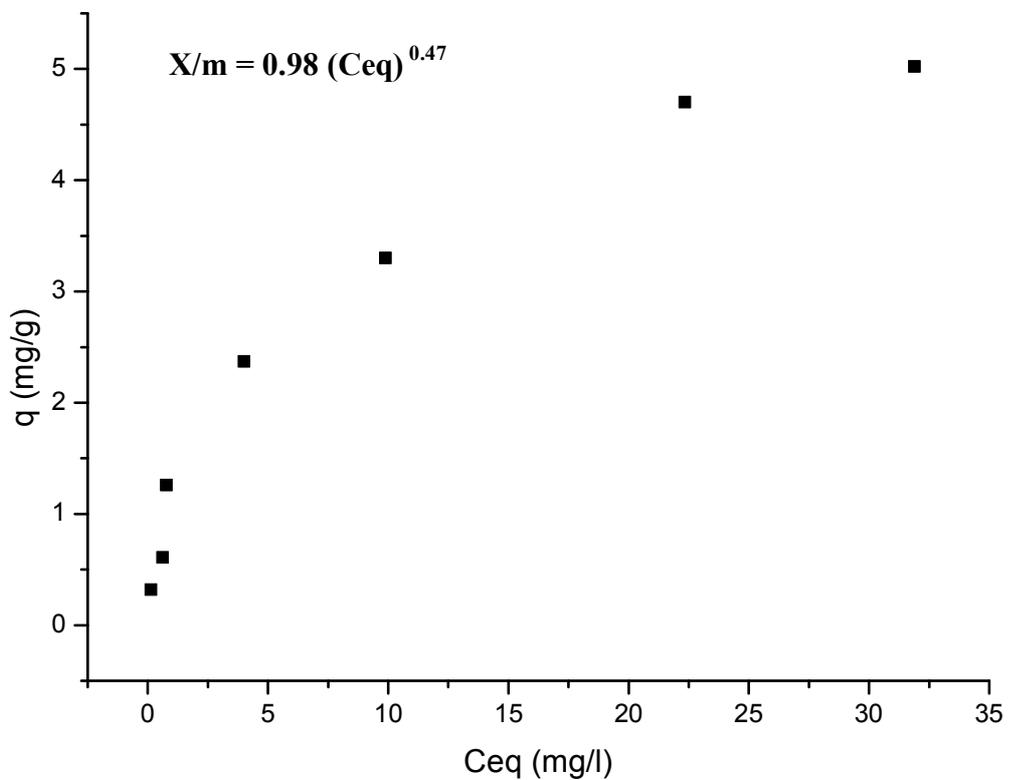


fig III.1.2 : Isotherme d'adsorption du nickel sur la bentonite, $X/m = f(C_{eq})$

Ci Co ²⁺ (mg/l)	5	10	20	40	60	80	100
Ceq (mg/l)	2,27	2,66	10,13	23,56	27	38,44	52,03
X/m (mg/g)	0,18	0,48	0,65	1,08	2,17	2,74	3,16
Log (Ceq)	0,356	0,424	1,005	1,372	1,431	1,584	1,716
Log (X/m)	-0,774	-0,318	-0,187	0,033	0,336	0,437	0,499
1/ (Ceq)	0,44	0,37	0,09	0,04	0,037	0,026	0,019
1/ (X/m)	5,5	2,08	1,538	0,925	0,460	0,364	0,316
% d'adsorption	54,60	73,40	49,35	41,1	55	51,95	47,97

Tableau III.1.3: Isotherme d'adsorption du Cobalt sur la Bentonite

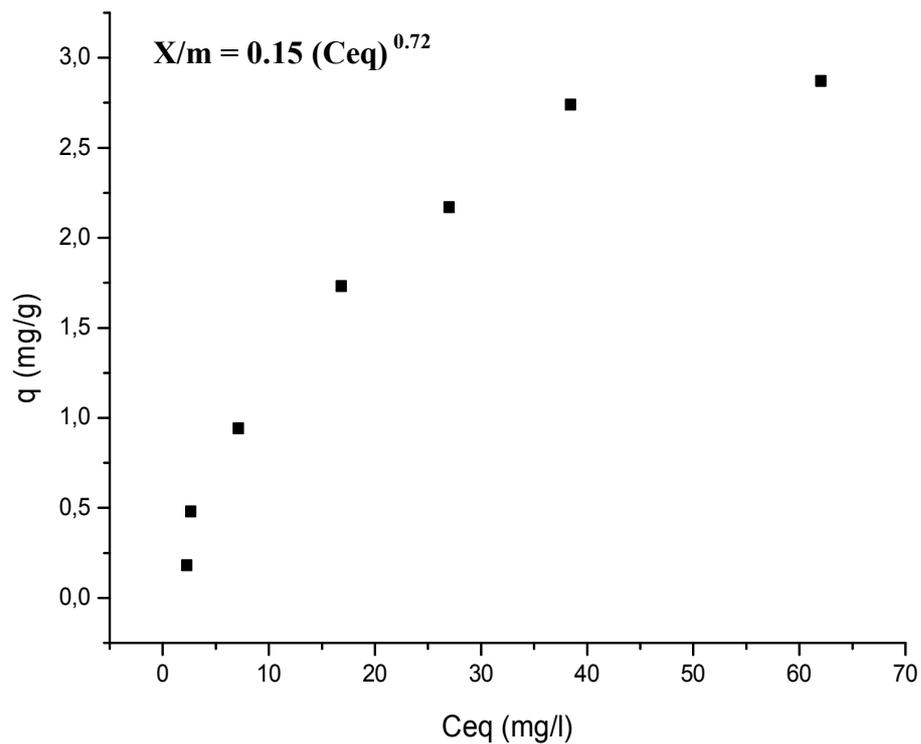


fig III.1.3 : Isotherme d'adsorption du cobalt sur la bentonite, $X/m = f(C_{eq})$

Le traitement des résultats expérimentaux a été effectué à l'aide des équations théoriques mentionnées précédemment afin de tester la validité des modèles de Freundlich et Langmuir.

Les courbes correspondantes à la représentation de Freundlich sont portées sur les figures III.1.1 (A), III.1.2 (A), III.1.3 (A).

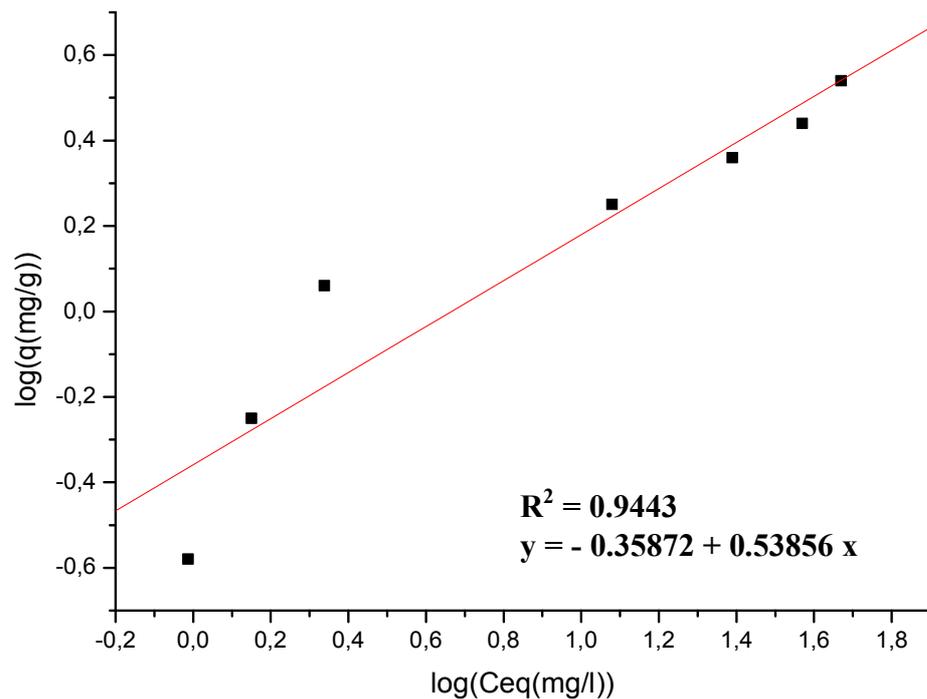


fig III.1.1 (A) Isotherme d'adsorption linéarisée du cuivre sur la bentonite selon la relation de Freundlich

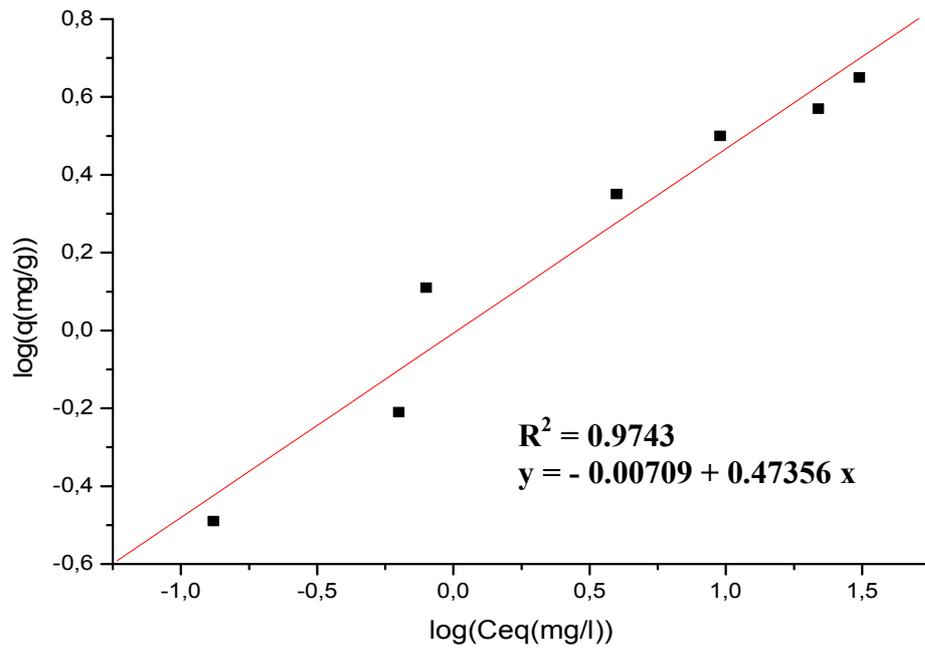
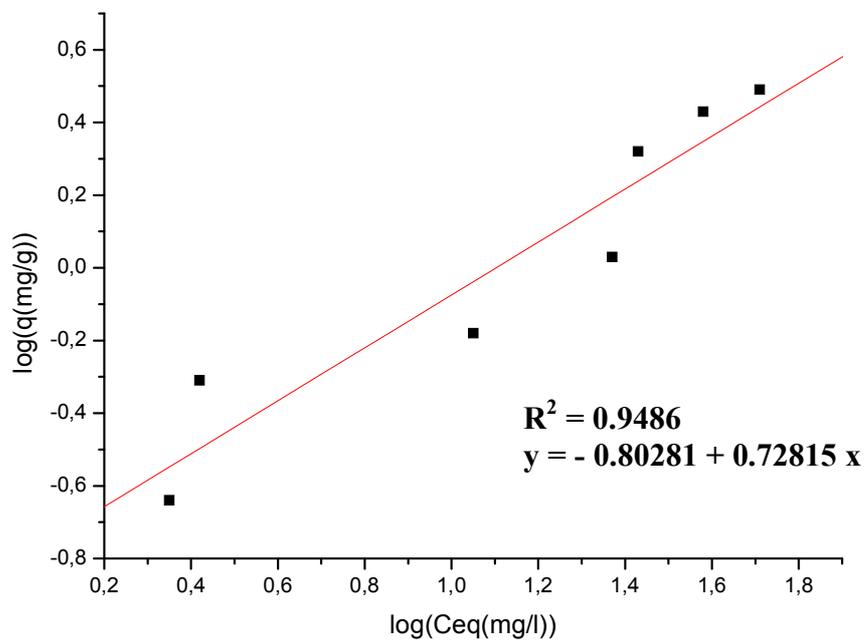


fig III.1.2 (A) Isotherme d'adsorption linéarisée du nickel sur la bentonite selon la relation de Freundlich



figIII.1.3 (A) Isotherme d'adsorption linéarisée du cobalt sur la bentonite selon la relation de Freundlich

A partir des figures qui présentent les isothermes de fixation du cuivre, cobalt, nickel, selon le modèle de Freundlich, on a obtenu les coefficients de régression de la linéarité des traces graphiques pour Cuivre, Cobalt, Nickel qui sont de l'ordre 94,43 % ; 94,86 % et 97,43 % respectivement. Ces valeurs sont jugées acceptables (>90%) et valident bien ce modèle.

A partir des relations théoriques et expérimentales déduites par le tracé graphique, on obtient les constantes et les coefficients de Freundlich suivants:

Métal	K_f	n
Cuivre	0,43	1,85
Cobalt	0,15	1,37
Nickel	0,98	2,11

Les courbes correspondantes à la représentation de Langmuir sont portées sur les figures III.1.1 (B), III.1.2 (B), III.1.3 (B).

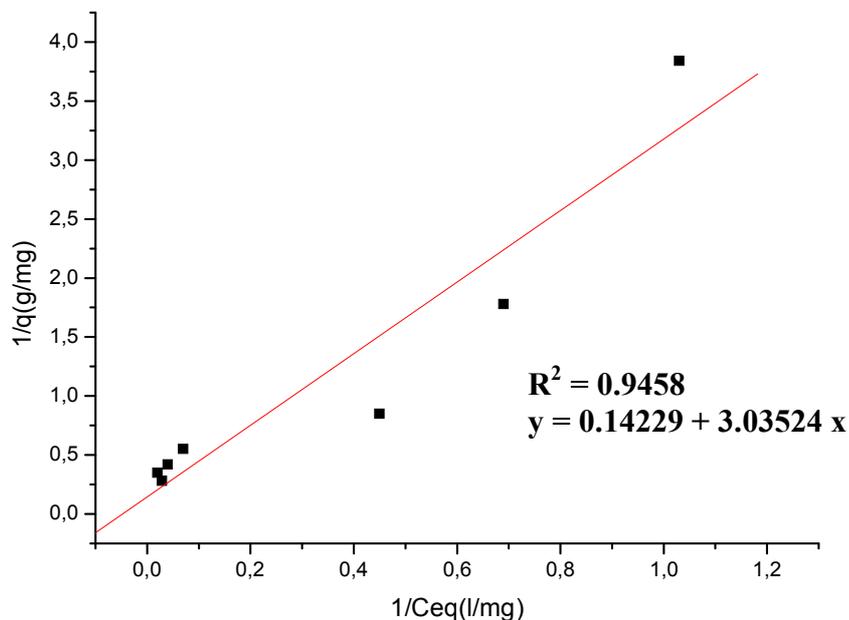


fig III.1.1 (B) Isotherme d'adsorption linearisée du cuivre sur la bentonite selon la relation de Langmuir

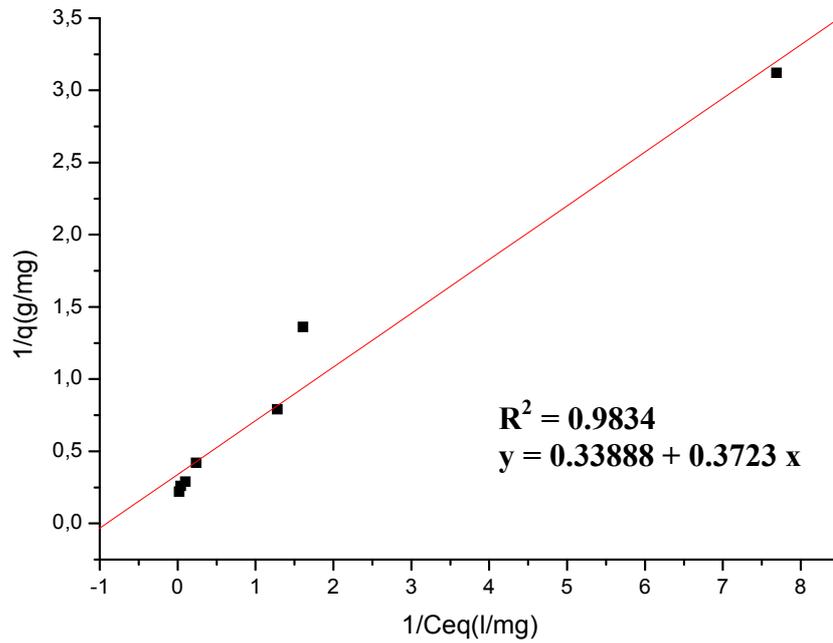
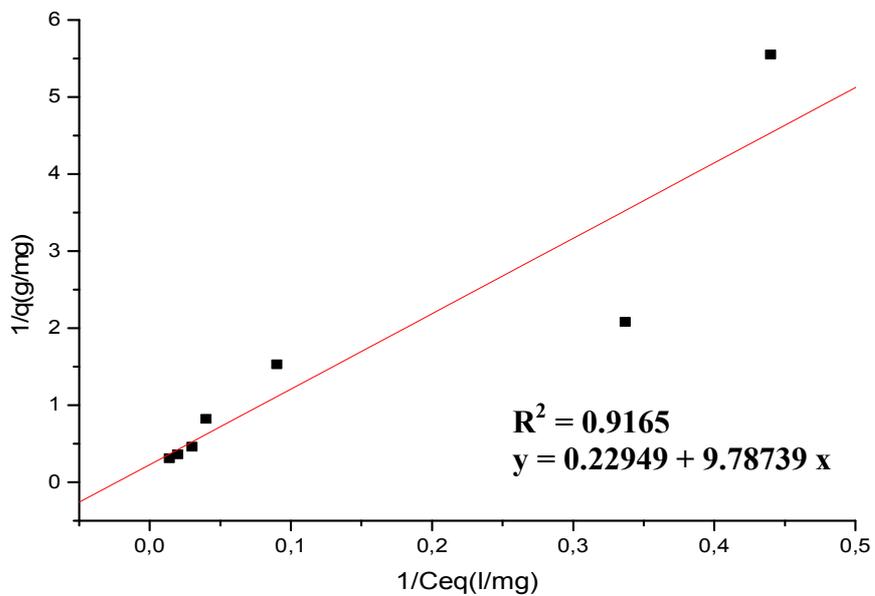


fig III.1.2 (B) Isotherme d'adsorption linearisée du nickel sur la bentonite selon la relation de Langmuir



figIII.1.3 (B) Isotherme d'adsorption linearisée du cobalt sur la bentonite selon la relation deLangmuir

D'après les résultats obtenus, la quantité maximale adsorbée après une durée de 12 heures de contact, est de 4,35mg/g pour le cobalt, 6,99mg/g pour le cuivre, 2,95mg/g. pour le nickel ; avec des coefficients de régression de 91,65 % pour le cobalt, 94,45% pour le cuivre et avec un coefficient un peu élevé de 98,34 % pour le nickel. Ce coefficient est faible pour le cobalt et n'atteint pas les valeurs limites acceptables.

La comparaison du modèle de Langmuir pour les trois métaux à travers les courbes donnant la quantité adsorbé X/m en fonction de la concentration à l'équilibre C_{eq} , montre bien que la bentonite de Maghnia a une capacité d'adsorption élevée pour le nickel. Pour une concentration initiale $C_i = 10$ mg/l, la capacité maximale d'adsorption est respectivement de 0,61mg/g pour le nickel, 0,56mg/g pour le cuivre et de 0,48mg/g pour le cobalt, ce qui correspond à un pourcentage de 90,90 % ; 82,20 % et 73,40 %.

Comparaison des deux modèles :

Nous remarquons que la bentonite de Maghnia a une possibilité de fixer des polluants métalliques avec des taux d'adsorption variables.

Les résultats obtenus sont cohérents et concordent bien avec les modèles de Freundlich, la linéarisation des courbes confirment que les équations théoriques sont satisfaisantes avec un coefficient de régression qui varie entre 94 % et 97 % pour les trois métaux. Ces valeurs justifient l'utilisation d'un tel modèle.

Ces résultats s'adaptent moins avec le modèle de Langmuir avec R^2 inférieur à celui obtenu avec le modèle de Freundlich, les courbes affichent R^2 pour l'adsorption du cobalt, cuivre, nickel entre 0,91 et 0,98.

A travers la capacité maximale d'adsorption nous pouvons prévoir l'affinité de la bentonite de Maghnia pour les différents métaux qui donne une adsorption très acceptable pour le nickel par rapport au cuivre et le cobalt, et montre clairement le pouvoir de rétention relatif de ces trois métaux.

III.2. Les isothermes d'adsorption sur la bentonite KSF :

III.2.1. Isotherme d'adsorption du cuivre sur la bentonite KSF :

On prépare une solution standard de 0,1g/l de CuCl_2 , à partir de cette solution on fait une dilution pour obtenir d'autres solutions, 100 ml chacune pour différents concentrations en Cu^{2+} de : 5 mg/l, 10mg/l, 20mg/l...100mg/l.

Les expériences d'adsorption et les analyses sont menées selon le même protocole décrit précédemment pour la bentonite de Maghnia.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.2.1 et la figure III.2.1

III.2.2. Isotherme d'adsorption du nickel et du cobalt sur la montmorillonite-KSF :

Les résultats correspondants au nickel et au cobalt sont présentés dans les tableaux III.2.2 et III.2.3 et les figures III.2.2 et III.2.3 respectivement.

$C_i \text{ Cu}^{2+}$ (mg/l)	5	10	20	40	60	80	100
Ceq (mg/l)	0,67	0,91	2,01	5,28	11,17	20,03	36,21
X/m (mg/g)	0,28	0,59	1,18	2,29	2,48	3,95	4,21
Log (Ceq)	-0,173	-0,04	0,303	0,722	1,048	1,301	1,558
Log (X/m)	-0,552	-0,229	0,071	0,359	0,394	0,596	0,728
1/ (Ceq)	1,492	1,09	0,497	0,189	0,089	0,049	0,027
1/ (X/m)	3,57	1,69	0,84	0,436	0,403	2,53	0,237
% d'adsorption	86,60	91	89,85	86,80	81,38	74,96	63,79

Tableau III.2.1: Isotherme d'adsorption du Cuivre sur la montmorillonite KSF

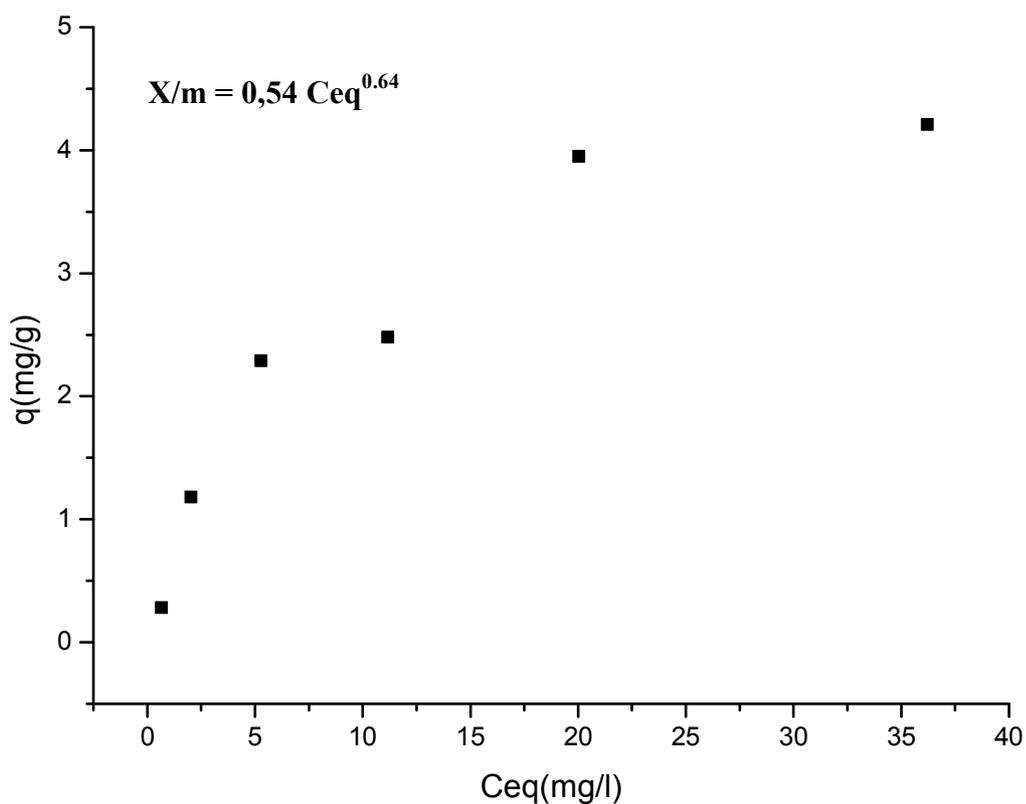


fig III.2.1 : Isotherme d'adsorption du cuivre sur la montmorillonite KSF

Ci Ni ²⁺ (mg/l)	5	10	20	40	60	80	100
Ceq (mg/l)	0,10	0,23	0,67	3,98	7,84	14,01	24,36
X/m (mg/g)	0,32	0,64	1,27	2,37	3,44	4,35	5,00
Log (Ceq)	-1	-0,638	-0,173	0,599	0,894	1,146	1,386
Log (X/m)	-0,494	-0,193	0,103	0,374	0,536	0,638	0,698
1/ (Ceq)	10	4,348	1,492	0,251	0,128	0,071	0,041
1/ (X/m)	3,125	1,562	0,787	0,421	0,290	0,229	0,2
% d'adsorption	97,40	93,80	96,10	89,97	83,36	72,06	68,20

Tableau III.2.2: Isotherme d'adsorption du Nickel sur la montmorillonite KSF

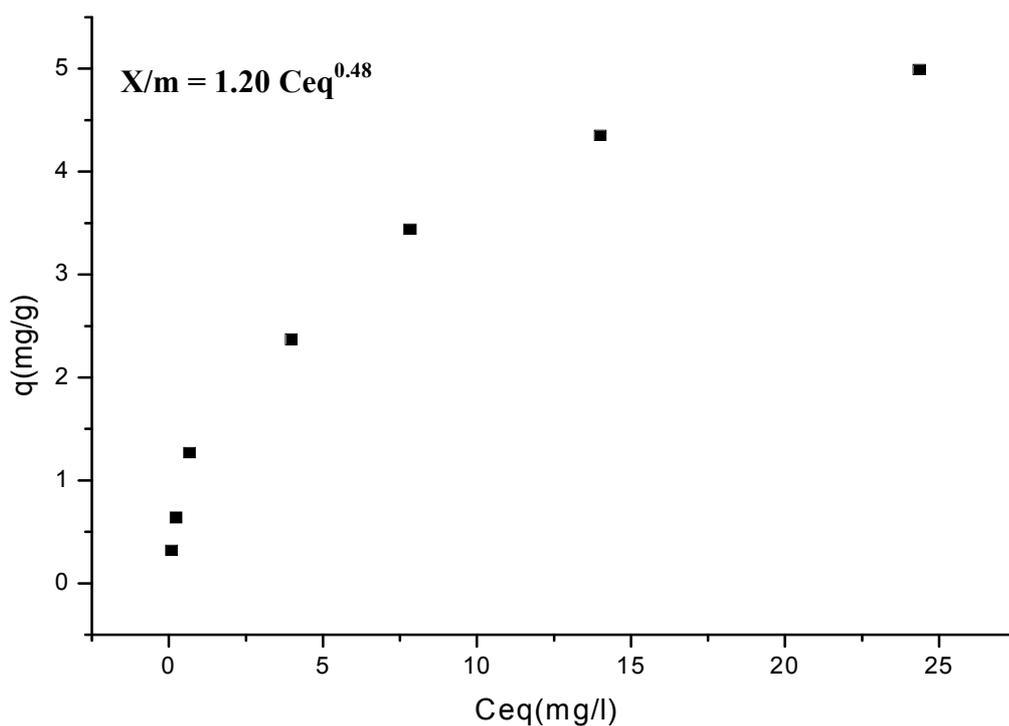


fig III.2.2 : Isotherme d'adsorption du nickel sur la montmorillonite KSF

Ci Co^{2+} (mg/l)	5	10	20	40	60	80	100
C_{eq} (mg/l)	1,07	1,78	3,48	8,62	17,62	29,33	47,61
X/m (mg/g)	0,25	0,54	1,09	2,07	2,82	3,44	3,45
Log (C_{eq})	0,029	0,250	0,541	0,93	1,23	1,45	1,67
Log (X/m)	-0,602	-0,267	0,037	0,315	0,450	0,523	0,537
1/ (C_{eq})	0,937	0,561	0,287	0,116	0,057	0,044	0,021
1/ (X/m)	4	1,851	0,917	0,483	0,354	0,229	0,289
% d'adsorption	78,60	82,20	82,60	78,45	71,23	63,33	52,39

Tableau III.2.3: Isotherme d'adsorption du Cobalt sur la montmorillonite KSF

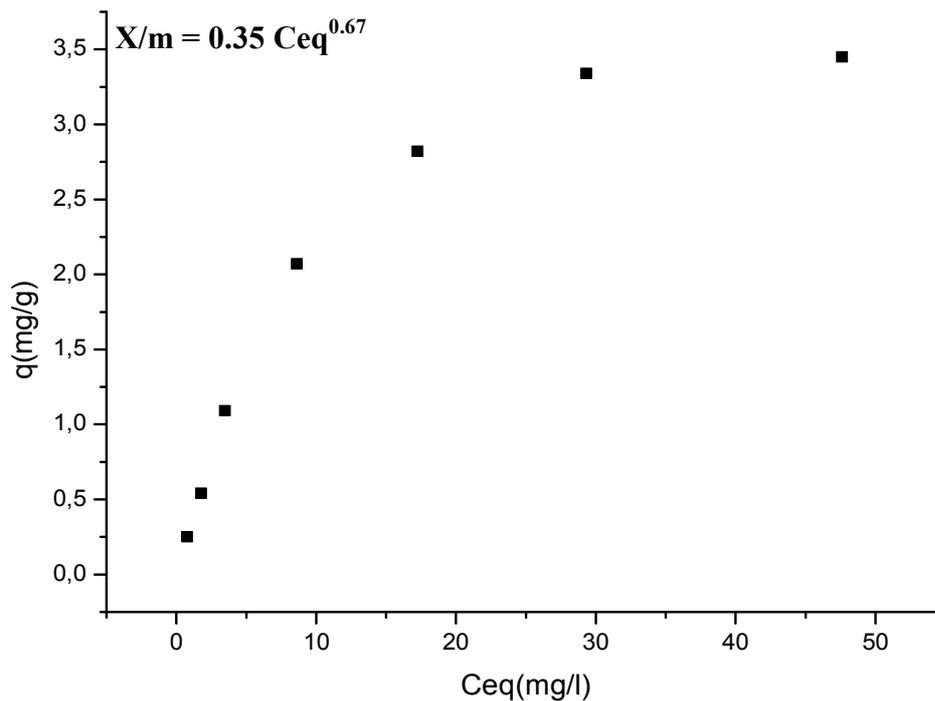


fig III.2.3 : Isotherme d'adsorption du cobalt sur la montmorillonite KSF

Les courbes de Freundlich correspondantes sont :

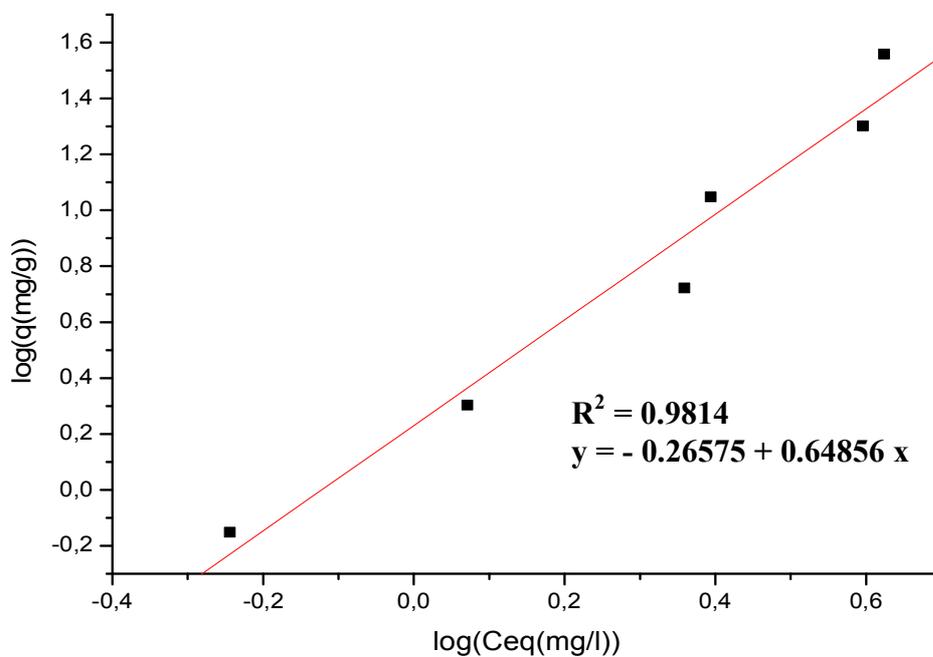


fig III.2.1 (A) : Isotherme d'adsorption linéarisée du cuivre sur la montmorillonite KSF selon la relation de Freundlich

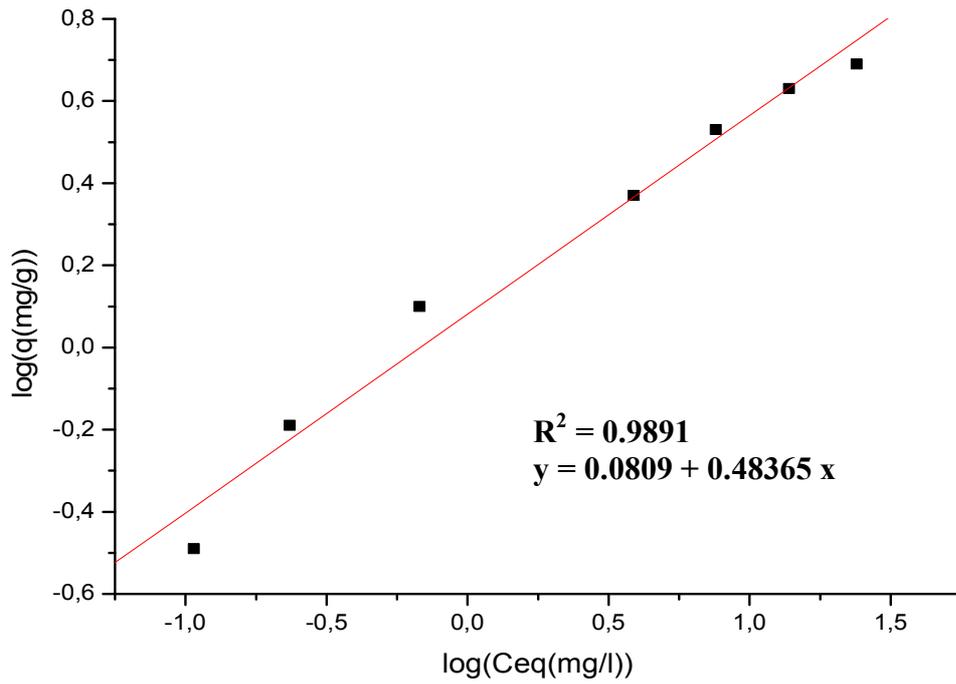


fig III.2.2 (A) : Isotherme d'adsorption linearisée du nickel sur la montmorillonite KSF selon la relation de Freundlich

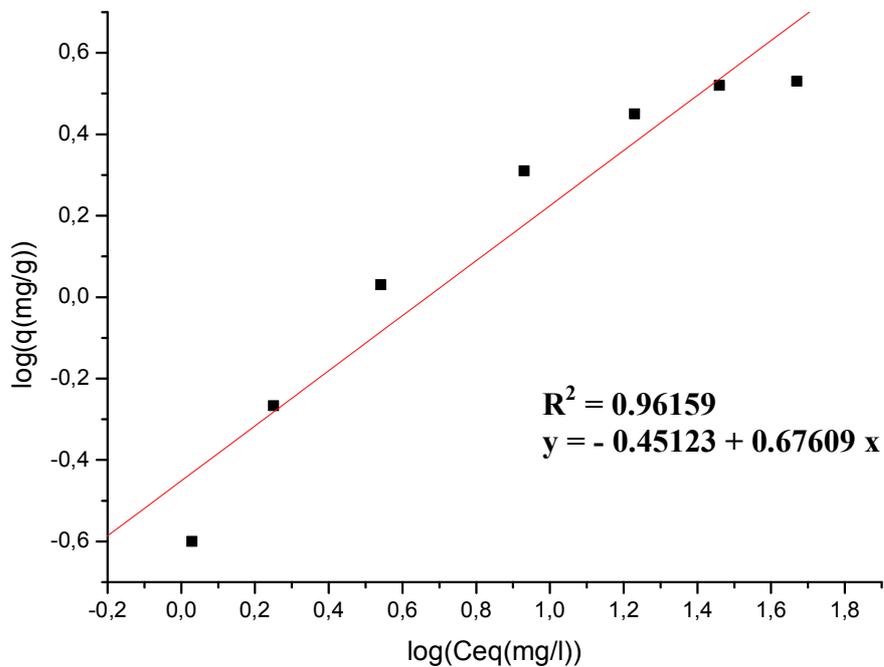


fig III.2.3 (A) : Isotherme d'adsorption linearisée du cobalt sur la montmorillonite KSF selon la relation de Freundlich

D'après l'isotherme d'adsorption du cuivre, et sa linéarisation selon le modèle de Freundlich, on remarque un alignement des points expérimentaux selon une droite de coefficient de régression R égale à 0,95. Il apparaît clairement que l'adsorption obéit à ce modèle, avec des constantes $K_F = 0,54$ et $n = 1,54$ avec un maximum d'adsorption de 89,85% atteint à une concentration de 1,18mg/l.

A propos du cobalt, on obtient une droite de coefficient de régression égal à 0,96 et on déduit les paramètres de Freundlich $K_F = 0,35$ et $n = 1,47$.

La même équation non linéarisée exprimant X/m en fonction C_{eq} , représentée par l'équation $X/m = 0,35 (C_{eq})^{0,67}$, permet de voir un maximum d'adsorption de 82,60% atteint à une concentration $C_{eq}=3,48\text{mg/l}$ équivalente à une concentration initiale égale à 20mg/l.

L'application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'adsorption du nickel sur la bentonite KSF permet de déduire, après linéarisation, les constantes $K_F = 1,2$ et $n = 2,06$ avec un coefficient de regression égal à 0,98.

La relation non linéaire $X/m = f (C_{eq})$ est représentée par la courbe d'équation $X/m = 1,20C_{eq}^{0,48}$ qui correspond à un maximum d'adsorption égale à 97,40% pour une concentration C_{eq} égale 0,10mg/l, soit une concentration initiale de 5 mg/l.

D'après le modèle de Freundlich et à partir des coefficients de régression correspondant à chaque isotherme et qui sont acceptables dans les trois cas, on peut conclure que la montmorillonite KSF adsorbe les trois métaux étudiés, d'une manière effective mais avec des taux différents.

Les courbes correspondant au modèle de Langmuir appliqué aux isothermes d'adsorptions obtenues expérimentalement sont portées sur les figures III.2.1 (B), III.2.2 (B) et III.2.3 (B).

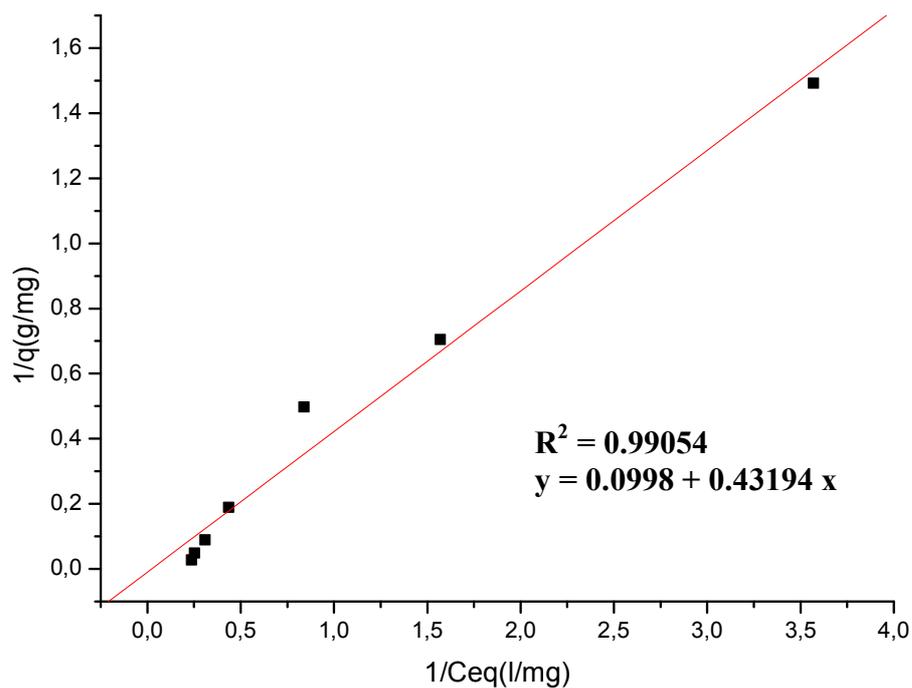


fig III.2.1 (B) : Isotherme d'adsorption linéarisée du cuivre sur la montmorillonite KSF, selon la relation de Langmuir

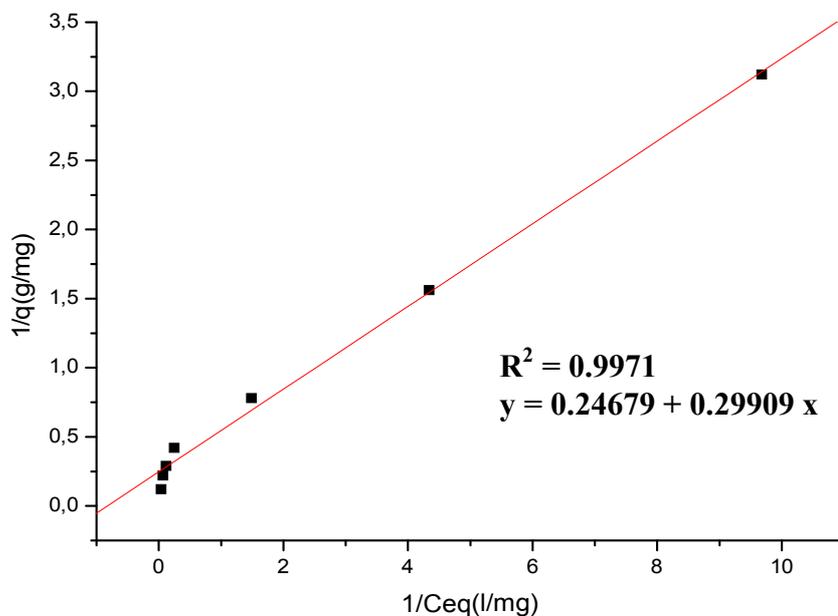


fig III.2.2 (B) : Isotherme d'adsorption linéarisée du nickel sur la montmorillonite KSF, selon la relation de Langmuir

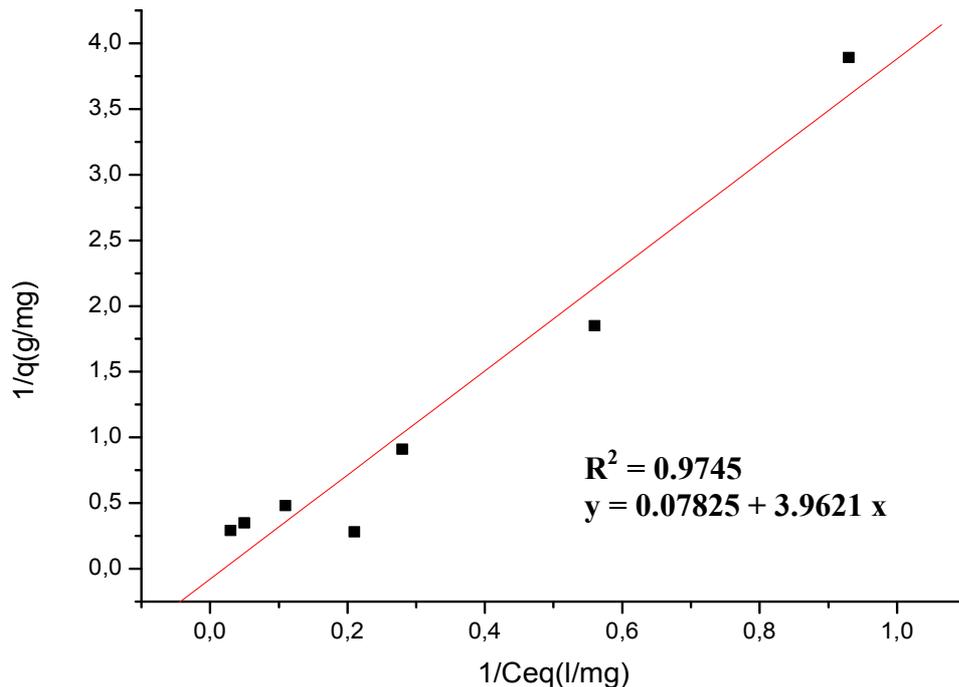


fig III.2.3 (B) : Isotherme d'adsorption linearisée du cobalt sur la montmorillonite KSF, selon la relation de Langmuir

La représentation de X/m en fonction de C_{eq} correspondant à l'adsorption du cuivre, nickel et cobalt sur la montmorillonite KSF linéarisée selon le modèle de Langmuir permet de déduire la quantité maximale adsorbée et qui est de 10,10mg/g pour le cuivre ; 12,77mg/g pour cobalt et 4,05mg/g pour le nickel avec des coefficients de régression de 0,99 ; 0,97 ; 0,99 respectivement, ce qui permet de conclure que les résultats obtenus sont en très bon accord avec le modèle choisi.

La comparaison des courbes X/m en fonction de C_{eq} montre bien que l'adsorption pour une même concentration initiale, $C_i = 100\text{mg/l}$, la capacité maximale d'adsorption est respectivement de 4,21mg/g pour le cuivre ; 3,45mg/g pour le cobalt ; 4,99mg/g pour le nickel, ce qui correspond à un pourcentage d'adsorption de 63,79% ; 52,39% et 68,29% respectivement. Donc la rétention du nickel est toujours plus élevée par rapport au cobalt et au cuivre.

III.3. Comparaison de la bentonite de Maghnia et de la bentonite KSF :

L'étude comparative de l'adsorption des éléments Nickel, Cuivre, Cobalt permet de prédire l'affinité des bentonites de Maghnia et KSF a l'égard de ces métaux, et permet aussi de donner un ordre de sélectivité de ces adsorbants. Dans le tableau ci-dessous, nous avons résumé les paramètres de Freundlich pour les deux bentonites.

argile	modèle		Ni	Cu	Co
Maghnia	Freundlich	K _F	0,98	0,43	0,15
		n	2,11	1,85	1,37
KSF		K _F	1,20	0,54	0,35
		n	2,06	1,54	1,47

Tableau III.3.1 : les paramètres de Freundlich des deux argiles pour Cu, Co, Ni.

La décroissance observée dans les valeurs des paramètres K_F et n en allant du nickel vers le cobalt montre et confirme l'affinité respective des deux bentonites : Ni > Cu > Co.

Afin de mieux apprécier cette constatation, nous présentons sur un même diagramme le tracé graphique (fig. III.3.1) correspondant aux équations de Freundlich.

La superposition de ces trois courbes permet de confirmer cette affinité.

D'après la littérature (Zarrouki et al, 1990), l'adsorption est meilleure, et de type chimique pour les valeurs du coefficient n comprises entre 1 et 10, par contre si n<1, l'adsorption est faible et de type physique. Les valeurs correspondant aux échantillons étudiés (tableau III.3.1) permettent de qualifier

l'adsorption de chimique, se situant dans la gamme des énergies moyennes. L'étude prouve l'efficacité du support choisi et montre bien l'affinité préférentielle des deux supports pour les différents métaux.

La comparaison des deux bentonites permet de conclure qu'elles présentent le même ordre d'affinité vis-à-vis des trois métaux étudiés mais que la bentonite KSF est caractérisée par une meilleure rétention que celle de Maghnia en considérant chaque métal individuellement.

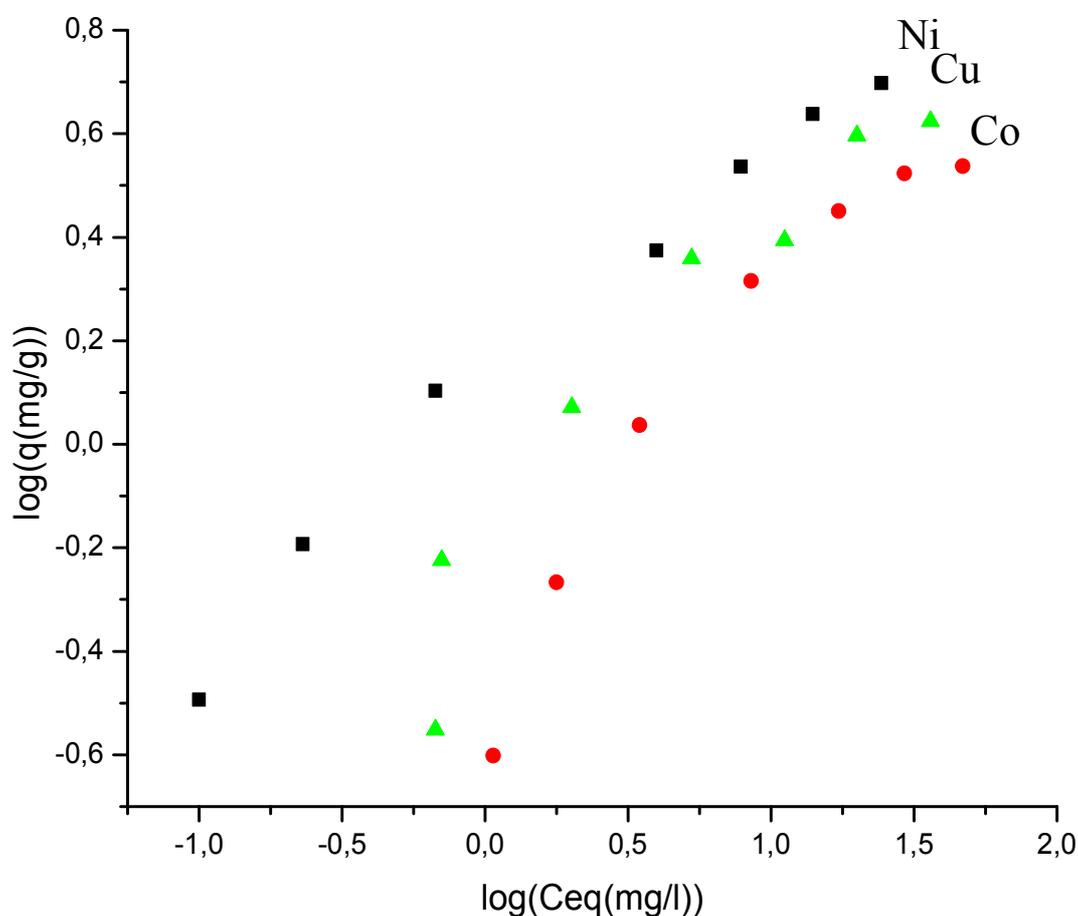


fig III.3.1 Comparaison de l'adsorption du cuivre, nickel et cobalt par la bentonite KSF.

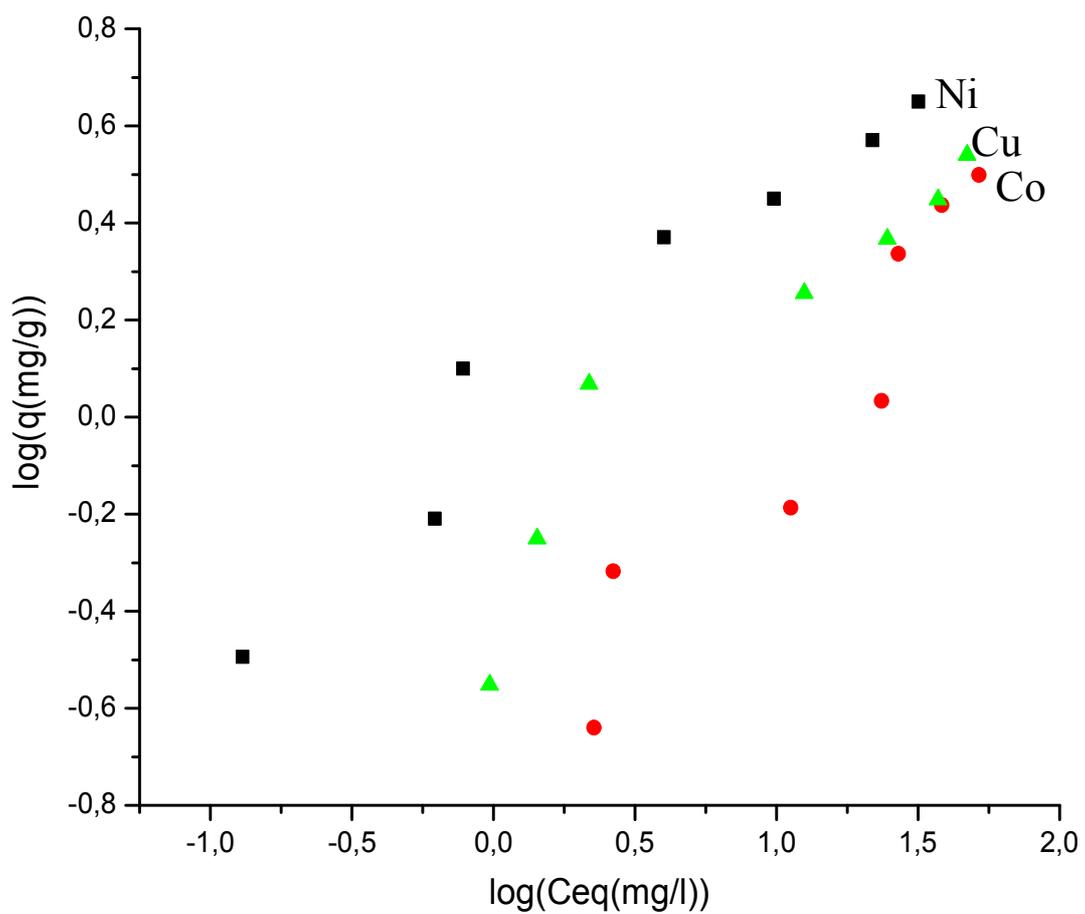


fig III.3.2 Comparaison de l'adsorption du cuivre, nickel et cobalt par la bentonite de Maghnia.

Conclusion :

D'après les graphes représentant les isothermes d'adsorption des trois métaux, cobalt, cuivre et nickel, il ressort que la bentonite KSF présente des propriétés de rétention plus importante que celle de la bentonite de Maghnia. Ceci apparaît clairement pour des concentrations initiales C_i inférieurs à 40mg/l, ou l'en enregistre des taux d'adsorption dépassant 80% pour les trois métaux sur la KSF, alors qu'il n'atteint que 41,1 % pour le cobalt, 78,45% pour le cuivre, 68,80% pour le nickel sur la bentonite de Maghnia.

Les capacités d'adsorption exprimées en terme X/m affichent aussi une augmentation remarquables, les valeurs respectives sont très confirmatives ; ainsi pour la bentonite de Maghnia, une capacité maximale pour les trois métaux Co, Cu et Ni est de l'ordre 2,17 mg/g, 2,33 mg/g et 3,30 mg/g respectivement. Alors que ces valeurs sont nettement plus élevées avec la KSF, soient 12,7 mg/g, 10,1 mg/g et 4,05 mg/g respectivement.

III.4. L'effet de l'enrobage de l'argile avec un organosilane :

L'argile enrobée :

Pour confirmer l'effet de l'organosilane et éviter le retour des polluants dans le milieu naturel et rendre l'adsorption irréversible, on procède à l'expérimentation suivante :

On prend le solide (argile enrobée) récupéré précédemment. On le remet en solution dans un flacon par l'ajout de l'eau distillée à raison de 20ml/0,3g d'argile. Ce flacon est mis dans une table d'agitation horizontale durant 24 heures. Après ce temps de contact on récupère les filtrats et on les analyse par Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA) pour voir si des traces des polluants toxiques sont libérés par l'argile enrobée et que l'organosilane a le pouvoir d'améliorer le piégeage de ces polluants.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux III.4.1 ; III.4.2 ; III.4.3.

Type d'argile	Bentonite de Maghnia			Bentonite KSF		
	Contenant du cobalt			Contenant du cobalt		
C _i (mg/l)	10	60	100	10	60	100
C _{ad} (mg/l)	7,34	33	47,97	8,22	42,38	52,39
C _{lib} (mg/l)	1,09	2,39	6,44	0,98	3,21	5,12
C _{lib} en %	14,85	7,24	13,42	11,92	7,57	9,77

Tableau III.4.1 : Valeurs des paramètres caractérisant l'effet de l'enrobage de l'argile contenant du cobalt avec un organosilane

Type d'argile	Bentonite de Maghnia			Bentonite KSF		
	Contenant du nickel			Contenant du nickel		
C _i (mg/l)	10	60	100	10	60	100
C _{ad} (mg/l)	9,38	50,02	68,2	9,77	52,16	75,64
C _{lib} (mg/l)	0,85	3,22	4,48	1,02	3,38	4,31
C _{lib} en %	9,61	6,43	6,56	10,44	6,48	5,69

Tableau III.4.2 : Valeurs des paramètres caractérisant l'effet de l'enrobage de l'argile contenant du nickel avec un organosilane

Type d'argile	Bentonite de Maghnia			Bentonite KSF		
	Contenant du cuivre			Contenant du cuivre		
C _i (mg/l)	10	60	100	10	60	100
C _{ad} (mg/l)	8,57	35,33	52,71	9,09	48,83	63,79
C _{lib} (mg/l)	6,26	24,14	44,52	7,15	39,03	58,24
C _{lib} en %	73,04	68,32	84,46	78,65	79,93	91,29

Tableau III.4.3 : Valeurs des paramètres caractérisant l'effet de l'enrobage de l'argile contenant du cuivre avec un organosilane.

D'après les résultats obtenus, on constate que la quantité du Cobalt ou nickel libérée est faible pour les deux argiles, ce qui explique que les deux bentonites en une grande capacité de rétention pour ces métaux et que leur enrobage avec le diethoxydimethylsilane peut améliorer cette rétention. L'effet de l'enrobage est mis en évidence clairement par la réduction du taux de polluants libérés lors de la remise en suspension des échantillons d'argile enrobée. Mais on constate aussi que même dans ce cas, il subsiste toujours un

retour des polluants dans la solution mais avec des concentrations relativement faibles par rapport aux concentrations initialement absorbées. Le procédé d'enrobage peut être optimisé pour réduire encore plus ce retour néfaste des polluants dans le milieu environnant.

Dans le cas du cuivre, les deux montmorillonites libèrent une quantité de Cu^{2+} très remarquable, et même l'enrobage n'a presque pas d'effet concernant cet élément. Plusieurs recherches ont été consacrées à ce problème et proposent des interprétations liées aux propriétés du cuivre qui est instable thermiquement et peut participer à la formation des oxydes CuO qui sont instables dans l'espace interfoliaire, et qui sont expulsés facilement vers les surfaces externes (Pavla Capkova, 1999).

On peut conclure que la méthode d'enrobage de la montmorillonite peut améliorer nettement la rétention des polluants inorganiques tels que le cobalt ou le nickel. Cette technique reste insuffisante dans le cas du cuivre ce qui confirme les résultats rapportés par des études précédentes.

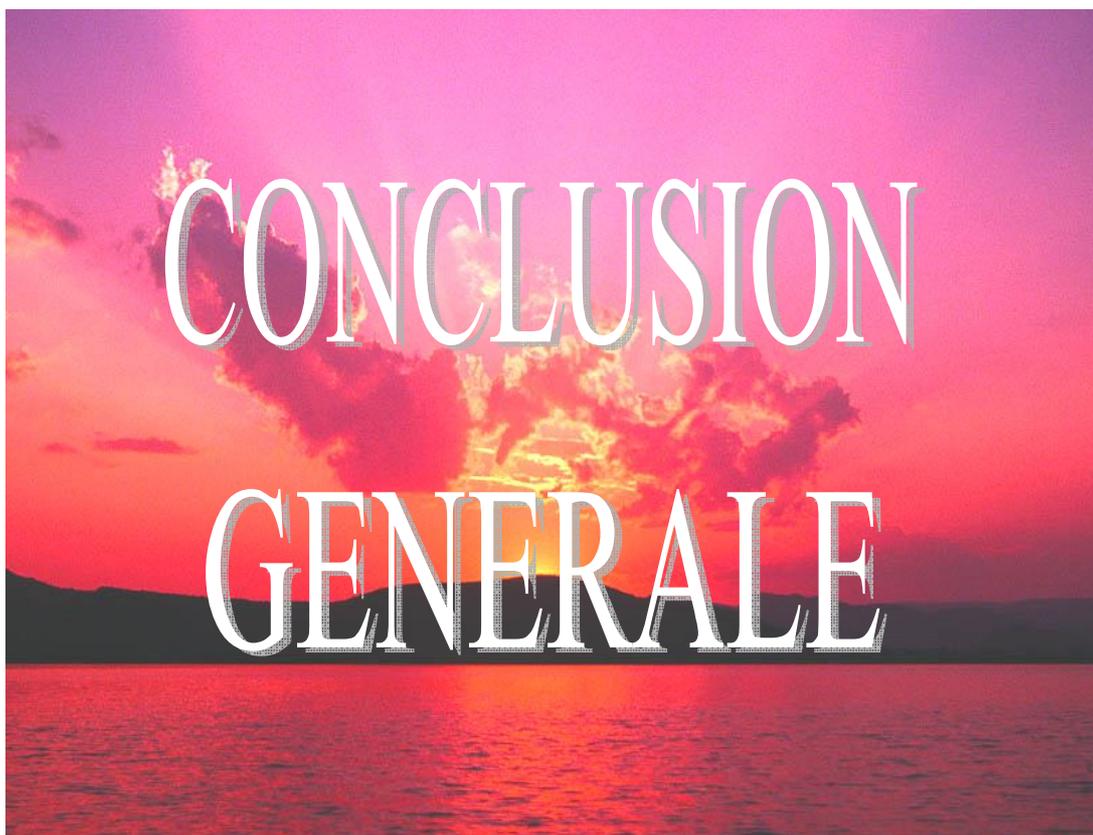
L'argile non enrobée :

Afin de confirmer l'effet de l'enrobage, nous avons appliqué le même mode opératoire précédent à des échantillons d'argile KSF sans enrobage. Une concentration initiale de 60mg/l pour les trois polluants a été choisie. Cette concentration est considérée comme suffisante pour voir l'effet de la désorption. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Type d'argile	Bentonite KSF contenant du cobalt	Bentonite KSF contenant du nickel	Bentonite KSF contenant du cuivre
C_i (mg/l)	60		
C_{ads} (mg/l)	44,14	51,13	50,26
C_{lib} (mg/l)	5,86	6,23	31,07
C_{lib} en %	13,27	12,18	61,81

Tableau III.4.4 : Valeurs des paramètres caractérisant le retour des métaux adsorbés après remise en suspension de l'argile polluée non enrobée.

D'après le tableau précédent, on peut conclure que la bentonite KSF naturelle est un matériau très adapté à la rétention et le piégeage des métaux mais que la remise en suspension d'échantillons pollués par ces métaux peut entraîner leur retour avec des quantités remarquables. Dans le cas du cuivre, l'enrobage avec le diethoxydiméthylsilane semble être inefficace, voire même un facteur favorisant le retour de ce polluant toxique dans le milieu environnant.



Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour but de stocker des polluants toxiques inorganiques par la bentonite de Maghnia et la bentonite KSF. Le choix de ces adsorbants était basé sur leur intérêt économique, leur utilisation à l'échelle industrielle et leur possibilité élevée de rétention des polluants. L'utilisation de ces argiles comme une barrière contre ces polluants est notamment conditionnée par leurs propriétés de gonflement et leur capacité d'échange.

Comme polluants toxiques, notre choix s'est fixé sur les métaux suivants : nickel, cuivre et cobalt éléments jugés forts contaminants pour les sols et pour l'environnement.

Des études préliminaires ont été consacrées à l'encapsulation des métaux lourds qui s'avèrent utile et réalisable, ce qui nous a incité à les étudier.

Le phénomène d'adsorption de ces métaux sur les supports ainsi constitué a été étudié en détail afin de mettre à profit ce type d'adsorbants.

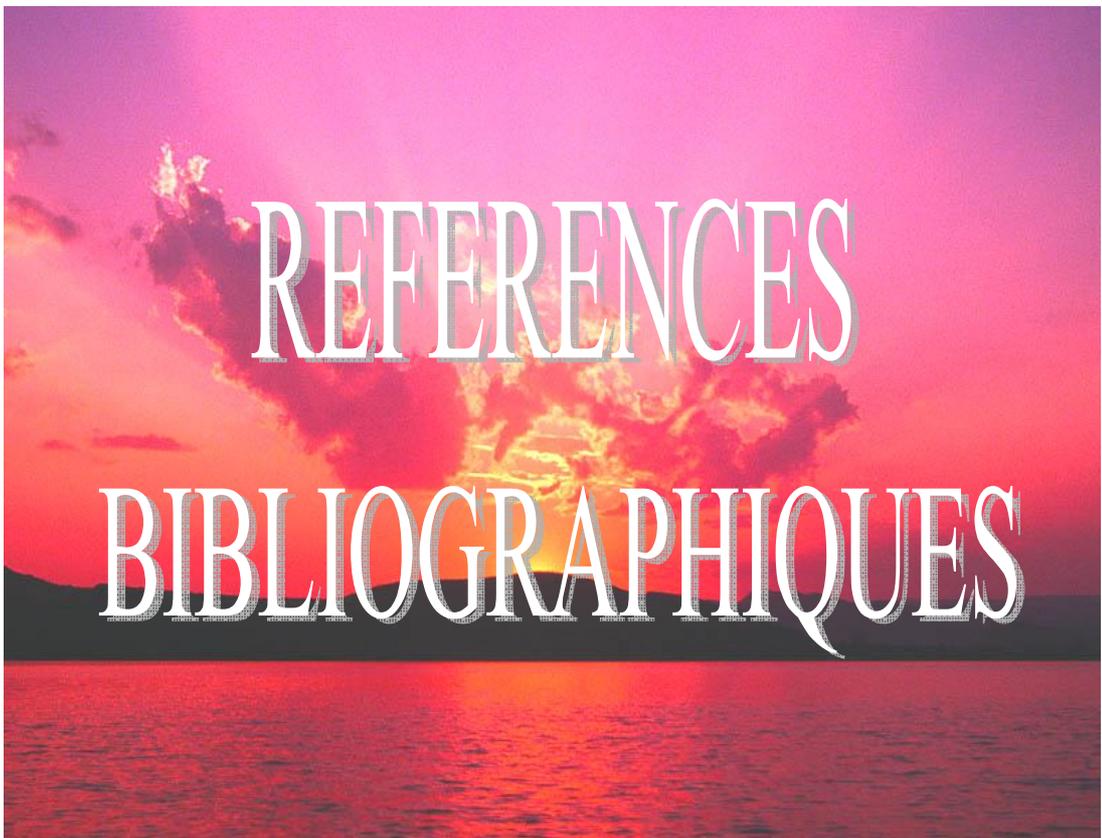
D'après les spectres Infra Rouge obtenus sur nos échantillons, nous avons confirmé qu'il y'a élimination des impuretés contenues initialement dans l'argile. En particulier, la matière organique. Les résultats d'adsorption obtenus affirment que la fixation des polluants inorganiques par les deux argiles étudiées s'avère efficace. Cette fixation est toujours influencée par un certains nombre de facteurs tels que la nature de l'argile et du polluant, le temps de contact, le pH etc... Dans le but d'améliorer la rétention de ces polluants, il faut agir sur l'ensemble de ces facteurs.

En employant la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) nous avons constaté que les résultats expérimentaux obtenus, et exprimés en termes

de tracés graphiques s'accordent assez bien avec les modèles de Freundlich et de Langmuir. Les valeurs élevées des coefficients de régression confirment la linéarité de ces tracés et permettent de constater une cohérence et une concordance entre les résultats expérimentaux et les modèles qui leur sont appliqués. Ces résultats montrent aussi que les métaux étudiés sont plus ou moins adsorbés par les deux argiles utilisées, avec une affinité préférentielle selon la séquence suivante :



Dans cette étude aussi, la modification de la surface de l'argile par le diethoxydimethylsilane intervient comme étant un facteur qui améliore la rétention des métaux de sorte à rendre l'adsorption de ces derniers irréversible et réduire ainsi leur retour dans l'environnement. La confirmation de l'effet d'enrobage de l'argile par l'organosilane précédent a été réalisée à travers une série d'expériences qui a donné des résultats acceptables pour le cobalt et le nickel mais qui s'avère complètement inefficace pour le cuivre. Ce dernier aspect mérite d'être approfondi dans des études ultérieures afin d'optimiser le procédé d'encapsulation de l'argile et l'utiliser à grande échelle pour confiner les déchets toxiques.



Références bibliographiques

Ahrland .S, Chatt.J, Davies.N.R.(1958) – the relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. Quart. Rev.chem.soc.12:265-76.

Alberga.L, Holm. T, Tiravanti. G, Petruzelli.D. (1994) – Electrochemical determination of cadmium sorption on kaolinite. Environ Technol. 15, 245p.

Allen.V.T. (1946)- eon géo 41.124p.

Alloway. B.J. (1990) – heavy metals in soils. Chapman et Hall, Glasgow, Kluwer Academic Press, Second edition.p105-121.

Auboiroux. M. (1998) - Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. Thèse université d'Orléans. France.

Aubouin.J, Bousse.R, Lehman.(1973)-précis de géologie,tome 1pétrologie p38.

Aylmore lag, Quirk J.P. (1971) – Domains and quasicrystalline regions in Clay system. Soil. Sc. Soc.Amr. Proc, 35, 652-654.

Azzouz.A. (1994)- physicochimie de tamis moléculaire. OPU

Bahranowski. K, Janas. J, .Machej.T, Serwicka. M, Vartikian. L.A (1997) Vanadium doped titana-pillared montmorillonite clay as catalyst for selective catalytic reduction of no by ammonia. Clay Mineral, 32, 665-672p.

Barbier .F, Duc.G, Petit-Ramel. M. (2000) – Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/ water interface. Colloids and surfaces, 166, 153-159p.

Belarbi. H. (1997) – Etude par relaxation diélectrique de systèmes eau-montmorillonite, Thèse Montpellier.

Ben Rhaiem. H, Tessier. D, Pons. C. H. (1986) – Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation. PartI. Cas des montmorillonites calcique. Clay Minerals, 21, 9-29p.

Ben Rhaiem. H, Pons. C. H, Tessier. D. (1987) – factors affecting the microstructure of smectites. Role of cation and history of applied stresses. Proceeding of international Clay Conference, Denver, 1985, ed. Schults L.G,

Ben Brahim. J. (1985) – contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à deux couches d'eau de la beidellite Na. These de doctorat, université d'Orléans, 183p.

Bereket. G, Aroguz. A.Z, Ozel. M.Z. (1997) - Removal of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) from Aqueous solutions by Absorption on Bentonite. Journal of Colloid and interface science. Vol 187, Iss 2, 338-343p.

Bérend. I. (1991) – Mécanismes d'hydratation dans les montmorillonites pour des pressions relatives inférieures à 0.95. Thèse d'université, INPE.

Besson. G. (1980) – Structure des smectites dioctaédriques. Paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets. Thèse de doctorat. Université d'Orléans.

Bradley W.F, Clark.G.F, Grim.R.E. (1937) – A study of the behavior of montmorillonite on wetting. Z. Krit 97, 216-222p.

Bradley.S.M, Kydd.R.A, Yamdagni.R. (1990) – Chem. Soc. Dalton. Trans.413

Brigatti. M. F, Crradini. F, Franchini.G.C, Mazzoni. S, Medici.L, Poppi. L. (1995) - Intéraction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-water:exchange of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution, Applied Clay Science, 9, 383-395p.

Brindley. G. M, Sempels. R.E. (1977) – preparation and properties of some hydroxylaluminium beidellites. Clays and clay minerals, 12, 229-237p.

Brindley. G.W. (1996) – Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. Clay and Clay minerals. 14, 27-34p.

Brown. G.W, Brindley. G.W. (1980) – X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: Crystal structures of clay minerals and their X- ray identification. Mineralogical Soc. London, 305-359p.

Caillère. S, Hénin.S, Rautureau.M. (1982) – Minéralogie des argiles Tomes 1 et 2. Paris: Masson. 184 - 189p.

Cases .J.M, François. M. (1982) – Etude des propriétés thermodynamique de l'eau au voisinage des interfaces. Agronomie, 2(10), 931-938p.

Chiu. Y. C, Hang.L.N, Uang.C.M, Huang.J. F. (1990) – Determiation of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent electrode, *Colloids and surfaces*, 46, 327-337p.

Christensen. T.H. (1984a) – Cadmium soil sorption at low concentration: I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air and Soil pollution*, 21, 105-114p.

Christensen. T.H. (1984b) – Cadmium soil sorption at low concentration: II. Reversibility, effect of changes in solute composition and effect of soil aging. *Water, Air and Soil pollution*, 21, 115-125p.

Coughlin. B, Stone.A.T. (1995) – Nanoreversibilité adsorption of divalent metal ions Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pb(II) onto goethite: effect of acidification, Fe(II) addition and picolinic acid addition. *Environ. Sci. techno*, 29, 2445-2455p.

Damour. Salvetat. (1847) – analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon *Ann chim phys ser 3* 21.376-383.

Davis. C.W, Vacher. H.C. (1928) – Technical paper n° 438, U. S bureau mini Washington.

De La Calle. C, Sequet. H, Pezerat. H. (1975) – Glissement de feuillets accompagne certains échanges cationiques dans les monocristaux de vermiculites, *Bull. argiles. Fr*, 27- 113p.

Dehbi. A. (2001) – Développement de nouveaux matériaux pour le traitement et le stockage des déchets toxiques (métaux lourds ; Zn,Cu, Cd, Pb) K10, Thèse de Magister. Université d'Oran. Algérie.

Derriche. Z; Sahel K (2003)-**Synthèse des matériaux organophiles**

Int .J. Mol. Soi, 4 by MDPI

Donadieu. Y. (1980) – L'agile- thérapeutique naturelle. Ed. Maloine

Douglas. M.C, McEwan. C, Wilson. M.J. (1980) – interlayer and interaction complexes of clay minerals. In: *Crystal structure of clays minerals and their identification*, Brindley G. W. and Brown G. eds. Mineralogy society, London, 167-248p.

Drits. V.A, Tchoubar. C. (1990) – X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and application to microdivided silicates and carbons.

Springer verlag. New York, Berlin, Heidelberg, 371p.

Edelman. C.H. (1947) – Verre selic ind bel 12. 3.

Egloffstein. T.A. (2001) – Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. Geotextiles and Geomembranes, Vol.19, Iss.7, 427-444p.

Elmaleh. S, Kacha. S, Ouali. M.S. (1997) – Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. Rev. Sci.Eau, 10(2), 233-248p.

Elprince. A.M, Vanselow. A.P, Sposito. G. (1980) – Heterovalent, ternary cation exchange equilibria: NH_4^+ - Ba^{2+} - La^{3+} exchange on montmorillonite. Soil Science Society of America Journal, 44, 964-969p.

Erylender. J.H. (1929) – Rev prod chim et acta sc 32, 235p.

Eslinger.H, Peaver. C. (1988) – clay mineals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.

Faisandier. K. (1997) – Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relation entre structure, texture et propriété macroscopique de gonflement. Thèse, université d'Orléans.

Fiessinger. F, Bersillon. J.L. (1977) – prépolymérisation de l'hydroxyde d'aluminium pour la coagulation des eaux, Extrait de la tribune du Cebedeau, n°399.Fevrier.

Fourneaux. F, Marijns.A. (1996) – Etat de l'environnement wallon.

Gaboriau. H. (1991) – Interstratifiés Smectite-Kaolinite de l'eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. Thèse d'université d'Orléans. France, 273p.

Gaffour. H. (2004) – étude spectroscopique et modélisation de la bentonite intercalée au chrome, cuivre et leurs polymères. Thèse de Magister.université Djilali liabes de Sidi bel-Abbes.

Garcia-Miragaya. J, Page. A.L. (1977) – Influence of exchangeable cation on the sorption of the trace amounts of cadmium by montmorillonite. Soil Science Society of America Journal, 41, 718-721p.

Glaeser.R. (1954) – Complexe organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse de doctorat d'état, Université Paris VI.

Greenland. D.J. Hayes. M.H.B.(1981) – Soil processes.

Grim. R.E (1968) – Clay mineralogy 2nd edition, Mcgraw-Hill book company, New york. 37-38.

Guven.N. (1991) – Smectites. In: Hydrous phyllosilicates, reviews in mineralogy, Vol. 19, ed., S.W.Bailey, 497-559p.

Heike. B.Bradl (2004)- adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of colloid and interface science, 1-18p.

Hendricks.S. B. (1929) – Zeit crist, 71, 296.

Hendricks. S.B, Nelson. R.A, Alexander. L.T. (1940) – Hydratation mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. J.Am. Chem. Soc, 62, 1457-1464p.

Hendricks.S. B. (1942) – lattice structure of clay minerals and some properties of clays. J.Géol, 50, 276-296p.

Hoffmann. T, Endell. K,Wiln. D.(1933) – Cristal structur und quelling von montmorillonit.

Jia-Qian. J, Zhiqiang. Z. (2003) – Comparisons of modified montmorillonite adsorbents. Part II: the effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance, 53-62p.

Karabobi. S, Smit. B, Heidug. W, Urai. J, Van oorte. E. (1996) – Science, 271,1102p.

Kim.Y, Cygan. R.T, Kirkpatrick. R.J. (1996) – Cs NMR and investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. Geochimica et Cosmohimica Acta, 60, 1041-1052p.

Kozaki. T, Sato. H, Sato. S, Ohashi. H. (1999) – Diffusion mechanic of cesium ions in compacted montmorillonite. Engineering Geology, 54, 223-230p.

Krishna Mohan. K, Marion. G. Red, Scott Fogler. H. (1999) – Formation damage in smectitic sandstones by high ionic strength brines. Coloids et surfaces,154, 249-257p.

Langmuir.D. (1997) – Aqueous environmental geochemistry. Prentice-Hall.600p.

Lapparent. J. (1936) – Ann office nat comb liq index n°5, 863p.

Marcos. L. (2001) – Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. Thèse, Ecole de Mines de Nantes, 281p.

Marshall. C.E. (1935) – Layer lattices and Base Exchange clays, Zeit. Krist 91, 433- 449p.

Mauguin. C.H. (1928) – Bull. Soc. Fr. Min. Crist, 51, 285p.

Mauguin. C.H. (1930) - Bull. Soc. Fr. Min.Crist,53, 279p.

McBride. M.B, Bloom. P.R. (1977) – Adsorption of aluminium by a smectite: II. An Al^{3+} , Ca^{2+} exchange model. Soil Science Society of America Journal, 41, 1073- 1077p.

McKenzie. R. C. (1975) – The classification of soil silicates and oxydes. In : Soil components vol. 2; Inorganic component. Gieseking J. E. eds.Spring-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 1-25p.

Mering.J. (1946) – On the hydration of montmorillonite. Faraday Soc.24B, 205-219.

Mering. J. (1949) – L'interférence des rayons X dans les systèmes à interstratifications désordonnée. Acta Cryst. 2, 371-377p.

Mering. J. (1975) – Smectites, In. Soil component, Giesekink Edition, Springer, verlag, Berlin, 2.

Mering. J. (1978) - Gonflement, dispersion et hydratation des argiles, Int-Nation de recherche chimique Appliquée, France, Bull. Gr. Fr. Argiles, 14, 115-123p.

Mering. J, Oberlin. (1971) – The smectites. Electron optical investigation of clays. Mineralogical Society, London, 135-145p.

Mering.J, Glaeser. R. (1954) – le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. Bull. Soc. Franc. Minér. Crist., LXXVII, 519-530p.

Mirghaffari. N. (1998) – Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles, Thèse d'état de l'université Lorraine, France.

Mohellabi. M. (1983) – Contribution à l'étude de l'argile de Mostaganem et échange des cations Ca et Zn. Thèse de Magister, Université d'Alger.

Moore. D. M, Reynolds. R. C. (1989) – X-ray diffraction and identification and analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford New York, USA, 322p.

Normes Française. (1994) – Dosage des ions Chlore, NF T90- 0. 14, In : recueil de Normes Française : qualité des eaux, Ed. AFNOR, 330-331p.

Norrish . K. (1954) – The swelling of montmorillonite. Disc. Faraday Soc. 18. 120-133p.

Pamar.A, Robert.L. (1987)- Extraction sélective par les argiles smectiques, dans récents progrès en génies des procédés, v.1, éditions lavoisier. Paris.

Pavla.P; Burda.J.V ; Weiss.Z ; Schenk.H. (1999) – modelling of aniline-vermiculite and tetramethylammonium- vermiculite ; test of force fields,J. Mol. Model, 5, 8-16.

Pedro. G. (1994) – Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie.2Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchauffour Ph et Southier B. Masson, Paris 665p.

Pons. C. H. (1980) – Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron. Thèse de doctorat de l'université d'Orléans.

Pons. C. H, Rouddeaux. F, Tchoubar.D. (1981) – Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement du smectites.I. Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température. Clay Minerals, 16, 23-42p.

Pons. C. H, Rouddeaux. F, Tchoubar.D. (1982) – Utilisation du rayonnement Synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement du smectites. I. Etude du système eau-smectites en fonction de la température. Clay Minerals, 17, 327- 338p.

Pons. C. H, Ben Rhaeim. H. Tessier. D, Clinard. C. (1987) – Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux. In : Soil Micromorphology, 37-42p.

Robert. M. (1975) – Principe de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons X, Ann. Agron, 26, 4, 363, 399p.

Rodier. J. (1978) – L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, tome 1, Editions Dunod Technique, Paris, 5p.

Roehl. K.E, Czurda. K. (1997) – Experimentale Untersuchungen sur Retardation und Bindungsformen von schwermetallen in tonigen Deponiebarrieren. Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 46, 197p.

Sassi. A. (1986) – Propriétés de transport dans les montmorillonites, Thèse Montpellier.

Schoonheydt. R.A. (1995) – Mineral Surface, Edité par D. J. Vaughan et R.A.D. P. Prick (Chapman et Hall, Londres), chapitre 9 (Clay mineral surfaces), 303-332p.

Shackelford. C. D, Craig. H, Benson. C.H, Katsimu. T, Edil. T. B, Lin. L. (2000) – Evaluating the hydraulic conductivity of GCLS permeated with non-standard liquids. Elsevier Science, 18, 133-161p.

Shultz. K. G. (1969) – Lithium and potassium absorption, clays and clay minerals 17, 115-149p.

Siantar. D. P, Fripiat. J. J. (1995) – lead retention and complexation in a magnesium smectite. Journal of Colloid and interface Science, 169, 400-407p.

Sigg. L, Stumm. W, Behra. P. (1994) – Chimie des milieux aquatiques. Paris: MASSON, 391p.

Staunton. S, Roubaud. M. (1997) – Adsorption of ¹³⁷Cs on montmorillonite and illite: Effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. Clay and clay Minerals, 45, 251-260p.

Steiner. M. (1995) – Eaux de toiture : métaux lourds indésirables.

Song. K, Sandi.G.(2001) – characterisation of montmorillonite surfaces after modification by organosilane. 49.2, 119-125.

Suquet. H. (1978) – Propriétés de gonflement et structure de la Saponite. Comparaison avec la Vermiculite. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 269p.

Suratman. I. (1985) – Contribution à l'étude de la cinétique de la stabilisation du gonflement des argiles. Thèse de Docteur-Ingénieur, France, 241p.

Tarasevich. Y.I, Ovcharanko.F.D. (1975) – Adsorption sur les minéraux argileux, KIEV, 329p.

Tessier. D. (1984) – Etude Expérimentale se l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse Université de Paris VII, France, Publication INRA Versailles.

Tessier. D. (1975) – Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Application à l'étude de 4 pâtes argileuses « calciques » en voie de dessiccation. Thèse de 3 cycle, 231p.

Touret. O, Pons. C. H, Tessier. D, Tardy.Y. (1990) – Etude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau. Clay Minerals, 25, 217-233.

Van Damme.H, Bergaya. F, Gatineau. L. (1987) – contraintes structurales sur la réactivité dans les argiles et les solides très divisés. J. Chim. Phys, 84 n°9, 1075-1082p.

Van Olphen. H. (1963) – An introduction to clay colloid chemistry. Ed.Inter science New York.

Vanree. C, Weststrate.F.A, Meskers.C.G, Bremmey. C.N. (1992) – Dessing aspects and permeability testing of natural clay and bentonites liners, géotechnique, 42p.

Velde. B. (1995) – Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment. Springer. Amsterdam, 420p.

Viraraghavan. T, Kapoor.A. (1994) – Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. Applied clay science, 9, 31-49p.

Weber. W.J. (1984) – Evolution of a technology, JEED (A.S.C.E), 110, 899-917p.

Zarrouki. M, Thomas.G. (1990) – Etude de l'adsorption de complexes cyanurés, Analisis, vol 18, N°4, 261-27p.

Zouarr. K, Chegronche. S (1998) – Méthodes d'analyses des Métaux lourds contenus dans un résidu industriel. Acte de la 3^{ème} conférence maghrébine de génie de procédé, tome 2 : environnement ; Tamanrasset (Algérie).

