

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEPOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE IBN KHALDOUN TIARET

FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR DEPARTEMENT DE
SCIENCES EXACTES

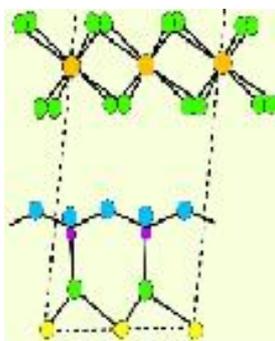
MEMOIRE PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE /

MAGISTER

SPECIALITE : CHIMIE DES MATERIAUX POUR
L'ENVIRONNEMENT

THEME

**CONTRIBUTION A LA CARACTERISATION ET A LA
VALORISATION D'UNE ARGILE LOCALE (NAIMA-TIARET)
APPLICATION DANS L'ADSORPTION DES METAUX
LOURDS (Cu,Zn)**

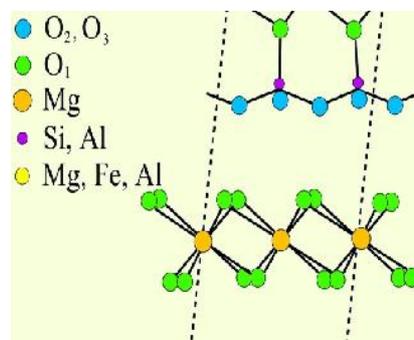


Par

TAIBI MOHAMED

Sous la direction de Mr

ABDELKADER DELLAL



Date de soutenance :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEPOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE IBN KHALDOUN TIARET

**FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR DEPARTEMENT DE
SCIENCES EXACTES**

MEMOIRE PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE /

MAGISTER

**SPECIALITE : CHIMIE DES MATERIAUX POUR
L'ENVIRONNEMENT**

THEME

**CONTRIBUTION A LA CARACTERISATION ET A LA
VALORISATION D'UNE ARGILE LOCALE (NAIMA-TIARET)
APPLICATION DANS L'ADSORPTION DES METAUX
LOURDS (Cu,Zn)**

Par

TAIBI MOHAMED

Sous la direction de Mr

ABDELKADEUR DELLAL

Devant le jury composé de :

Dr . MESSAOUD CHAIB: **président** maître de conférences, université de Tiaret

Dr. AHMED.SASSI: **Examineur** Chargé de cours, université de Tiaret

Dr. BELKHEIR KHATMI: **Examineur** maître de conférences, université de Tiaret

Dr . MAATOUG M'HAMED: **Examineur** maître de conférences, université de Tiaret

Dr. ABDELKADER DELLAL: **Rapporteur** maître de conférences, université de Tiaret

Résumé

A la découverte des matériaux qui ont une utilisation dans le domaine de l'environnement, l'argile locale de la zone de NAIMA – wilaya de TIARET montre un comportement vis-à-vis de la rétention des métaux lourds notamment le Zinc et le Cuivre, cette argile locale a été caractérisée par la diffraction rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (I R), la capacité d'échange cationique (CEC), l'acidité de surface. Cette caractérisation est enrichie par des analyses complémentaires concernant le sol argileux, le traitement de cette argile conduit à une application d'adsorption, les isothermes d'adsorptions a été montré une affinité adsorbant-adsorbat, surtout en milieu acide. Cette application a été suivie, par étude des différents paramètres influençant l'adsorption, à savoir (le temps de contact, et le pH).

Mots clés :

Argile, la surface spécifique, minéralogie, métaux lourds, adsorption, application

Abstract

A the discovery of the materials which have a use in the field of the environment, the local clay of the zone of NAIMA - wilaya of TIARET shows a behavior with respect to the retention of heavy metals in particular Zinc and Copper, this clay local was characterized by diffraction x-rays (DRX), the infra-red spectroscopy (I R), the cation capacity of exchange (CEC), the acidity of surface. This characterization is enriched by complementary analyses concerning the clay soil, the treatment of this clay leads to an application of adsorption, the isotherms of adsorptions was shown an affinity adsorbent-adsorbate, especially in acid medium. This application was followed, by study of the various parameters influencing adsorption, namely (the time of contact, and pH).

Key words:

Clay, specific surface, mineralogy, metals heavy, adsorption, application

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie et l'environnement, dirigé par monsieur **A.Dellal** maître de conférence (université de Tiaret) et monsieur **M.Chaib** maître de conférence et directeur de laboratoire de chimie des matériaux pour l'environnement.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à monsieur le directeur du laboratoire de chimie et l'environnement pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire et m'avoir facilité mon travail. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour avoir dirigé ce travail et les moyens mis à ma disposition tout au long de mon séjour.

Je remercie profondément monsieur **A.Dellal**, maître de conférences dans (université de Tiaret), pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de encadré ce mémoire, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Q'il trouve ici ma profonde gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur **M.Maatoug** et **B.Khatmi** maîtres de conférence (université de Tiaret) , qui sont a l 'origine de cette étude. Je souhaiterais ici leur témoigner ma sincère reconnaissance pour tous les conseils et les remarques objectives qu'ils m'ont apporté depuis l'année théorique.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur **A.Sassi** Chargé de cours , pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'être examinateur de ce travail et de le juger.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait **M^{elle} Houyou Zohra** enseignante à l'université de Laghouat pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de me soutenir et de m'avoir facilité mes analyses au sein de leur université.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du laboratoire de chimie et l'environnement (enseignants, chercheurs, techniciens, secrétaires) que j'ai côtoyé et qui m'ont facilité ma participation au sein du groupe .

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma famille, mon frère Kadda, mes amis de sougueur et de l'université de Tiaret , Oran, Laghouat et de cité madjat, et tant d'autres sans le soutien desquels je n'aurai pu entreprendre ces études. A toutes et à tous je leur dis merci.

Dédicaces

.A mon père

. A ma mère

. A mes frères et sœurs

. A tous ceux qui me sont chers

Sommaire

| | |
|-----------------------------|---|
| introduction générale | 1 |
|-----------------------------|---|

Chapitre-I- : gestion et qualité de l'eau

| | |
|--|----|
| 1.1-les indicateurs de qualité | 5 |
| I.2-Les normes de qualité | 5 |
| I.2.1-généralités | 5 |
| I.2.2-Normes françaises | 5 |
| I.2.3-Normes internationale de la santé (OMS) | 6 |
| I.2.4-Autres normes | 8 |
| I.3-pollution des sols et des nappes | 8 |
| I.3.1-introduction | 8 |
| I.3.2-les micro-polluants métalliques (métaux lourds) | 8 |
| I.3.3-Effets des ETM sur la santé et sur l'environnement | 9 |
| I.4.-Origine des ETM dans l'environnement..... | 9 |
| I.4.1-introduction | 9 |
| I.4.2-L'industrie | 10 |
| I.4.3-Les transports | 10 |
| I.4.4-Les décharges de déchets ménagers | 10 |
| I.4.5-L'agriculture..... | 12 |
| I.4.6-Corrosion de canalisations | 12 |
| I.5-Transfert des ETM vers les milieux aquatiques | 12 |
| I.5.1-Spéciation..... | 12 |
| I.5.2-Transport vers les milieux aquatiques | 13 |
| I.6-Intoxication par les métaux lourds..... | 13 |
| I.6.1-Le Zinc | 14 |
| I.6.1.a)-Propriétés chimiques..... | 14 |
| I.6.1.b)-Effets du zinc sur la santé | 14 |
| I.6.1.c)-Impact sur l'environnement..... | 14 |
| I.6.2-Le cuivre..... | 15 |
| I.6.2.a)-Propriétés chimiques..... | 15 |
| I.6.2.b)-Effets sur la santé | 15 |
| I.6.2.c)-Impact sur l'environnement..... | 16 |
| 1,7- D'autre polluants..... | 16 |

| | |
|--|----|
| I.8- <i>Protection des nappes contre les pollutions</i> | 16 |
| I.9- <i>Les méthodes générales de traitements des eaux</i> | 17 |
| I.9.1-Séparation mécanique préliminaire | 17 |
| I.9.2-Coagulation | 17 |
| I.9.3-Décantation | 17 |
| I.9.4-Filtration..... | 17 |
| I.9.5-Précipitation des sels dissous | 17 |
| I.9.6-Moussage – flottation – écrémage..... | 17 |
| I.9.7-Extraction gaz-liquide..... | 18 |
| I.9.8-Traitement par oxydation chimique | 18 |
| I.9.9-Adsorption et charbon actif..... | 18 |
| I.9.9.1-Le charbon actif..... | 18 |
| I.9.9.2-L'adsorption | 18 |
| I.9.9.3-L'adsorption des métaux lourds à la surface argileuse..... | 19 |

Chapitre -II- : Aperçu bibliographique sur la définition des argiles et les méthodes de leur étude

| | |
|--|----|
| II.1- <i>introduction</i> | 21 |
| II.2- <i>origine des argiles</i> | 21 |
| II.2.1- Les mécanismes généraux de formation des argiles | 21 |
| II.2.2- L'altération: mode de production des minéraux argileux | 21 |
| II.2.2.1- <i>Les modalités de l'altération chimique</i> | 21 |
| II.2.2.2- <i>L'altération des silicates en minéraux argileux</i> | 21 |
| II.2.2.2.a)-bisiallisation | 21 |
| II.2.2.2.b)-monosiallisation | 22 |
| II.2.2.2.c)-allitisation..... | 22 |
| II.2.2.2.d)- La création d'argiles par l'hydrothermalisme..... | 22 |
| II.3- <i>définition et classification des argiles</i> | 22 |
| II.3.1-définition..... | 22 |
| II.3.2- les grandes familles de minéraux argileux | 22 |
| II.3.3-les types de minéraux argileux..... | 23 |
| II.3.4-classification des phyllosilicates | 25 |
| II.3.5-la famille des minéraux inter stratifiés | 27 |
| II.4- <i>Propriétés et utilisation</i> | 28 |
| II.4.1-absorption d'eau | 28 |
| II.4.2-pouvoir adsorbant (dispersion dans l'eau et floculation)..... | 28 |
| II.5- <i>les méthodes d'étude des minéraux argileux</i> | 29 |
| II.5.1-diffractométrie des rayons X (DRX)..... | 29 |
| II.5.2-analyse thermique différentielle (ATD) | 30 |
| II.5.3-analyse thermo-Gravimétrique (ATG)..... | 31 |
| II.5.4-spectroscopie infrarouge (IR) | 31 |
| II.6- <i>applications (bio-disponibilité des métaux lourds)</i> | 31 |

Chapitre -III- :Le déroulement des phénomènes d'interface et l'adsorption

| | |
|--|----|
| III.1. Les réaction hétérogènes | 33 |
| III.2. Caractères généraux des réaction hétérogènes..... | 33 |
| III.3. Le réactif solide..... | 33 |
| III.4. Adsorption..... | 34 |
| III.4.1-définition..... | 34 |
| III.4.2. Les lois de l'adsorption | 35 |
| III.4.3. Les corps adsorbants | 36 |
| III.5. La surface argileuse | 37 |
| III.5.1. Formes et surface spécifique | 38 |
| III.5.2. Degré d'hydratation..... | 39 |
| III.5.3. Charge des surfaces argileuses..... | 40 |
| III.6. La théorie de la double couche..... | 41 |
| III.7. Capacité d'échange cationique | 44 |
| III.8. Influence de pH sur le processus d'adsorption | 44 |

Chapitre IV : caractérisation de l'argile

| | |
|--|----|
| IV.1- Les matières premières argileuses utilisées dans la région de NAIMA | 47 |
| IV.2- Origine et contexte géologique | 47 |
| IV.2.1- Origine des matériaux | 47 |
| IV.2.2- Esquisses géologiques et description des couches | 48 |
| IV.3- Caractérisation des matières premières | 51 |
| IV.3.1- Préparation des échantillons pour analyse physico-chimique | 51 |
| IV.3.1.a)- séchage à l'air | 51 |
| IV.3.1.b)- tamisage à 2mm..... | 51 |
| IV.3.1.c)- Division de l'échantillon | 51 |
| IV.3.1.d)- Préparation de la (terre rebroyée)..... | 51 |
| IV.3.2- Détermination de l'humidité résiduelle des échantillons de sol argileuse.. | 51 |
| IV.3.3-- Perte au feu pF..... | 52 |
| IV.3.4- Analyse granulométrique, (méthode à la pipette de Robinson)..... | 52 |
| IV.3.5- Détermination du pH dans l'eau et le KCl .1M | 54 |
| IV.3.6- Bilan ionique dans l'argile utilisée | 55 |
| IV.3.7- Principe de la détermination..... | 55 |
| IV.4- Etude diffractométrique des rayons X (Préparation des échantillons) | 57 |
| IV.5- Spectroscopie IR (Préparation des échantillons) | 57 |
| IV.6- résultats et discussions | 57 |
| IV.6.1- Caractérisation générale du sol..... | 57 |
| IV.6.2- Spectroscopie IR..... | 58 |
| IV.6.3- Interprétation générale des spectres DRX..... | 61 |
| IV.6.4- Composition minéralogiques..... | 64 |

| | |
|--|----|
| <i>IV.7- Caractérisation de l'argile utilisée dans l'adsorption, argile G1</i> | 65 |
| IV.7.1-Choix d'une argile modèle..... | 65 |
| IV.7.2-Le cas particulier d'interstratifié..... | 66 |
| IV.7.3-Effet de traitement..... | 67 |
| IV.8-Conclusion..... | 70 |

Chapitre-V- :application à l'adsorption

| | |
|--|----|
| <i>V.1-Préparation des adsorbants (Purification de l'argile)</i> | 72 |
| V.1.1-Traitement préliminaire..... | 72 |
| V.1.2-Méthodes de caractérisation..... | 74 |
| V.1.2.a-Diffraction des rayons X (DRX)..... | 74 |
| V.1.2.b-Préparation des échantillons pour analyse..... | 74 |
| V.1.2.c-Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 74 |
| V.1.3-Capacité d'échange cationique (CEC)..... | 74 |
| V.1.3.1-Principe (méthode de BWER-TOUJAN)..... | 74 |
| V.1.3.2-Dosage du sodium..... | 75 |
| V.1.3.3-Calculs..... | 75 |
| V.1.4-Propriétés acido-basiques de surface..... | 75 |
| <i>V.2-Choix des métaux lourds étudiés</i> | 76 |
| V.2.1-Préparation des solution des ions métalliques..... | 77 |
| V.2.2-Méthode de dosage, spectroscopie UV- VISIBLE..... | 77 |
| V.2.3-Etalonnage des solutions..... | 77 |
| V.2.4-Protocoles expérimentaux..... | 78 |
| V.2.4.1-Cinétique d'adsorption..... | 78 |
| V.2.4.2-Isothermes d'adsorption..... | 79 |
| V.2.4.2.a-Influence des concentrations initiales des métaux..... | 79 |
| V.2.4.2.b-Influence du pH..... | 80 |
| V.2.5-Calcul des quantités adsorbées..... | 82 |
| <i>V.3-Modélisation de l'adsorption</i> | 82 |
| V.3.1-Modèle de Freundlich..... | 82 |
| V.3.2-Modèle de Langmuir..... | 83 |
| <i>V.4-Résultats et discussions</i> | 84 |
| V.4.1-Résultats de caractérisation..... | 84 |
| V.4.1.a-La capacité d'échange cationique (CEC)..... | 84 |
| V.4.1.b-Spectroscopie IRTF..... | 84 |
| V.4.1.c :-Diffraction par des rayons X..... | 85 |
| V.4.1.d- Acidité de surface..... | 86 |
| V.4.2-résultats d'adsorption..... | 87 |
| V.4.2.1-cinétiques d'adsorption..... | 87 |
| V.4.2.2-isothermes d'adsorption..... | 88 |
| V.4.2.3-influence du pH..... | 90 |
| V.4.2.4-résultats de linéarisation..... | 94 |

| | |
|--------------------------------------|----|
| <i>V.5-discussion générale</i> | 96 |
| Conclusion générale..... | 98 |

Nomenclatures

| | |
|---------------|-------------------------------------|
| ATD : | analyse thermique différentielle |
| ATG : | analyse thermogravémetrique |
| CEC : | capacité d'échange cationique |
| DBO : | demande biochimique en oxygène |
| DCO : | demande chimique en Oxygène |
| DRX : | diffraction des rayons X |
| ETM : | éléments traces métalliques |
| IR ; | infrarouge |
| IRTF : | infrarouge a transformer de Fourier |
| OMS : | organisation mondiale de la santé |
| pF : | perte au feu |

Listes des tableaux

| | |
|---------------------------|--|
| Tableau I.1:- | Teneur limite pour des corps divers |
| Tableau I.2:- | Zone des concentration acceptables. |
| Tableau I.3:- | Composition chimique de l'eau de consommation |
| Tableau I.4:- | Les flux des ETM dans l'environnement |
| Tableau I.5: - | Les effets des ETM sur la santé et l'environnement |
| Tableau I.6:- | Les formes inorganiques présents dans la solution du sol de pH 3,5 à 8,5 |
| Tableau I.7 :- | Propriétés chimiques (Zn) |
| Tableau I.8 :- | Propriétés chimiques (Cu) |
| Tableau 1,9 :- | Pes différentes polluants |
| Tableau II.1 :- | Classification des phyllosilicates |
| Tableau II.2:- | Application de la Loi de Stockes à des particules sphériques |
| Tableau III.1 :- | Surface spécifique des particules argileuses |
| Tableau IV.1 : | Test de l'humidité résiduelle |
| Tableau IV . 2 : - | Teneur en matière organique dans le sol |
| Tableau IV . 3 : - | La répartition des différentes particules du sol |
| Tableau IV. 4 : - | Bilan de quelques ions |
| Tableau IV. 5.a :- | Caractéristiques de l'extrait sol/ solution (H ₂ O) à 25 ⁰ C |
| Tableau IV. 5.b :- | Caractéristiques de l'extrait sol/ solution (KCl.1M) à 25 ⁰ C |
| Tableau IV.6 :- | Importance semi-quantitative des phases cristallines dans les matériaux étudiés : +++=majoritaire ;++=moyenne ;+=minoritaire ;-=non détectée |
| Tableau IV.7 : - | Les caractéristiques physico-chimiques de l'argile G1 |
| Tableau V.1 :- | Le titrage acido-basique du surface |
| Tableau V.2 :- | Influence de temps de contact sur l'adsorption (Zn, Cu) |
| Tableau V.3 :- | La variation de la concentration initiale |
| Tableau V.4 :- | Influence de la concentration initiale |
| Tableau V.5.a:- | Influence du pH sur le processus d'adsorption (Cu) |
| Tableau V.5.b:- | Influence du pH sur le processus d'adsorption (Zn) |
| Tableau V.6 :- | Influence du pH pour la même concentration initiale (Zn, Cu) |

| | |
|------------------------|--|
| Tableau V.7 :- | Les valeurs de la linéarisation selon Freundlich |
| Tableau V.8 :- | Les valeurs de la linéarisation selon Langmuir |
| Tableau V.9 :- | La CEC pour des différents échantillons, argile traitée due au G1 |
| Tableau V.10 :- | La charge électrique due au réaction chimique au niveau de surface |
| Tableau V.11:- | Résultats de la linéarisation obtenus à l'aide des équations de Langmuir |

Listes des figures

| | |
|------------------------|--|
| Figure 1.1 : | Comportement du polluant dans l'environnement |
| Figure 1.2 :- | Formes inorganiques présents dans la solution du sol entre pH 3,5 et 8,5 |
| Figure 1.3 :- | Effet de l'érosion |
| Figure 1.4.a :- | Transport des éléments traces par les colloïdes |
| Figure 1.4.b :- | Adsorption du cuivre par différentes argiles |
| Figure 2.1 :- | Notion de feuillet, d'inter feuillet et de distance basale d pour un minéral. |
| Figure 2.2a :- | Structure de la montmorillonite |
| Figure 2.2b :- | Les types de minéraux argileux |
| Figure 2.3a :- | Principe de diffraction |
| Figure 2.3b :- | Illustration de la loi de Bragg |
| Figure 2.4 :- | Pic ATD d'une réaction endothermique |
| Figure 3.1 :- | Rôle des argiles dans la migration des éléments traces : processus d'adsorption |
| Figure 3.2 :- | Surface spécifique des particules argileuses |
| Figure 3.3a :- | Capacité d'adsorption d'eau par les particules argileuses |
| Figure 3.3b :- | Localisation de l'eau dans les particules argileuses |
| Figure 3.4 :- | Adsorption à l'équilibre et échange ionique |
| Figure 3.5 :- | Charge de surface |
| Figure 3.6 :- | Modèle de distribution des cations adjacents à une surface argileuse : modèle de Gouy- Chapman |
| Figure 3.7 :- | Modèle de distribution des cations adjacents à une surface argileuse : modèle de Stern |
| Figure 3.8 :- | Mesure de la CEC |
| Figure 4.1 :- | Présentation de site de prélèvement |
| Figure 4.2.a : | Dépôt superficiel d'argiles dans les périodes de crue du site G(1) |
| Figure 4.2.b :- | Les horizons d'après l'ouverture d'une carrière d'exploitation |

- Figure 4.2.c :** Carrière d'exploitation de l'argile G(1) dans le lit du cours d'eau (bas fond)
- Figure 4.2.d :** Exploitation souterraine de l'argile G(1) de l'oriZon 3 .
- Figure 4 . 3 :-** Fraction granulométrique $f_g(a_0)$
- Figure 4.4.a :-** Spectroscopie IRTF pour l'argile G1
- Figure 4.4.b :-** Spectroscopie IRTF pour l'argile G2
- Figure 4.4.c :-** Spectroscopie IRTF pour l'argile G3
- Figure 4.4.d :-** Spectroscopie IRTF pour l'argile G4
- Figure 4.5.a :-** Diffractogramme de poudre de l'échantillon G1
- Figure 4.5.b :-** Diffractogramme de poudre de l'échantillon G2
- Figure 4.6.a :-** Diffractogramme de poudre de l'échantillon G3
- Figure 4.6.b :-** Diffractogramme de poudre de l'échantillon G4
- Figure 4.7.a :** Effet de traitement par H_2O_2 (site de prélèvement G1)
- Figure 4.7.b :** Effet de traitement par HCl (site de prélèvement G1)
- Figure 4.8.a :-** Effet de traitement par NaCl (site de prélèvement G1)
- Figure 4.8.b :-** Test de gonflement (site de prélèvement G1)
- Figure 4.9 :-** Traitement thermique (site de prélèvement G1)
- Figure 5.1 :-** Organigramme montrant les différentes méthodes expérimentales de traitement de l'argile
- Figure 5.2 :-** Spectre IRTF de l'argile purifiée
- Figure 5.3 :-** Diffractogramme de A-Na : argile monoionique sodique, A : argile naturelle
- Figure 5.4 :-** Cinétique d'adsorption du Cu^{2+} sur l'argile purifiée A-Na
- Figure 5.5 :-** Cinétique d'adsorption du Zn^{2+} sur l'argile purifiée A-Na
- Figure 5.6.a :-** Isotherme d'adsorption . l'influence de concentration initiale Cu
- Figure 5.6.b :-** Isotherme d'adsorption . l'influence de concentration initiale Zn
- Figure 5.7.a :-** Isothermes d'adsorption à différents pH pour le Cu
- Figure 5.7.b:-** Isothermes d'adsorption, l'influence du pH à $C_0 =$ constante (Cu, Zn)
- Figure 5.9 :-** Isothermes d'adsorption , linéarisation de Langmuir pour Cu et Zn
- Figure 5.8. :-** Isothermes d'adsorption à différents pH pour le Zn
- Figure 5.10 :** Isothermes d'adsorption, linéarisation de Freundlich pour Cu et Zn

Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les activités humaines sont à l'origine d'une contamination de l'environnement par des éléments traces métalliques, cette contamination est généralement d'origine industrielle mais elle peut également provenir de la lixiviation des déchets solides ménagers, des métaux ne produisent que des incivilement ou de goût (Fer, Zinc, Manganèse . . .) ; l'eau doit être traitée pour être potable, ou utilisée en l'état pour d'autres usages.

Les métaux lourds, comme le mercure, le zinc, le plomb, le cuivre, sont toxiques et rendent l'eau inutilisable pour l'usage domestique et l'agriculture. A l'inverse de la plupart des contaminant organiques, les éléments métalliques sont des substances non biodégradables

L'estimation des émissions en polluants de leurs répartitions dans les différents compartiments de l'environnement a fait l'objet de différentes études récentes. Ils peuvent se disperser dans l'atmosphère puis éventuellement retomber par voie sèche ou humide sur le sol ou ils pénètrent lors de l'infiltration des eaux pluviales. Leur devenir est alors conditionné par les caractéristiques hydrodynamiques du milieu.

L'étude minéralogique d'un sol argileux situé dans la région de NAIMA, Wilaya de TIARET, à la suite d'une analyse par les différentes techniques, est susceptible de nous renseigner sur la nature de sa réserve minérale ; par réserve minérale nous entendons la réserve en minéraux altérables riches en argile, parmi les minéraux qui constituent la réserve minérale du sol de la région de NAIMA, les plus importants sont les silicates. Dans ce travail, nous nous sommes limités à reconnaître, sur des échantillons prévenant des horizons moyenne profondeur, les divers minéraux aux rayons X et à les ordonner suivant l'importance relative de leurs raies principales sur les spectres X. les différents minéraux sont : illite-montmorillonite, montmorillonite, illite, quartz, kaolinite.....etc.

La liaison entre la nature minéralogique et les différentes applications de ces minéraux nous permet d'utiliser une argile purifiée de ce site dans l'adsorption des métaux lourds (Cu, Zn)

La distance et la vitesse de migration d'un contaminant sont donc la résultante d'un système d'interaction très complexe qu'il apparaît nécessaire de mieux comprendre afin d'être en mesure de prévoir les risques de pollution des sols et des nappes phréatiques.

L'étude des processus à l'échelle de la parcelle de sol dans des conditions réelles est difficile du fait de la complexité du système. L'évaluation du comportement des ions métalliques Vis-à-vis des argiles est effectuée au laboratoire sur les solutions mono métalliques d'autre part, les essais d'adsorptions ont été réalisés en mode statique (batch). Ils ont permis d'estimer la fixation des éléments de façon simple et rapide.

Les résultats d'adsorptions donnent des isothermes d'adsorption de type L(SPOSITO1984). Les résultats sont suivis d'une linéarisation par le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir. L'effet de la variation des conditions physico-chimique(température PH).

L'activation chimique des argiles augmente considérablement la capacité d'adsorption. Les résultats obtenus ont permis de déduire que la mobilité de ces ions est importante dans ce type de sol et qu'il représente un risque dans la pollution des nappes phréatiques

C'est dans ce contexte que cette étude a été entreprise à travers les objectifs suivants :

- étude théorique de problème de pollution et l'importance croissante de la dépollution des eaux
- aperçue bibliographique sur la théorie des argiles et certaines de leur application
- étude de phénomène de l'adsorption et ses propriétés
- une étude expérimentale pour caractériser une argile locale (NAIMA –TIARET) avec les différentes méthodes d'étude
- l'application de cette argile locale dans le domaine de l'environnement (l'adsorption des micro-polluants métalliques Zn, Cu)

Chapitre-I-

Gestion

et qualité de

l'eau

1.1-Les indicateurs de qualité

Comme il ne peut être question dans opération de routine de recherche quantitativement qualitativement les substances innombrables pouvant être contenues dans l'eau.

Les indicateurs sont : turbidité , coloration, pouvoir colmatant, goût et saveurs, matières en suspension, poids et volume, pH, analyse chimique des corps dissous, demande biochimique en oxygène, carbone organique, résistivité, alcalinité, indicateurs de qualité bactériologique.[21]

I.2-Les normes de qualité

I.2.1-Généralités

Les matières contenues dans l'eau étant pratiquement innombrables et de natures très diverses, l'objet du traitement ne peut être leur élimination dans leur ensemble ; il sera défini d'une manière tout à fait spécifique en fonction de l'usage prévu pour l'eau .

I.2.2-Normes françaises

Le ministère de la santé publique et de la population et ses modification établit les conditions de qualité auxquelles doivent répondre les eaux distribuées à une collectivité (l'arrêté traite également des eaux embouteillées et de la glace alimentaire). **Tableau I.3**

Cet arrêté vise les organismes pathogènes et parasites, les germes tests bactériologiques, la coloration et la turbidité, le pouvoir colmatant, un certain nombre de substances toxiques ou indésirables, la minéralisation totale, les odeurs et saveurs désagréables. [21]

L'administration sanitaire françaises est animée d'une volonté de coller à la réalité et de faire évoluer les normes au fur et à mesure de l'accroissement de nos connaissances dans le domaine de la pollution et dans celui de nouveaux moyens de lutte et de correction.

I.2.3-Normes internationale de la santé (OMS)

Cette organisation a établi des normes internationales et des normes européennes qui font l'objet de travaux permettant de commissions *ad hoc*, par conséquent, soumises à des révision successives. **Tableau I.1**

En ce qui concerne les critères physico-chimiques, elles indiquent les limites de tolérance des substances toxiques : .[15],[21]

Corps concentration limite (mg/l) : plomb Pb :0,10, arsenic As :0,05,
selenium Se :0,01, chrome Cr 6 :0,05, cadmium Cd :0,01, cyanures CN : 0,05

| Corps | Teneur limite |
|-------------------|---|
| Composés phénolés | 0,001 mg/l de phénol |
| Nitrates | 50 mg/l NO ₃ ⁻ |
| Cuivre | 0,05 mg/l Cu au refoulement |
| Fer | 0,10 mg/l Fe |
| Manganèse | 0,05 mg/l Mn |
| Zinc | 5,00 mg/l Zn |
| Magnésium | Moins de 30 mg/l pour 250 mg de SO ₄ |
| Sulfate | 250 mg/l SO ₄ |
| Hydrogène sulfuré | 0,05 mg/l H ₂ S |

Tableau I.1 :- Teneur limite pour des corps divers.[21]

Enfin les normes européennes fournissent une liste de substances dont la concentration dans l'eau de boisson devrait être limitée pour des raisons diverses.

Tableau I.2

| substances | Limite inférieure | Limite supérieure |
|--------------------|-------------------|---------------------------|
| Détersif anionique | 0 | 0,20 mg/l |
| Ammoniaque | 0 | 0,05 mg/l NH ₄ |
| Gaz carbonique | 0 | 0 |
| Oxygène dissous | 5 | - |
| Dureté totale | 10 ⁰ H | 50 ⁰ H |

Tableau I.2 : – Zone des concentration acceptables.

| Espèce /donné | Moyen | Maximum | Minimum | Unité |
|--|-------|---------|---------|-----------------------|
| pH | 7,5 | 9,5 | 6 | |
| conductivité | 400 | 1250 | | $\mu\text{S.cm}^{-1}$ |
| résidu sec de minéralisation totale | | 1500 | | mg.l^{-1} |
| dureté totale | 35 | | 10 | Français, |
| substances extractibles au chloroforme | 0,1 | | | mg.l^{-1} |
| oxydation à KmnO_4 | | | | mg.l^{-1} |
| Aluminium (Al) | | 20 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Ammonium (NH_4^+) | 50 | 500 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Antimoine (Sb) | | 10 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Argent (Ag) | | 10 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Arsenic (As) | | 50 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Baryum (Ba) | | 100 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| cadmium (Cd) | | 5 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Calcium (Ca) | 100 | | 10 | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Chlorures (Cl^-) | 5 | 200 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Chrome total (Cr) | | 50 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Cuivre (Cu) | | 50 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Cyanures (CN^-) | | 50 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Fer (Fe) | 100 | 300 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Flour (F^-) | | 1,5 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Magnésium (Mg) | 30 | 50 | 5 | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Manganèse (Mn) | 20 | 50 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Mercure (Hg) | | 1 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Nickel (Ni) | 5 | 50 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Nitrates (NO_3^-) | | 50 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Nitrites (NO_2^-) | | 100 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Oxygène dissous | 5 | | | mg.l^{-1} |
| Phosphor (P) | 300 | 2000 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Plomb (Pb) | | 50 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Potassium (K) | 10 | 12 | | mg.l^{-1} |
| Sélénium (Se) | | 10 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Sodium (Na) | 20 | 100 | | mg.l^{-1} |
| Sulfates (SO_4^{2-}) | 5 | 250 | | mg.l^{-1} |
| Sulfure d'hydrogène (H_2S) | | 0 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Zinc (Zn) | | 100 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Huiles minérales | | 10 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Hydrocarbures aromatiques | | 0,2 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Phénol | | 0,5 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| Tensioactifs anioniques | | 100 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |
| pesticides | | 0,5 | | $\mu\text{g.l}^{-1}$ |

Tableau I.3 :- Composition chimique de l'eau de consommation.[2]

I.2.4-Autres normes

Certaines normes nationales étrangères présentent des différences avec celles de l’OMS.

Les normes finlandaises pour l’eau de boisson ajoutent à la listes substances toxiques, le mercure (concentration maximale permise 0,005 mg /l) et l’argent (concentration maximale permise 0,05 mg/l)

Ces normes visent également la DCO (exprimée en consommation de permanganate)

- limite acceptable : 20 mg/l
- limite admissible : 40 mg/l

aucune limitation n’existe pour l’extrait chloroformique sur charbon. [21]

I.3-Pollution des sols et des nappes

I.3.1-Introduction

Les pollutions dites diffuses proviennent d’épandage de produits solides ou liquides à la surface du sol sur des superficies importantes : par exemple engrais, herbicides, pesticides (Fig.1.1)

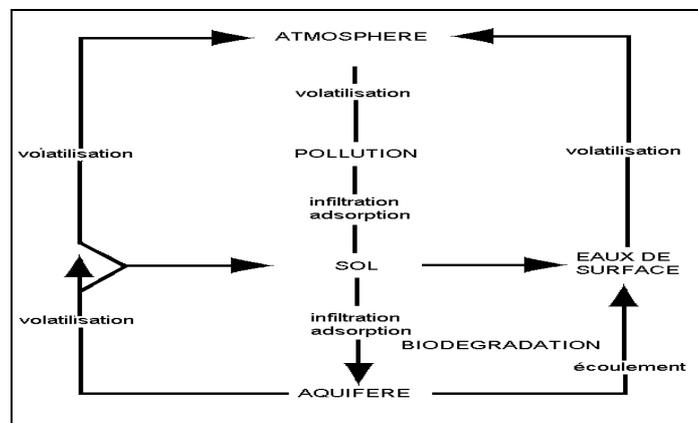


Figure 1.1 : Comportement du polluant dans l’environnement.[1]

I.3.2-Les micro-polluants métalliques (métaux lourds)

Le terme << métal lourd >> désigne l’élément périodique de masse volumique supérieure à 4,5 g/cm³ . [31]

Comme certains métaux répondent à cette définition. On a remplacé le terme par << élément trace métallique ou ETM >>.

I.3.3-Effets des ETM sur la santé et sur l’environnement

Souvenons nous que << sola dosis facet venenum >> (Paracelse) qui signifie : tout est poison, rien n'est poison, seule la dose fait le poison . [1],[21]

En effet, beaucoup de métaux, à faible teneur, sont nécessaires à l'organismes (cuivre, cobalt, manganèse, zinc) mais deviennent toxiques à forte dose. Ils ne sont pas biodégradables et présentent la faculté de bioaccumulation dans les organismes ce qui amplifie leur toxicité. Ils s'apparentent ainsi à d'autres micro-polluants (pesticides, dioxines).

Certains sont concérigènes (chrome^{VI}, nickel, arsenic). D'autres ont une action sur la synthèse de l'hémoglobine (plomb), sur les reins (cadmium) ou sur les système nerveux central (mercure). **Tableau I.5**

I.4.-Origine des ETM dans l'environnement

I.4.1-Introduction

Le **tableau I.4** nous renseigne sur les flux des ETM dans l'environnement et compare les flux naturels (altération des roches...) et anthropologique (lié aux activités humaines) en tonnes/an

| élément | Flux anthropologique(1) | Flux naturel(2) | Rapport(1)/(2) |
|---------|-------------------------|-----------------|----------------|
| As | 150 | 90 | 1,7 |
| Cd | 43 | 4,5 | 9,6 |
| Cr | 7810 | 810 | 9,6 |
| Cu | 9162 | 375 | 24,4 |
| Pb | 3665 | 180 | 20,4 |
| Hg | 17,8 | 0,9 | 19,8 |
| Ni | 1134 | 255 | 4,4 |
| Zn | 7467 | 540 | 13,8 |

Tableau I.4 :- Les flux des ETM dans l'environnement.[37]

On constate que les rapports sont tous supérieurs à 1 donc que le risque de contamination des cycles biochimiques par les activités humaines est très grand.

L'influence de celle-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux PH habituels des eaux) . [38]

I.4.2-L'industrie

Les combustions de charbon engendrent des effluents gazeux pouvant contenir : As, Hg, Mo, SE.

D'autres émissions gazeuses viennent des fonderies : Pb, Cu, Ni, Zn, Cd (non ferreux) et Cr, Ni, Mn (ferreux) et des cimenteries Ta, Cr, Pb.

Les industries de traitement de surface (cadmiage, zingage, galvanisation, chromage, étamage, nickelage, anodisation de l'aluminium) peuvent rejeter des effluents liquides contenant du Cr, zn, Cd...

Les sites de traitement du bois peuvent rejeter du Cu et Cr notamment.

Les pigments pour peinture, encres peuvent contenir du Cd, Pb, Zn, Cr.

Les tanneries peuvent rejeter des effluents chargés de Cr^{3*}.

Notons que la plupart des industries font des efforts d'épuration des eaux et des gaz. Il est également possible de modifier les procédés de fabrication pour les rendre moins polluants (technologie propre) .

I.4.3-Les transports

On observe, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus.

I.4.4-Les décharges de déchets ménagers

Les métaux lourds sont régulièrement présents dans les décharges. Des études de lixiviats (effluent liquides) ont montré qu'il restait 99,9⁰% du stock des métaux dans la décharge au bout de 30 ans.

On a aussi déterminé un ordre de << mobilité >> (facilité de transfert dans la phase aqueuse) : Ni > Zn > Cd > Cr > Pb > Cu.. Le PH, le potentiel redox, la présence de sulfure, la complexation sont des facteurs qui influencent grandement la possibilité de retrouver ces métaux dans les milieux aquatiques. [11]

| métaux | Effets | |
|----------|--|--|
| | Santé | Environnement |
| arsenic | -Cancérogène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau...) -Pas d'organes cibles pour les expositions de long durées | |
| cadmium | -Potentiel toxique élevé -dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose -Oxydes, chlorures, sulfates et sulfures de cadmium sont classés cancérogènes (groupe A2 : cancer observé sur des expérimentations animales | -Perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriment) -Chez les mammifères entraîne l'anémie, la diminution de la reproduction, de la croissance avec des lésion du foie et des reins -Chez les poissons, faible concentration d'hémoglobine dans le Sang et perte de calcium |
| Chrome | -Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme -Composés avec des chrome VI responsable d'eczéma ;CrVI cancérogène (groupe A2) -Chromate de zinc cancérogène (groupe A1 : cancer prouvé chez l'homme) | |
| Cuivre | -Effet irritant par inhalation, allergie par contact -Lésion du foie par voie orale sur période longue | |
| Mercure | -Tous les composés de mercure sont toxiques à des faibles doses -Cerveau et rein touchés -Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périodique -Sous la forme organique peut perturber la développement du fœtus | -Le mercure méthylé a un effet neurologique sur le comportement de la meso et macrofaune, diminue la reproduction chez les oiseaux et les mammifères |
| nickel | -Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible -Composés des nickel sont cancérogènes (groupe A1) pour le nez, poumon | |
| Plomb | -Entraîne l'anémie à forte dose -Perturbe le système nerveux et les reins -Effet mutagène de l'acétates et du phosphate de plomb (expérience animale) | -Effet neurologique (plomb-méthylé) sur la composition (meso-faune et macro-faune) -Inhibition de l'activité microbienne dans la décomposition de la matière organique |
| vanadium | -Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches | |
| zinc | -Pas d'effet cancérogène du zinc par voie orale ou par inhalation -Mais, chromate de zinc cancérogène | -Perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriments) |

Tableau I.5: -Les effets des ETM sur la santé et l'environnement

I.4.5-L'agriculture

L'épandage d'engrais peut amener des métaux (Sr, Ba, Mn, Zn, Cd) provenant des craies phosphatées, phospho-gypse.

I.4.6-Corrosion de canalisations

Il s'agit ici des canalisations d'amenée de l'eau alimentaire vers le robinet. Certaines canalisations en cuivre se recouvrent intérieurement de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de CuCO_3 , les soudures (Pb-Sn) peuvent s'oxyder en carbonate de plomb.

I.5-Transfert des ETM vers les milieux aquatiques

I.5.1-Spéciation

L'étude de la mobilité de ETM passe la spéciation c-a-d, l'étude de la distribution des espèces chimiques présentes dans la solution du sol. **Tableau I.6**

Le Cd, Zn, Cu, Ni, Pb^{2+} et Cr^{3+} peuvent former des cations hydratés ou des hydroxydes complexes hydratés. L'AS^{3+} , Cr^{6+} , As^{5+} , Se^{4+} et Se^{6+} forment des oxyanions. [15],[40]

Les conditions redox et de PH conditionnent les formes présentes comme le montre le graphique suivant (cas du chrome) (**Fig.1.2**)

| Elément en trace | Espèce chimique |
|------------------|---|
| Cd (II) | Cd^{2+} , CdSO_4 , CdCl^+ , CdHCO_3^+ |
| Zn (II) | Zn^{2+} , ZnSO_4 , ZnHCO_3^+ , ZnCO_3 |
| Cu (II) | Cu^{2+} , CuCO_3 |
| Hg (II) | Hg^{2+} , HgCl_2 , HgI_2 |
| Ni (II) | Ni^{2+} , NiSO_4 , NiHCO_3^+ , NiCO_3 |
| Pb (II) | Pb^{2+} , PbSO_4 , PbHCO_3^+ , PbCO_3 |
| Cr (III) | Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ |
| Cr (VI) | HCrO_4 , CrO_4^{2-} |
| As (III) | HAsO_2 , AsO_2^- |
| As (V) | H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} |
| Se (IV) | HSeO_3^- , SeO_3^{2-} |
| Se (VI) | SeO_4^{2-} |

Tableau I.6 ; - Les formes inorganiques présents dans la solution du sol entre pH 3,5 et 8,5.[49]

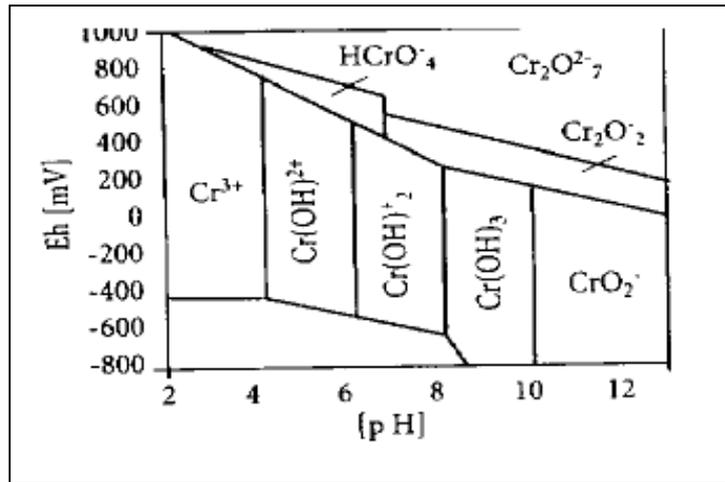


Figure 1.2 :-Formes inorganiques présents dans la solution du sol entre pH 3,5 et 8,5

I.5.2-Transport vers les milieux aquatiques

L'érosion peut emporter les sols et les roches vers les eaux de surface.

La majeure partie des métaux s'y trouvent en forme (en fonction du pH souvent de la neutralité et du caractère oxydant de l'eau) (Fig.1.3)

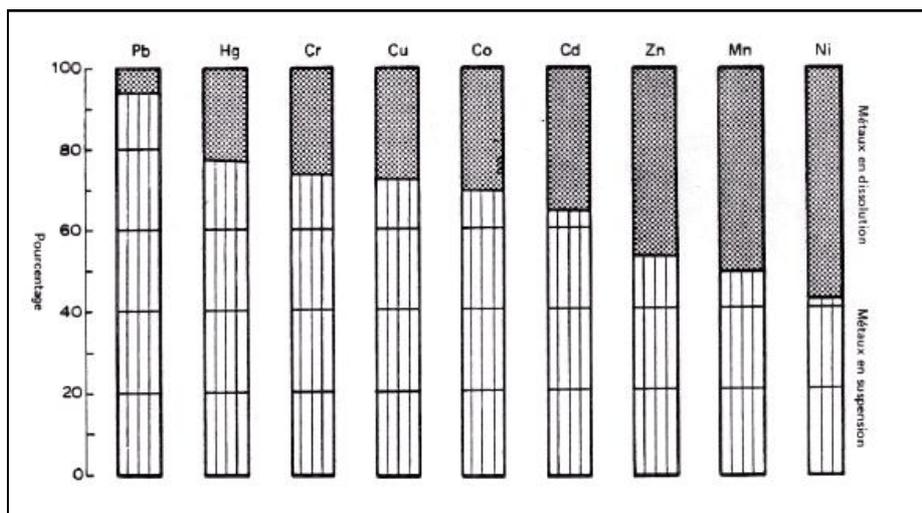


Figure 1.3 :-Effet de l'érosion.[40]

I.6-Intoxication par les métaux lourds

Le plomb s'accumule dans notre organisme, principalement dans les os, les dents, les cheveux, le foie, les reins, le cerveau et la moelle osseuse. Il bloque ainsi la synthèse de l'hémoglobine : suite au blocage de certaines réactions biochimiques,

Il y a accumulation d'acide δ aminolévulinique dans les urines et augmentation du fer sérique suite au blocage de fer sérique suite au blocage de l'hème-synthétase.

Le malade peut présenter des troubles abdominaux (coliques de plomb) et des paralysies musculaires (hypotonie).

I.6.1-Le Zinc

I.6.1.a)-Propriétés chimiques

Le **tableau I.7**, nous renseigne sur les propriétés chimiques de l'élément de zinc

| | |
|--------------------------------|---|
| Numéro atomique | 30 |
| Masse atomique | 65,37 g.mol ⁻¹ |
| Electronégativité de Pauling | 1,6 |
| Masse volumique | 7,11 g.cm ⁻³ à 20°C |
| Température de Fusion | 420 °C |
| Température d' ébullition | 907 °C |
| Rayon atomique (Van der Waals) | 0,138 nm |
| Rayon ionique | 0,074 nm (+2) |
| Isotopes | 5 |
| Configuration électronique | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² |
| Energie de première ionisation | 904,5 kJ.mol ⁻¹ |
| Energie de deuxième ionisation | 1723 kJ.mol ⁻¹ |
| Potentiel standard | - 0,763 V |
| Découverte : | Connu dès l' antiquité. |

Tableau I.7 :- Propriétés chimiques (Zn)

I.6.1.b)-Effets du zinc sur la santé

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peut endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires. .[9]

I.6.1.c)-Impact sur l'environnement

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer.

Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chance de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés. [29]

I.6.2-Le cuivre

I.6.2.a)-Propriétés chimiques

Le **tableau I.8**, nous renseigne sur les propriétés chimiques de l'élément de cuivre

| | |
|--------------------------------|--|
| Numéro atomique | 29 |
| Masse atomique | 63,546 g.mol ⁻¹ |
| Electronégativité de Pauling | 1,9 |
| Masse volumique | 8,9 g.cm ⁻³ à 20°C |
| Température de Fusion | 1083 °C |
| Température d' ébullition | 2595 °C |
| Rayon atomique (Van der Waals) | 0,128 nm |
| Rayon ionique | 0,096 nm (+1) ; 0,069 nm (+3) |
| Isotopes | 2 |
| Configuration électronique | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ |
| Energie de première ionisation | 743,5 kJ.mol ⁻¹ |
| Energie de deuxième ionisation | 1946 kJ.mol ⁻¹ |
| Potentiel standard | + 0,522 V (Cu ⁺ / Cu) ; + 0,345 V (Cu ²⁺ / Cu) |
| Découverte : | Connu dès la préhistoire. |

Tableau I.8 :- Propriétés chimiques (Cu)

I.6.2.b)-Effets sur la santé

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et qui se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent largement le cuivre, par exemple il est utilisé dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple).

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

le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importante de cuivre, trop de cuivre peut causer des problèmes de santé importants

I.6.2.c)-Impact sur l'environnement

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui basiquement signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leur rives des boues qui sont contaminées avec du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées contenant du cuivre. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé. [31]

1,7- D'autres polluants

le **tableau 1,9** nous renseigne sur les autres types des polluants

| Type de polluant | source |
|--|--|
| Les nitrates et d'autres composés azotés | Toutes les formes d'azote (azote organique, ammoniacque, nitrites, etc.) |
| Les autres substances minérales | Les chlorures, les sulfates, le fluor (étant des paramètres de la qualité naturelle des eaux) |
| Les détergent (tensioactifs) | Ce sont des substances utilisées pour les diverses opération de nettoyage |
| Les pesticides | Les produits phytosanitaires sont apportés dans l'environnement par les grandes cultures |
| Les hydrocarbures | Les hydrocarbures se rencontrent essentiellement dans le pétrole |
| Les solvants chlorés | Les chlorés, ou hydrocarbures chlorés aliphatiques, sont utilisés comme solvant |
| Les pollution microbiologiques | De nombreux microorganismes, virus, bactéries et protozoaires, voire des champignons |

Tableau 1,9 :Les différentes polluants

I.8-Protection des nappes contre les pollutions

La loi sur l'eau du 3 janvier 1992 a mis en place les périmètres de protection des captages d'eau potable. La circulaire du 15 février 1993 du ministère de l'environnement précise les cas où la mise en place des périmètres de protection s'impose. Il s'agit, dans le cas des eaux souterraines, des captage dans une nappe

alluviale ou dans des terrains largement fissurés. Les périmètres de protection d'un captage sont définis après une étude hydrogéologique . [9],[23]

I.9-Les méthodes générales de traitements des eaux

I.9.1-Séparation mécanique préliminaire

Les ouvrages de traitements servent à l'extraction des matières fines et précipitées artificiellement doivent obligatoirement être curés périodiquement.[21].

I.9.2-Coagulation

La coagulation réside dans la formation de particules discrètes aisément séparables de l'eau au moyen de la sédimentation et de la filtration.

I.9.3-Décantation

La décantation réside dans l'utilisation des forces de gravité pour séparer une particule de densité supérieure à celle du liquide jusqu'à une surface ou une zone de stockage.

I.9.4-Filtration

La filtration est la procédé de séparation solide-liquide de finition par excellence. Les processus en cause sont de deux natures différentes :

- les processus biologique (filtration lente)
- les processus de filtration proprement dits. (filtration rapide)

I.9.5-Précipitation des sels dissous

L'adoucissement consiste à éliminer totalement ou partiellement la dureté. La dureté correspond à la teneur globale en ions Ca^{++} et Mg^{++} .

I.9.6-Moussage – flottation – écrémage

Ces techniques ne sont pas systématiquement appliquée comme telles dans le traitement des eaux. Cependant des effets de moussage et de flottation peuvent apparaître comme conséquences d'autres traitements : agitation violente, aération, ozonation. Il peut se produire également quelques dégagement gazeux au cours du trajet de l'eau dans les divers ouvrages de la station de traitement.

I.9.7-Extraction gaz-liquide

Les différentes techniques utilisées pour obtenir un transfert gaz-liquide sont :

- La dispersion fine du liquide dans la phase gazeuse
- Le ruineusement en couche mince (tours à claies et cascades)
- La diffusion de bulles fines dans la phase liquide.

En atmosphère libre, l'application de ces techniques visera, suivant la cas, soit à réoxygéner l'eau, soit, au contraire, à évacuer des gaz tels que le gaz carbonique, l'hydrogène sulfuré, le méthane ; en atmosphère confinée elles viseront la recarbonatation, l'ozonation. .[21],[2],[11]

I.9.8-Traitement par oxydation chimique

Historiquement parlant l'utilisation des réactifs chimiques oxydants pour le traitement des eaux a visé au départ la stérilisation de l'eau ou, plus exactement, la destruction des germes pathogènes soit comme procédé unique, soit comme stade finale en complément aux autres traitements (stockage, filtration, etc.).

Les réactifs utilisés ont été le chlore et ses composés, le brome, l'iode, l'ozone... le permanganate de potasse et même l'eau oxygénée. . [13],[21]

I.9.9-Adsorption et charbon actif

I.9.9.1-Le charbon actif

Le charbon actif peut être préparé à partir de très nombreux corps combinés : bois, pâte à papier, résidus ligneux, os, houille, charbon bitumeux, lignite, tourbe, déchets et coques.

Le charbon actif en poudre fine est utilisé comme un réactif pulvérulent ordinaire et est appliqué à l'eau sous forme d'une suspension aqueuse relativement peu concentrés (50 Kg/m³ max.).

I.9.9.2-L'adsorption

Il ne sera considéré que l'adsorption de corps dissous par les solides. Quand un corps solide est plongé dans un liquide contenant des corps dissous, on constate dans certaines circonstances que la composition chimique du liquide varie au voisinage de la surface du solide.

I.9.9.3-L'adsorption des métaux lourds à la surface argileuse

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et des applications augmentent sans cesse.

Quelques domaines d'applications.[14]

- rôle des argiles dans les sols contaminés dans les transports des isotopes
- rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sels
- rôle dans la santé (**Fig.1.4**)

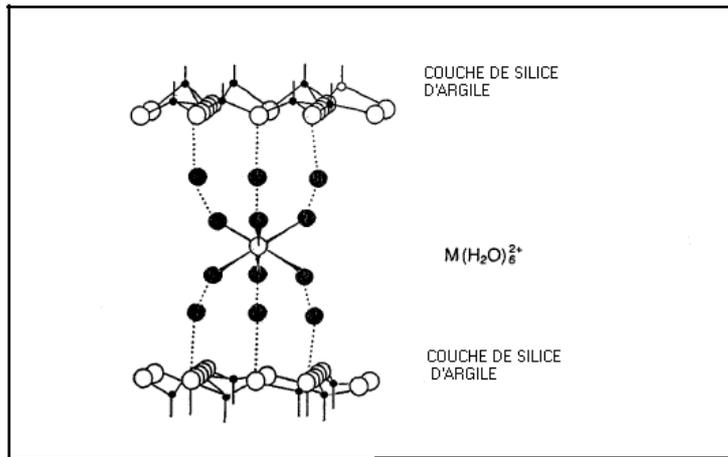


Figure 1.4.a- :-Transport des éléments traces par les colloïdes

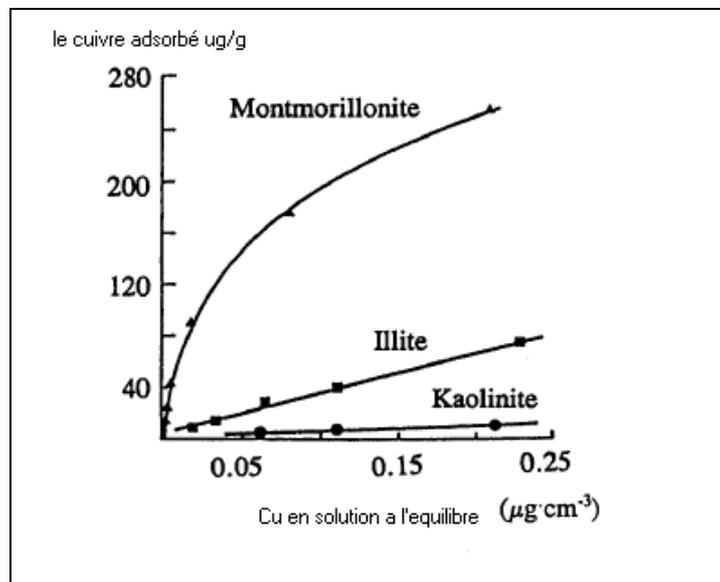


Figure 1.4.b- :-Adsorption du cuivre par différentes argiles

Chapitre -II-

Aperçu bibliographique sur la définition des argiles et les méthodes de leur étude

II.1-Introduction

On parle, dans le langage courant, d'argiles, pour désigner des roches sans cristaux visibles, donc constituées de particules très fines, et aux propriétés mécaniques particulières, notamment en présence d'eau: elles ont un contact collant, absorbent l'humidité, et sont alors plastiques (malléables). La petitesse de leurs cristaux impose des méthodes d'études spécifiques, en laboratoire

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom. [19], [26]

II.2-Origine des argiles

II.2.1- Les mécanismes généraux de formation des argiles :

trois origines des minéraux argileux sont classiquement délimitées dans la littérature: l'héritage, les transformations, les néogénèses (ou authigénèses). [26],[59]

II.2.2- L'altération: mode de production des minéraux argileux:

II.2.2.1- Les modalités de l'altération chimique:

On rappellera simplement ici les grands traits de l'altération, avec les figures suivantes:

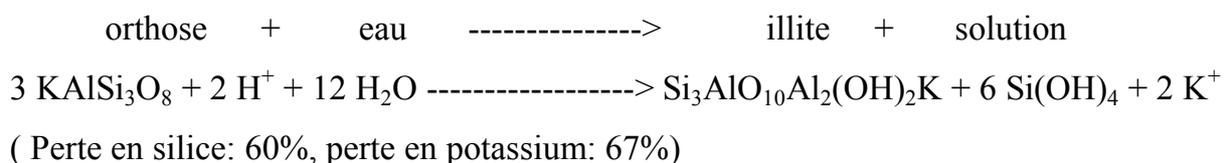
Schéma de l'évolution minérale:

Minéral primaire + solution d'attaque = minéral secondaire + solution de lessivage (roche-mère) (eau plus ou moins chargée) (complexe d'altération) (eau de drainage)

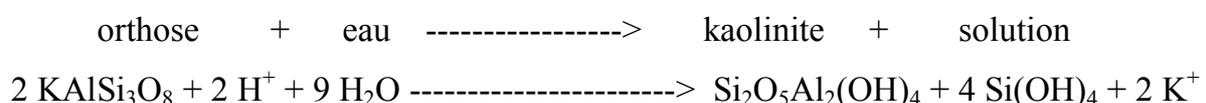
II.2.2.2- L'altération des silicates en minéraux argileux:

On rappellera seulement ici les trois grandes étapes de l'hydrolyse selon son efficacité

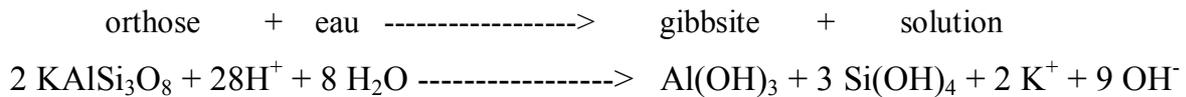
II.2.2.2.a)-Bisiallitisiation



II.2.2.2.b)-Monosiallitisiation:



II.2.2.2.c)-Allitisation:



II.2.2.2.d)- La création d'argiles par l'hydrothermalisme:



Notez qu'au contraire des réactions d'altération continentale, cette altération libère du CO₂.

II.3-Définition et classification des argiles

II.3.1-Définition

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.[33]

peuvent fixer puis relarguer des cations métalliques: la Capacité d'Echange Cationique, ou C.E.C., dépend du type d'argile: elle est faible pour l'illite, la chlorite et la kaolinite mais importante pour la vermiculite et les smectites.

II.3.2- Les grandes familles de minéraux argileux

Ce sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres Al(OH)₆ et de couches de tétraèdres SiO₄ reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire d sépare 2 feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. L' édifice cristallin peut être désorganisé (la cristallinité est moins bonne). D'autre part, il y a des déséquilibres au niveau des charges; ce déséquilibre est compensé par adsorption de cations dans l'espace interfoliaire (capacité d'échange des argiles).

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique +1 couche octaédrique) et les argiles 2/1 (2 tétra. pour 1 octaédrique).

La structure de base des silicates phylliteux comme de tous les silicates est l'ion SiO_4^{4-} , ou le silicium est tétra coordonné par rapport à l'oxygène (**Fig.2.1**)

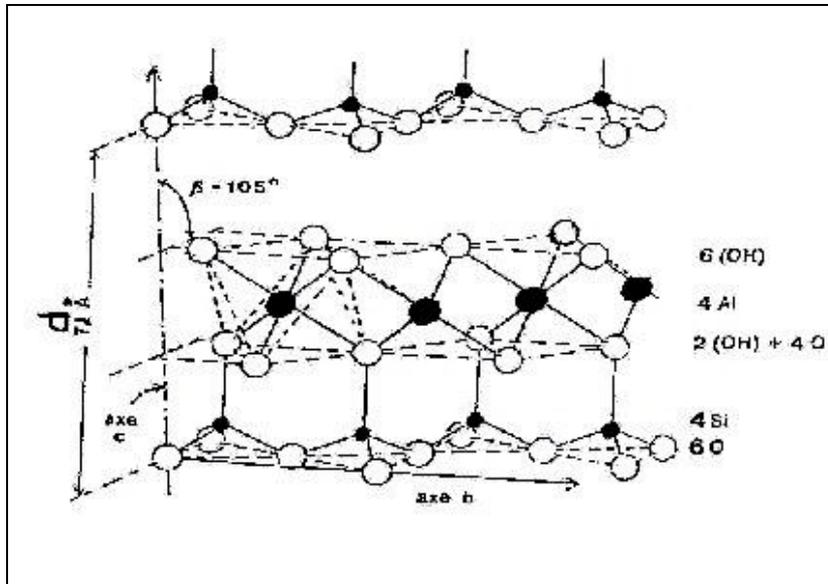


Figure 2.1 :-Notion de feuillet, d'inter feuillet et de distance basale d pour un minéral.

II.3.3-Les types de minéraux argileux

Selon le nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux: (**Fig.2.2**)

les minéraux de type 1:1 (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite;

les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux :

couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu

de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas

les minéraux de type 2:1:1(ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et inter feuillet constitué par une couche d'octaèdre l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe de chlorite.

Selon la nature et donc l'épaisseur de l'inter feuillet on distingue les principales espèces de minéraux argileux suivantes :

1 :1 (ou T-O) sans inter feuillet, l'équidistance basale est alors de 7,1 Å ; exemple la kaolinite. Avec de l'eau comme inter feuillet, l'équidistance basale est de 10,1 Å ; c'est la cas de l'halloysite ;

2 :1 (ou T-O-T) sans inter feuillet ; l'équidistance basale varie de 9,2 à 9,3 Å ; exemple de la pyrophyllite. Avec un inter feuillet constitué de cations, l'équidistance de basale est de 10 Å, exemple des micas. Avec des cations alcalins ou alcalino-terreux fortement solvatés dans l'inter feuillet, l'équidistance basale varie de 14 à 15 Å ; c'est le cas des vermiculites et des smectites.

2 :1 :1 (ou T-O-T-O) avec un inter feuillet constitué d'octaédre de type brucite, l'équidistance basale est de 14,2 Å ; exemple des chlorites. [58],[59],[60]

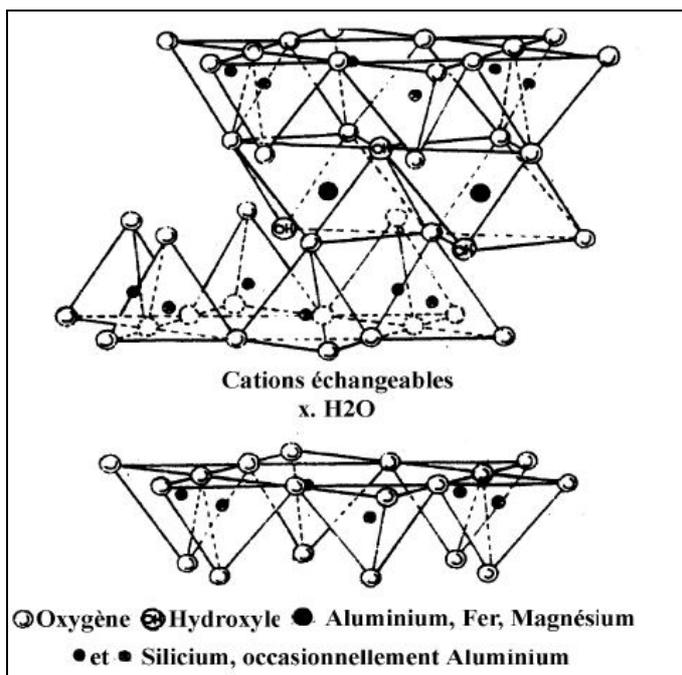


Figure 2.2a :-Structure de la montmorillonite

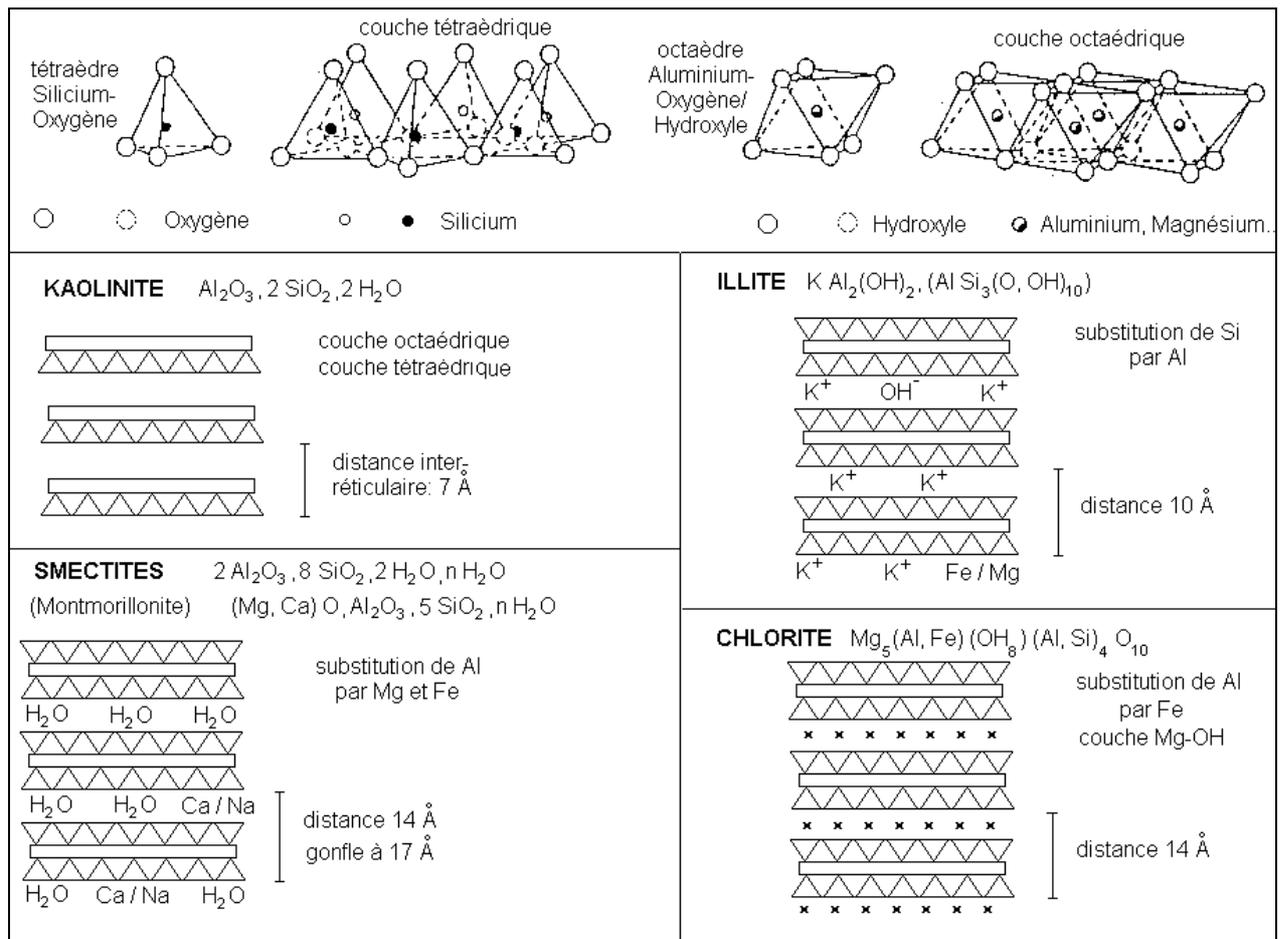


Figure 2.2.b - Les types des minéraux argileux

II.3.4-Classification des phyllosilicates

La plupart des groupes de minéraux argileux se divisent en deux sous-groupes principaux : les minéraux dioctaédriques et les minéraux trioctaédriques. La distinction entre les deux sous-groupes se fait à partir de la composition des couches d'octaèdres : si les six valences négatives du site octaédrique sont compensées par trois cations divalents tels que Fe^{2+} ou Mg^{2+} , la couche est dite tri octaédrique. Si la compensation est assurée par deux cations trivalents comme Fe^{3+} ou Al^{3+} , on a une structure dioctaédrique. Le **tableau II.1.a** donne en résumé, la classification des phyllosilicates.

| type | groupe | Sous groupe | espèces | formules |
|-------|--------------|----------------------------|---|--|
| 1 : 1 | kaolinite | kaolinites | Dichite Nocrite Kaolinite mètahalloysitehalloysite | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4 4H_2O$ |
| | | serpentine | antigorite | $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ |
| | talc | pyrophyllite | pyrophyllite | $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ |
| | | talc | talc | $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ |
| | smectite | Smectites dioctaédriques | montmorillonite | $(Al_{1,67}Mg_{0,33})SiO_{10}(OH)_2$ |
| | | Smectites trioctaédriques | saponite | $Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$ |
| 2 : 1 | vermiculites | Vermiculite dioctaédrique | Vermiculite dioctaédrique | $(Al,Fe. . .)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ |
| | | vermiculite trioctaédrique | vermiculite | $(Mg,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ |
| | micas | micas dioctaédrique | muscovite | $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ |
| | | micas trioctaédrique | phlogopite | $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ |
| | | chlorite dioctaédrique | sudoite | $(Al_4Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$ |
| | 2:1:1 | chlorite | chlorite trioctaédrique | Espèces différentes |

Tableau II.1.a :- Classification des phyllosilicates.[17]

II.3.5-La famille des minéraux interstratifiés

Un minéral inter stratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillets de minéraux argileux simples différents. Dans ce cas l'empilement des différents types de feuillets se fait selon des séquences répétitives (par exemple A-B - A-B - A-B ...).

Un inter stratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est à dire si aucune séquence répétitive ne se dessine.

Le **tableau II.1.b** présente les minéraux inter stratifiés naturels les plus courants. [18],[19]

| Type d'inter stratification | observation |
|-----------------------------|--------------------------|
| Muscovite-montmorillonite | |
| Illite-smectite | |
| Glaucosite-smectite | |
| Chlorite-smectite | Alternance régulière |
| Chlorite-vermiculite | Système à deux composés |
| Mica-vermiculite | |
| Serpentine-chlorite | |
| Kaolinite-smectite | |
| Illite-smectite | Alternance de type ABAA |
| Glaucosite-smectite | Système à deux composés |
| Illite-smectite | |
| Glaucosite-smectite | |
| Mica-vermiculite | Alternance aléatoire |
| Mica-chlorite | Système à deux composés |
| Smectite-chlorite | |
| Kaolinite-smectite | |
| Illite-chlorite-smectite | Système à trois composés |
| Illite-smectite-vermiculite | |

Tableau II.1.b :- Les différents types d'interstratifications

II.4-Propriétés et utilisation

II.4.1-Absorption d'eau

plasticité: déformation souple sous l'effet des contraintes, rôle de couche savon pour glissements des matériaux à toute échelle (glissement de terrain, nappe tectonique)

compaction importante: expulsion d'une grande quantité d'eau. Les pores diminuent, la roche devient imperméable. [18], [20],[26]

II.4.2- Pouvoir adsorbant (dispersion dans l'eau et floculation)

Les particules fines restent en suspension dans l'eau agitée; elles décantent dans l'eau immobile avec une vitesse de chute très faible (Loi de Stokes). En eau salée, elles s'agglomèrent (floculation) et précipitent plus rapidement. **Tableau II.2**

Loi de Stokes : $V = Cd^2$: V = vitesse de chute, d = diamètre de la particule

v: vitesse de chute

d: diamètre de la particule

C: constante de Stokes dépendant de la différence de densité entre particule et liquide, de la viscosité du liquide et de l'accélération de la pesanteur.[14],[16]

| diamètre (µm) | temps pour parcourir 1 m (à 20°C) | vitesse de chute (cm/s) |
|---------------|-----------------------------------|-------------------------|
| 60 | minutes | 0,3 |
| 16 | 1 heure 12 | 0,02 |
| 4 | 19 heures | . |
| 2 | 3 jours 5 heures | . |
| 1 | 13 jours | . |
| 0,1 | 1293 jours | . |

Tableau II.2.:-Application de la Loi de Stokes à des particules sphériques

Intérêt économique: ciment (avec calcaire), céramiques: poteries, briques, tuiles, pharmacie, cosmétique: excipient neutre, absorbant, pigments: ocres (argiles + oxydes de fer)

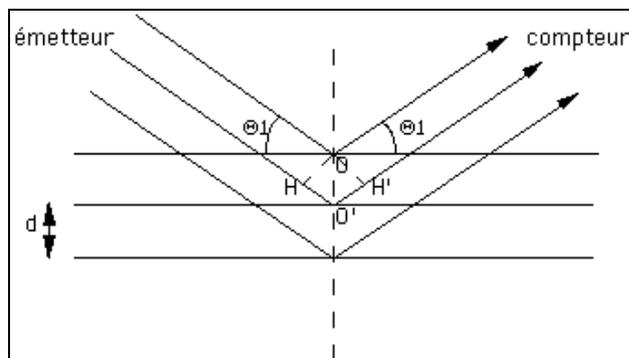
II.5-Les méthodes d'étude des minéraux argileux

Les matières argileuses sont caractérisées par la présence d'une proportion de particules fines dont la taille supérieure est généralement fixée à 2 μm . Cette fraction est constituée par les minéraux argileux, mais on y trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates.[30]

L'analyse des aluminosilicates comme les argiles nécessite l'association de plusieurs techniques. Les rapports centésimaux des constituants majeurs (concentration supérieure à 0,1%) tels que SiO_2 ; Al_2O_3 ; TiO_2 ; Fe_2O_3 ; K_2O ; Na_2O peuvent varier dans des proportions considérables ; aussi toute méthode générale d'analyse est difficilement applicable à la grande diversité de produits aluminosilicatés issus du sol

II.5.1-Diffractométrie des rayons X (DRX)

La DRX constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux.[45]. Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX ; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg: **(Fig.2.3)**



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

Figure 2.3a :-Principe de diffraction

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde de la source, d est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin, θ est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et n est l'ordre de la diffraction.

En somme, pour une source émettrice de rayons X, le balayage selon un angle d'incidence φ d'une préparation représentative d'un échantillon (E), permet d'accéder à

tous les espacements réticulaires (d) de l'échantillon. La **figure 2.3b** illustre la loi de Bragg et les conditions nécessaire à sa validité.

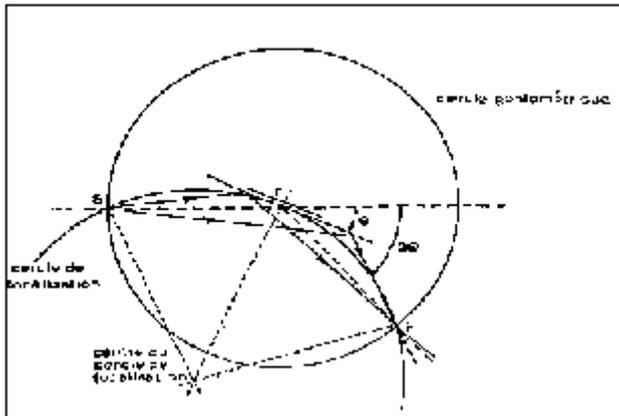


Figure 2.3b :-Illustration de la loi de Bragg

II.5.2-Analyse thermique différentielle (ATD)

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques. On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température exploré. Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement (Fig.2.4)

L'ATD est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des minéraux argileux. [30],[33]

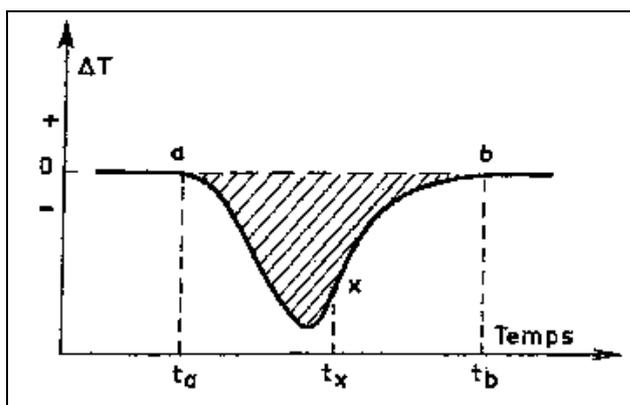


Figure 2.4 :-Pic ATD d'une réaction endothermique

II.5.3-Analyse thermo-Gravimétrique (ATG)

La réaction chimique généralement prise en considération est la suivante:



X et Y représentent des espèces chimiques à l'état solide et Z est un gaz. Dans ce cas, la réaction peut être suivie en thermogravimétrie différentielle (DTG). Cette technique offre l'équation généralement adoptée est celle d'Arrhenius qui peut s'écrire sous l'avantage de fournir à chaque instant la vitesse de la transformation forme:

$$d\alpha/dt = Ae^{-E/RT}(1-\alpha)^n \text{ (équation II-2);}$$

Dans cette équation, α représente le degré de transformation, t le temps, T la température absolue, R la constante des gaz, E l'énergie d'activation. La constante A est appelée facteur de fréquence et n est l'ordre de la réaction. $(1-\alpha)$ représente la fraction non transformée du corps solide X qui peut être exprimée pondéralement par: m_0 est la masse initiale de X et m celle à l'instant t . [34],[35]

II.5.4-Spectroscopie infrarouge (IR)

La méthode de spectroscopie infrarouge consiste à soumettre une suspension argileuse diluée (< 1mg dans une solution de KBr) à une gamme de rayonnement infrarouge. Les argiles absorbent le rayonnement selon les fréquences de vibration de leur composés cristallins(OH,Si-Al-F dans tétraèdre, Mg dans octaèdre, liaison Si-O-Si dans tétraèdre.

II.6- Applications (bio-disponibilité des métaux lourds)

les argiles jouent un rôle dans le piégeage biologique des métaux lourds toxiques. En particulier elle réduisent les effets toxiques pour différents métaux (Cd, Pb, Hg, Cu, Ni, Zn), les expériences démontrent l'habilité de différentes argiles à protéger les bactéries dans les sols ou champignons des effets toxiques des Ni, Cd, Zn, et Pb.[31]

Chapitre –III-

Le déroulement des phénomènes d'interface et l'adsorption

III.1-Les réactions hétérogènes

Les réactions faisant intervenir un ou plusieurs solides font partie de la famille des réactions hétérogènes. .[12]

Le domaine de la chimie hétérogène est extrêmement vaste. Du point de vue cinétique, on est amené à qualifier d'hétérogène, non seulement les réactions dans lesquelles les réactifs, le catalyseur ou les produits appartiennent à des phases différentes, mais encore toutes les réactions dans lesquelles existe une différence de composition entre les diverses parties du système réactionnel.

III.2-Caractères généraux des réactions hétérogènes

Dans toutes les transformations hétérogènes, il existe donc une zone réactionnelle d'épaisseur souvent faible, séparant deux domaines de l'espace occupés par des substances de compositions et de propriétés différentes. D'une manière générale, on peut appeler <<**front de réaction**>> la zone que l'on vient de définir.

Lorsque l'existence du front de réaction sera ainsi liée à une tension chimique localisée au niveau de celui-ci, on pourra parler de manière plus précise **d'interface réactionnelle**. .[12]

Les réactions hétérogènes sont donc conditionnées, à la fois, par la transformation chimique se déroulant dans l'interface réactionnelle et par divers transports de matière.

Les réactions hétérogènes sont des réactions faisant intervenir un ou plusieurs solides comme réactif.

III.3-Le réactif solide

Le solide ne peut pas être considéré comme un édifice cristallin idéal, ou les motifs structuraux s'aligneraient et s'empileraient de manière parfaitement régulière. Toute une série de défauts viennent perturber cet ordre idéal.

L'étude du spectre de diffraction aux rayons X confirme ce point de vue. Un solide monocristallin aurait une structure encore plus compliquée : il serait composé d'un ensemble de monocristaux liés entre eux d'une manière plus ou moins forte par des ponts de matière monocristalline déformée. .[12]

La surface de solide ne manifeste souvent qu'une réactivité relativement faible. lorsque le solide se trouve mis dans les conditions de la réaction, il faut d'abord qu'une suite de processus chimiques superficiels d'un type particulier amené la formation de l'interface réactionnel tel que nous l'avons défini précédemment.

III.4-Adsorption

III.4.1-Définition

Il ne sera considéré que l'adsorption de corps dissous par les solides. Quand un corps solide est plongé dans un liquide contenant des corps dissous, on constate dans certaines circonstances que la composition chimique du liquide varie au voisinage de la surface du solide ; tout se passe comme s'il y avait une fixation de certains corps dissous sur le solide ; ces phénomènes peuvent prendre une ampleur considérable : un exemple classique est le pouvoir décolorant du charbon de bois ou du noir animal. [21]

Cette adhérence de corps adsorbés sur la surface solide doit être reliée aux champs de forces moléculaires se créant à la surface du solide . les liaisons d'adsorption peuvent être classés en :

- liaison de type Van der Waals (ou London) à l'origine de l'adsorption physique .
- liaison de valence ou de covalence qui sont à l'origine de l'adsorption chimique .

les théories les plus récentes admettent que sont mises simultanément en jeu les deux sortes de forces et que les adsorptions purement physique favorisent l'accumulation des corps adsorbables au voisinage de la paroi adsorbante et par conséquent les vitesses de réactions entre les corps à adsorber et les radicaux fonctionnels existant à la surface du corps adsorbant.

Cette complexité d'action , qui peut être rapprochée de phénomènes qui se rencontrent en catalyse hétérogène, permet de mieux comprendre la spécialité de l'adsorbant vis-à-vis de corps à adsorber, la solidité des liaisons d'adsorption et le superposition des seuils de saturation pour des corps dissous de natures chimique ou physique très différentes.

Il n'en reste pas moins que l'adsorption est un phénomène de surface et que la capacité d'adsorption est liée directement au rapport spécifique *surface / poids* du corps adsorbant.

Les bons adsorbants possèdent des surfaces spécifiques considérables : 600 à 1500 m² / g

III.4.2-Les lois de l'adsorption

Les lois gouvernant l'adsorption des corps dissous dérivent de la relation de Gibbs

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

Γ étant le nombre de molécules fixées par unité de surface

C la concentration moyenne de soluté

$d\sigma$ la variation de tension superficielle de solvant en fonction de la concentration de soluté .

L'intégration , à température constante , de la relation différentielle de Gibbs conduit aux lois isothermiques de Langmuir et de Freundlich : .[21]

$$\frac{x}{m} = \frac{abC}{1+bC} \text{ langmuir}$$

et

$$\frac{x}{m} = kC^{1/n} \text{ freundlich}$$

ou x est la quantité de corps adsorbée par la masse m de l'adsorbant , a , b , k , sont des constantes pour un adsorbant et un soluté donnés.

C la concentration de soluté à l'équilibre d'adsorption .

La loi de Freundlich convient généralement bien pour définir le comportement des adsorbants vis-à-vis de substances organiques pouvant être présentes dans l'eau dans le domaine des concentrations habituellement rencontrées .

Les lois précédentes aux états d'équilibre c'est à-dire à la limite qui ne peut être dépassée pour C si on laisse tout le temps aux processus , celui de la vitesse de déroulement des processus avant que ne soit arrivé leur terme , c'est-à-dire la *cinétique de l'adsorption* .

Cette vitesse sera commandée par :

les conditions de transfert des molécules du corps à adsorber du sein du liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant , en d'autres termes , par la vitesse de diffusion propre de la

molécule et par les conditions de turbulence régnant au sein de la surface et au voisinage de l'écoulement du corps à adsorber,
la concentration du soluté adsorbable ,
la surface offerte , qui est liée à la quantité de corps adsorbant et à sa surface spécifique
(surface m^2/g).

pour les corps adsorbants à surface macro et microporeuse très divisée, le premier facteur (transfert de la molécule jusqu'à la surface) se rapportera à deux phases distinctes ; la première, déjà citée, concernera les conditions régnant à l'extérieur de la particule adsorbante, la seconde concernera le cheminement de la molécule au sein même de la particule . dans certains cas on constatera qu'il peut y avoir deux phases d'adsorption , la première concernant la saturation des macros pores et la seconde la mise en jeu de micropores tapissant la surface interne des macros pores .

Une loi relativement bien vérifiée par expérience a été formulée par Weber :

$$C_0 - C = Aq\sqrt{C_0}\sqrt{t}$$

ou C_0 concentration de soluté a l'instant 0

C concentration de soluté a l'instant t

A paramètre caractérisant l'adsorbant

q quantité d'adsorbant mis en jeu

III.4.3-Les corps adsorbants

De nombreux corps possèdent de bonnes propriétés naturelles qui peuvent être améliorée par un traitement approprié, par exemple et non limitativement :

aluminate de calcium,

craie pulvérulente,

noir animal,

cendre volantes,

oxyde métallique : ilménite, rutil, bauxite, oxyde de zirconium,

phosphates de calcium,

silices : diatomées,

silicates : kaolinite, bentonite, Zéolite, attapulgite.

Ces corps peuvent être modifiés (activés) par calcination ou traitement chimique .

Enfin, il est connu que les hydrolysats de réactifs coagulants utilisés dans le traitement des eaux possèdent un pouvoir adsorbant non négligeable envers beaucoup de corps organiques et notamment les hydrocarbures.

Mais sauf dans des conditions plus particulières l'expérience a montré que s'il fallait faire face à un problème où l'adsorption devait jouer un rôle important le corps adsorbant le mieux approprié et le plus économique (eu égard au résultat recherché) reste le charbon actif. [21]

III.5-La surface argileuse

Les argiles interviennent suite à leurs propriétés d'adsorption et d'absorption.

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.[63], Il s'agit de processus complexes que l'on peut schématiser (**Fig.3.1**).

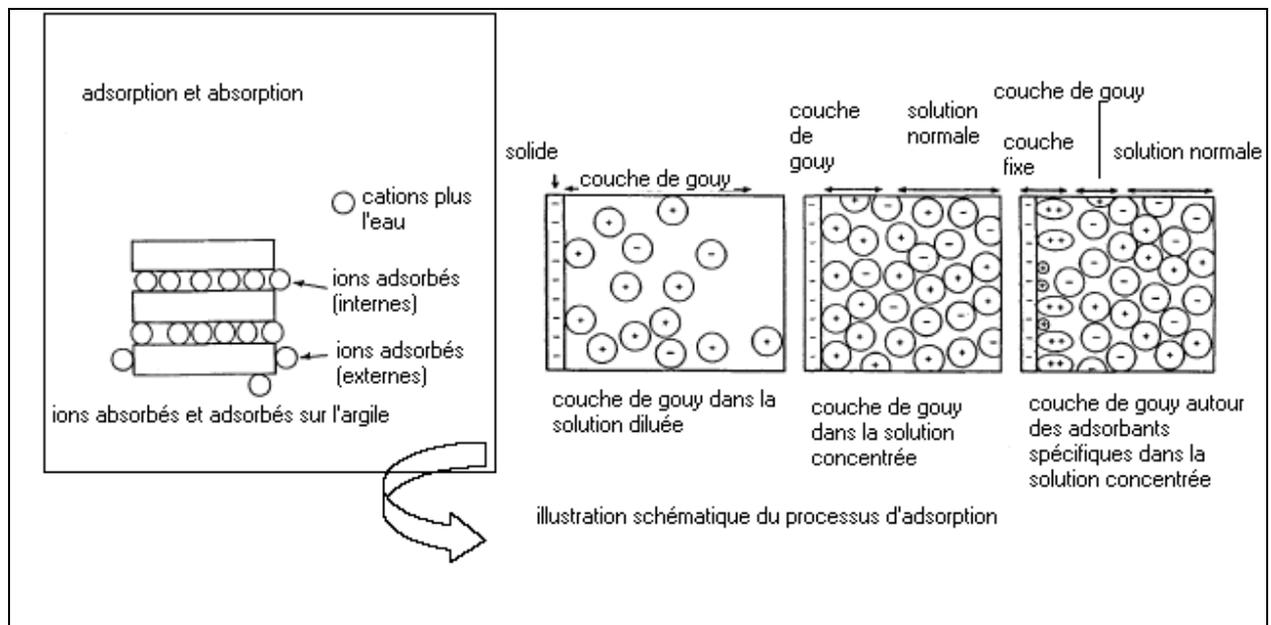


Figure 3.1 :-Rôle des argiles dans la migration des éléments traces : processus d'adsorption

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 en 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

III.5.1-Forme et surface spécifique

Les argiles se représentent sous trois formes

- en flacons, caractérisés par même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1 :20ième de la longueur
- en lattes, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à 1/20ième de la longueur
- en aiguilles, deux dimensions identiques et la 3ième beaucoup plus grande (assez rare)

La fine taille des argiles leur confère une surface, importante par rapport au volume des particules. .[61],[64] (Fig.3.2)

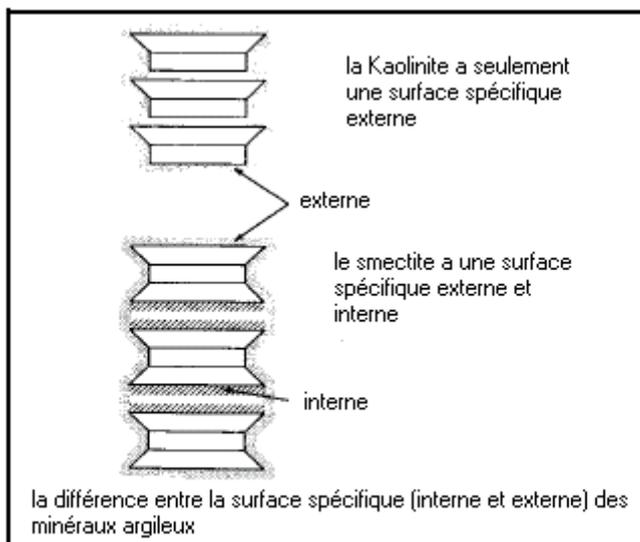


Figure 3.2 :- Surface spécifique des particules argileuses

Le **tableau III.1** donnent les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire.

| Type d'argile | Surface spécifique (m ² /g) | | |
|---------------|--|---------|--------|
| | Interne | Externe | totale |
| Smectite | 750 | 50 | 800 |
| Vermiculite | 750 | 21 | 750 |
| Chlorite | 0 | 15 | 15 |
| Kaolinite | 0 | 15 | 15 |
| Illite | 5 | 25 | 30 |

Tableau III.1 :- Surface spécifique des particules argileuses.[26]

III.5.2-Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporation dans leur structure des molécules d'eau (Fig.3.3)

Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide plus l'argile pourra incorporer de l'eau. [34].[35].[36]

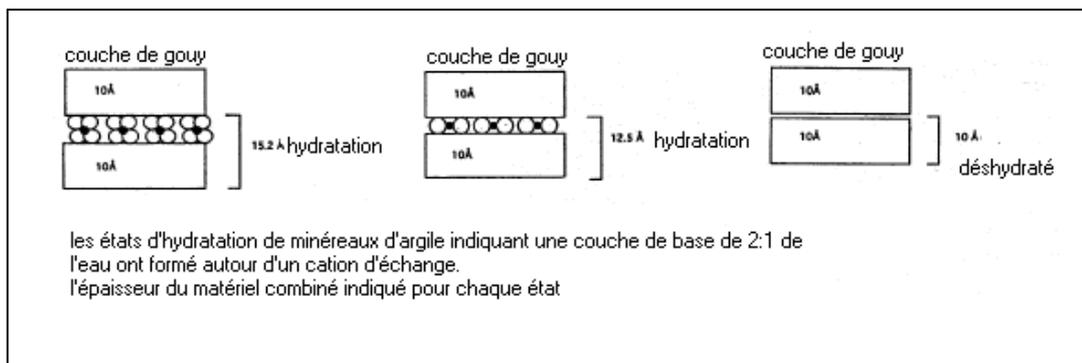


Figure 3.3a :-Capacité d'adsorption d'eau par les particules

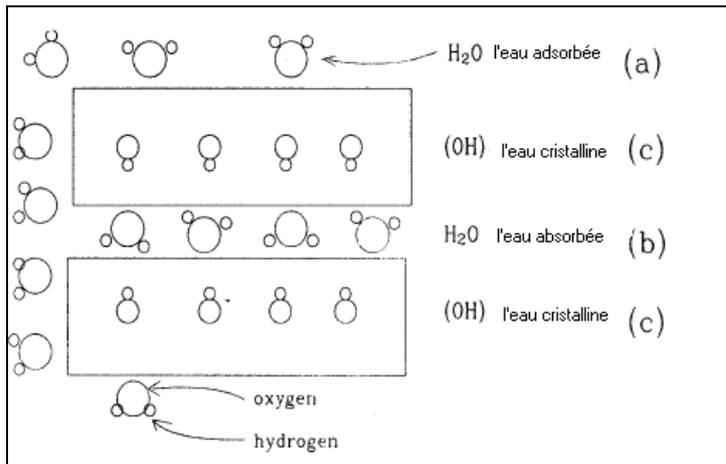


Figure 3.3b :-Localisation de l'eau dans les particules argileuses

III.5.3-Charge des surfaces argileuses

Les minéraux se caractérisent par une surface électrique non neutre (Fig.3.4).

Il existe deux types de charge : .[46]

- (1) une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans T, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans O) de signe négatif.
- (2) 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 surfactants, de signe positif ou négatif.
- (3)

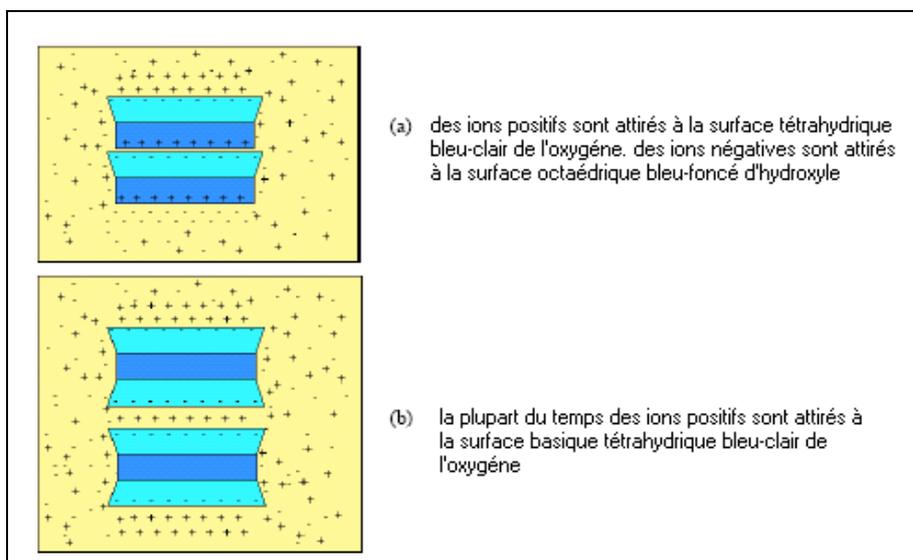


Figure 3.4 :-Adsorption à l'équilibre et échange ionique

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 forte pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe : les OH⁻ se lient davantage que H⁺ et une charge négative se développe, A l'équilibre ou " au point de charge zéro" , il n'existe pas de capacité d'échange. (Fig.3.5)

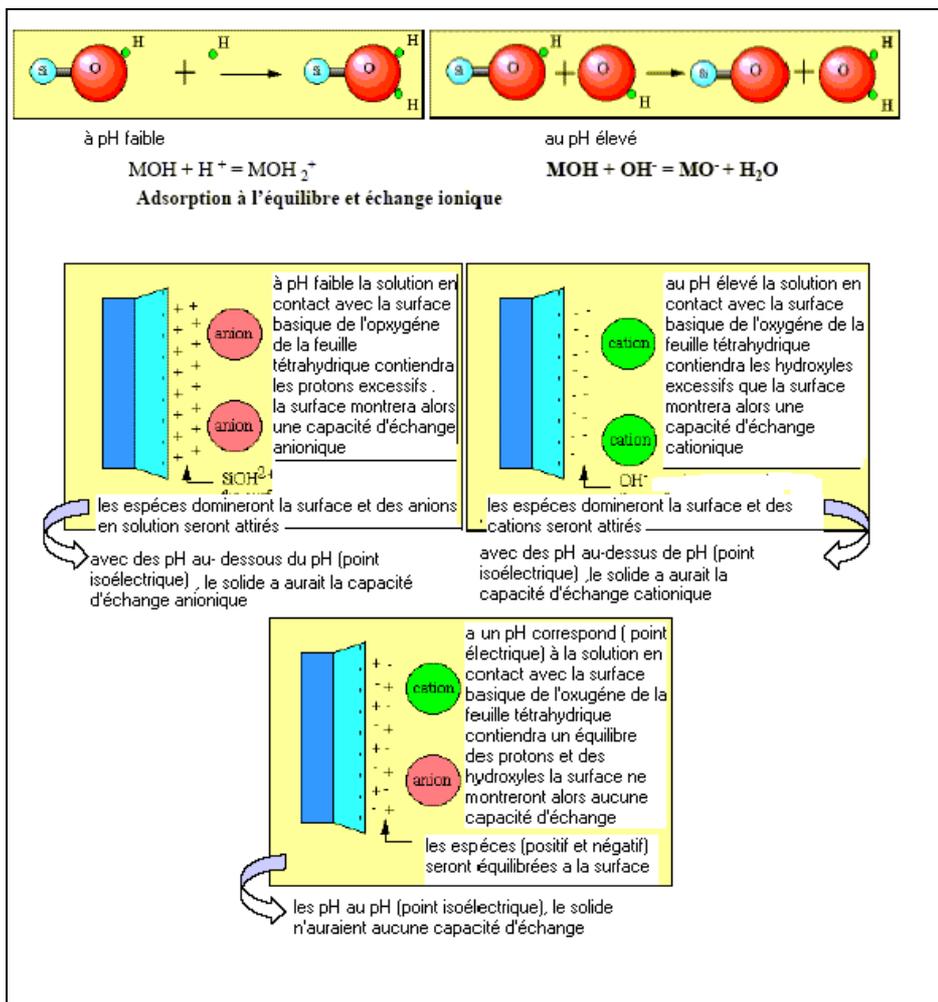


Figure 3.5 :-Charge de surface. [58]

III.6-La théorie de la double couche

L'étude de la distribution des cations à la surface des particules argileuses est modélisée par la **théorie de la double couche**. les modèles expliquent les interactions entre la surface des argiles, les cations interfoliaire, l'eau interfoliaire et les solutions environnantes. . . [20],[59]

La (**Fig.3.6**) a représente le modèle de Gouy-chapmon dans ce modèle, des smectites sont mises en solution si la concentration en smectite est faible les smectites vont se dispersées, l'eau va se troubles et il y aura peu de sédimentation.

On obtient une solution colloïdale. Sans eau, les couches T-O-T sont liées par des forces électrostatiques mais en présence d'eau les couches T-O-T sont isolées. Vu la surface négative des argiles, les cations de la solution vont être attirés par la surface des particules argileuses pour atteindre un nouvel équilibre. La concentration en cation sera plus grande à proximité de la surface des argiles. Un gradient va s'établir et les cations vont avoir tendance à diffuser vers la solution, on atteint une situation d'équilibre dans laquelle il existe une zone limitée mais diffuse dans laquelle la concentration en cation diminue avec la distance jusqu'à ce que la concentration égale celle de la solution. Deux couches s'individualisent : (1) une couche négative à la surface des argiles, (2) une couche positive juste à coté (d'ou la notion de "double couche").

L'épaisseur de la double couche dépend de la charge de la surface argileuse et de la salinité. Dans un bêcheur, il existe une répulsion entre les particules si on augmente la concentration en smectites, la diffusion des cations vers la solution est moins prononcée, la couche de Gouy est comprimée et les argiles se rapprochent davantage. Si on augmente encore la concentration en smectite, il peut y avoir une superposition des couches de Gouy et l'attraction électrostatique peut permettre aux particules de s'associer avec éventuellement floculation et sédimentation.

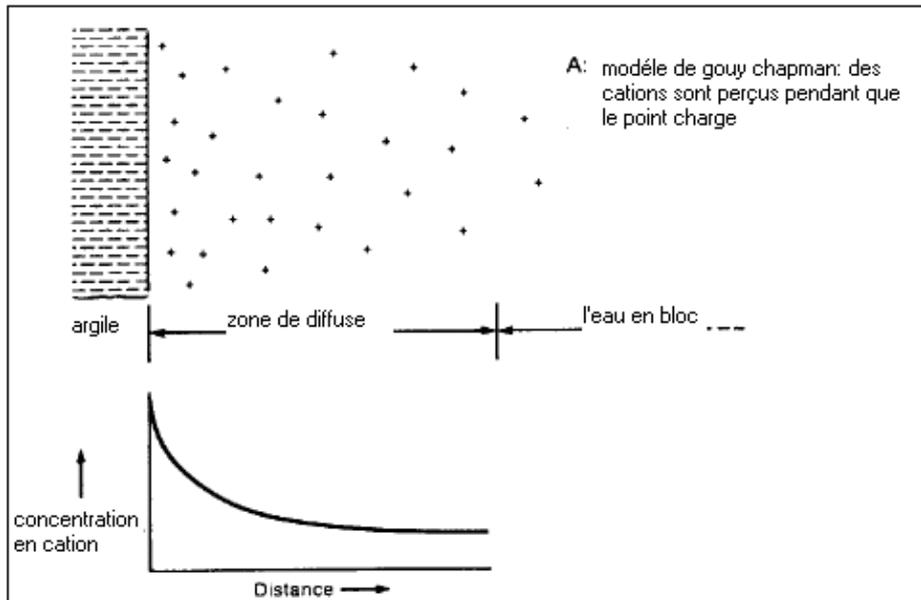


Figure 3.6 :-Modèle de distribution des cations adjacents à une surface argileuse : modèle de Gouy- Chapman

Il existe une variation du modèle précédent connu sous la nom de modèle de Stern (**Fig.3.7**) . ce modèle considère que les cations ont des dimensions finies. La charge négative des argiles est compensée par les charges adsorbées dans la couche de Stern et dans la couche de diffuse

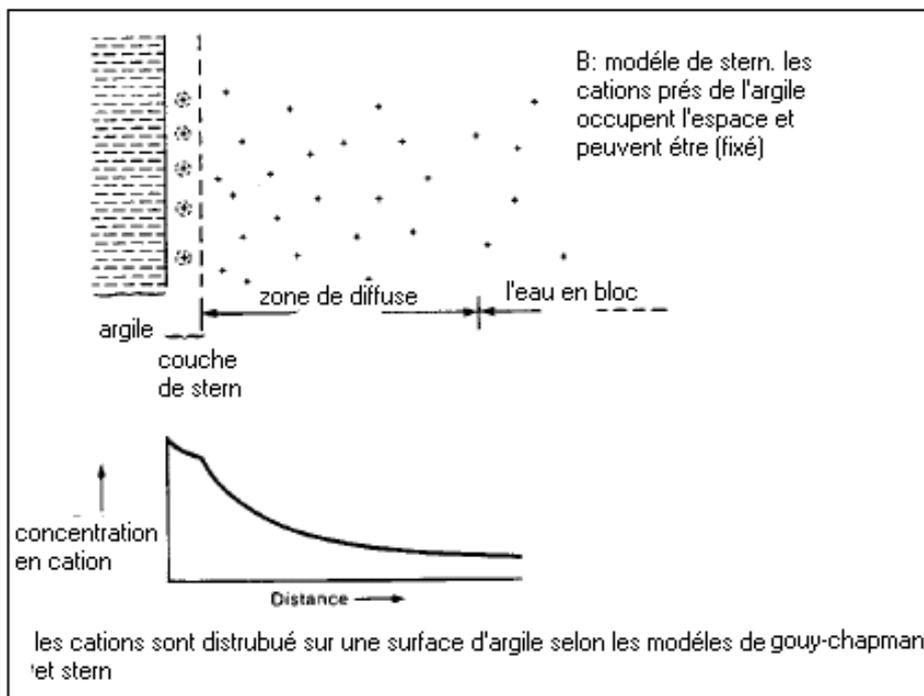


Figure 3.7 :-Modèle de distribution des cations adjacents à une surface argileuse : modèle de Stern

III.7-Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations, elle mesure la concentration en cations non fixée dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (charge de surface et structurale). La CEC est fonction de pH elle est généralement donnée pour un pH neutre. [46]

Le principe de la mesure est illustré à la (Fig.3.8)

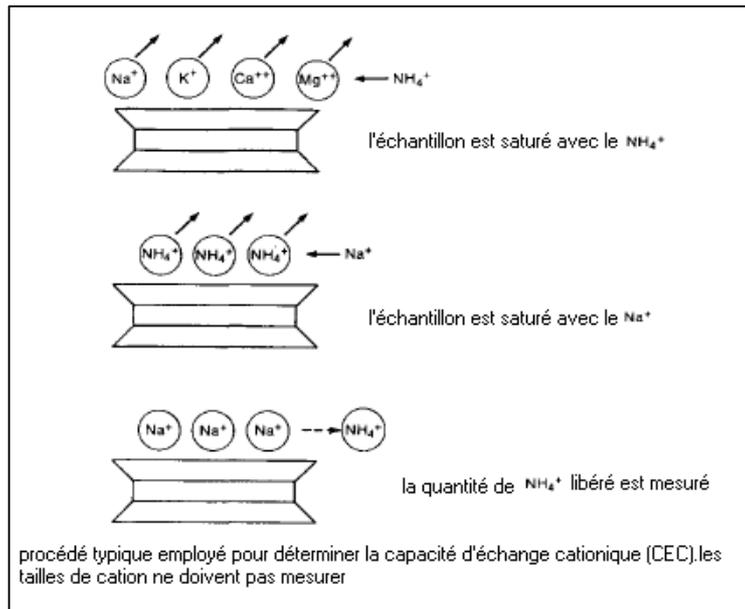


Figure 3.8 :-Mesure de la CEC

Un échantillon est saturé avec un cation en le mélangeant dans une solution de chlorures.

Les cations qui se trouvaient dans la couche diffuse vont être échangés et seuls les cations ajoutés seront fixés. L'excès de cation est rincé puis remplacé par un autre cation, on mesure ensuite la quantité de cations libérés.

III.8-Influence de pH sur le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend du pH : il diminue lorsque le pH augmente. En condition acides, le nombre de sites chargés positivement augmente et le nombre de sites chargés négativement diminue, les ions H^+ sont en compétition avec les cations métalliques pour les sites d'échanges à bas pH.

Chapitre –V-

Application

à l'adsorption

V.1-Préparation des adsorbants (Purification de l'argile)

V.1.1-Traitement préliminaire

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de l'argile provenant de gisement de Naima (Tiaret- Algérie)

Le traitement préliminaire de l'argile naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètre ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à l'argile homoionique sodique.(**Fig.5.1**)

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de l'argile naturelle brute dans un certain volume d'eau distillée, que nous soumettons à une bonne agitation pendant 3 à 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de suspension.

Les échantillons de l'argile sont rendus homoioniques sodiques grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

Les suspensions argileuses sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) gardées à température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, basé sur la loi de stocks, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de dimensions supérieures à $2 \mu\text{m}$ se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur, la fraction argileuse dont la taille des particules est inférieure à $2 \mu\text{m}$ est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette Robinson- Kolm.

En pratique, on descend l'origine de la pipette à la profondeur déterminée et on prélève le volume correspondant. Nous savons, par ailleurs, qu'en siphonnant par l'orifice de cette pipette nous recueillons la fraction initialement incluse dans une sphère ayant pour centre l'extrémité de ce tube.

Après chaque prélèvement, la fraction restante est réagitée et nous recommençons l'opération complète autant de fois que possible.

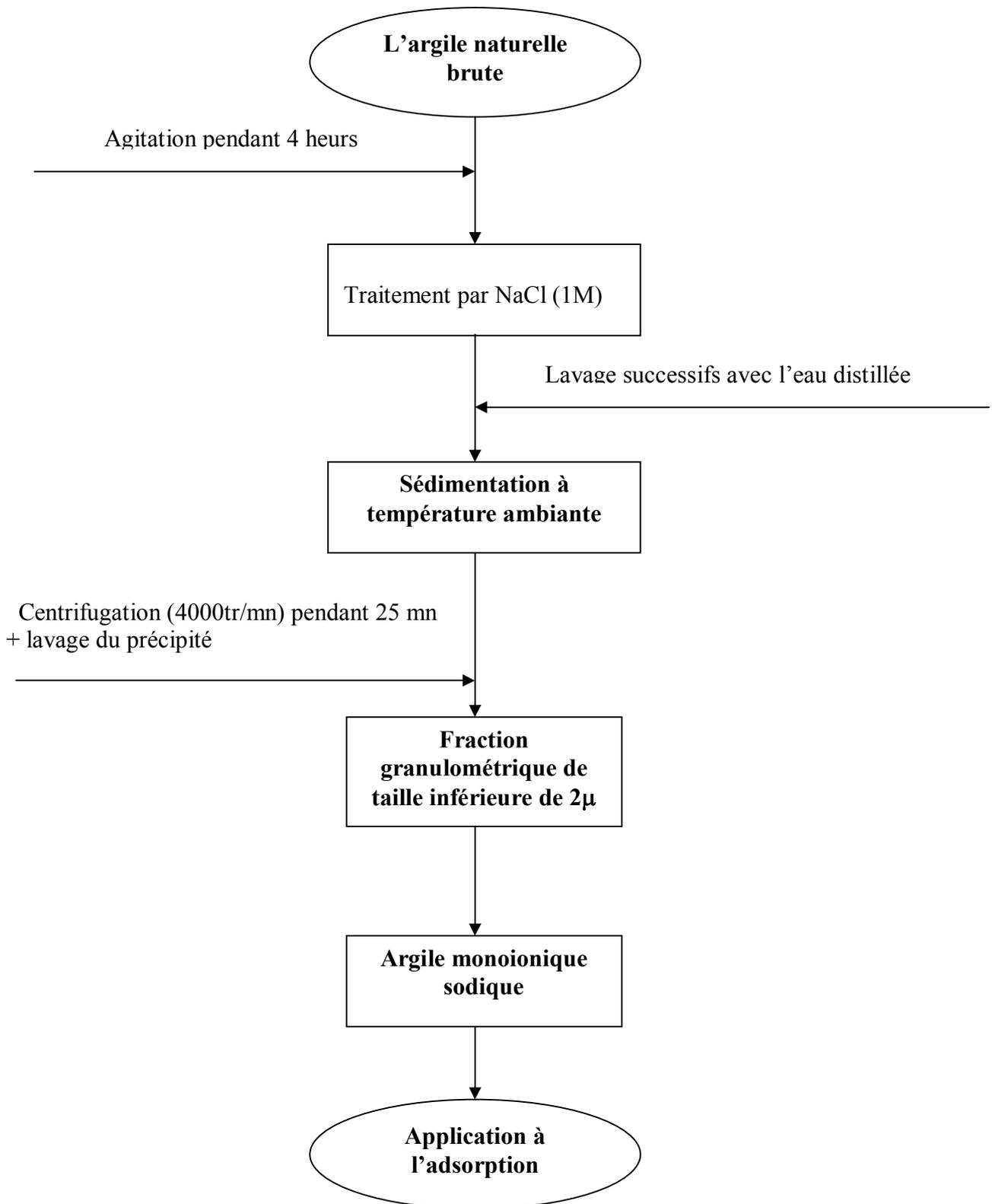


Figure 5.1 : -Organigramme montrant les différentes méthodes expérimentales de traitement de l'argile

V.1.2-Méthodes de caractérisation

V.1.2.a-Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique siemens D 5000, travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre ($1,54056\text{\AA}$) et comprenant un monochromateur arrière permettant d'éliminer la fluorescence du fer.

Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 2mm, plus une fente supplémentaire à l'arrière de 0,2 mm. Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation ($0,01^\circ\text{s}^{-1}$) avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies.

Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2° et 80° pour l'argile brute et purifiée.

V.1.2.b-Préparation des échantillons pour analyse

Les conditions de préparation de tous les échantillons sont rigoureusement identiques en utilisant la méthode des agrégats orientés. Les particules argileuses sont déposées sur des lames de verre ($30\times 45\text{ mm}^2$) et séchées à l'abri d'éventuelles contaminations. Ainsi les feuillets de l'argile sédimentent préférentiellement suivant leurs faces 001

V.1.2.c-Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre shimadzu 8400s, sur une gamme de 400 à 4500 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1}

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200) en poids

V.1.3-Capacité d'échange cationique (CEC)

V.1.3.1-Principe (méthode de BOWER-TOUJAN)

On sature l'échantillon de l'argile par un excès d'acétate de sodium (solution normale et tamponnée à $\text{pH} = 8,2$) et on lave à l'alcool éthylique pour éliminer l'excès d'acétate. On percole ensuite l'échantillon de l'argile par l'acétate d'ammonium

(solution normale et neutre) qui déplace le sodium fixé sur le complexe adsorbant. Le sodium ainsi déplacé est dosé par spectrophotométrie de flamme.

V.1.3.2-Dosage du sodium

Le spectrophotomètre IL.243 utilise un étalon de lithium. Il est impératif que la concentration en lithium dans le blanc, dans les solutions d'étalonnage et les solutions à analyser soit constante. La concentration finale du lithium dans les solutions présentées à la flamme doit être de 15 me/l. la concentration de Na à l'entrée de la flamme doit être inférieure à 1,25 me/l .

On utilise pour les dosages un diluteur automatique qui réalise lui-même une dilution au 1/200^e de toutes les solutions aspirées.

V.1.3.3-Calculs

Si χ est la concentration en Na (en me/l) lue sur le compteur digital, la capacité d'échange des cations exprimée en me pour 100 g de l'argile est :

$$T = \chi \cdot 100/1000 \cdot 100/5 = 2\chi \text{ (me/100 g)} \quad T : \text{c'est la CEC}$$

V.1.4-Propriétés acido-basiques de surface

Les propriétés de surface de solide ont été déterminées par titrage potentiométrique.

Le titrage a été réalisé à l'aide d'hydroxyde de potassium 0,01 M dans une solution d'électrolyte Na Cl 0,01 M. le dosage acido-basique a été réalisé à l'aide de burette graduée.

La charge électrostatique de surface du solide résulte de réaction acido-basique de surface.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse, basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface.

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q.

Pour un ajout d'une base (KOH) $Q = (-C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) / m$

Tel que :

Q : charge de surface en mol.g⁻¹

C_b : quantité de base ajoutée en mole.l⁻¹

m : prise d'essai en g.l⁻¹

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH

les résultats obtenus pour prise d 'essai (m = 0,1g.l⁻¹). **Tableau V.1**

| V (KOH) ml | C _b mol | [H ⁺] ml/l | [OH ⁻] ml/l | pH |
|------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------|
| 0 | 0 | 7,09.10 ⁻⁷ | 0 | 5,45 |
| 1,5 | 1,5.10 ⁻⁵ | 5,67.10 ⁻⁷ | 3,55.10 ⁻⁹ | 5,55 |
| 8 | 8.10 ⁻⁵ | 5,34.10 ⁻⁷ | 3,89.10 ⁻⁹ | 5,59 |
| 11 | 11.10 ⁻⁵ | 5,06.10 ⁻⁷ | 4,16.10 ⁻⁹ | 5,62 |
| 11,5 | 11,5.10 ⁻⁵ | 3,12.10 ⁻⁷ | 6,77.10 ⁻⁹ | 5,83 |
| 12 | 12.10 ⁻⁵ | 2,66.10 ⁻⁷ | 7,96.10 ⁻⁹ | 5,90 |
| 12,5 | 12,5.10 ⁻⁵ | 1,34.10 ⁻⁷ | 1,58.10 ⁻⁸ | 6,2 |
| 13 | 13.10 ⁻⁵ | 6,73.10 ⁻⁹ | 3,16.10 ⁻⁷ | 7,5 |
| 13,5 | 13,5.10 ⁻⁵ | 2,28.10 ⁻⁹ | 9,36.10 ⁻⁷ | 7,97 |
| 14 | 14.10 ⁻⁵ | 1,35.10 ⁻⁹ | 1,58.10 ⁻⁶ | 8,20 |
| 14,5 | 14,5.10 ⁻⁵ | 6,78.10 ⁻¹⁰ | 3,16.10 ⁻⁶ | 8,5 |
| 16 | 16.10 ⁻⁵ | 1,79.10 ⁻¹⁰ | 1,20.10 ⁻⁵ | 9,08 |
| 17 | 17.10 ⁻⁵ | 1,03.10 ⁻¹⁰ | 2,10.10 ⁻⁵ | 9,32 |
| 17,5 | 17,5.10 ⁻⁵ | 8,65.10 ⁻¹¹ | 2,51.10 ⁻⁵ | 9,4 |
| 18 | 18.10 ⁻⁵ | 6,89.10 ⁻¹¹ | 3,16.10 ⁻⁵ | 9,5 |
| 19 | 19.10 ⁻⁵ | 5,50.10 ⁻¹¹ | 3,98.10 ⁻⁵ | 9,6 |
| 20 | 20.10 ⁻⁵ | 4,28.10 ⁻¹¹ | 5,14.10 ⁻⁵ | 9,71 |
| 21 | 21.10 ⁻⁵ | 3,34.10 ⁻¹¹ | 6,61.10 ⁻⁵ | 9,82 |
| 23 | 23.10 ⁻⁵ | 2,03.10 ⁻¹¹ | 1,09.10 ⁻⁴ | 10,04 |
| 24 | 24.10 ⁻⁵ | 9,33.10 ⁻¹² | 1,25.10 ⁻⁴ | 10,38 |
| 25 | 25.10 ⁻⁵ | 6,34.10 ⁻¹² | 2,4.10 ⁻⁴ | 10,91 |
| 30 | 30.10 ⁻⁵ | 2,82.10 ⁻¹² | 8,15.10 ⁻⁴ | 11,06 |
| 40 | 40.10 ⁻⁵ | 1,69.10 ⁻¹² | 1,42.10 ⁻⁴ | 11,26 |
| 50 | 50.10 ⁻⁵ | 1,04.10 ⁻¹² | 2,4.10 ⁻³ | 11,38 |

Tableau V.1 :-Le titrage acido-basique du surface

V.2-Choix des métaux lourds étudiés

Nous avons examiné l'adsorption, sur l'argile purifiée, d'un deux métaux lourds susceptibles de polluer les eaux, les adsorbats utilisées sont des ETM, le choix des ces deux métaux a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour la santé et l'environnement et, d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich avec une qualité satisfaisante, les coefficients de corrélation étant en général supérieurs à 0,95.

(1) le Zinc Zn

Le Zinc est le plus toxique. Il est en effet reconnu actuellement que la toxicité augmente au fur et à mesure que la quantité rejetée augmente.

(2) le cuivre Cu

La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et de ce fait les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté.

V.2.1-Préparation des solution des ions métalliques

Les solutions de tous les ions métalliques utilisés sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités dans des flacons.

Etant donné le nombre important de mesures à faire sur l'argile purifiée adsorbante et en tenant compte de certains paramètres notamment l'influence du pH sur l'adsorption, les solutions mères des métaux testés sont préparées en grande quantité et elles sont renouvelées a chaque fois.

V.2.2-Méthode de dosage, spectroscopie UV- VISIBLE

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de dosé les solutions , après la séparation des matériaux par centrifugation, le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre agiles modèle 8543 piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200, et 800 nm.

Des adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a pas d'interférence au cours du temps.

V.2.3-Etalonnage des solutions

Pour tous les métaux étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solution de concentration bien déterminées, celles-ci sont par la suite analysées par spectroscopie UV- VISIBLE

V.2.4-Protocoles expérimentaux

V.2.4.1-Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant mais aussi de l'interaction adsorbant- adsorbât. L'étude de l'adsorption d'un métal sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbât choisi depuis sa mise en contact jusqu'à une bonne agitation. Les concentrations en cation métallique, les masses de l'adsorbant et les flacons sont tous identiques et un tube témoin sans adsorbât a servi de référence. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis.

Les essais d'adsorption ont été réalisés, sauf indication contraire à $\text{pH} = 5 \pm 0,2$

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes $C_r = f(t)$ ou

$(C_0 - C_r)/C_0 = f(t)$, montrent que l'équilibre est généralement atteint au bout de 50 mn de contact

Dans tous les tests d'adsorption, nous avons donc opéré pour un temps suffisant afin de s'assurer de l'équilibre entre les différentes phases.

L'adsorption de chacun des métaux lourds étudiés est réalisée dans des erlenmeyers de 100 ml fermés par des bouchons en caoutchouc. Nous introduisons des volumes de 40 ml de solution du métal à 6,4 mg/l pour le Zinc et à 2 mg/l pour le cuivre, auxquelles nous ajoutons un volume de 40 ml d'une suspension argileuse (argile purifiée) à 40 mg/l de la solution métallique. Le temps de contact varie entre 3 et 60 mn. Par la suite, le contenu de l'erlenmeyer est centrifugé par centrifugation à 4000 tr/mn pendant 30 mn puis dosé par spectroscopie UV-VISIBLE. Tableau V.2

| | | | | | | | | | |
|------------------------|--|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| Cu²⁺ | Tc (mn) | 3 | 5 | 8 | 11 | 28 | 38 | 42 | 55 |
| | C_r (mg/l) | 0,42 | 0,37 | 0,35 | 0,34 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 |
| | (C_o-C_r)/C_o | 0,79 | 0,81 | 0,824 | 0,829 | 0,83 | 0,83 | 0,83 | 0,83 |
| Zn²⁺ | Tc (mn) | 4 | 8 | 12 | 18 | 28 | 38 | 42 | 55 |
| | C_r (mg/l) | 5,51 | 5,48 | 4,71 | 4,63 | 4,6 | 4,52 | 4,51 | 4,51 |
| | (C_o-C_r)/C_o | 0,139 | 0,23 | 0,264 | 0,276 | 0,29 | 0,293 | 0,295 | 0,295 |

Tableau V.2 :-Influence de temps de contact sur l'adsorption (Zn, Cu)

V.2.4.2-Isothermes d'adsorption

V.2.4.2.a-Influence des concentrations initiales des métaux

Nous avons préparé deux solutions mères à partir des sels (ZnCl₂, 0,5 g/l) pour le Zinc, et (CuSO₄, 1 g/l) pour le cuivre, par la suite on prélève à chaque fois un volume de 10 ml de solution mère, et on fait varier les concentrations initiales des solutions en ions métalliques par une dilution successive avec de l'eau distillée.

Le **Tableau V.3** , nous renseignons sur le mode opératoire utilisé

| Solution mère (CuSO₄) 4 mg/l ,10 ml | | Solution mère (ZnCl₂) 0,5 g/l , 10 ml | |
|---|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
| Dilution avec de l'eau distillée(ml) | Concentration C _i (mg/l) | Dilution avec de L'eau distillée (ml) | Concentration C _o (mg/l) |
| 800 | 0,05 | 470 | 5,10 |
| 600 | 0,06 | 450 | 5,33 |
| 500 | 0,08 | 400 | 6 |
| 400 | 0,1 | 350 | 6,85 |
| 200 | 0,2 | 300 | 8 |
| 150 | 0,26 | 250 | 9,6 |

Tableau V.3 :-La variation de la concentration initiale

Pour chaque concentration de l'ion métallique on mélange 20 ml de la solution diluée avec le même volume d'une solution argileuse à 20 mg/l Par la suite, le contenu de l'erlenmeyer est centrifugé à 4000 tr/mn pendant 30 mn puis dosé par spectroscopie UV- VISIBLE. Tableau V.4

| | | | | | | | |
|------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cu ²⁺ | C ₀ (mg/l) | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,1 | 0,2 | 0,26 |
| | C _r (mg/l) | 0,027 | 0,029 | 0,037 | 0,032 | 0,061 | 0,070 |
| | Q (mg/g) | 0,57 | 0,77 | 1,07 | 1,7 | 3,47 | 4,75 |
| | TR ^{0/0} | 46 | 51,66 | 53,75 | 68 | 69,5 | 73,06 |
| Zn ²⁺ | C ₀ (mg/l) | 5,10 | 5,33 | 6,00 | 6,6 | 8,00 | 9,6 |
| | C _r (mg/l) | 4,18 | 4,69 | 5,45 | 4,72 | 5,12 | 5,06 |
| | Q (mg/g) | 7,25 | 16 | 13,75 | 52 | 72 | 113,5 |
| | TR ^{0/0} | 5,68 | 12 | 9,16 | 30,49 | 36 | 47,70 |

Tableau V.4 :- Influence de la concentration initiale

V.2.4.2.b-Influence du pH

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption, cette dernière étant particulièrement défavorisée aux pH basique. L'étude de l'adsorption des différents métaux sur l'argile traitée est effectuée, selon les cas pour des valeurs de pH comprises entre 2,5 et 6,5. **Tableau V.5**

| | | | | | | | | |
|-------------|------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PH = 2,5 | Cu ⁺² | C ₀ (mg/l) | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,1 | 0,2 | 0,26 |
| | | C _r (mg/l) | 0,038 | 0,043 | 0,048 | 0,055 | 0,069 | 0,083 |
| | | Q (mg/g) | 0,3 | 0,42 | 0,8 | 1,12 | 3,27 | 4,42 |
| | | TR (°/0) | 22,60 | 27,24 | 39,24 | 55,41 | 65,47 | 67,73 |
| PH = 3,5 | Cu ⁺² | C ₀ (mg/l) | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,1 | 0,2 | 0,26 |
| | | C _r (mg/l) | 0,036 | 0,04 | 0,044 | 0,050 | 0,067 | 0,080 |
| | | Q (mg/g) | 0,35 | 0,5 | 0,9 | 1,25 | 3,32 | 4,5 |
| | | TR (°/0) | 27,55 | 32,40 | 44,65 | 49,22 | 66,4 | 68,92 |
| PH = 4,5 | Cu ⁺² | C ₀ (mg/l) | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,1 | 0,2 | 0,26 |
| | | C _t (mg/l) | 0,027 | 0,029 | 0,037 | 0,032 | 0,061 | 0,070 |
| | | Q (mg/g) | 0,57 | 0,77 | 1,07 | 1,7 | 3,47 | 4,75 |
| | | TR (°/0) | 46 | 51,66 | 53,75 | 68 | 69,5 | 73,06 |

Tableau V.5.a:-Influence du pH sur le processus d'adsorption (Cu)

| | | | | | | | | |
|-------------|------------------|-----------------------|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| PH = 2,5 | Zn ⁺² | C ₀ (mg/l) | 5,10 | 5,33 | 6 | 6,85 | 8 | 9,6 |
| | | C _r (mg/l) | 4,84 | 4,79 | 4,99 | 5,17 | 5,06 | 5,19 |
| | | Q (mg/g) | 6,5 | 13,5 | 25,25 | 35,75 | 73,5 | 110,25 |
| | | TR (°/o) | 5,09 | 10,13 | 16,83 | 21,66 | 36,75 | 45,93 |
| PH = 3,5 | Zn ⁺² | C ₀ (mg/l) | 5,10 | 5,33 | 6 | 6,85 | 8 | 9,6 |
| | | C _r (mg/l) | 4,95 | 5,03 | 5,56 | 4,8 | 5,16 | 4,77 |
| | | Q (mg/g) | 3,75 | 7,5 | 11 | 45 | 71 | 120,75 |
| | | TR (°/o) | 2,94 | 5,62 | 7,33 | 27,27 | 35,5 | 50,31 |
| PH = 4,5 | Zn ⁺² | C ₀ (mg/l) | 5,10 | 5,33 | 6 | 6,85 | 8 | 9,6 |
| | | C _r (mg/l) | 4,18 | 4,69 | 5,45 | 4,72 | 5,12 | 5,06 |
| | | Q (mg/g) | 7,25 | 16 | 13,75 | 52 | 72 | 113,5 |
| | | TR (°/o) | 5,68 | 12 | 9,16 | 30,49 | 36 | 47,70 |

Tableau V.5.b:-Influence du pH sur le processus d'adsorption (Zn)

Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du métal en fonction du pH. **Tableau V.6**

| | | | | | | | |
|------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | pH | 2,5 | 3,5 | 4,5 | 5,5 | 6 | 6,5 |
| Cu ⁺² | C ₀ (mg/l) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| | C _r (mg/l) | 0,073 | 0,050 | 0,046 | 0,037 | 0,032 | 0,027 |
| | Q mg.g ⁻¹ | 0,67 | 1,25 | 1,35 | 1,57 | 1,7 | 1,82 |
| | TR (°/o) | 27 | 50 | 54 | 63 | 68 | 73 |
| Zn ⁺² | C ₀ (mg/l) | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | C _r (mg/l) | 5,06 | 5,16 | 5,12 | 4,97 | 4,86 | 4,79 |
| | Q mg.g ⁻¹ | 73,5 | 71 | 72 | 75,75 | 78,5 | 80,25 |
| | TR (°/o) | 36,75 | 35,5 | 36 | 37,87 | 39,25 | 40,12 |

Tableau V.6 :-Influence du pH pour la même concentration initiale (Zn, Cu)

V.2.5-Calcul des quantités adsorbées

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

$$Q = (C_0 - C_r) \cdot V/m$$

Ou les paramètres suivants :

Q : quantité de polluant par unité de masse de l'argile (mg.g⁻¹)

C₀ : concentration initiale (mg.L⁻¹)

C_r : concentration résiduelles a l'équilibre (mg.L⁻¹)

V : volume de l'adsorbat (L)

M : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme de l'adsorption de produit considère, est obtenue en traçant la courbe : $Q = f(C_r)$

V.3-Modélisation de l'adsorption

V.3.1-Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface de solide. Elle se présente sous forme $Q = K_F \cdot C_r^{1/n}$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\text{Log } Q = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_r$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine Log K_F.

L'extrapolation de cette équation pour C = C₀, à condition que C₀ = constante, (concentration initiale en soluté) donne la capacité ultime d'adsorption (Q_{mF}) dans le domaine de concentration étudié. **Tableau V.7**

| | | | | | | | |
|------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cu ⁺² | Log Q | -0,56 | -0,26 | 0,067 | 0,53 | 1,054 | 1,55 |
| | Log C _r | -3,16 | -3,54 | -3,29 | -3,44 | -2,79 | -2,65 |
| Zn ⁺² | Log Q | 1,98 | 2,77 | 2,62 | 3,95 | 4,27 | 4,73 |
| | Log C _r | 1,57 | 1,54 | 1,69 | 1,55 | 1,63 | 1,62 |

Tableau V.7 :-Les valeurs de la linéarisation selon Freundlich

V.3.2-Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorption (adsorption localisée)
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées)

il est applicable à l'adsorption des métaux lourds à la surface argileuse à l'équilibre, $Q = Q_m (K.C_r / (1 + K.C_r))$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $K.C_r$ peut être très inférieur à 1 il est alors négligé, la relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide : $Q = Q_m K.C_r$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbé, le terme $K.C_r$ devient largement supérieur à 1. cela implique que Q tend vers Q_m

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction par passage aux inverse donne

$$\frac{1}{Q} = \left(\frac{1}{Q_{\max}} \right) + \left(\frac{1}{Q_{\max}.K_l} \right) . \left(\frac{1}{C_r} \right)$$

l'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{Q_{\max}.K_l}$ et d'ordonnée à l'origine

$\frac{1}{Q_{\max}}$: ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation Q_{\max} et K . **Tableau V.8**

| | | | | | | | |
|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cu ⁺² | $\frac{1}{Q}$ | 1,73 | 1,29 | 1,02 | 0,72 | 0,42 | 0,21 |
| | 1/C _r | 37,03 | 34,48 | 27,02 | 23,25 | 16,39 | 14,28 |
| Zn ⁺² | $\frac{1}{Q}$ | 0,13 | 0,062 | 0,072 | 0,021 | 0,013 | 0,008 |
| | 1/C _r | 0,207 | 0,213 | 0,183 | 0,211 | 0,195 | 0,197 |

Tableau V.8 :-Les valeurs de la linéarisation selon Langmuir

V.4-Résultats et discussions

V.4.1-Résultats de caractérisation

V.4.1.a-La capacité d'échange cationique (CEC)

L'examen des résultats présentés dans le **Tableau V.9**, montre que les valeurs de la CEC de toutes les sites de prélèvement sont presque identique.

D'autre part, la CEC de l'argile non traité, est légèrement faible que celle de l'argile monoionique – sodique.

| L'argile | G (1) | G (2) | G(3) | Argile traité |
|--------------|--------|--------|--------|---------------|
| CEC meq/100g | 70-120 | 65-110 | 60-115 | 80-140 |

Tableau V.9 :- La CEC pour des différentes échantillons, argile traitée due au G1

V.4.1.b-Spectroscopie IRTF

Nous reproduisons par la **Figure 5.2** le spectre IRTF de l'argile monoionique sodique, l'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'adsorption que nous présentons comme suit

Groupement OH

Le spectre montre deux bandes d'adsorption situées entre 3200-3800 cm^{-1} et entre 1600-1700 cm^{-1} .

La bande qui s'étale entre 166-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibration de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

La bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} avec un pic intense et des éboulements à 3625 et 3400 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1Al + 1Mg (3640 cm^{-1}) soit à 2Al (3620).

Les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande 3400 cm^{-1} .

La bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets

Liaison Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes.

La bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O, dans l'argile purifiée, elle est située vers 1030 cm^{-1} entre 1115 et 1020 cm^{-1} .

Les bandes situées à 525, 468 et 425 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al^{VI}, S-O-Mg^{VI} et Si-O-Fe.

Liaison M^{VI}-OH (M=Al, Mg, Fe)

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 815 et 915 cm^{-1} , Ainsi les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de Si-O) sont localisées respectivement à 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1} .

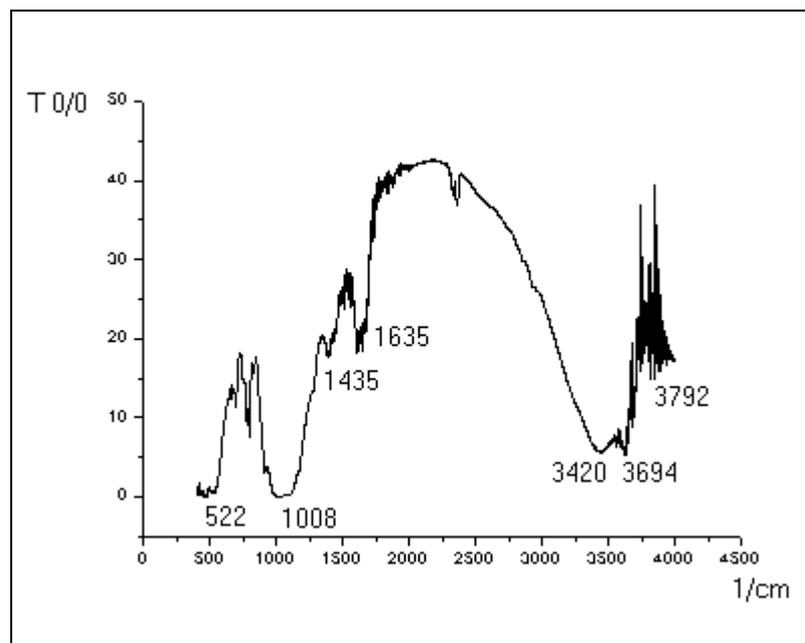


Figure 5.2 :-Spectre IRTF de l'argile purifiée

V.4.1.c :-Diffraction par des rayons X

Les diffractogrammes des argiles précurseurs (argile naturelle, argile monoionique sodique) présentés sur la **Figure 5.3**, révèlent la présence des minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de quartz, goethite, muscovite.

L'examen de ces spectres confirme que la purification de l'illite-montmorillonite n'est pas idéale, mais la diminution de l'intensité de certaines raies celle du quartz située à $2\theta = 27,8$ montre l'efficacité de cette purification

Il faut signaler aussi le décalage de raie principale vers les petits angles $2\theta = 3,05$

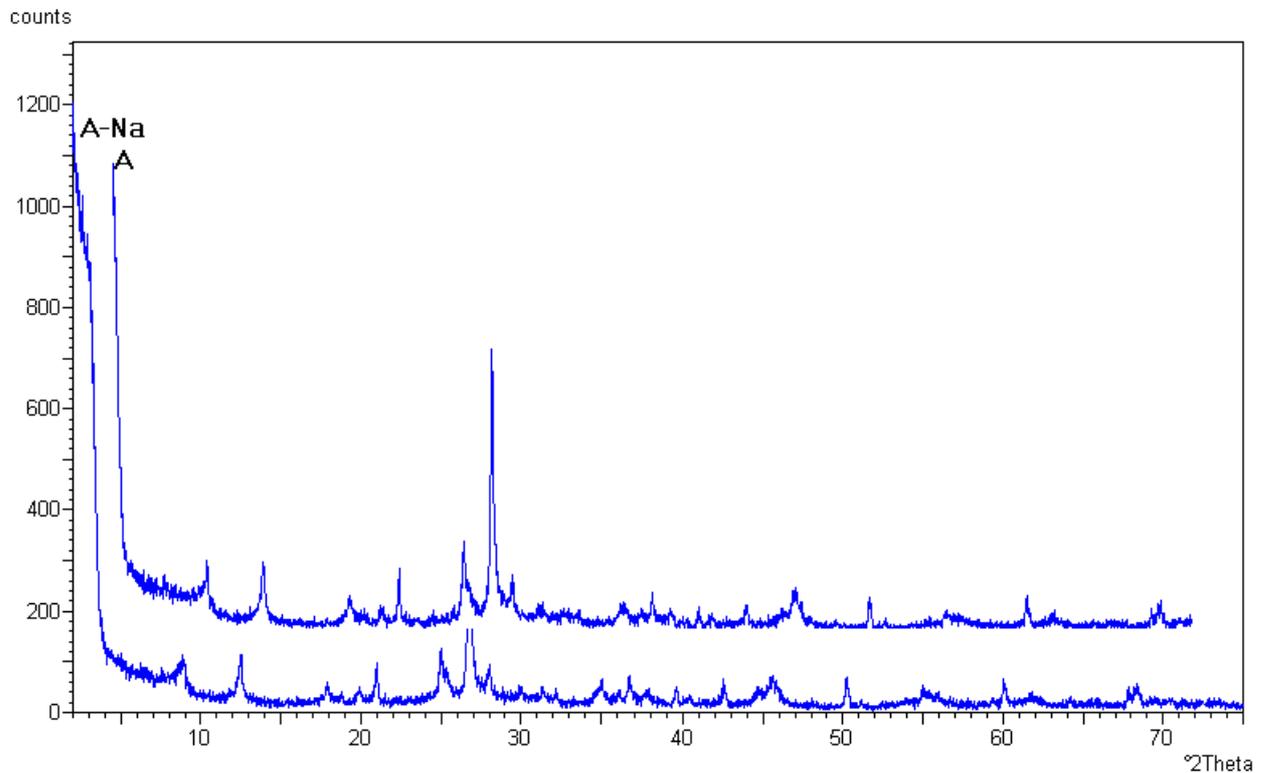


Figure 5.3 :-Diffractogramme de A-Na : argile monoionique sodique, A : argile naturelle

V.4.1.d-.Acidité de surface

Les résultats expérimentaux de l'acidité de surface sont données dans le tableau suivant. **Tableau V.10**

| | | | | | | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| PH | 5,45 | 5,55 | 5,59 | 5,62 | 5,83 | 5,90 | 6,2 | 7,5 |
| Acidité de surface | Q > 0 | Q > 0 | Q > 0 | Q > 0 | Q > 0 | Q > 0 | Q > 0 | n.d |

Tableau V.10 :- La charge électrique due au réaction chimique au niveau de surface

Les résultats expérimentaux de l'acidité de surface montrent qu'il n'ya pas d'acidité pour les pH basiques

V.4.2-Résultats d'adsorption

V.4.2.1-Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sur l'argile purifiée seront données pour une valeur du $\text{pH} = 4,5 \pm 0,75$. les résultats obtenus du Zn^{+2} et du Cu^{+2} sont plus ou moins comparables avec celle de l'adsorption de ces deux métaux sur des minéraux purs.

a)le Cuivre

les résultats obtenus tracés sous forme de courbe $(C_o-C_r)/C_o = f(t)$ montrent que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 28 mn de contact.

l'allure de la courbe représentant la cinétique d'adsorption du Cu sur A-Na (**Fig.5.4**) permet en évidence deux parties.

La première partie de la courbe révèle une adsorption proportionnelle avec le temps. Avec des taux d'adsorption entre 79 % et 81,5 % .

La deuxième partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du Cu^{2+} est maximale. A ce niveau, si l'adsorption se produit, au niveau de la surface de A-Na par liaison ionique, au début le cation du cuivre garde sa sphère d'hydratation et n'est donc pas en contact direct avec la surface argileuse, mais au cours du temps le cation métallique perd de la sphère d'hydratation et se rapproche de l'argile, la liaison devient plus forte, ce qui rend la réversibilité de processus plus difficile que celle au début du contact. On observe pour les conditions expérimentales choisies, que le cuivre s'adsorbe de façon générale à plus de 73 %.

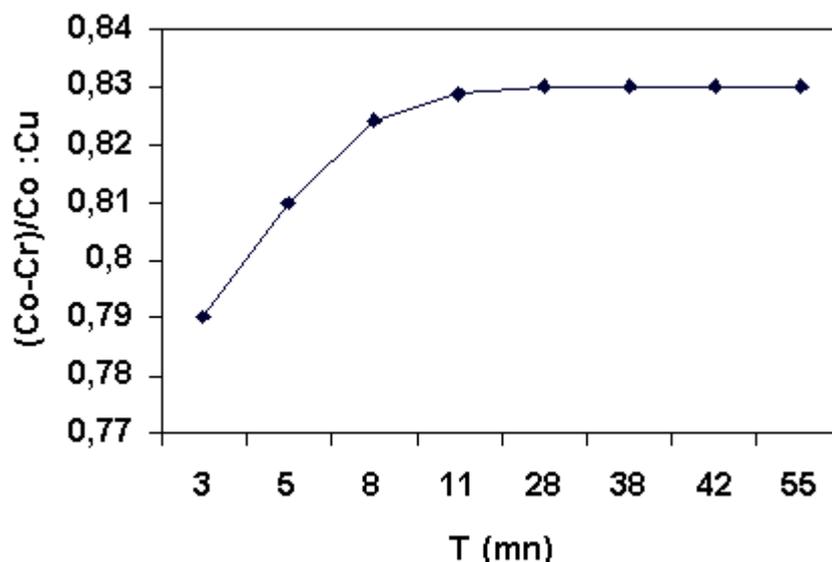


Figure 5.4 :- Cinétique d'adsorption du Cu^{2+} sur l'argile purifiée A-Na

b)Le zinc

des résultats sont incomparables ayant été obtenus avec le cuivre, l'allure de courbe est constituée de deux parties .(Fig.5.5)

la première présente une adsorption lente comme celle du Cu^{2+} . Les taux d'adsorption varient de 13,9‰ à 29,1‰, les taux d'adsorption ne sont pas importants comparativement avec le cuivre dans cette intervalle du temps, il n'ya pas une interprétation précise mais peut être que les tailles des cations adsorbés influent sur le processus d'adsorption ou bien le degré de sphère d'hydratation.

A partir de 42 mn l'allure se présente sous forme d'un plateau et le zinc s'adsorbe de façon générale à plus de 37,34 ‰

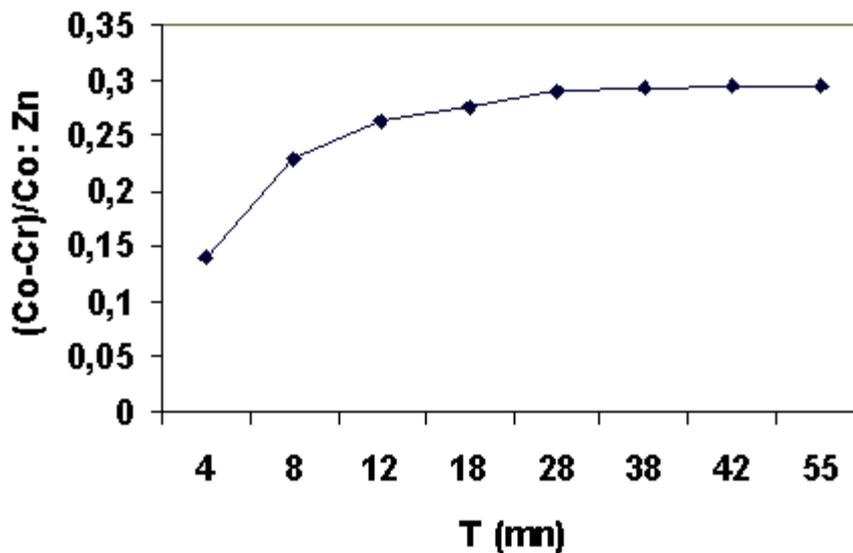


Figure 5.5 :- Cinétique d'adsorption du Zn^{2+} sur l'argile purifiée A-Na

V.4.2.2-Isothermes d'adsorption

Les données expérimentales des isothermes simples d'adsorption en métal de Cu^{+2} et de Zn^{+2} sont montrés dans (Fig.5.6). Ces isothermes représentent le comportement d'adsorption des métaux sur l'argile purifiée A-Na en fonction de concentrations aqueuses en ion en métal après une équilibration du temps suffisant. De façon générale, les comportements d'adsorption du Zn et Cu étaient semblables entre eux, avec des différences dans les montants adsorbés. L'argile purifiée de NAIMA était efficace en adsorbant chacun des deux métaux, le métal adsorbé sur l'argile purifiée a changé dans l'ordre $\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2}$.

Pour le cuivre l'allure présente une adsorption faible pour les concentrations

< 0,1 mg/l, mais a partir de cette concentration, l'adsorption devient importante. Le Cu^{+2} s'adsorbe jusqu'à 73,06 %.

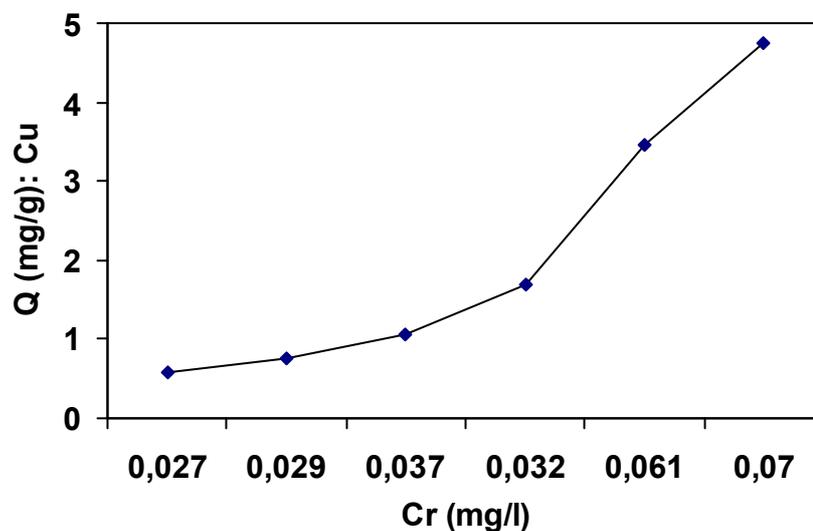


Figure 5.6.a :-Isotherme d'adsorption . l'influence de concentration initiale Cu

L'adsorption du Zn^{+2} est importante après la concentration 6 mg / l. le Zn^{+2} s'adsorbe jusqu'à 47,7 %. L'adsorption du Cu^{+2} est supérieure que celle de Zn^{+2} dans cette gamme de variation. Puisque les conditions expérimentales sont les mêmes pour les deux métaux le seul facteur qui normalement influx sur le processus d'adsorption c'est la taille de cation adsorbé. Mais cette interprétation n'est cependant pas a l'abri de tous exceptions.

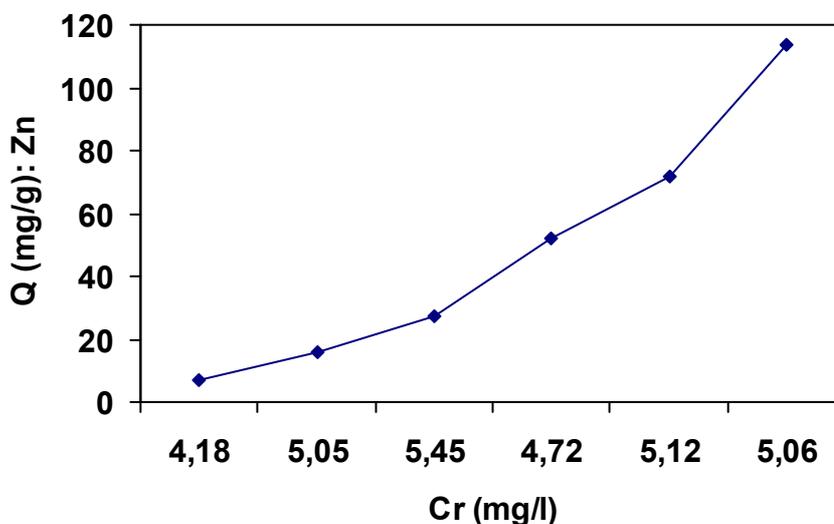


Figure 5.6.b :-Isotherme d'adsorption . l'influence de concentration initiale Zn

Les isothermes d'adsorption ont été caractérisées en diminuant des pentes en tant que concentration aqueuse en métal accrue au delà du seuil, indiquant une affinité élevée de l'adsorbant pour des concentrations élevées de l'adsorbât.

V.4.2.3-Influence du pH

L'étude de l'influence du pH du milieu sur l'adsorption (**Fig.5.7**) montre de façon générale que cette influence est importante pour les faibles concentrations résiduelles C_r . Lorsque le pH augmente (pH acide 4,5) est favorable à la meilleure rétention de Cu et de Zn.

Les ions H^+ sont en compétition avec les cations métalliques pour les sites d'échanges à bas pH. Les cations hydroxylés formés par hydrolyse ont des liaisons plus fortes que les cations métalliques libres, en condition acide le métal reste sous forme de cation libre et le pourcentage d'adsorption par un colloïde est faible.

On remarque bien que l'influence du pH est importante pour les faibles concentrations. Si la concentration initiale augmente l'effet du pH est diminué plus en plus, pour cette raison les allures sont relativement comparables au voisinage des concentrations initiales considérables. (**Fig.5.8**)

D'après les résultats présentés dans la **Figure 5.7.a**, le totale adsorbé du Cu est augmenté avec le pH pour la gamme étudiée. La quantité adsorbée augmente avec le pH est dépend également du genre d'adsorbant et de métal aussi bien. En comparant de l'adsorption de Cu et de Zn, les quantités adsorbées en pourcentage du Cu à n'importe quel pH donné sont remarquablement plus élevés par rapport à Zn, l'adsorption forte de Cu est plus prononcée que de Zn sur cette argile purifiée.

Le cu et Zn adsorbés sur l'argile purifiée augment généralement avec le pH Jusqu'à un maximum au pH autour de 5,5 à 6,5 et diminuent alors probablement en raison des réactions préférées aux emplacements d'adsorption des affinités plus élevées à des valeurs du pH plus élevées (milieu acide)

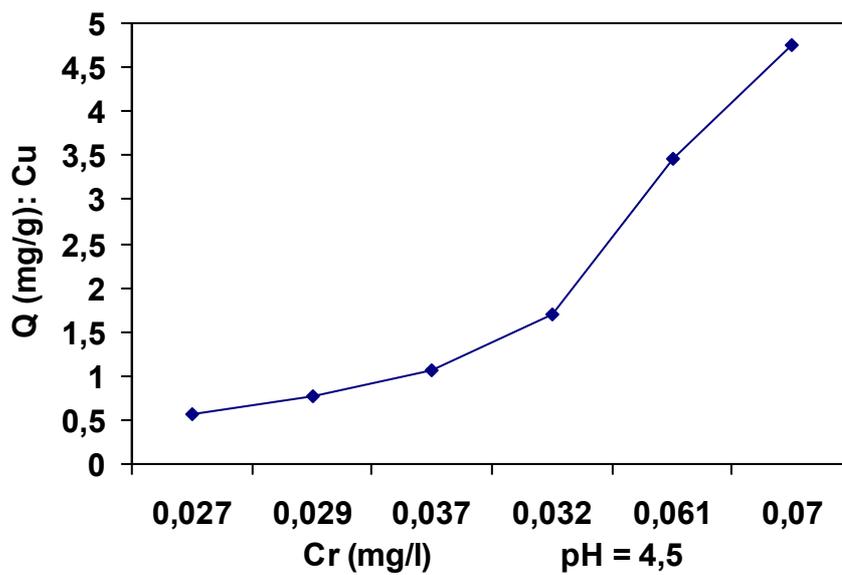
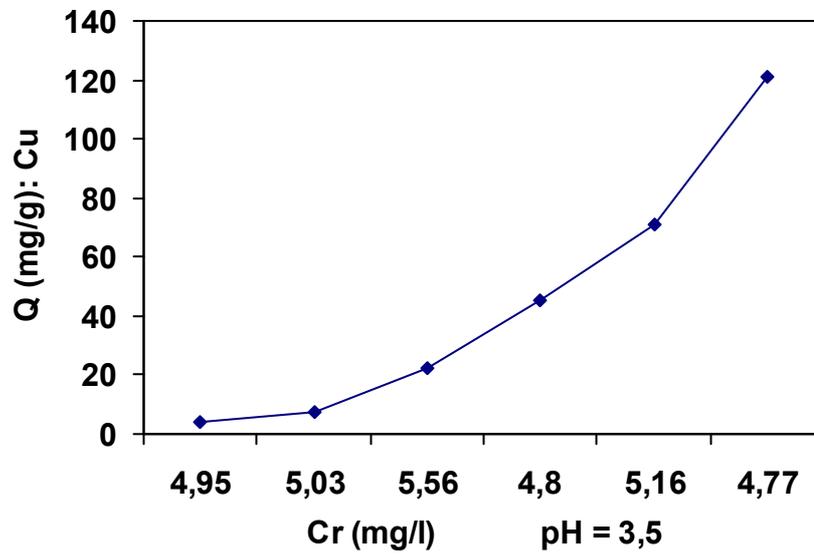
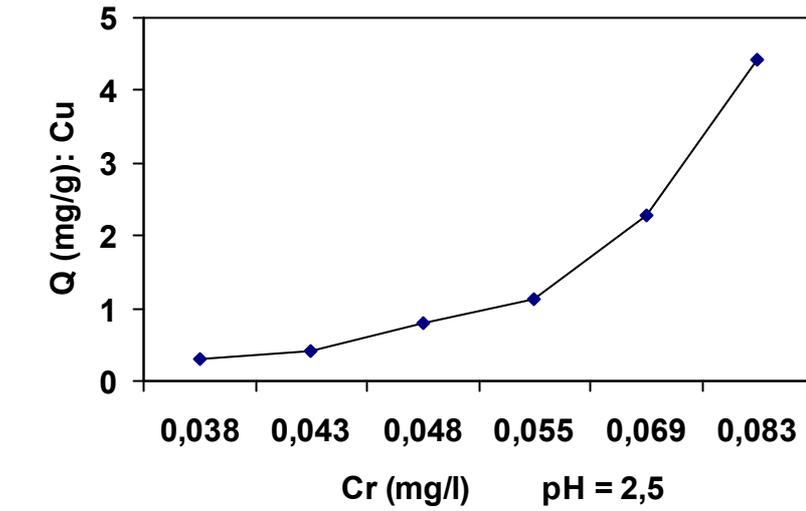


Figure 5.7.a :-Isothermes d'adsorption à différents pH pour le Cu

Il faut signaler que le paramètre du pH n'a pas une influence régulière, il y a toujours des exceptions selon le cas expérimental étudié, c'est l'exemple du Zn. Les résultats montrent une diminution d'adsorption avec une augmentation du pH dans le domaine acide. Sont des résultats contradictoires par rapport à la considération théorique, la première partie de l'allure pour le zinc. (Fig.5.7.b)

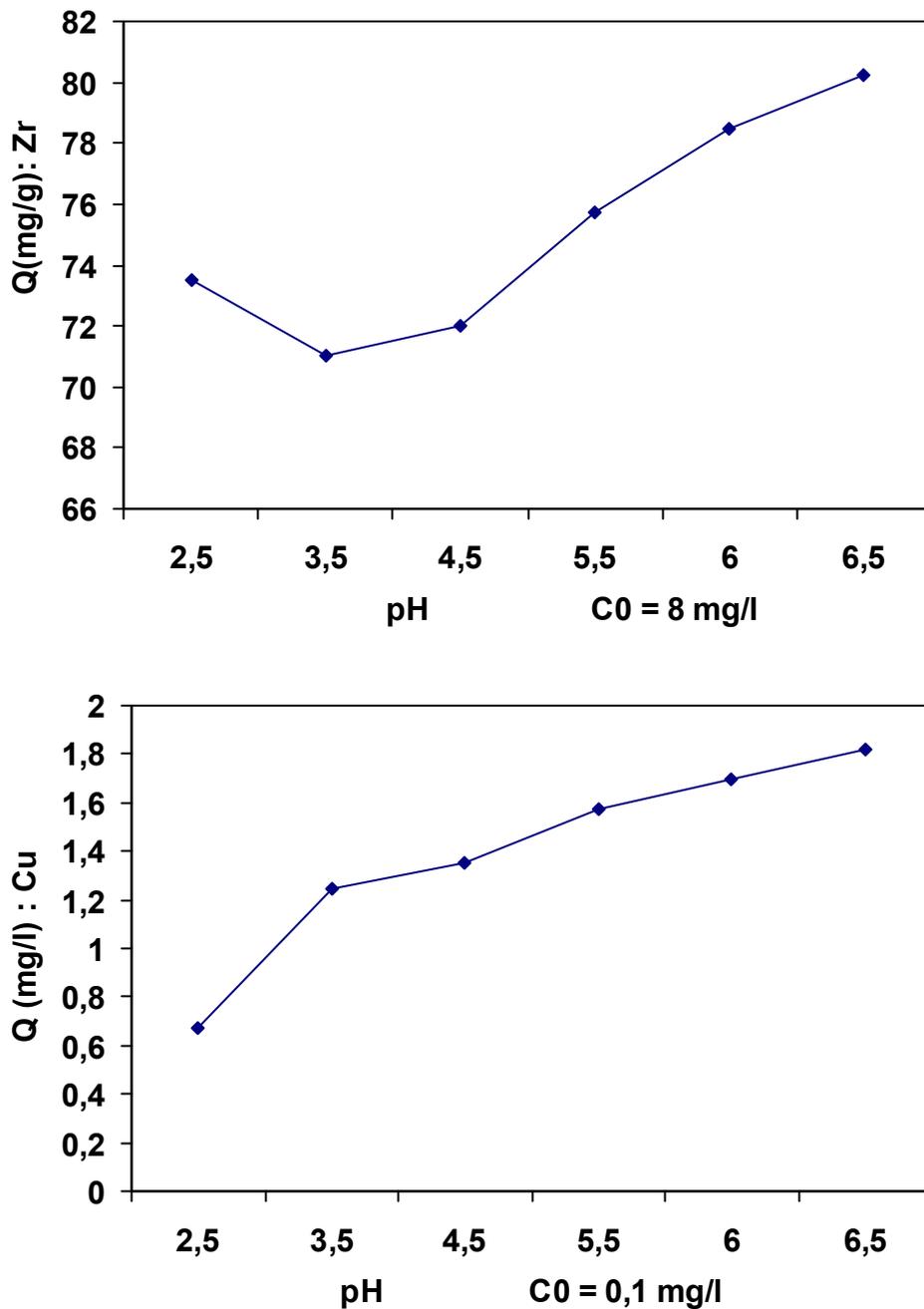


Figure 5.7.b:-Isothermes d'adsorption, l'influence du pH à $C_o =$ constante
(Cu, Zn)

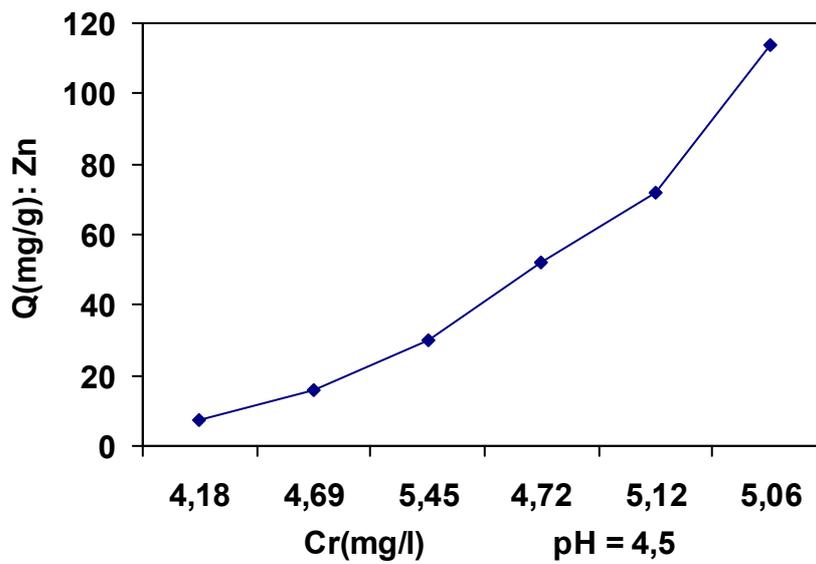
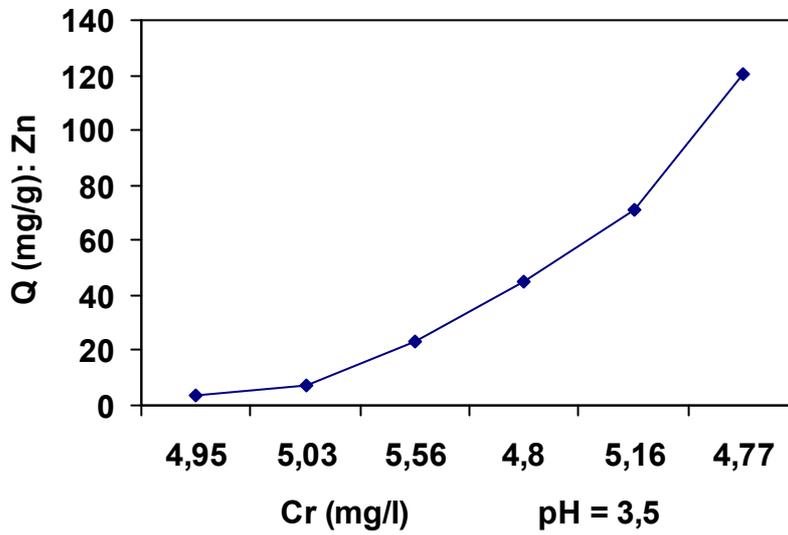
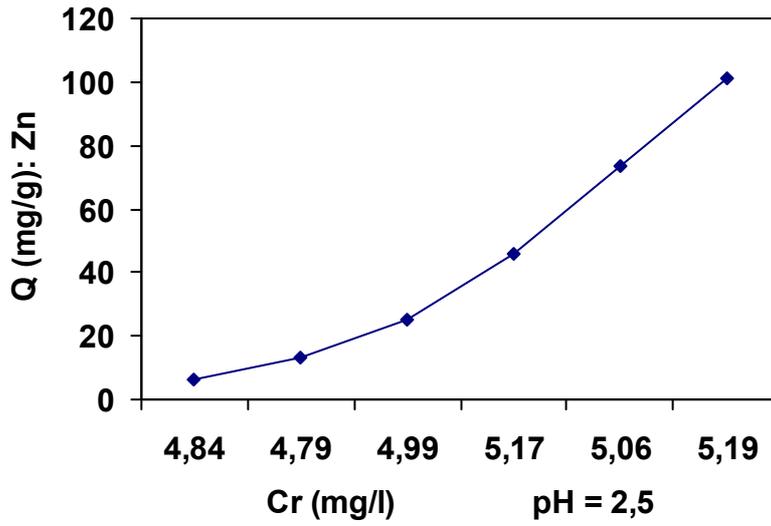


Figure 5.8. :-Isothermes d'adsorption à différents pH pour le Zn

V.4.2.4-Résultats de linéarisation

L'adsorption de métal lourd (Cu, Zn) sur l'argile purifiée de NAIMA au-dessus des concentrations de seuil a été analysée en utilisant les modèles de Langmuir et de Freundlich pour évaluer des paramètres liés à leur comportement d'adsorption.

Les données d'adsorption ont été adaptées à une forme linéaire de l'équation de Langmuir et de Freundlich et sont tracées dans (**Fig.5./9.10**) .

Des paramètres d'adsorption de l'argile purifiée pour chacun des deux métaux ont été calculés en utilisant l'ajustage de précision des moindres carrés, et leurs valeurs sont montrées dans le **Tableau V.11**

| | Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------------|---|---------------------------|----------------|--|-------------|----------------|
| | Q _{max} (mg.g ⁻¹) | K (L.g ⁻¹) | R ² | K _F (L.g ⁻¹) | 1/n ± 5% | R ² |
| Cu ⁺² | 32,36 | 0,11 | 0,9543 | 0,33 | 0,427 | 0,9876 |
| Zn ⁺² | 27,77 | 7,65 | 0,9544 | 5,12 | 0,538 | 0,9667 |

Tableau V.11:-Résultats de la linéarisation obtenus à l'aide des équations de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Cu et du Zn sur l'argile purifiée

Dans tous les points de droite, les coefficients de corrélation (R²) pour l'ajustement de régression linéaire étaient > 0,95. les paramètres d'adsorption pour l'argile purifiée ont montré la variabilité parmi les deux métaux (Cu, Zn), comme reflété par leurs constantes de maximum d'adsorption et d'affinité de Langmuir.

Les résultats ont prouvé que Q_{max} est demeuré le plus haut pour le Cu, suivi de Zn.

L'observation de ces isothermes et de ces différents paramètres d'adsorption met en évidence un certain nombre de points. De façon générale, l'adsorption du métal croît avec la concentration à l'équilibre et qu'un milieu acide (pH = 4,5).

Dans tous les cas, l'argile purifiée de NAIMA n'adsorbe pas les deux métaux (Cu, Zn) avec les mêmes capacités puisque nous observons une différence au niveau des capacités maximales d'adsorption 32,3 mg.g⁻¹ pour le cuivre,

et 27,77 mg.g.¹ pour le zinc, ce qui exprime bien l'affinité importante de cette argile pour la rétention du cuivre.(Fig.5.9)

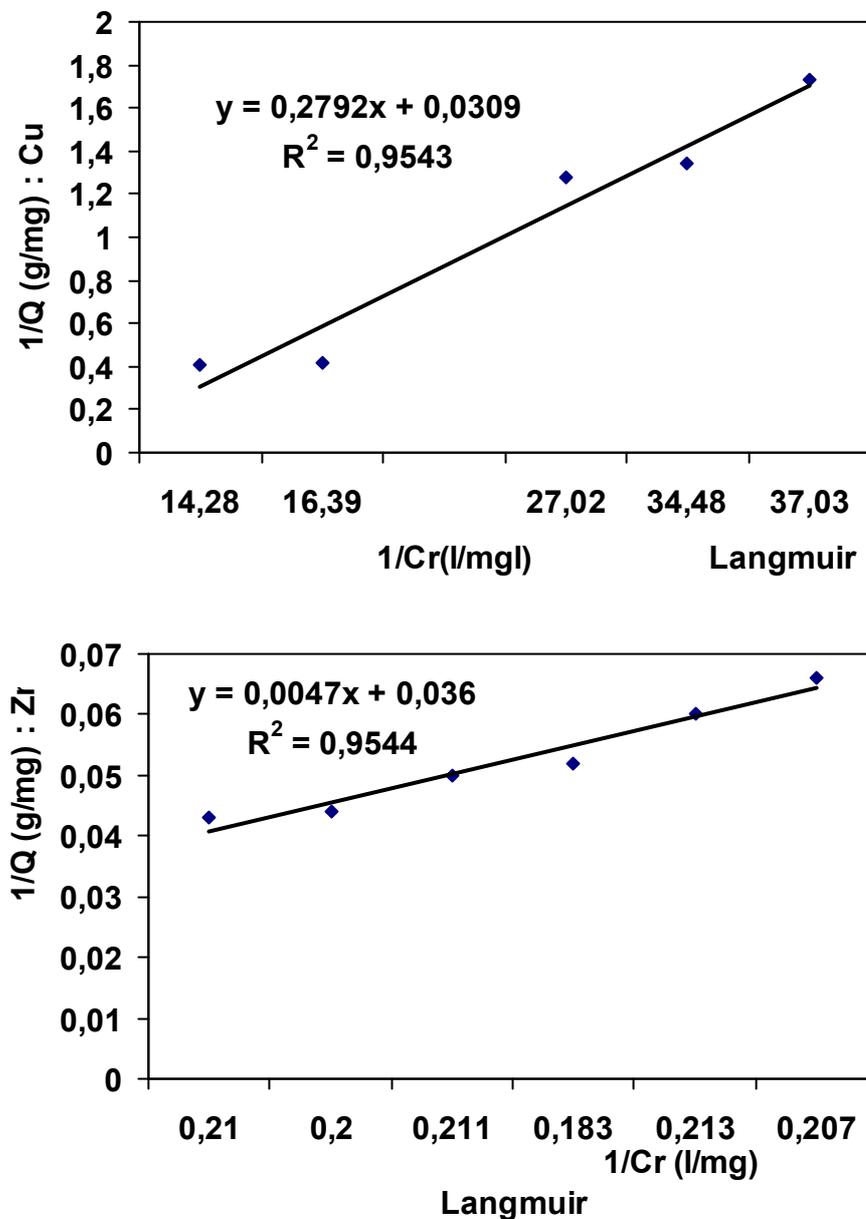


Figure 5.9 :-Isothermes d'adsorption , linéarisation de Langmuir pour Cu et Zn

La même tendance est obtenue avec le paramètre K_F de Freundlich, les valeurs de la constante $1/n$, pour les deux adsorbats sont toutes inférieures à l'unité ($1/n$) et suggèrent que les sites d'adsorption ne sont pas homogènes. Les études attribuent ce phénomène à l'existence de plusieurs types d'interaction et pensent que l'adsorption est de type chimique.(Fig.5.10)

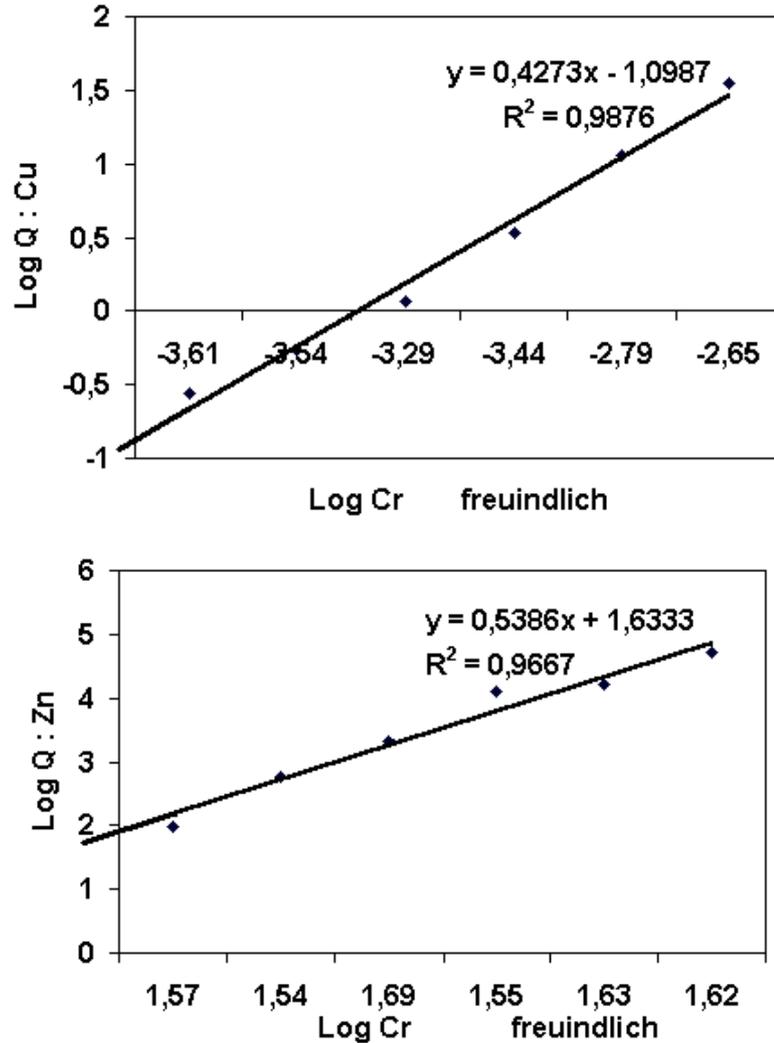


Figure 5.10 :-Isothermes d'adsorption, linéarisation de Freundlich pour Cu et Zn

V.5 :-Discussion générale

Au terme de cette étude sur l'adsorption des métaux lourds utilisés, il apparaît de façon claire et évidente que l'argile purifiée n'adsorbe pas les métaux lourds testés (Cu, Zn) avec la même capacité. Globalement la supériorité du Cu est bien remarquée, dans la plupart des cas. A fin de comprendre ces différences d'adsorption, selon le type de polluant métallique, il faut reprendre la structure physico-chimique de celle-ci.

Par ailleurs, cette étude a permis de mettre en évidence l'importance du rôle du pH, et la concentration initiale sur le processus d'adsorption. Il est connu maintenant et nous l'avons confirmé que l'adsorption d'un métal lourd sur une argile purifiée dépend non seulement de type de cette argile mais aussi les facteurs de l'environnement du milieu (pH). Il est évident que la nature et la taille de cation ont une influence sur l'adsorption.

Conclusion

générale

CONCLUSION GENERALE

Bien qu'il soit difficile et surtout long de faire une étude quantitative précise des espèces minérales présentés dans le sol de la région de NAIMA, le procédé suivi dans ce travail nous a permis d'avoir une idée non seulement sur l'abondance relative des divers minéraux, mais encore sur l'application de quelqu'un d'eux dans le domaine de l'environnement.

Ainsi l'évolution des minéraux argileux dans la fraction fine nous a permis de distinguer le groupe (G1, G2) caractérisé par prédominance de l'illite- montmorillonite et (G3, G4) caractérisé par prédominance de chlorite-montmorillonite.

A l'intérieur de chaque groupe, on observe des évolutions minéralogiques similaires, ainsi pour les minéraux primaires comme le quartz, microline, muscovite, et la goethite, sont des minéraux associés de chacun des 2 groupes.

Ces évolutions sont fortement liées d'une part au degré d'altération différent des minéraux et d'autre part pour même espèce, l'évolution est fortement influencée par les conditions physico-chimiques (pH), le drainage, le microclimat...etc.

La nature chimique de la roche mère influe sur la composition minéralogique de ces sols, soit directement sur les minéraux primaires, soit par l'intermédiaire d'autres facteurs (pH, confinement), la nature de la composition minéralogique du sol de la région de NAIMA, et confirmer ainsi que les argiles comprise, constituent une véritable source des matériaux pour l'environnement.

Cette présente étude avait aussi pour objectif le mode de purification et l'application des argiles de la région de NAIMA dans l'adsorption de certains métaux lourds susceptibles d'être présents dans les eaux. Elle nous a également permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance du mode de purification de l'argile et de montrer les domaines d'application de celle-ci.

Dans la mise en œuvre du procédé de purification de l'argile, il importe de citer les principales étapes qui gouvernent la purification, ces étapes sont l'agitation pendant 4 heures, la séparation de la fraction granulométrique de taille $< 2\mu\text{m}$, le lavage du précipité, traitement par NaCl (1M), lavage successifs avec de l'eau distillée, la

sédimentation à température ambiante, et enfin la séparation de l'argile monoionique sodique.

Nous avons réussi à purifier une argile avec des capacités d'échanges cationiques variant entre 80-140 meq/100g. l'analyse par DRX nous a permis de confirmer réellement l'efficacité de cette purification avec la diminution de la teneur en quartz et d'autres minéraux associés.

La présence des phases minérales pures est confirmée, elle aussi, grâce à l'analyse par IRTF. On observe l'apparition des bandes caractéristiques suffisamment claires, vers 3200-3800 cm^{-1} (groupe OH), vers 1030 cm^{-1} (liaison Si-O), vers 600 cm^{-1} (M-OH, M = Al, Mg, Fe).

Nous avons vu le comportement vis-à-vis de certains métaux lourds susceptibles de polluer les eaux (Cu, Zn) testés à travers les différents isothermes d'adsorption obtenus.

L'étude d'adsorption nous a permis d'examiner quelques paramètres qui influent sur le processus (pH, temps de contact, concentration initiale en métal). De même, il est bon de signaler que la sphère d'hydratation dans l'eau de ces métaux lourds ainsi que leurs tailles sont apparemment les principaux facteurs qui gouvernant la rétention de ces métaux.

Les capacités d'adsorption Q_{max} et les constantes d'adsorption (K_F , $1/n$) pour ces métaux étudiés ont été déterminés dans des conditions opératoires identiques.

Il aurait été en effet intéressant mais trop long de suivre au cours de ce travail le développement de cette argile avec les différentes méthodes de synthèse, en étudiant d'autres paramètres notamment le pH, et de définir de façon plus thermodynamique les mécanismes d'adsorption des métaux lourds sur cette argile purifiée.

On ne saurait terminer cette étude sans indiquer le manque de quelques méthodes d'analyse essentielles pour la caractérisation des argiles (ATD, ATG, la fluorescence X, BET...), susceptibles de nous donner des informations plus précises sur la composition chimique, et le comportement thermique de cette argile.

Enfin, cette étude constitue une source importante d'informations sur les argiles locales prédominantes dans la région de NAIMA.

Quelques données de caractérisation et d'application dans l'adsorption ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux.

REFERENCES BIBLOGRAI

[1] *Académie des sciences (1998)* ; contamination des sols par les éléments traces ; rapport n° 42 ; Tecdoc ; Paris

[2] *AGENCE DE L'EAU, MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT (1994)* – Décontamination des nappes: état de l'art. Etudes interagences n° 36.

[3] Allen, 1997. Earth surface processes. Blackwell.

[4] ¹*ALLIPRANDI G.*, Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques-I Eléments de Céramurgie et de Technologie, Editions Septima Paris, 1979, 11-20.

[5] ⁴*AWAJI H.*, Int. Journ. of Fracture, 1978, 14 (R13).

[6] *Baize D. (2000)* - Guide des analyses en pédologie. INRA.paris

[7] *Baize D. et Girard M.C. (1995)* - Référentiel pédologique. INRA. paris

[8] *BALLERINI D., GATELIER C. et VOGEL T. (1998)* – Techniques de traitement par voies biologiques des sols pollués. ADEME, 246 p.

[9] *BARBIER J. et CHERY L. (1999)* – Origine des éléments indésirables ou toxiques dans les eaux souterraines: réalisation d'un inventaire national et essai d'identification de l'origine des teneurs anormales. Rap. B.R.G.M. R 40448, 62 p.

[10] *Beauchamp J. (1989)* - Sédimentologie. CRDP Grenoble

[11] *BERAUD J.F. (2001)* – La protection des ressources en eau. Bull. Spéc. Eau, ENS Géologie, Nancy, 25-28.

[12] *BERNARD DELMON (1969)*.introduction a la cinétique hétérogène, édition technip . Paris 15^e

[13] *BERTHELIN J., BLOCK J.C., DUTARTRE Ph., FERARD J.F., HENRY A.L., LEYVAL C., MOREL J.L., MUNIER-LAMY C. et SINAJ S. (1995)* – Traitement biologique des sols pollués au cours d'activités industrielles: réflexions sur une grille méthodologique permettant de définir la faisabilité d'un objectif de dépollution appliqué à la qualité des eaux. Agence de l'Eau Rhin Meuse, 150 p.

[14] *Bonneau M. et Souchier B. (1979)* - Pédologie. Constituants et propriétés du sol. Masson, Paris.

[15] *BONVOISIN N. (2001)* – Transfert des polluants à la nappe: cas de la Picardie. D.E.S.S. « Qualité et Gestion de l'Eau », Fac. Sci., Amiens, 60 p. + annexes.

[16] *Caillière, hénin et Rautureau, 1982*. Minéralogie des argiles.1 ,structures et propriétés physico-chimiques. Masson

[17] *Carretero, 2002*. Clay minerals their beneficial effects health. A review. Applied clay Science 21, 155, 163

[18] *Chamley, 1989*. clay sedimentology. Springer-Verdag

[19] *Caillière, hénin et Rautureau, 1982*. Minéralogie des argiles.2. classification et nomenclature. Masson

[20] *Clauer and Chaudhuri, 1995*. Clays in crustal environments. Isotope dating and tracing. Clay mineral, Mineralogical Society of Great Britain, London.

[21] *CYRIL GOMELLA et HENRI GURREE. 1973*. le traitement des eaux de distribution

[22] *DESBORDES A. (2000)* – Pollution des eaux souterraines: cas de la Picardie. Mém. Maîtrise BG, Fac. Sci. Amiens, 42 p. + annexes.

[23] *DESBORDES A. (2001)* – Qualité, dépollution et traitement des eaux de nappes. Mém. D.E.S.S. « Qualité et Gestion de l'Eau », Fac. Sci., Amiens, 65 p. + annexes

[24] *Duchaufour P. (1977)* - Pédologie. Pédogénèse et classification. Masson, Paris.

[25] *Duchaufour P. (1992)* - Pédologie. Masson, Paris.

[26] *Eslinger and peaver, 1988*. Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.

[27] *GALSOMIES L et al (1999)* Retombées atmosphériques des métaux en France ; < estimation par dosages dans les mousses ; ADEM édition

[28] *Grim and Guven, 1978*. bentonites. Developments in sedimentology 24, Elsevier.

[29] *GUILLEMIN C. et ROUX J.C. (1991)* – Pollution des eaux souterraines en France, bilan des connaissances, impacts et moyens de prévention. Ed. BRGM, manuels et méthodes, n° 23, 262 p.

[30] *Holtzapfell, 1985* – Les minéraux argileux. Préparation, analyse diffractométrique et détermination. Soc. Géol. Nord, 12.

[31] *Inter-environnement – BXL (1992)* ; Pollution par les métaux lourds ; cahiers de l'environnement n° 9

[32] ⁵*JAYATILAKA A., TRUSTRUM K.*, Statistical approach to brittle fracture, J. Mater. Sci., 1977, 12, 1426.

[33] ¹¹*JERNOT J.-P.*, Analyse morphologique et modélisation du frittage et des matériaux frittés, Sciences et techniques de l'armement - Mémorial de l'artillerie Française, 1985, 59(3).

[34] ⁶JOHANSEN K.M., RICHERSON D.W., SCHULDIES J.J., Ceramic Components for Turbine Engines, AiResearch, 1980, 21-2794(08).

[35] J. thorez, 1976. Pratical identification of clay minerals. A handbook for teachers and students in claymineralogy. Lelotte ed., Dison, Belgique.

[36] J. Thorez, 1989. Agilloscopy of weathering and sedimentation. Bull. Soc. Geol. Belgique 98-2, 245-267.

[37] JUSTE C. (1995) les micropolluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration ; ADEM ; Agers.

[38] LALLEMAND-BARRES A. et ROUX J.C. (1995) – Méthodes de dépollutions des eaux souterraines. Ed. B.R.G.M., Manuel et Méthodes, n° 27, 180 p.

[39] *La Nature*, 1981. Le sol, un monde vivant, volume 10. Encyclopédie, Hachette.

[40] LECOMTE P. (1998) – Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines. Lavoisier, 204 p.

[41] *Lisitzin*, 1996. Oceanic sedimentation. Lithology and geochemistry. American Geophysical Union.

[42] *Manning*, 1995. introduction to industrial minerals. Chapman and Hall, Cambridge University Press. Chimie

[43] ⁸McLEAN A.F. FISCHER F.A., Brittle material design- high temperature gas turbine, Army Materials and Mechanics Research Center-CTR-77-20, Interim Report, 1977, 111-114.

[44] *Miller and Gardiner*, 1998, Soils in our environment. Prentice Hall.

[45] *Moore and reynolds*, 1989. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay mineral. Oxford University Press.

[46] MOREL R. (1996) - Les sols cultivés. Lavoisier, Paris.

[47] *Newman*, 1987. Chemistry of clay and clay minerals. Mineralogical Society of Great Britain, Monograph 6, Longmans, London.

[48] NORMAND B., BANTON O., MOUVET C. et CZERNICHOWSKI-LAURIOL I. (2000) – Profils de nitrates dans la zone non saturée de la craie: relation avec les historiques cultureux et modélisation du transfert vers l'aquifère. Colloque « Eaux souterraines en Région Agricole », Poitiers, S2-5_S2-10.

[49] OMS (1980) les micropolluants dans les sédiments fluviaux ; rapport et étude EURO G1

[50] *Parker and Rae*, 1989. Environmental interactions of clays, clays and the environment. Springer- UD8504/AR-AP.003.

[51] *REGLE M. (2001)* – La contamination des eaux souterraines destinées à la consommation humaine par les pesticides dans le département de la Seine-maritime. Mém. Stage, D.E.S.S. « Qualité et Gestion de l'Eau », Fac. Sci., Amiens, 66 p. + annexes.

[52] *RENARD S. (2002)* – La biorémédiation: techniques de réhabilitation des sites pollués par l'action des microorganismes. Mém. Maîtrise B.G., Fac. Sci. Amiens, 30 p.

[53] *RHODES J.F., ROOTARE H.M., SPRINGS C.A., PETERS J.E.*, Annual Meeting of the American Ceramic Society-Chicago, 1986.

[54] *SALAÜN A.*, Etude de l'endommagement en flexion 3 points et en flambage de composites carbone/époxy 1D et 2D à plis croisés, Thèse de doctorat de l'Université de Caen, 1998.

[55]. *Thorez, 1985.* Argillogenesis and the hydrolysis index. Miner. Petrogr. Acta 269, 313-338

[56] *TUCKER M.E. (1981)* - Sedimentary petrology. An introduction. Blackwell.

[57] *Tucker, 1991.* Techniques in sedimentology. Blackwell.

[58] *Veld, 1992.* introduction to clay minerals. Chapman and Hall.

[59] *Veld, 1995.* Origin and mineralogy of clays. Clay and the environment. Springer.

[60] *Weaver, 1989.* Clay, muds, and shale. Developments in sedimentology 44, Elsevier

[1]²*WEIBULL W.*, A statistical theory of the strength of materials, Proc. Ing. Vetenskap Akad. Handl., 1939, 151.

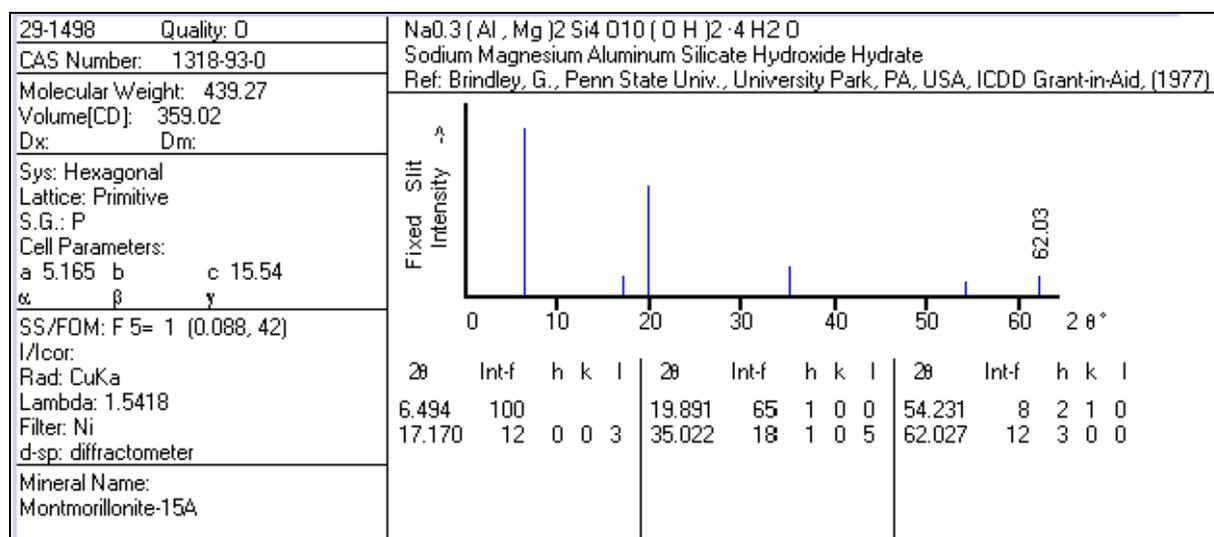
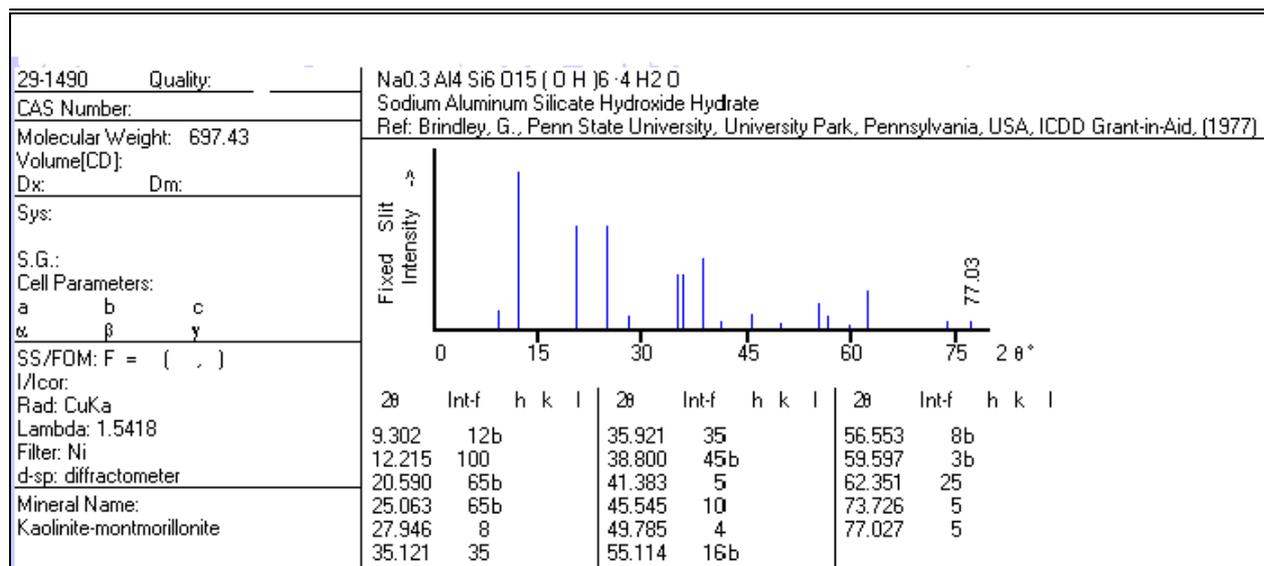
[61] ³*WEIBULL W.*, A statistical distribution function of wide applicability, J. Appl. Mech. , 1951, 18 (3), 253

[62] *Whille, 1999.* Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource. Blackwell.

[63] ¹⁰*ZANZOUN H.*, Optimisation des étapes d'élaboration de céramiques à partir d'argiles du Maroc, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle de l'Université Ain Chock Casablanca, 1995.

Annexes

Annexe 1 : paramètres cristallins (kaolinite- montmorillonite, montmorillonite)

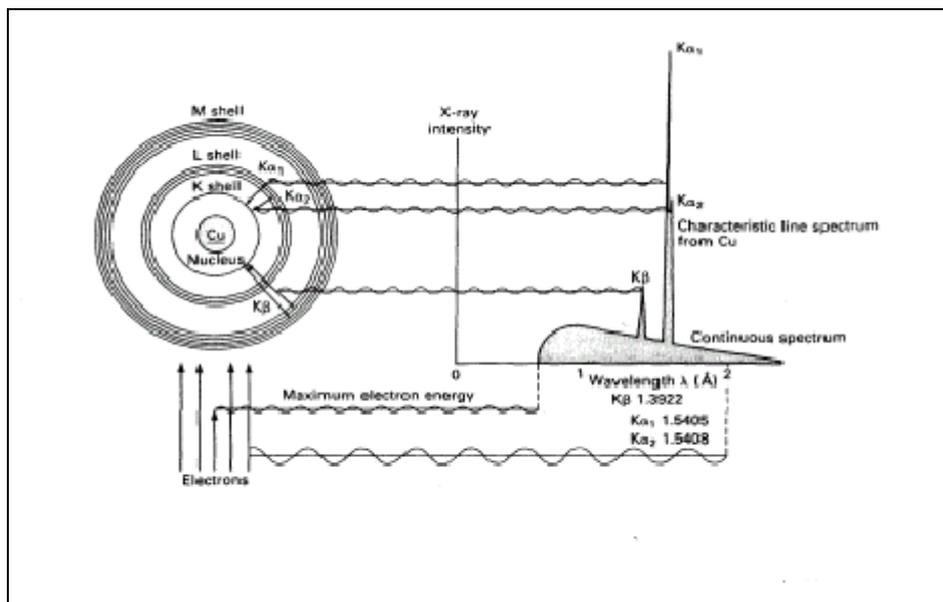
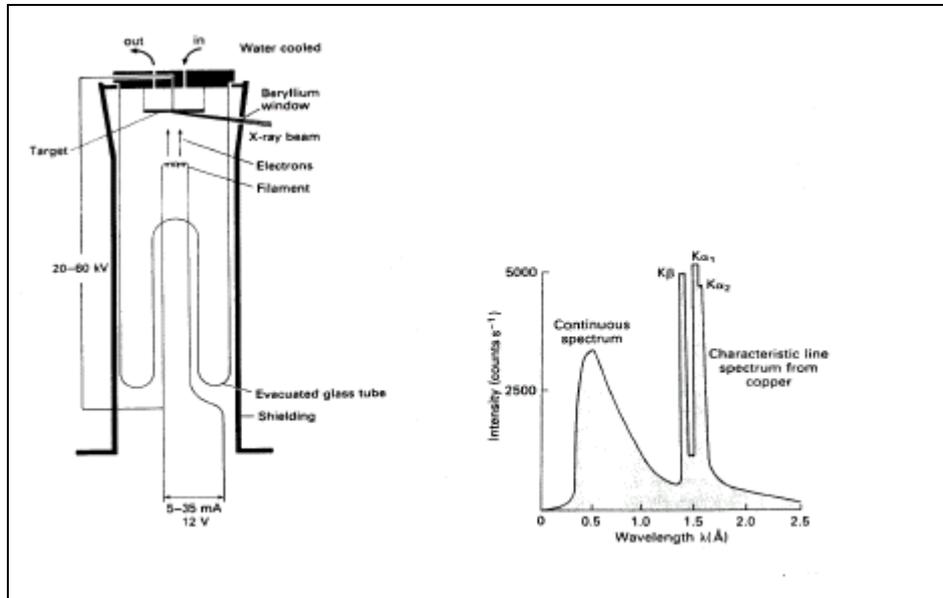


Annexe 2 : paramètres cristallins (montmorillonite hydraté, kaolinite)

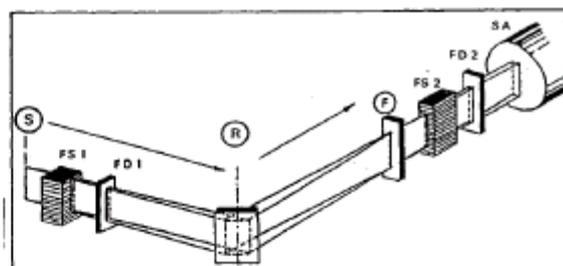
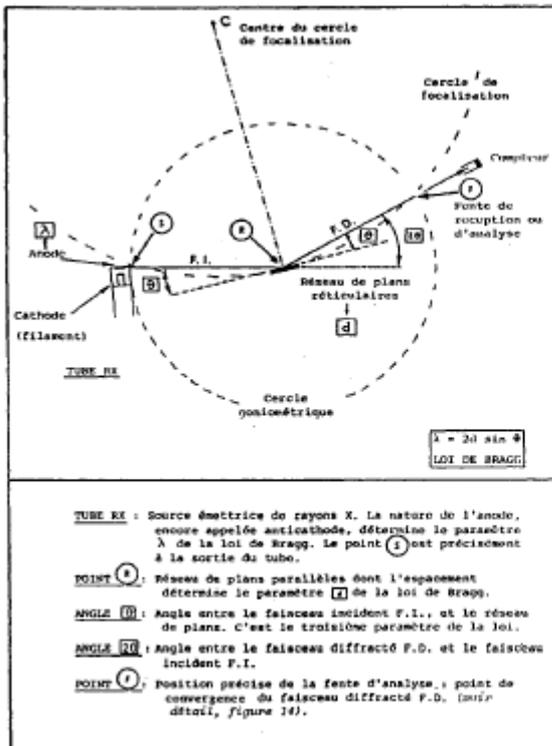
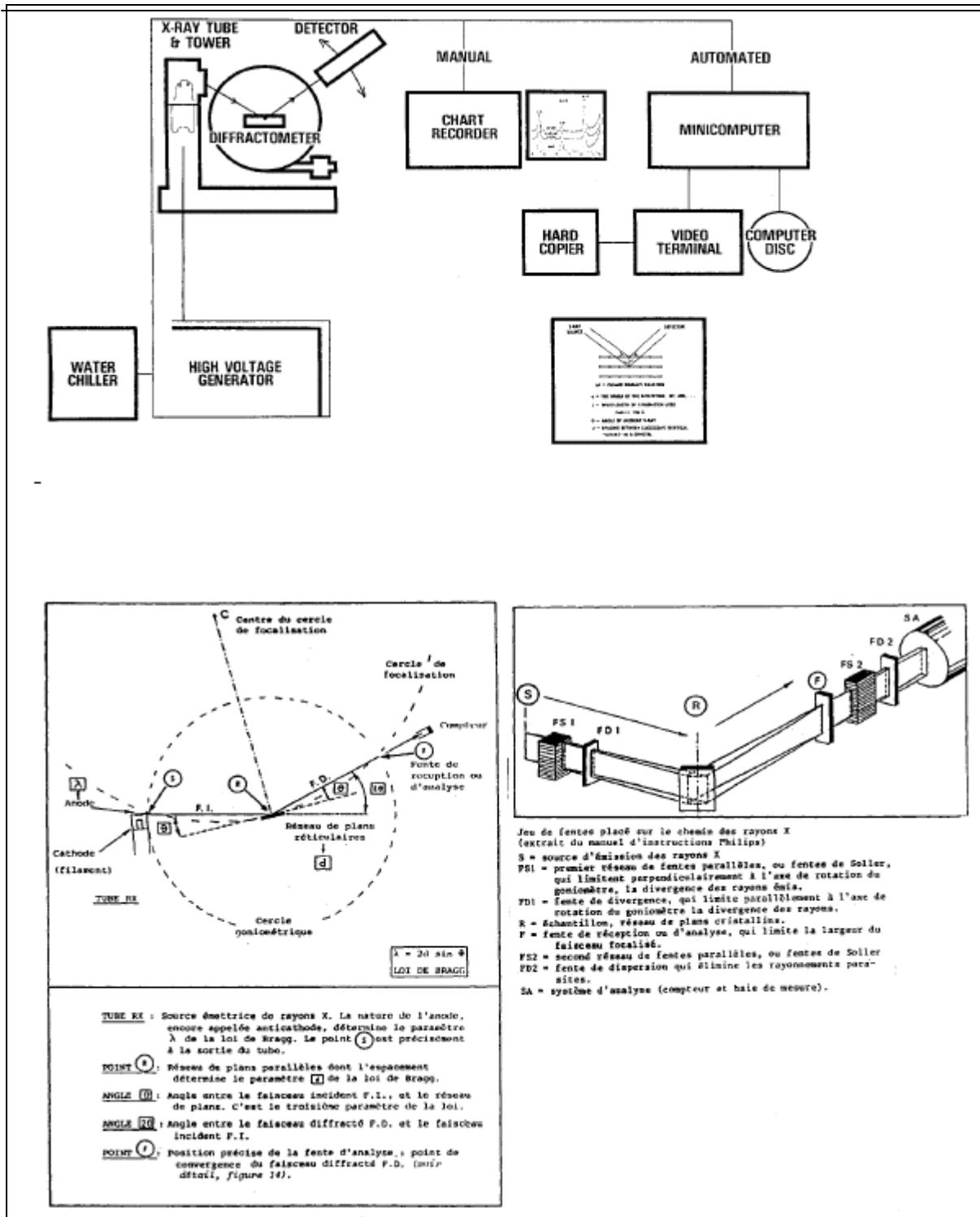
| 29-1498 | Quality: 0 | Na _{0.3} (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4 H ₂ O | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|----|-------|--------|-------|---|----|-------|--------|-------|---|----|-------|---|---|---|-------|-----|--|--|--|--------|----|---|---|---|--------|---|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|
| CAS Number: | 1318-93-0 | Sodium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Molecular Weight: | 439.27 | Ref: Brindley, G., Penn State Univ., University Park, PA, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1977) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Volume[CD]: | 359.02 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Dx: | Dm: | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sys: Hexagonal Lattice: Primitive S.G.: P Cell Parameters: a 5.165 b c 15.54 α β γ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SS/FOM: F 5= 1 (0.088, 42) I/lor: Rad: CuKα Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp: diffractometer | <table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>6.494</td> <td>100</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>19.891</td> <td>65</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>54.231</td> <td>8</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>17.170</td> <td>12</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>3</td> <td>35.022</td> <td>18</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>5</td> <td>62.027</td> <td>12</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table> | | 2θ | Int-f | h | k | l | 2θ | Int-f | h | k | l | 2θ | Int-f | h | k | l | 6.494 | 100 | | | | 19.891 | 65 | 1 | 0 | 0 | 54.231 | 8 | 2 | 1 | 0 | 17.170 | 12 | 0 | 0 | 3 | 35.022 | 18 | 1 | 0 | 5 | 62.027 | 12 | 3 | 0 | 0 |
| 2θ | Int-f | h | k | l | 2θ | Int-f | h | k | l | 2θ | Int-f | h | k | l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6.494 | 100 | | | | 19.891 | 65 | 1 | 0 | 0 | 54.231 | 8 | 2 | 1 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 17.170 | 12 | 0 | 0 | 3 | 35.022 | 18 | 1 | 0 | 5 | 62.027 | 12 | 3 | 0 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mineral Name: Montmorillonite-15A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| 02-0105 | (Deleted) | H ₄ Al ₂ Si ₂ O ₉ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|---|----|-------|--------|-------|---|----|-------|--------|-------|---|----|-------|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--|--|--|--|--|
| CAS Number: | | Aluminum Silicate Hydrate | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Molecular Weight: | 258.16 | Ref: McVay, Thompson, J. Am. Ceram. Soc., 11, 832 (1928) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Volume[CD]: | 326.69 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Dx: | Dm: 2.280 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sys: Anorthic S.G.: Cell Parameters: a 5.14 b 8.93 c 7.37 α 91.13 β 105.0 γ 90.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SS/FOM: F30=2(0.043,298) I/lor: Rad: MoKα Lambda: 0.709 Filter: d-sp: | <table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>12.283</td> <td>100</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>38.609</td> <td>100</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>60.024</td> <td>30</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>20.165</td> <td>80</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>39.311</td> <td>50b</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>62.258</td> <td>70</td> <td>0</td> <td>6</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>21.187</td> <td>60</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>40.990</td> <td>10</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>64.177</td> <td>20</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>22.094</td> <td>40b</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>45.545</td> <td>40</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>3</td> <td>65.185</td> <td>10b</td> <td>1</td> <td>4</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>23.390</td> <td>60</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>46.788</td> <td>30b</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>67.306</td> <td>10b</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>24.921</td> <td>90</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>48.103</td> <td>10b</td> <td>1</td> <td>4</td> <td>1</td> <td>68.423</td> <td>10b</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>26.346</td> <td>40</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>49.496</td> <td>30b</td> <td>1</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>70.176</td> <td>50</td> <td>2</td> <td>5</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>28.870</td> <td>20</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>50.976</td> <td>20</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>4</td> <td>72.030</td> <td>40</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>32.172</td> <td>10</td> <td>0</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>55.294</td> <td>60</td> <td>1</td> <td>5</td> <td>1</td> <td>73.327</td> <td>40</td> <td>1</td> <td>5</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>35.891</td> <td>50b</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>56.781</td> <td>40</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>75.372</td> <td>10b</td> <td>0</td> <td>7</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>37.933</td> <td>20b</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>3</td> <td>57.953</td> <td>20b</td> <td>1</td> <td>5</td> <td>1</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> | | 2θ | Int-f | h | k | l | 2θ | Int-f | h | k | l | 2θ | Int-f | h | k | l | 12.283 | 100 | 0 | 0 | 1 | 38.609 | 100 | 1 | 1 | 3 | 60.024 | 30 | 3 | 1 | 3 | 20.165 | 80 | 1 | 1 | 0 | 39.311 | 50b | 1 | 3 | 1 | 62.258 | 70 | 0 | 6 | 0 | 21.187 | 60 | 1 | 1 | 1 | 40.990 | 10 | 1 | 3 | 2 | 64.177 | 20 | 3 | 3 | 0 | 22.094 | 40b | 1 | 1 | 1 | 45.545 | 40 | 2 | 0 | 3 | 65.185 | 10b | 1 | 4 | 4 | 23.390 | 60 | 0 | 2 | 1 | 46.788 | 30b | 2 | 1 | 3 | 67.306 | 10b | 1 | 2 | 5 | 24.921 | 90 | 0 | 0 | 2 | 48.103 | 10b | 1 | 4 | 1 | 68.423 | 10b | 2 | 3 | 3 | 26.346 | 40 | 1 | 1 | 1 | 49.496 | 30b | 1 | 4 | 2 | 70.176 | 50 | 2 | 5 | 3 | 28.870 | 20 | 1 | 1 | 2 | 50.976 | 20 | 1 | 1 | 4 | 72.030 | 40 | 1 | 3 | 5 | 32.172 | 10 | 0 | 3 | 1 | 55.294 | 60 | 1 | 5 | 1 | 73.327 | 40 | 1 | 5 | 4 | 35.891 | 50b | 1 | 1 | 2 | 56.781 | 40 | 1 | 3 | 3 | 75.372 | 10b | 0 | 7 | 1 | 37.933 | 20b | 0 | 0 | 3 | 57.953 | 20b | 1 | 5 | 1 | | | | | |
| 2θ | Int-f | h | k | l | 2θ | Int-f | h | k | l | 2θ | Int-f | h | k | l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 12.283 | 100 | 0 | 0 | 1 | 38.609 | 100 | 1 | 1 | 3 | 60.024 | 30 | 3 | 1 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20.165 | 80 | 1 | 1 | 0 | 39.311 | 50b | 1 | 3 | 1 | 62.258 | 70 | 0 | 6 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 21.187 | 60 | 1 | 1 | 1 | 40.990 | 10 | 1 | 3 | 2 | 64.177 | 20 | 3 | 3 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 22.094 | 40b | 1 | 1 | 1 | 45.545 | 40 | 2 | 0 | 3 | 65.185 | 10b | 1 | 4 | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 23.390 | 60 | 0 | 2 | 1 | 46.788 | 30b | 2 | 1 | 3 | 67.306 | 10b | 1 | 2 | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24.921 | 90 | 0 | 0 | 2 | 48.103 | 10b | 1 | 4 | 1 | 68.423 | 10b | 2 | 3 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 26.346 | 40 | 1 | 1 | 1 | 49.496 | 30b | 1 | 4 | 2 | 70.176 | 50 | 2 | 5 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 28.870 | 20 | 1 | 1 | 2 | 50.976 | 20 | 1 | 1 | 4 | 72.030 | 40 | 1 | 3 | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 32.172 | 10 | 0 | 3 | 1 | 55.294 | 60 | 1 | 5 | 1 | 73.327 | 40 | 1 | 5 | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 35.891 | 50b | 1 | 1 | 2 | 56.781 | 40 | 1 | 3 | 3 | 75.372 | 10b | 0 | 7 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 37.933 | 20b | 0 | 0 | 3 | 57.953 | 20b | 1 | 5 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mineral Name: Kaolinite | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Annexe 3 : production des rayons X



Annexe 4 : géométrie d'un ensemble de diffraction des rayons X



Jeu de fentes placé sur le chemin des rayons X (extrait du manuel d'instructions Philips)

S = source d'émission des rayons X

FS1 = premier réseau de fentes parallèles, ou fentes de Soller, qui limitent perpendiculairement à l'axe de rotation du goniomètre, la divergence des rayons émis.

FD1 = fente de divergence, qui limite parallèlement à l'axe de rotation du goniomètre la divergence des rayons.

R = échantillon, réseau de plans cristallins.

F = fente de réception ou d'analyse, qui limite la largeur du faisceau focalisé.

FS2 = second réseau de fentes parallèles, ou fentes de Soller

FD2 = fente de dispersion qui élimine les rayonnements parasites.

SA = système d'analyse (compteur et baie de mesure).

TUBE RX : Source émettrice de rayons X. La nature de l'anode, encore appelée anticathode, détermine le paramètre λ de la loi de Bragg. Le point **1** est précisément à la sortie du tube.

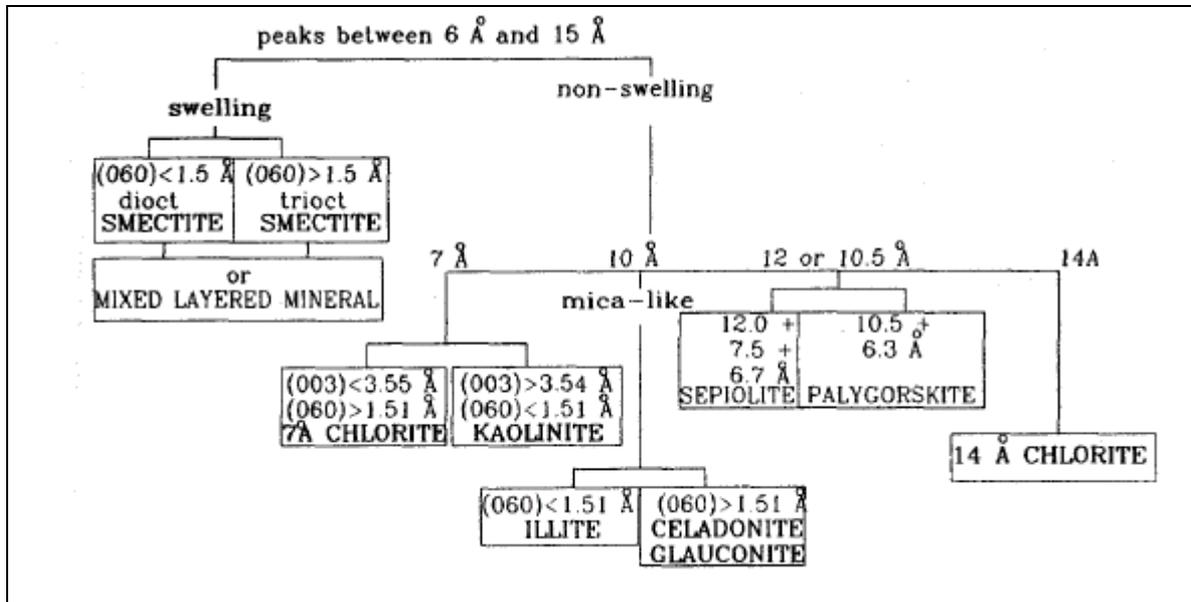
POINT 2 : Réseau de plans parallèles dont l'espacement détermine le paramètre d de la loi de Bragg.

ANGLE α : Angle entre le faisceau incident F.I. et le réseau de plans. C'est le troisième paramètre de la loi.

ANGLE β : Angle entre le faisceau diffracté F.D. et le faisceau incident F.I.

POINT 3 : Position précise de la fente d'analyse, point de convergence du faisceau diffracté F.D. (voir détail, figure 14).

Annexe 5 :identification des minéraux argileux



Spacings in A, and intensities for preliminary identification of clay minerals

| Minerals | d (001) | Intensity of (00L) | | | | | d (060) |
|----------------------|-------------|--------------------|----------|------|----|----|-------------|
| | | L = 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| Kaolinite group | 7.15-7.20 | 100 | 90 | 15 | 10 | 4 | 1.489 |
| Mg-serpentine | 7.25-7.35 | 100 | 100 | - | 20 | 20 | 1.536-1.540 |
| Fe-serpentine | 7.04 | 100 | 100 | - | - | 5 | 1.555 |
| Berthierine | | | | | | | |
| Pyrophyllite | 9.20 | 80 | 30 | 100 | 5 | 10 | 1.493 |
| Talc | 9.35 | vs | w | s | vw | m | 1.527 |
| Smectites | | | | | | | |
| (dioctahedral) | | | variable | | | | 1.49-1.50 |
| (trioctahedral) | | | variable | | | | 1.52-1.54 |
| Vermiculite | 14.3 | 100 | 10 | 15 | 30 | 40 | 1.541 |
| Muscovite | 10.0-10.05 | >100 | 55 | >100 | 20 | 75 | 1.499 |
| Phlogopite | 10.0-10.05 | >100 | 20 | >100 | 30 | 65 | 1.538 |
| Biotite | 10.0 | 100 | 20 | 90 | 10 | 10 | 1.530 |
| Celadonite | 9.95 | 50 | - | 70 | - | 10 | 1.510 |
| Glauconite | 9.95 | 100 | - | 60 | - | 20 | 1.511 |
| Paragonite | 9.62 | 30 | 20 | 100 | - | 30 | 1.481 |
| Chlorites | 14.15-14.35 | 70 | 100 | 50 | 80 | 30 | 1.549 |
| (magnesian) | | | | | | | |
| Chlorite (iron-rich) | 14.10-14.25 | 20 | 100 | 20 | 50 | 10 | 1.560 |

Sepiolite d(110) = 12.1-12.3, I=100; d(131) = 4.30, I = 25-40
 Palygorskite d(110) = 10.4-10.5, I = 100; d(121) = 4.25, I = 10-30
 (after Brown and Brindley, 1969)

Annexe 6 : effets des traitements sur la position des réflexions

| X-ray identification of the principal clay minerals (<2 μm) in an oriented mount of a separated clay fraction from sedimentary material | | | |
|---|---|---|--|
| Mineral | Basal <i>d</i> spacings (00 <i>l</i>) | Glycolation effect; 1 hr, 60°C | Heating effect, 1 hr |
| Kaolinite | 7.15 Å (001); 3.75 Å (002) | No change | Becomes amorphous at 550–600°C |
| Kaolinite, disordered | 7.15 Å (001) broad; 3.75 Å broad | No change | Becomes amorphous at lower temperatures than kaolinite |
| Halloysite, 4H ₂ O | 10 Å (001) broad | No change | Dehydrates to 2H ₂ O at 110°C |
| Halloysite, 2H ₂ O | 7.2 Å (001) broad | No change | Dehydrates at 125–150°C; becomes amorphous at 560–590°C |
| Mica, 2M | 10 Å (002); 5 Å (004) generally referred to as (001) and (002) | No change | (001) becomes more intense on heating but structure is maintained to 700°C |
| Illite, 1Md | 10 Å (002), broad, other basal spacings present but small | No change | (001) noticeably more intense on heating as water layers are removed; at higher temperatures like mica |
| Montmorillonite Group | 15 Å (001) and integral series of basal spacings | (001) expands to 17 Å with rational sequence of higher orders | At 300°C (001) becomes 9 Å |
| Vermiculite | 14 Å (001) and integral series of basal spacings | No change | Dehydrates in steps |
| Chlorite, Mg-form | 14 Å (001) and integral series of basal spacings | No change | (001) increases in intensity; <800°C shows weight loss but no structural change |
| Chlorite, Fe-form | 14 Å (001) less intense than in Mg-form; integral series of basal spacings | No change | (001) scarcely increases; structure collapses below 800°C |
| Mixed-layer minerals | <i>Regular</i> , one (001) and integral series of basal spacings | No change unless an expandable component is present | Various, see descriptions of individual minerals |
| | <i>Random</i> , (001) is addition of individual minerals and depends on amount of those present | Expands if montmorillonite is a constituent | Depends on minerals present in inter-layered mineral |
| Attapulgite (palygorskite) | High intensity <i>d</i> reflections at 10.5, 4.5, 3.28, 2.62 Å | No change | Dehydrates stepwise |
| Sepiolite | High intensity reflections at 12.6, 4.31, 2.61 Å | No change | |
| Amorphous clay, allophane | No <i>d</i> reflections | No change | Dehydrates and loses weight |

