

# THÈSE

## En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

*Présenté par : Mr Taibi Mohamed*

### *Intitulé*

**Etude de l'interaction de métaux lourds (Cu ; Zn) avec un sol argileux de la région de Naima- Tiaret- Algérie**

*Faculté* : *Chimie*

*Département* : *Génie chimique*

*Spécialité* : *Chimie*

*Option* : *Chimie des matériaux*

*Devant le Jury Composé de :*

| <i>Membres de Jury</i>  | <i>Grade</i> | <i>Qualité</i> | <i>Domiciliation</i> |
|-------------------------|--------------|----------------|----------------------|
| Mr Hadjel Mohamed       | Professeur   | Président      | USTO-MB              |
| Mr Elaziouti Abdelkader | MCA          | Encadrant      | USTO -MB             |
| Mr Bouhekka Ahmed       | Professeur   | Examineur      | U-Tissemsilt         |
| Mr Dellal Abdelkader    | Professeur   | Examineur      | U-Tiaret             |
| Mr Bouras Omar          | Professeur   | Examineur      | U-Blida              |
| Mr Bendraoua Abdelaziz  | Professeur   | Examineur      | USTO -MB             |

## Résumé

La RM vierge (RM signifie l'argile non traitée) collectée sur des sites de la région de Naima-Tiaret-Algérie et sa phase purifiée TM (TM signifie l'argile traitée chimiquement) ont été caractérisées par XRF, XRD, FT-IR, SEM-EDX et les techniques de conductivité électrique en courant continu. Les argiles telles que préparées ont été utilisées comme adsorbants potentiels pour l'élimination de deux ions métalliques,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution aqueuse simulée en fonction de deux paramètres clés (temps de contact et concentration initiale en métal). Nous avons obtenu avec succès de l'argile purifiée TM hautement efficace, avec une phase majeure montmorillonitique, illite et illite-montmorillonite interstratifiée, présentait un espacement basal de 25,83 Å, une capacité d'échange cationique de CEC de 51 meq/100g et des sites acides de Brönsted élevés. L'équilibre d'adsorption a été établi en 60 min avec des capacités maximales de 28,57 et 24,39 mg/g pour le cuivre sur MR, 32,25 et 4,95 mg/g pour le zinc en présence de TM. Le processus d'élimination des deux argiles était plus sensible à l'impact du temps de contact et des concentrations initiales d'ions métalliques. Le modèle de Freundlich était le plus approprié pour l'ajustement de l'équilibre d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur les deux argiles. Le modèle de pseudo second ordre décrit le mieux la cinétique du processus d'adsorption. L'énergie d'adsorption (E) déduite de l'isotherme D-R suggère une adsorption physique. La quantité de métaux  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  retirée par divers matériaux argileux provenant d'études pertinentes antérieures a été mise en évidence à des fins de comparaison. Enfin, cette étude représente une importante source d'informations d'un point de vue minéralogique, structural et environnemental sur les argiles locales prédominantes dans la région NAIMA.

**Mots-clés** : Argiles ; Métaux lourds; Adsorption; Cinétique ; isothermes

## **DEDICACES**

A mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A mon cher ami décédé Tenia kadda

A tous ceux qui me sont chers

## Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire Sciences des Sols et de l'Eau, dirigé par Monsieur **DELLA LAdelkader**, Professeur à l'Université de Tiaret et Monsieur **EIAZIOUTI Adelkader** Maître de conférences A à l'Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Oran.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le directeur du laboratoire sciences des sols et de l'eau, Monsieur **DELLAL Adelkader** pour la confiance qu'il m'a témoigné 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 **EIAZIOUTI Adelkader** pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant d'encadrer cette thèse, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **KHATMI B.** professeur à l'Université de Tiaret, qui est à l'origine de cette étude. Je souhaiterais ici ma sincère reconnaissance pour tous les conseils et les remarques objectives qu'il m'a apporté depuis la partie théorique.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **BOURAS O.** Professeur à l'Université de Blida, pour m'avoir honoré de sa participation en acceptant d'être consultant de ce travail et de l'évaluer. Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait M<sup>me</sup> **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 son université.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire Sciences des Sols et de l'Eau, Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux à l'Université USTO et du Laboratoire Physique Fondamentale et Appliqués à l'Université de Blida (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**, ma mère et mon père **Abdelkader**, mes amis de Sougueur et de l'Université de Tiaret et, Tissemsilt, Oran, Laghouat et de cité Madjat, et tant d'autres sans le soutien desquels je n'aurais pu entreprendre ces études.

A toutes et à tous je leur dis merci.

## Liste des figures

**Figure 1 :** Notion de feuillet, d'inter feuillet et de distance basale  $d$

**Figure 2:** Structure générale des phyllosilicates.

**Figure 3:** Représentation d'un tétraèdre de silicium **(a)** et **(b)** agencement de tétraèdres en couche tétraédrique

**Figure 4:** Représentation d'un octaèdre de silicium **(a)** et **(b)** agencement d'octaèdres en couche octaédrique

**Figure 5:** Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.

**Figure 6 :** structure et image MEB de la Kaolinite

**Figure 7:** Structure et image MEB de la montmorillonite

**Figure 8:** Structure et image MEB de l'illite

**Figure 9:** Structure et image MEB de chlorite

**Figure 10 :** Différentes possibilités d'interstratification au sein des phyllosilicates avec deux ou trois composants

**Figure 11 :** Variation des proportions de l'illite et de la smectite dans un interstratifié illite/smectite

**Figure 12 :** Schémas structuraux des argiles fibreuses (Palygorskite et Sépiolite)

**Figure 13 :** Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller)

**Figure 14 :** La disposition des couches tétraédriques de silice et des couches octaédriques

**Figure 15 :** Rôle des argiles dans la migration des éléments traces : processus d'adsorption

**Figure 16 :** Surface spécifique des particules argileuses

**Figure 17 :** Localisation de l'eau dans les particules argileuses

**Figure 18 :** Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau

**Figure 19 a, b :** Adsorption à l'équilibre et échange ionique

**Figure 20 :** Charge de surface

**Figure 21 :** Représentation schématique de la charge basale (001) et la charge de bord (110) et (010) des smectites

**Figure 22 :** Modèle de distribution des cations adjacents à une surface argileuse

**Figure 23 :** représentation schématique d'une montmorillonite

**Figure 24 :** Représentation schématique de la chute du potentiel de surface et de la contraction de la double couche électrique due à une augmentation de la force ionique

**Figure 25 :** Schéma de principe du diffractomètre RX

**Figure 26 :** Schéma simplifié du dispositif de MEB

**Figure 27 :** Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon

**Figure 28 :** Schéma du dispositif d'ATD-TG couplées

**Figure 29 :** Situation géographique de municipalité de Naima

**Figure 30 a :** Dépôt superficiel d'argiles dans les périodes de crue du site G(1)

**Figure 30 b :** Les horizons d'après l'ouverture d'une carrière d'exploitation

**Figure 30 c :** Carrière d'exploitation de l'argile G(1) dans le lit du cours d'eau (bas fond)

**Figure 30 d :** Exploitation souterraine de l'argile G(1) de l'horizon 3

**Figure 31 :** Fraction granulométrique  $f_g(a_0)$

**Figure 32 a :** Diffractogramme RX de poudre de l'échantillon G1

**Figure 32 b :** Diffractogramme RX de poudre de l'échantillon G2

**Figure 32 c :** Diffractogramme RX de poudre de l'échantillon G3

**Figure 32 d :** Diffractogramme RX de poudre de l'échantillon G4

**Figure 33 :** Organigramme de purification de l'argile brute de Naima

**Figure 34 :** Conductivité électrique des échantillons d'argiles RM et TM

**Figure 35 :** Diffractogrammes DRX de l'échantillon TM (a). Encart DRX de RM (b)

**Figure 35 :** Diagramme d'identification de l'illite/ montmorillonite interstratifiés (les valeurs de  $\Delta 2\theta_1$  et  $\Delta 2\theta_2$  représentent la différence des angles of réflexion (radiation Cu  $K_\alpha$ ))

**Figure 36 a :** Spectre IR-TF de l'argile G1-brute

**Figure 36 b :** Spectre IR-TF de l'argile G1 -Na

**Figure 36 c :** Spectres IR-TF/ ATR de l'argile G1-brute et G1 -Na entre 1300–500  $\text{cm}^{-1}$

**Figure 36 d :** Spectres IR-TF/ ATR de l'argile G1-brute et G1 -Na entre 1800–1300  $\text{cm}^{-1}$

**Figure 36 e :** Spectres IR-TF/ ATR de l'argile G1-brute et G1 -Na entre 4000–2800  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure 37 :** Les images MEB des argiles de Naima: RM

**Figure 38 :** Les images MEB des argiles de Naima: TM

**Figure 39 a :** Le spectre EDX de l'argile brute (RM)

**Figure 39 b :** Le spectre EDX de l'argile traitée (TM)

**Figure 40a :** Les courbes de perte de masse (TG) et les dérivés courbes d'analyse thermogravimétrique (dTG) du support RM.

**Figure 40b :** Les courbes de perte de masse (TG) et les dérivés courbes d'analyse thermogravimétrique (dTG) du support TM.

**Figure 40c:** Les courbes de perte de masse (TG) et flux de chaleur (heat flow) du support

RM.

**Figure 40d:** Les courbes de perte de masse (TG) et flux de chaleur (heat flow) du support TM.

**Figure 40e :** Les dérivés courbes d'analyse thermogravimétrique (dTG) du support RM et TM.

**Figure 40f :** Les courbes TG des supports RM et TM.

**Figure 41:** Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles (a) RM et (b) TM

**Figure 42 :** Le modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles (a) RM et (b) TM

**Figure 43 :** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par l'argile (a) RM et (b) TM

**Figure 44 a:** Effet du pH acide sur le pourcentage d'adsorption des ions (a)  $\text{Cu}^{2+}$  et (b)  $\text{Zn}^{2+}$  par l'argile TM

**Figure 44 b:** Effet de pH acide sur l'adsorption des ions (a)  $\text{Cu}^{2+}$  et (b)  $\text{Zn}^{2+}$  par l'argile traitée TM

**Figure 45 :** Isothermes d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles (a) RM et (b) TM

**Figure 46 a :** Isothermes de Freundlich pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles (a) RM et (b) TM

**Figure 46 b:** Isothermes de Langmuir pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles (a) RM et (b) TM

**Figure 46 c:** Isothermes de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles (a) RM et (b) TM

**Figure 47 :** Mécanisme d'échange ionique des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  par l'argile Traitée TM.

## Liste des tableaux

**Tableau 1 :** Classification des phyllosilicates

**Tableau 2 :** Les différents types d'interstratifications

**Tableau 3 :** Caractéristiques des minéraux

**Tableau 4:** La surface spécifique de quelques minéraux argileux

**Tableau 5 :** Les propriétés physico-chimiques de l'élément de plomb

**Tableau 6 :** Les propriétés physico-chimiques de l'élément du Cuivre

**Tableau 7 :** Les propriétés physico-chimiques de Zinc

**Tableau 8 :** Caractéristique des principaux adsorbants industriels

**Tableau 9 :** Equations fonctionnelles de différentes cinétiques des modèles

**Tableau 10:** Les équations fonctionnelles de la sorption Des différents modèles [

**Tableau 11 :** Les caractéristiques physico-chimiques des sorbants de sol typiques

**Tableau 12 :** Gamme d'affinités des ions métalliques aux sorbants du sol

**Tableau 13 :** Surface spécifique des particules argileuses

**Tableau 14 :** Classification des minéraux argileux selon la charge globale du feuillet et de la composition de sa couche octaédrique

**Tableau 15:** coordonnées de municipalité de Naima [wikipedia.org/wiki/Naima\\_\(Tiaret\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Naima_(Tiaret))

**Tableau 16 :** Humidité résiduelle des sols argileux

**Tableau 17 :** Teneur en matière organique dans les sols argileux

**Tableau 18 :** Vitesse de chute des différentes fractions du sol argileux

**Tableau 19:** Répartition des différentes particules des sols argileux

**Tableau 20 :** Bilan ionique de quelques ions dans l'argile utilisée

**Tableau 21 a :** Caractéristiques physico-chimiques de l'extrait sol/ solution (H<sub>2</sub>O) à 25°C

**Tableau 21 b :** Caractéristiques de l'extrait sol/ solution (KCl à 1M) à 25°C

**Tableau 22:** Importance semi-quantitative des phases cristallines dans les matériaux étudiés :  
(+++ = Majoritaire ; ++ = Moyenne ; + = Minoritaire ; - = Non détectée)

**Tableau 23 :** Les phases cristallines contenues dans les minéraux

**Tableau 24 :** Préparation des solutions mères et filles de bleu méthylène

**Tableau 25 :** Capacité d'échange cationique (CEC) en meq/100 g des minéraux argileux

**Tableau 26a :** Le titrage acido-basique de la surface

**Tableau 26b :** L'acidité de surface de l'argile brute RM

**Tableau 27 :** Propriétés Physico-chimiques d'échantillons d'argiles (Wt.%).

**Tableau 28 :** Résultats de calculs de l'Illite/Montmorillonite interstratifié utilisant

méthode de calcul de Watanabe montre l'interstratifié de type S = 1 et % illite

**Tableau 29 :** Pourcentage massique des éléments présents dans les argiles RM et TM

**Tableau 30 :** Préparation des solutions des ions métalliques

**Tableau 31 :** Paramètres cinétiques du pseudo premier et second ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles RM et TM.

**Tableau 32:** Résultats de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par l'argile RM et TM

**Tableau 33:** Paramètres des isothermes de Freundlich, de Langmuir et de Dubinin (D-R) pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles (a) RM et (b) TM

**Tableau 34 :** Comparaison de la capacité d'adsorption avec celles d'études antérieures sur l'élimination des ions métalliques Cu (II) et Zn (II) d'une solution aqueuse

## Liste des abréviations

|               |   |
|---------------|---|
| <b>ATD :</b>  | Analyse Thermique Différentielle                    |
| <b>ATG :</b>  | Analyse Thermo-Gravimétrique                        |
| <b>CEC :</b>  | Capacité d'Echange Cationique                       |
| <b>DBO :</b>  | Demande Biochimique en Oxygène                      |
| <b>DCO :</b>  | Demande Chimique en Oxygène                         |
| <b>DRX :</b>  | Diffraction des Rayons X                            |
| <b>ETM :</b>  | Eléments Traces Métalliques                         |
| <b>IR ;</b>   | Infrarouge  |
| <b>IRTF :</b> | Infrarouge à Transformateur de Fourier              |
| <b>OMS :</b>  | Organisation Mondiale de la Santé                   |
| <b>PF :</b>   | Perte au Feu  |
| <b>CAT :</b>  | Concentrations de Cuivre Inhibent l'Enzyme Catalase |
| <b>EDX :</b>  | Spectroscopie aux Rayons X à Dispersion d'Energie   |
| <b>EFD :</b>  | Diagramme de Flux Environnemental                   |
| <b>ME :</b>   | Mobilité Electrophorétique (EM).                    |
| <b>MIR :</b>  | Moyen Infrarouge                                    |
| <b>PIR :</b>  | Proche Infrarouge                                   |
| <b>MEB :</b>  | Microscopie Electronique à Balayage                 |
| <b>SOM :</b>  | Constituants Organiques dans les Sols               |
| <b>FRX :</b>  | Fluorescence des Rayons X                           |

## Introduction générale

La pollution des eaux accidentellement ou volontairement, par certains composés chimiques hasardeux, récalcitrants, persistants et peu ou non biodégradables d'origine naturelles (l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts) et des sources anthropogènes industrielle et domestiques (extraction minières, métallurgie, hydrocarbures, métaux lourds, colorants, produits sanitaires et pharmaceutiques), agricole (fertilisants, pesticides, insecticides, engrais, ...) et filières de traitement de déchets (centres enfouissement, épandage, incinération) est un des soucis majeurs du monde actuel et reste responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux Cu, As, Zn, Pb, Cd, Mn, Ag, Cr dans les eaux usées. Le cuivre et zinc, exhibent un danger potentiel pour l'homme et l'environnement. Ils sont classés dans la liste des produits cancérigènes et peuvent induire beaucoup de types de cancer, donc il devient indispensable de trouver et de mettre au point de nouveaux procédés de traitement des effluents industriels contenant ces métaux.

En effet, ces activités humaines sont sources de nuisances importantes et suscite à l'heure actuelle un intérêt primordial à l'échelle internationale de la part de divers opérateurs (fournisseurs, scientifiques, législateurs, associations, ...).

L'impact de ces effluents industriels sur la faune et la flore est très néfaste et leur accumulation dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux.

Pour cela, diverses techniques de traitement des eaux métallifères sont utilisées. On peut citer à titre d'illustration l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, les procédés membranaires et l'adsorption. Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement.

L'adsorption sur des matériaux d'origine naturels, est exploitée comme technique de dépollution alternative. Ce procédé présente beaucoup de privilèges comme l'économie d'énergie en le comparant avec d'autres procédés électrochimiques, tels que l'oxydation avancée par plasma, l'électro-photon et la photocatalyse. L'adsorption sur charbon actif, est le procédé le plus utilisé et recommandé pour le traitement des eaux résiduaires dans les industries. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique. Malgré son efficacité, le charbon actif reste un matériau onéreux et

pour la plupart des temps importé. Ainsi, la recherche de nouveaux produits qui proviennent d'une source bon marché et disponible, s'avère indispensable. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation des argiles locales. Les minéraux argileux, en l'occurrence la famille des smectites, sont les matériaux les plus considérés en raison de leurs propriétés réputées d'adsorption et de rétention des polluants ainsi que de la possibilité de leur modification et/ou leur fonctionnalisation. L'intérêt concédé ces dernières années à l'étude des argiles, se justifie par leur disponibilité dans la nature, coût faible d'exploitation, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur ces surfaces et surtout l'échange des cations interfoliaires. Ces derniers sont les principaux éléments responsables de leurs propriétés hydrophiles (hydratation, gonflement, plasticité).

Dans ce contexte, notre travail est axé principalement sur la préparation et la caractérisation d'une argile locale, de phase majoritaire illite-montmorillonite interstratifiée, abondante de la région de NAÏMA, Wilaya de TIARET (Ouest Algérien), susceptible de présenter des remarquables performances et d'en faire les applications appropriées dans le domaine de traitement des eaux métallifères. Ce travail hautement pluridisciplinaire est à l'interface de la chimie, des sciences des matériaux et de l'environnement.

La méthodologie de travail suivie dans cette thématique consiste à étudier les propriétés adsorptives de cette famille d'argile interstratifiée. Deux supports argileux ont été préparés et examinés : le support brut (désigné par le terme RM) et sa phase traitée (désignée par le symbole TM). L'affinité de ces deux supports argileux vis-à-vis la charge des espèces métalliques polluantes a été explorée dans le domaine de la lutte contre la pollution de l'environnement.

Ce manuscrit se compose ainsi de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous abordons une revue générale de l'état de l'art. Après un rappel sur les bases bibliographiques des argiles, un accent particulier étant mis sur la famille d'argile interstratifiée. Nous présentons quelques aspects relatifs aux ions métalliques choisis à étudier dans le cadre de cette thématique.

Nous présentons dans le deuxième chapitre des généralités sur les phénomènes d'adsorption et les travaux et les connaissances acquises à ce jour sur les domaines d'applications des argiles.

L'ensemble des techniques de caractérisation utilisées ainsi que la démarche expérimentale suivie durant la thèse fait l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre s'articule autour de deux parties distinctes. La première partie relate la préparation des supports argileux brut (RM) et traité (TM) et leurs identifications thermique,

structurale, microstructurale, vibrationnelle et physicochimique. La deuxième partie quant-elle, est consacrée à l'étude expérimentale de la cinétique d'adsorption, en système batch, des ions métalliques en l'occurrence :  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les supports argileux en fonction de trois paramètres expérimentaux clés: Le temps de réaction, le pH de la solution, la concentration initiale du l'ion métallique choisi. La présentation et discussions des différents résultats concernant : l'adsorption de chaque métal  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les supports argileux et l'application des modèles cinétiques basés sur des équations mathématiques pour ajuster les données expérimentales.

## Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Partie I : Etude bibliographique</b>                                |           |
| <b>Chapitre I : Les argiles et les métaux lourds</b>                   | <b>1</b>  |
| <b>A . Généralités sur les argiles</b>                                 |           |
| <b>I. Les argiles</b>  | <b>2</b>  |
| <b>I.1. Introduction</b>   | <b>2</b>  |
| <b>I.2. Les grandes familles de minéraux argileux</b>                  | <b>2</b>  |
| <b>I.3. Les types de minéraux argileux</b>                             | <b>3</b>  |
| <b>I.4. Les phyllosilicates</b>  | <b>4</b>  |
| <b>I.5. Classification des minéraux argileux</b>                       | <b>7</b>  |
| <b>I.5.1. Kaolinite</b>  | <b>7</b>  |
| <b>I.5.2. Smectites</b>  | <b>8</b>  |
| <b>I.5.3. Illite</b>   | <b>9</b>  |
| <b>I.5.4. Chlorite</b>   | <b>10</b> |
| <b>I.6. La famille des minéraux inter-stratifiés</b>                   | <b>11</b> |
| <b>I.7. Minéraux accessoires des argiles</b>                           | <b>14</b> |
| <b>I.8. Les propriétés des argiles</b>                                 | <b>16</b> |
| <b>I.8.1. La capacité d'échange cationique</b>                         | <b>16</b> |
| <b>I.8.2. La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne)</b> | <b>16</b> |
| <b>I.8.3. Les phénomènes de bordure (CEC externe)</b>                  | <b>16</b> |
| <b>I.8.4. La surface spécifique</b>                                    | <b>17</b> |
| <b>I.8.5. La propriété de gonflement</b>                               | <b>18</b> |
| <b>I.9. Les applications des matières argileuses</b>                   | <b>19</b> |
| <b>I.9.1. Considérations générales</b>                                 | <b>19</b> |
| <b>I.9.2. L'industrie papetière</b>                                    | <b>20</b> |
| <b>I.9.3. Les industries céramiques</b>                                | <b>20</b> |
| <b>B . Les métaux lourds</b>   |           |
| <b>I.1. Introduction</b>   | <b>21</b> |
| <b>I.2. Le contexte du problème des métaux lourds</b>                  | <b>21</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I.3. Les métaux lourds toxiques</b>   | <b>22</b> |
| <b>I.3.1. plomb</b>  | <b>22</b> |
| <b>I.3.1.1. Origine du plomb dans les denrées alimentaires et leur environnement</b>   | <b>22</b> |
| <b>I.3.1.2. Effets toxiques</b>  | <b>22</b> |
| <b>I.3.1.3. Propriétés chimiques</b>   | <b>23</b> |
| <b>I.3.2. Cuivre (Cu)</b>  | <b>24</b> |
| <b>I.3.2.1. Définition</b>   | <b>24</b> |
| <b>I.3.2.2. Effets toxiques</b>  | <b>24</b> |
| <b>I.3.2.3. Propriétés chimiques</b>   | <b>26</b> |
| <b>I.3.3. Zinc ( Zn)</b>   | <b>27</b> |
| <b>I.3.3.1. Définition</b>   | <b>27</b> |
| <b>I.3.3.2. Effets toxiques</b>  | <b>27</b> |
| <b>I.3.3.3. Propriétés physico-chimiques</b>   | <b>28</b> |
| <b>I.4. Nouveaux aspects sur la distribution et le métabolisme des oligo-éléments essentiels après une exposition alimentaire à des métaux toxiques.</b> | <b>29</b> |
| <b>Références bibliographiques</b>   | <b>30</b> |
| <b>Chapitre II: Phénomènes d'adsorption et applications des argiles</b>  | <b>37</b> |
| <b>A . Les phénomènes d'adsorption</b>   | <b>38</b> |
| <b>II.1. Le réactif solide</b>   | <b>38</b> |
| <b>II.2. Adsorption</b>  | <b>38</b> |
| <b>II.2.1. Définition</b>  | <b>38</b> |
| <b>II.3.2. Les lois de l'adsorption</b>  | <b>39</b> |
| <b>II.2.2. Les corps adsorbants</b>  | <b>40</b> |
| <b>II.3. Cinétique</b>   | <b>41</b> |
| <b>II.4. Thermodynamique</b>   | <b>42</b> |
| <b>II.4.1. Isotherme de sorption</b>   | <b>43</b> |
| <b>II.4.2. Modèles employés.</b>   | <b>43</b> |
| <b>II.4.3. Types d'isothermes d'adsorption</b>   | <b>44</b> |
| <b>II.4.4. Mécanisme de sorption</b>   | <b>46</b> |
| <b>B .Application des argiles dans l'adsorption des métaux lourds</b>  | <b>47</b> |
| <b>II.1. Introduction</b>  | <b>47</b> |
| <b>II.2. Adsorption des ions métalliques</b>   | <b>48</b> |
| <b>II.2.1 Adsorption des ions métalliques de la solution aqueuse</b>   | <b>48</b> |
| <b>II.2.2. Sorption des ions de métaux lourds à partir de solutions aqueuses</b>   | <b>49</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>II.3.</b> Les minéraux argileux   | <b>49</b> |
| <b>II.3.1.</b> La sorption par des minéraux argileux                             | <b>49</b> |
| <b>II.3.2.</b> Interaction des métaux lourds avec le sol argileux                | <b>50</b> |
| <b>II.3.2.</b> La spéciation physique  | <b>51</b> |
| <b>II.4.</b> Propriétés influençant la sorption du Métaux lourds dans le sol     | <b>51</b> |
| <b>II.4.1.</b> Spéciation dans l'investigation des métaux lourds                 | <b>55</b> |
| <b>II.4.2.</b> Propriétés physico-chimiques des argiles                          | <b>56</b> |
| <b>II.5.</b> La théorie de la double couche                                      | <b>62</b> |
| <b>II.5.1.</b> Les smectites   | <b>63</b> |
| <b>II.5.2.</b> Théorie DLVO  | <b>65</b> |
| <b>Références bibliographiques</b>   | <b>67</b> |
| <b>Partie II : Partie expérimentale</b>  |           |
| <b>Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales</b>                      |           |
| <b>III.1</b> Introduction  | <b>74</b> |
| <b>III.1.1.</b> Les méthodes d'étude des minéraux argileux                       | <b>75</b> |
| <b>III.2.</b> Spectrométrie de fluorescence des rayons X (F R X)                 | <b>75</b> |
| <b>III.3.</b> Diffractométrie des rayons X (DRX)                                 | <b>76</b> |
| <b>III.4.</b> Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)            | <b>78</b> |
| <b>A-</b> Dans le moyen infrarouge (MIR)   | <b>79</b> |
| <b>B-</b> Dans le proche infrarouge (PIR)  | <b>79</b> |
| <b>III.5.</b> Microscopie électronique à balayage (MEB)                          | <b>80</b> |
| <b>III.5.1.</b> Principe   | <b>80</b> |
| <b>III.6.</b> Spectrométrie d'absorption atomique                                | <b>82</b> |
| <b>III.7.</b> Méthode de dosage, spectroscopie UV- VISIBLE                       | <b>83</b> |
| <b>III.8.</b> La conductivité D C  | <b>83</b> |
| <b>III.9.</b> Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie (ATD-TG)       | <b>84</b> |
| <b>III.10.</b> Mesure de la surface spécifique                                   | <b>85</b> |
| <b>Références bibliographiques</b>   | <b>86</b> |
| <b>Chapitre IV : Résultats et discussions</b>                                    |           |
| <b>A . Caractérisation des argiles utilisées</b>                                 |           |
| <b>IV.1.</b> Les matières premières argileuses utilisées dans la région de NAIMA | <b>88</b> |
| <b>IV.2.</b> Origine et contexte géologique                                      | <b>89</b> |
| <b>IV.2.1.</b> Origine des matériaux   | <b>89</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>IV.3. Caractérisation des matières premières</b>  | <b>92</b>  |
| <b>IV.3.1. Préparation des échantillons pour analyse physico-chimique</b>  | <b>92</b>  |
| <b>IV.3.2. Analyses physico-chimiques</b>  | <b>92</b>  |
| <b>IV.3.2.a Détermination de l'humidité résiduelle des échantillons de sol argileuse</b>   | <b>92</b>  |
| <b>IV.3.2.b Perte au feu</b>   | <b>93</b>  |
| <b>IV.3.2.c Analyse granulométrique</b>  | <b>93</b>  |
| <b>IV.3.2.d Analyse granulométrique méthode à la pipete de robinson</b>  | <b>94</b>  |
| <b>IV.3.2.e Détermination du pH dans l'eau et le KCl à 1M</b>  | <b>96</b>  |
| <b>IV.3.2.f Bilan ionique dans l'argile utilisée</b>   | <b>96</b>  |
| <b>IV.3.2.g Principe de la détermination des paramètres physico-chimiques</b>  | <b>96</b>  |
| <b>IV.3.3. Interprétations des résultats</b>   | <b>98</b>  |
| <b>IV.4. Analyse par DRX</b>   | <b>99</b>  |
| <b>IV.4.1. Composition minéralogique</b>   | <b>102</b> |
| <b>IV.4.2. Choix d'une argile modèle Argile brute G1</b>   | <b>103</b> |
| <b>IV.5. Purification de l'argile</b>  | <b>103</b> |
| <b>IV.5.1. Traitement préliminaire</b>   | <b>103</b> |
| <b>IV.6. Capacité d'échange cationique (CEC) : Détermination de la méthode CEC au bleu de méthylène (Brindley et Thomson, 1970).</b> | <b>104</b> |
| <b>IV.6.1. Préparation d'une solution de concentration en suspension d'argile 1,25 g / l</b>   | <b>104</b> |
| <b>IV.7. Propriétés acido-basiques de surface</b>  | <b>106</b> |
| <b>IV.8. Conductivité D C</b>  | <b>108</b> |
| <b>IV.9. X-ray fluorescence (XRF) spectromètre</b>   | <b>109</b> |
| <b>IV.10. Diffraction des rayons X (DRX)</b>   | <b>110</b> |
| <b>IV.11. Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)</b>  | <b>114</b> |
| <b>IV.12. Analyse MEB-EDX</b>  | <b>118</b> |
| <b>IV.12.1. Analyse MEB</b>  | <b>118</b> |
| <b>IV.12.2. Analyse EDX</b>  | <b>120</b> |
| <b>IV.1.3. Comportement thermique (ATD-ATG)</b>  | <b>123</b> |
| <b>B .Adsorption des métaux lourds</b>   | <b>128</b> |
| <b>IV.1. Choix des métaux lourds étudiés</b>   | <b>128</b> |
| <b>IV.2. Préparation des solutions des ions métalliques</b>  | <b>128</b> |
| <b>IV.3. Etalonnage des solutions</b>  | <b>129</b> |
| <b>IV.4. Cinétique d'adsorption</b>  | <b>129</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>IV.5. Modélisation des résultats de l'adsorption</b>            | <b>130</b> |
| <b>A-Modélisation de la cinétique</b>                              | <b>130</b> |
| <b>IV.5.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre</b>            | <b>130</b> |
| <b>IV.5.2. Modèle cinétique de pseudo-second-ordre</b>             | <b>131</b> |
| <b>B- Modélisation thermodynamique de l'isotherme d'adsorption</b> | <b>132</b> |
| <b>IV.5.3. Modèle de Langmuir</b>                                  | <b>132</b> |
| <b>IV.5.4. Modèle de Freundlich</b>                                | <b>133</b> |
| <b>IV.5.5.L'isothermeDubinin – Radushkevich (D – R)</b>            | <b>134</b> |
| <b>IV.6. Effet du temps de contact</b>                             | <b>134</b> |
| <b>IV.7.Effet de la concentration initiale</b>                     | <b>139</b> |
| <b>IV.8.Effet de pH de solution</b>                                | <b>141</b> |
| <b>IV.9. Isothermes d'adsorption</b>                               | <b>143</b> |
| <b>IV.10. Mécanismes d'adsorption potentiels</b>                   | <b>151</b> |
| <b>IV.11. Comparaison avec d'autres études</b>                     | <b>152</b> |
| <b>Références bibliographiques</b>                                 | <b>154</b> |
| <b>Conclusion générale et perspectives</b>                         |            |
| <b>Annexes</b>   |            |

# **Chapitre I : Les argiles et les métaux lourds**

## A .Généralités sur les argiles

### I. Les argiles

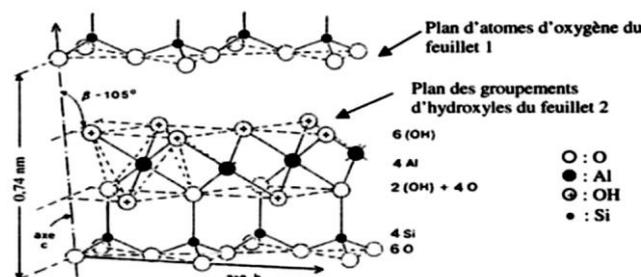
#### I.1.Introduction

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.

Les argiles occupent une place prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires. Les roches argileuses sont formées de mélanges de minéraux argileux, auxquels viennent s'associer des minéraux allogènes (Quartz, feldspaths, micas, minéraux lourds) ou authigènes (anatase, sulfates, etc.). Les minéraux argileux commencent seulement à être bien connus ; c'est les résultats des progrès techniques, en particulier des méthodes : analyses thermiques différentielles et surtout les rayons X, permettant de déterminer la structure des minéraux. La disposition des atomes dans les feuillets élémentaires des minéraux argileux est la seule base possible d'une classification.

#### I.2.Les grandes familles de minéraux argileux

La structure de base des silicates phylliteux(**Figure 1**)comme de tous les silicates est l'ion  $\text{SiO}_4^{4-}$ , où le silicium est tétra coordonné par rapport à l'oxygène.L'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$  peut être éventuellement tétra coordonné, jouant ainsi le même rôle que  $\text{Si}^{4+}$ ; mais il est le plus souvent le centre d'un octaèdre et est alors hexa coordonné. Ceci est possible à cause du rapport des rayons ioniques  $r_{\text{Al}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}}$  qui vaut 0,430. Cette valeur est en effet proche de 0,414 qui est le rapport frontière entre le domaine de la coordinence tétraédrique et celui de la coordinence octaédrique[1].



**Figure1** : Notion de feuillet, d'inter feuillet et de distance basale d, [1].

### I.3. Les types de minéraux argileux

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

- 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 7,1Å. 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 un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite

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

- **1:1** (ou **T-O**) sans inter feuillet, l'équidistance basale est alors de 7,1Å; exemple la kaolinite. Avec de l'eau comme inter feuillet, l'équidistance basale est de 10,1Å; c'est le cas de l'halloysite;
- **2:1** (ou **T-O-T**) sans inter feuillet, l'équidistance basale varie de 9,2 à 9,3Å; exemple de la pyrophyllite. Avec un inter feuillet constitué de cations, l'équidistance de base 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'octaèdres de type brucite, l'équidistance basale est de 14,2 Å; exemple des chlorites[2].

La plupart des groupes de minéraux argileux se divisent en deux sous-groupes principaux : les minéraux di-octaédriques et les minéraux tri-octaédriques. 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  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , la couche est dite tri octaédrique. Si la compensation est assurée par deux cations trivalents comme  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ , on a une structure di octaédrique. **Tableau 1** récapitule la classification des phyllosilicates[3].

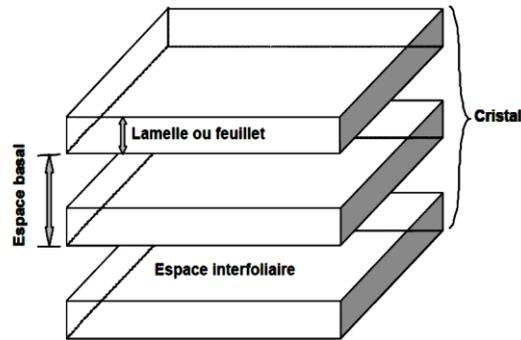
Tableau 1 : Classification des phyllosilicates[3].

| Type                     | Groupe       | Sous-groupe                | Espèces   | Formules  |
|--------------------------|--------------|----------------------------|---|---|
| 1 :1                     | Kaolinite    | Kaolinites                 | Dichite<br>Nocrite<br>Kaolinite<br>mètahalloysitehalloysi<br>te | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$<br>$Al_2Si_2O_5(OH)_4$<br>$Al_2Si_2O_5(OH)_4$<br>$Al_2Si_2O_5(OH)_4$<br>$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$ |
|                          |              |                            | Serpentine  | Antigorite  |
|                          | Talc         | Pyrophyllite               | Pyrophilite   | $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  |
|                          |              | Talc                       | Talc  | $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  |
|                          | Smectite     | Smectitesdioctaèdriques    | Montmorillonite   | $(Al_{1,67}Mg_{0,33})SiO_{10}(OH)_2$  |
| Smectitestrioctaèdriques |              | Saponite                   | $Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$                          |   |
| 2 :1                     | Vermiculites | Vermiculite dioctaèdrique  | Vermiculite dioctaèdrique                                       | $(Al,Fe.)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$   |
|                          |              | Vermiculite trioctaèdrique | Vermiculite   | $(Mg,Fe.)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$   |
| 2 :1                     | Micas        | Micas dioctaèdrique        | Muscovite   | $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$   |
|                          |              | Micas trioctaèdrique       | Phlogopite  | $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$   |
|                          |              | Chlorite dioctaèdrique     | Sudoite   | $(Al_4Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$   |
| 2:1:1                    | Chlorite     | Chlorite trioctaèdrique    | Espèces différentes   | $(Mg,Al,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$   |

#### I.4. Les phyllosilicates

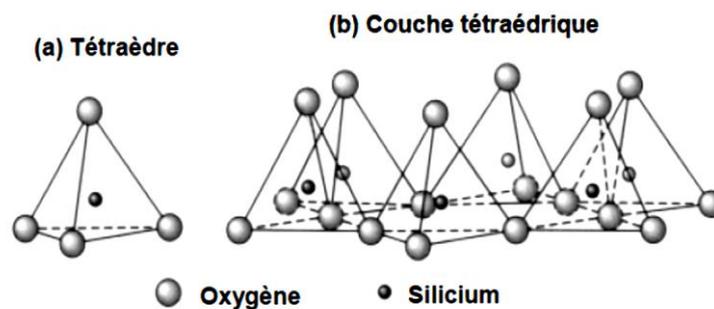
Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. (Figure 2) explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates. On distingue quatre niveaux d'organisation :

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



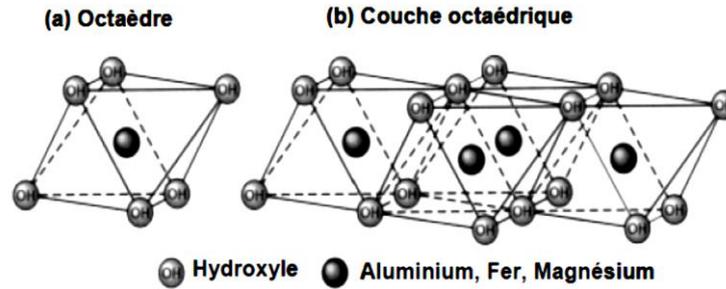
**Figure2:** Structure générale des phyllosilicates.

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4^{4-}$  forment des feuillets infinis bi-dimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène (**Figure3a**). L'arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique (T) (**Figure3b**).



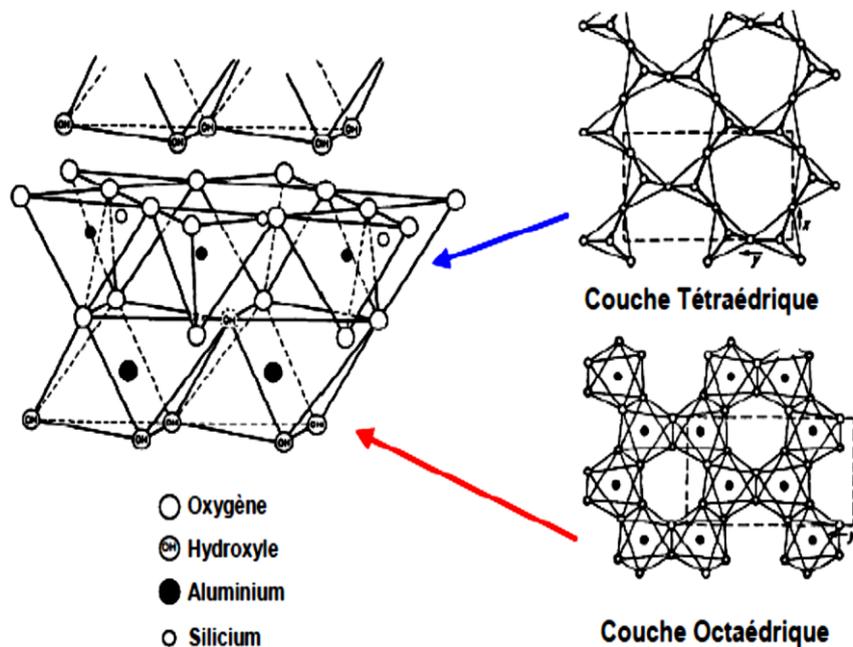
**Figure 3:** Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique

La couche octaédrique des feuillets est composée majoritairement de cations  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ , dont les octaèdres de coordination (**Figure 4a**) partagent uniquement des arêtes entre eux. Chaque tétraèdre des couches T partage un coin avec la couche octaédrique. Les oxygènes de la couche octaédrique qui ne partagent pas une liaison avec les tétraèdres sont des protons (**Figure4b**).



**Figure4:** Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (**Figure5**). Ces feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement. Ces derniers résultent de la substitution d'un élément par un élément de valence inférieure, par exemple  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$ . L'électro-neutralité de l'édifice est alors assurée par des cations (appelés cations de compensation) qui se logent dans l'espace entre les feuillets (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques ou octaédriques.



**Figure5:** Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.

## I.5. Classification des minéraux argileux

Il existe plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

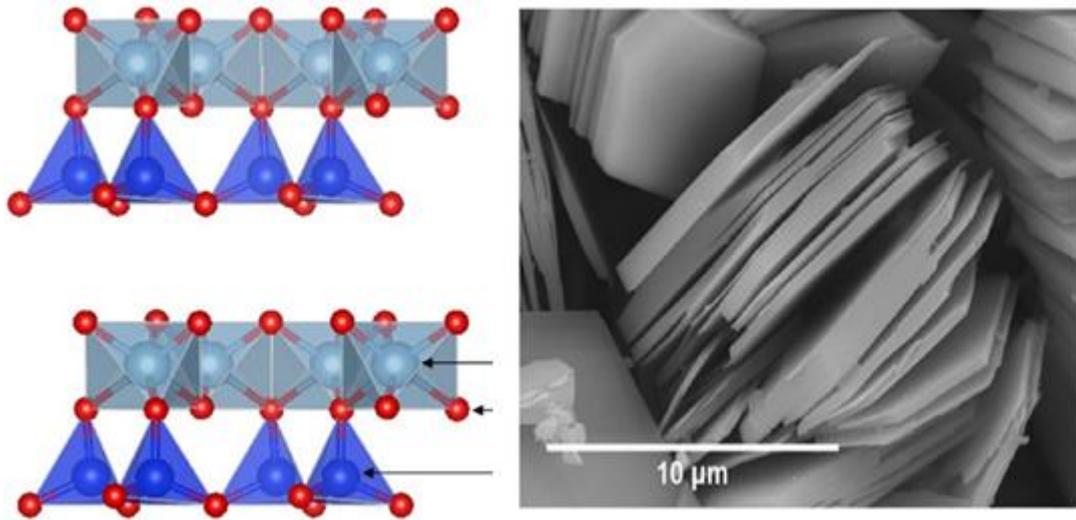
- **Minéraux 1/1 à une épaisseur de 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O ou 1/1). Le minéral représentatif de ce groupe est la Kaolinite.
- **Minéraux 2/1 à une épaisseur de 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (T/O/T ou 2/1). Le minéral représentatif de ce groupe est la muscovite. Ce minéral s'apparente à la phlogopite mais présente des substitutions tétraédriques ; un atome de silicium est remplacé par un atome d'aluminium et le déficit de charge est compensé par l'introduction de  $K^+$  dans l'espace interfoliaire.
- **Minéraux 2/1 à une épaisseur de 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires. Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'hydroxyle ou d'oxygène.
- **Minéraux interstratifiés** : L'épaisseur de feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.
- **Minéraux fibreux** : ils sont des espèces à pseudo-feuillets et leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet.
- **Minéraux interstratifiés** : ces derniers résultent de l'empilement alterné des feuillets de différentes natures. Selon l'alternance, ces minéraux sont regroupés en minéraux interstratifiés ordonnés (ABAB... ou AABBBAA...) et les minéraux interstratifiés désordonnés (ABBB... ou ABBABAA) où A et B représentent les différents feuillets.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère permettant d'établir une classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1.

### I.5.1. Kaolinite

La kaolinite est un minéral argileux de type 1/1 dont le feuillet élémentaire comporte une couche tétraédrique et une couche octaédrique. La maille des phyllosilicates 1/1 contient 4 octaèdres occupés par des cations  $Al^{3+}$  et par 4 tétraèdres occupés par des cations  $Si^{4+}$  (**Figure 6**). La majeure partie des phyllosilicates 1/1 rencontrés dans les sols sont dioctaédriques avec de l'aluminium en position octaédrique.

La formule chimique simplifiée de la kaolinite est  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  par demi-maille. Le feuillet de kaolinite est neutre car la charge négative de la charpente anionique est entièrement compensée par la charge positive des cations tétraédriques et octaédriques. L'espace interfoliaire ne comporte pas d'éléments chimiques supplémentaires. La distance basale ne varie pas par hydratation ou solvataion à l'éthylène glycol. L'épaisseur du feuillet est comprise entre 7 Å et 7,4 Å



**Figure 6:** Structure et image MEB de la Kaolinite [4].

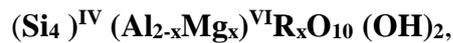
### I.5.2. Smectites

Les smectites sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2 : 1) et qui présentent des propriétés de gonflement (**Figure 7**). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  généralement) compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge.

Ces phyllosilicates présentent des propriétés de gonflement et ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'insérer dans l'espace interfoliaire. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'« argiles gonflantes ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable. A titre

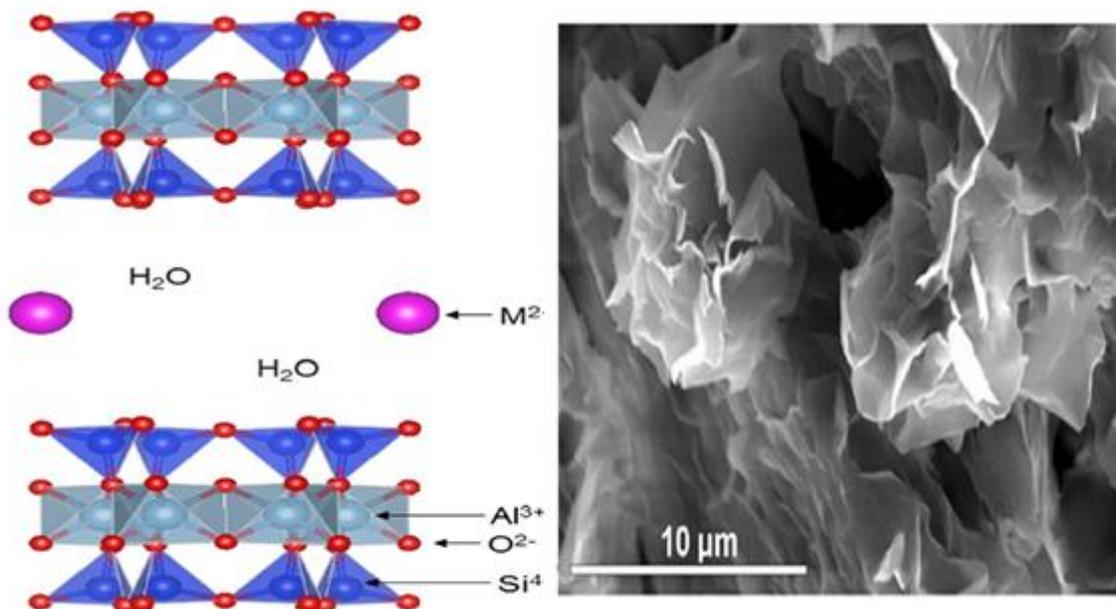
d'exemple, la montmorillonite est une argile di-octaédrique. L'aluminium des couches octaédriques peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. D'autre part, il peut remplacer jusqu'à 15% du silicium dans la couche tétraédrique.

Les montmorillonites, smectites di-octaédriques, ont une structure TOT (2:1) accompagnée de cations interfoliaires compensant la charge du feuillet TOT. Cette charge est acquise par remplacement dans l'octaèdre de cations  $Al^{3+}$  par des cations  $Mg^{2+}$ . La montmorillonite a une formule structurale du type :



Avec  $R = Na^+$  ou  $\frac{1}{2} Ca^{2+}$ , et  $x$  compris entre 0,3 et 0,7

D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable.

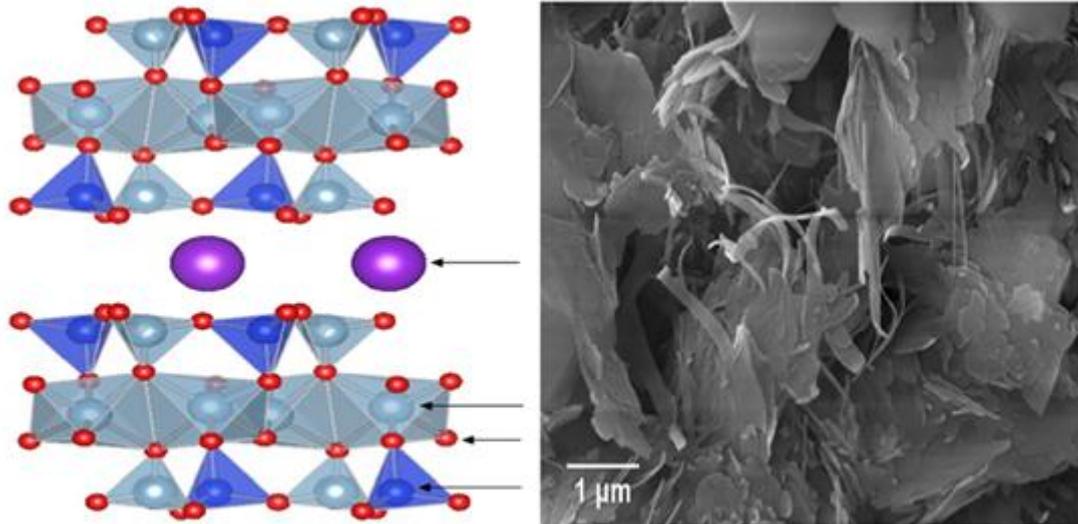


**Figure7:** Structure et image MEB de la montmorillonite[4 ]

### I.5.3. Illite

Les illites font partie des phyllosilicates 2/1. Le feuillet type d'une illite est constitué de trois couches : une couche octaédrique alumineuse encadrée par deux couches tétraédriques siliceuses (**Figure8**). Ces feuillets possèdent une charge globale négative, plus

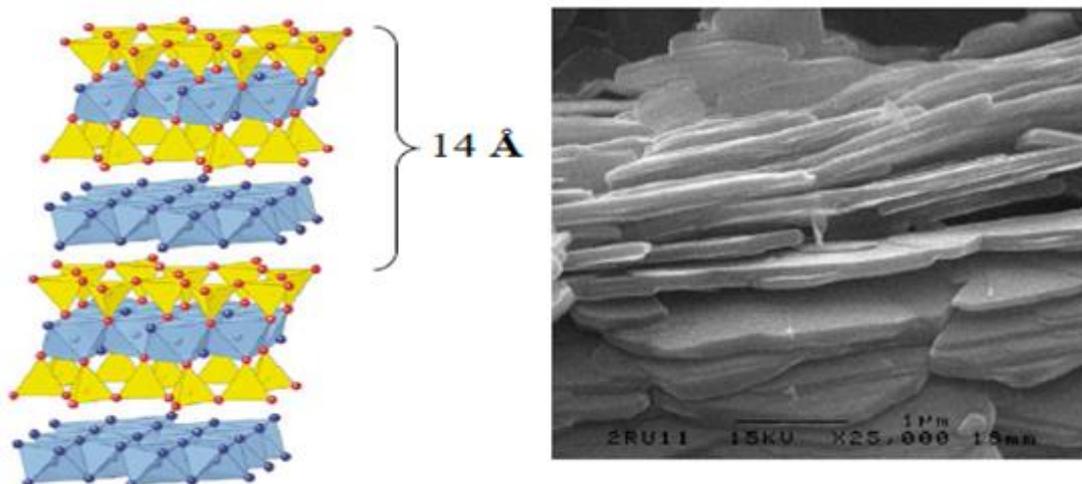
élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : une illite a une capacité d'échange cationique faible comparativement à une smectite.



**Figure 8:** Structure et image MEB de l'illite [4]

#### I.5.4 .Chlorite.

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes de Mg ou Al chargé positivement (**Figure 9**). L'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température.



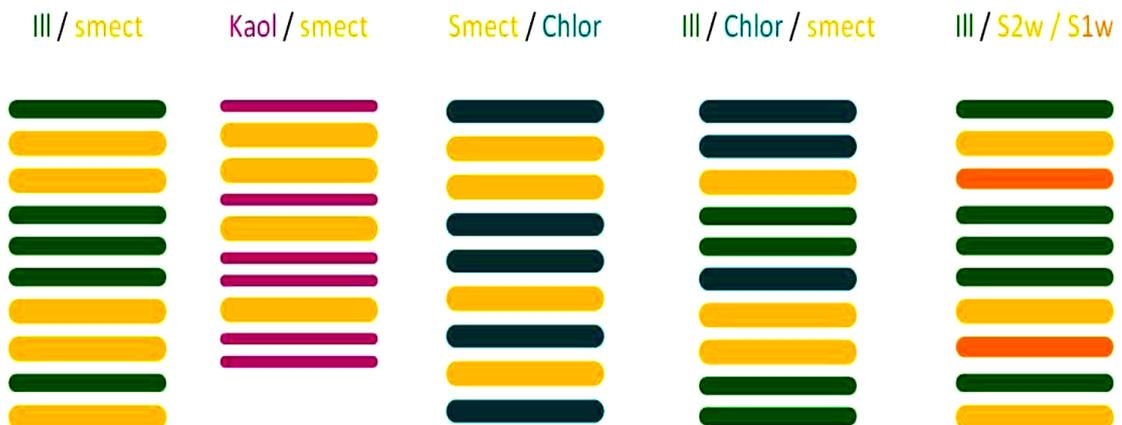
**Figure9:** Structure et image MEB de chlorite [4]

## I.6. La famille des minéraux inter-stratifiés

Les minéraux argileux simples, c'est-à-dire dont le cristal est constitué de l'empilement de feuillets identiques, décrits ci-dessus sont abondants dans les sols mais ils sont également accompagnés par des phyllosilicates plus complexes : les minéraux argileux interstratifiés.

Les différentes familles de minéraux argileux simples décrits ci-dessus diffèrent essentiellement dans l'épaisseur du feuillet (dimension perpendiculaire aux plans 00 $\ell$ , axe c de la maille) de 0,7 à 1,55 nm alors que les paramètres a et b, de la maille sont voisins. Ceci autorise l'empilement de feuillets correspondants à des familles simples différentes au sein d'un même cristal : **l'interstratification**. **Tableau 2** regroupe les différents types d'interstratifications[5].

Les minéraux argileux interstratifiés reconnus dans les sols sont composés de l'empilement d'au moins deux types de feuillets 1:1/2:1, 2:1/2:1, 2:1/2:1:1 (**Figure 10**). Les récents développements des logiciels de modélisation des diffractogrammes de rayons X ont révélé que les interstratifiés à trois composants (2:1/2:1/2:1:1 ex. I/S/Ch) étaient plus répandus qu'on ne le pensait. Les minéraux interstratifiés sont fréquemment rencontrés dans les sols et les séquences d'altération de phyllosilicates primaires. Leurs processus de formation dans les sols sont encore mal connus. Dans certains cas, ils peuvent être des intermédiaires dans la transformation des minéraux primaires.



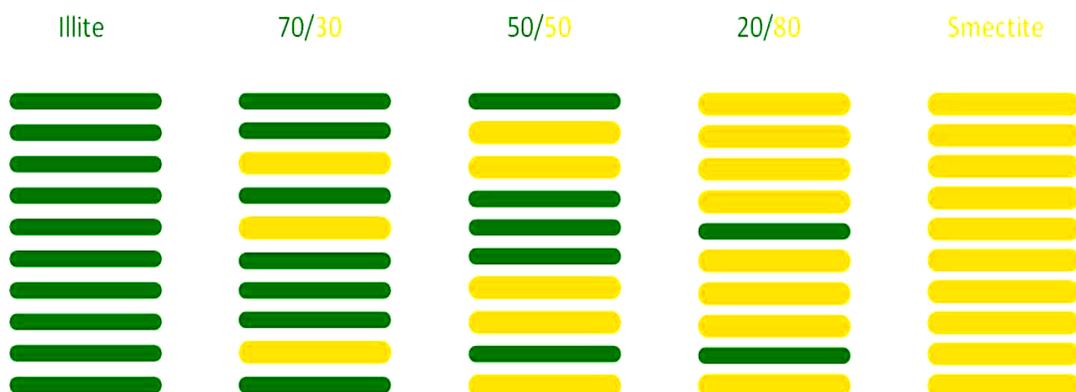
**Figure 10** : Différentes possibilités d'interstratification au sein des phyllosilicates avec deux ou trois composants

On distingue deux grands groupes : les interstratifiés ordonnés (parfois réguliers) et les interstratifiés désordonnés.

- **Les interstratifiés ordonnés** présentent une sur-structure, correspondant à la succession régulière des deux types de feuillets, identifiable en DRX lorsqu'ils s'approchent de la régularité. S'ils comportent deux feuillets élémentaires de composition différente (ex illite 1,0 nm et smectite 1,52 nm), la régularité signifie que la composition est proche de 50% illite - 50% smectite pour un ordre 1 ( $R=1$ ). Dans ce cas, le pic de diffraction d001 correspond à la somme des deux feuillets (2,52 nm) et les harmoniques correspondent à des fractions rationnelles de d001.
- **Les interstratifiés désordonnés** présentent des séries de pics de diffraction 00 $l$  non rationnelles du fait de l'interférence entre les pics voisins des deux espèces pures. Ces derniers sont majoritaires dans les sols par rapport aux interstratifiés ordonnés. Les diffractogrammes des interstratifiés sont très différents des espèces simples qui les constituent et dépendent de la nature, de la proportion et des séquences d'empilement des différents feuillets (**Figure 11**).

Les minéraux argileux interstratifiés à deux composants les plus couramment décrits dans les sols sont :

- Illite/smectite (I/S) et kaolinite/smectite (K/S) qui correspondent à l'empilement de deux espèces di-octaédriques.
- Mica (biotite)/vermiculite ; chlorite/vermiculite et chlorite/smectite qui correspondent à des espèces tri-octaédriques ou di/tri-octaédriques. Les interstratifiés mica/vermiculite et chlorite/vermiculite sont en général ordonnés. Ils se forment par l'altération de phyllosilicates préexistants comme la biotite dans les roches cristallines.



**Figure 11** : Variation des proportions de l'illite et de la smectite dans un interstratifié illite/smectite

L'empilement des feuillets est défini par les probabilités de succession des différents feuillets il est le décrit selon le modèle des statistiques Markoviennes. La probabilité de présence d'un feuillet est uniquement dépendante des types de feuillets qui le précèdent. La relation entre la présence d'un feuillet et les types de feuillets précédents correspond au degré d'ordre de l'interstratifié ou *Reichweit* ( $R$ ). Dans les sols les *Reichweites* plus courants sont :

- $R = 0$  lorsque la probabilité de présence d'un feuillet ne dépend pas du feuillet précédent,
- $R = 1$ , lorsque la probabilité de présence d'un feuillet dépend du feuillet précédent.

Il existe aussi des interstratifiés :

- $R = 2$  ou  $R = 3$  dont la probabilité d'occurrence d'un feuillet dépend des deux ou trois feuillets précédents ; ces derniers ne sont pas décrits dans les sols mais dans les séries diagénétiques.

**Tableau 2** : Les différents types d'interstratifications[1].

| 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 |                          |

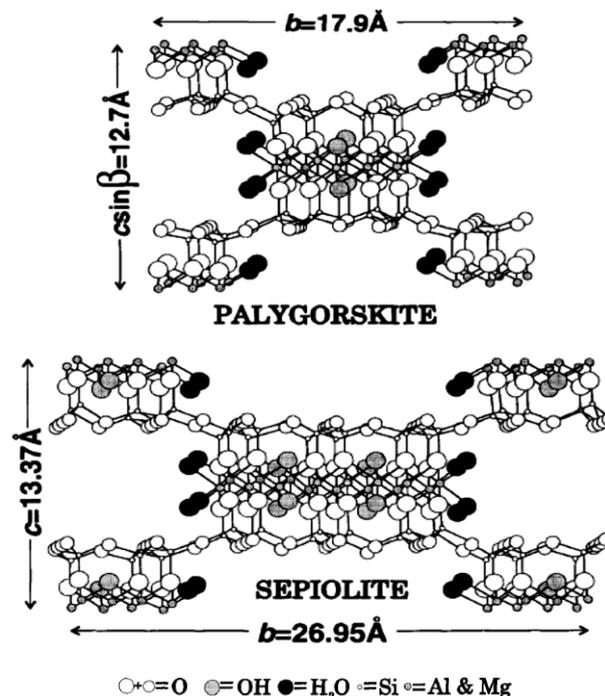
### I.7. Minéraux accessoires des argiles

Les minéraux associés aux argiles sont appelés impuretés. Leur grande diversité fait que ces impuretés ne peuvent être toutes présentes dans chaque type de roche. Dans le cas des argiles, les principaux composés minoritaires associés aux phyllosilicates dominants sont :

- **La silice libre** : elle existe dans presque toutes les argiles de terre cuite sous forme de grains de quartz. Elle joue un rôle de dégraissant en diminuant la plasticité des argiles très grasses et en réduisant considérablement le retrait à la cuisson [6].
- **La calcédoine et l'opale** sont des formes peu cristallisées et hydratées de la silice souvent sous la forme de silex ;
- **Le sulfure de fer** : le fer peut exister sous forme de pyrite ou marcassite ( $\text{FeS}_2$ ) pouvant colorer les argiles en vert lorsqu'ils sont finement répartis. Les sulfures de fer peuvent être nuisibles lorsqu'ils sont en quantité notable ou en grains, c'est le phénomène d'efflorescences de séchage, apparition de taches de rouille, éclatement des produits cuits ;
- **La gibbsite (hydroxyde d'aluminium)** ;
- **Les carbonates (calcite, dolomie)** ;
- **Les oxydes de titanes**, ils se présentent souvent sous forme de rutil ( $\text{TiO}_2$ ) ou d'ilménite ( $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) ;
- **Les matières organiques** : pollens, spores, débris ligneux et matières amorphes. Ces matières organiques proviennent de la décomposition des végétaux. Celles-ci sont généralement responsables de la coloration grise, brune, noire, violette etc. des argiles. À l'état colloïdal, elles améliorent la plasticité des argiles. En tant qu'agents réducteurs, elles favorisent la solubilisation et l'élimination des sels de fer. C'est la raison pour laquelle certaines argiles organiques très foncées cuisent cependant clairvoire blanc.
- **Le bioxyde de manganèse, les sels de strontium, les minéraux lourds**, etc.
- **La muscovite** : la muscovite est un phyllosilicate 2:1 di-octaédrique dans lequel la couche octaédrique présente une lacune tous les trois sites, les deux autres sites étant occupés chacun par un cation  $\text{Al}^{3+}$ , elle a une charge de feuillet importante qui est compensée par une intercalation de cations  $\text{K}^+$  dans l'espace interfoliaire, ces cations

interfoliaires sont rattachés à deux feuillets consécutifs dont ils compensent les charges négatives.

- **Les feldspaths résiduels** sont les feldspaths qui ont résistés aux différents facteurs d'altération physico-chimiques externes. Les kaolins primaires contiennent presque toujours des feldspaths résiduels. A l'inverse ils sont inconnus dans les kaolins secondaires. Ils sont porteurs de potasse et de soude et ont donc tendance à abaisser les températures d'apparitions du verre.
- **Les argiles fibreuses** sont des argiles qui présentent des propriétés d'absorbants qui leur confèrent des utilisations diverses (en agriculture, en forage et en pharmacie). Ces minéraux sont des silicates magnésiens hydratés qui présentent une structure formée d'éléments 2:1, allongée suivant l'axe « c ». Dans cette structure, les canaux peuvent être remplis par de l'eau dite zéolitique, tandis que leurs bords sont recouverts de molécules d'eau liées aux cations octaédriques (eau de coordination appelée aussi attapulgite), Les particules ont la forme d'aiguilles rigides. La **palygorskite** est riche en Mg et Al; sa formule idéale se présente comme  $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Al}_2\text{Mg}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ .
- **La sépiolite** est une argile naturelle qui se présente sous forme de fibres. La sépiolite est un phyllosilicate de magnésium hydraté naturel, composé d'éléments de feuillets 2 :1, de type talc en composition avec une structure en chaîne et dont la formule structurale idéale serait  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8 (\text{OH})_4\text{O}_{30} (\text{H}_2\text{O})_4, 8\text{H}_2\text{O}$ . Les schémas structuraux des argiles fibreuses (Palygorskite et Sépiolite) sont montrés sur la **Figure 12**.



**Figure 12** : Schémas structuraux des argiles fibreuses (Palygorskite et Sépiolite) [31]

## I.8. Les propriétés des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules, donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles :

### I.8.1. La capacité d'échange cationique

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes, La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) [7]. Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit un montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette méthode se fait généralement avec  $\text{NH}_4^+$ , ou  $\text{Ba}^{2+}$ , le dosage est précis à l'aide de microanalyse élémentaire. Les cations qui restent dans le montmorillonite définissent la capacité d'échange cationique qui dépend de l'argile étudiée [8]. Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

### I.8.2. La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne)

La plus fréquente est la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  dans la couche octaédrique, c'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles [9]. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles [10].

### I.8.3. Les phénomènes de bordure (CEC externe)

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre

part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations, le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [11]. Les valeurs de la capacité d'échange cationique CEC de différents minéraux sont rassemblées dans le **Tableau 3**. La montmorillonite et la vermiculite se sont avérées les plus importants (CEC = 80-150 meq /100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques respectivement [12].

**Tableau 3:** Les valeurs de la capacité d'échange cationique CEC de différents minéraux.

| Minerais        | La capacité d'échange cationique CEC ( meq/100g) |
|-----------------|--|
| Kaolinite       | 3-15   |
| Montmorillonite | 80-150   |
| Illite          | 10-40  |
| Vermiculite     | 100-150  |
| Chlorite        | 10-40  |

#### I.8.4. La surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, [13] qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire [14]. Elle est exprimée en m<sup>2</sup> par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée (**Tableau 4**).

**Tableau 4:** La surface spécifique de quelques minéraux argileux[15].

| Minéral     | Surface interne<br>( m <sup>2</sup> /g) | Surface externe<br>(m <sup>2</sup> /g) | Surface totale<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|-------------|---|--|---------------------------------------|
| Kaolinite   | 0                                       | 10-30                                  | 10-30                                 |
| Illite      | 20-55                                   | 80-120                                 | 100-175                               |
| Smectites   | 600-700                                 | 80                                     | 700-800                               |
| Vermiculite | 700                                     | 40-70                                  | 760                                   |
| chlorite    | -                                       | 100-175                                | 100-175                               |

### I.8.5. La propriété de gonflement

Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par l'entrée d'eau dans l'espace interfoliaire, il se fait en trois étapes successives: on a d'abord une augmentation discrète de la distance interfoliaire correspond à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets (état monocouche, ou monohydraté), puis d'une seconde couche (état bicouche, ou bihydraté), puis l'écartement des feuillets, la propriété de gonflement varie d'une famille argileuse à une autre :

- Les minéraux argileux de type 1/1 n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface, la couche tétraédrique est totalement occupée par Si<sup>4+</sup> et la couche octaédrique est totalement occupée par Al<sup>3+</sup> ou Mg<sup>2+</sup>. S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches, ainsi, la neutralité est toujours maintenue. Cette propriété particulière rend ces argiles stables et leur structure- notamment la distance entre les feuillets- n'est pas affectée par la présence d'eau, elles n'ont aucune capacité à gonfler.
- Dans le cas des minéraux argileux de type 2/1, le groupe des smectites présentant les propriétés de gonflement, [16] qui sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface. En raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires, le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés, selon le type de cation compensateur, on classe le gonflement des feuillets comme suit : Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>.

Deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux : le gonflement interfoliaire et le gonflement interparticulaire.

- **Le gonflement interfoliaire (cristallin)**

Le gonflement cristallin intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse, il permet une augmentation de distances interfoliaires de 0,96 à 2 nm et il dépend du nombre de couches de molécules d'eau adsorbées entre deux feuillets voisins[17] (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite et des chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, le gonflement interfoliaire présente une ampleur très importante.

- **Le gonflement interparticulaire (osmotique)**

Appelé aussi le gonflement osmotique ou le gonflement macroscopique, macroscopique par rapport à l'eau qui prend une échelle macroscopique, il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets[18]. Contrairement au gonflement interfoliaire, le gonflement interparticulaire a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles [19].

## **I.9. Les applications des matières argileuses**

### **I.9.1. Considérations générales**

Les propriétés des argiles ont été reconnues et utilisées depuis la plus haute antiquité. Nos ancêtres de la préhistoire fabriquaient des poteries rudimentaires et des outils en silex. La composition d'une solution saline est modifiée au contact de l'argile: des cations "disparaissent" et sont remplacés par d'autres empruntés à l'argile elle-même; c'est le phénomène d'échange de cations.

Les argiles servent aussi à diluer les pesticides utilisés en agriculture lors de leur épandage. Le pesticide, doit atteindre sa cible sans être décomposé par l'argile pendant les étapes suivantes : production, transport, stockage et application

Les argiles du groupe des smectites (montmorillonite) ou encore la sépiolite et la palygorskite sont utilisées dans l'industrie pour leur propriété d'absorption et d'adsorption:

- ✓ absorption des huiles et graisses (sols des garages, d'usines, ...), dégraissage;
- ✓ décoloration des huiles et usage comme liant pour les aliments du bétail;
- ✓ usages pharmaceutiques (excipients, pansements gastro-intestinaux,...);
- ✓ boues de forage en milieu salin, engrais en suspensions.

Les interstratifiés smectite-kaolinite servent en fonderie comme liant des sables de moulage. De nombreux travaux ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques.

On retiendra:

- ✓ les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers;
- ✓ les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et dans leur polymérisation en peptides;
- ✓ les essais de polymérisation du benzène en poly-paraphénylène dans une montmorillonite.
- ✓ les tentatives de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux.

De l'étude comparative des activités catalytiques de divers minéraux argileux sur la polymérisation du styrène, il ressort que la kaolinite, la palygorskite et certains mélanges kaolinite-palygorskite-illite-montmorillonite donnent des résultats satisfaisants.

Les argiles kaolinitiques non modifiées ont un caractère semi-renforteur des gommés naturels; ce pouvoir est d'autant plus grand que les argiles utilisées sont pures et bien cristallisées. La teneur en kaolinite est favorable au semi-renforcement tandis que les teneurs en quartz et en mica lui sont défavorables[20, 21].

### **I.9.2.L'industrie papetière**

L'industrie papetière a connue depuis une cinquantaine d'années, un développement considérable qui la place au premier rang des consommateurs de kaolins. En papeterie, l'utilisation se répartit entre les kaolins de masse, servant à améliorer les propriétés optiques de la trame cellulosique et les kaolins de couchage qui assurent la qualité et l'aspect esthétique de l'impression. Plus récemment, sont apparus les cartons couchés dans la fabrication d'emballages supports publicitaires [22].

### **I.9.3.Les industries céramiques**

Les industries céramiques du bâtiment sont utilisatrices d'argiles kaolinitiques. Les carreaux de grès cérame par exemple, sont soumis à des conditions d'utilisation particulières; on recherche alors une résistance mécanique élevée et une bonne régularité des produits[23].

## **B .Les métaux lourds**

### **I.1. Introduction**

Ces métaux sont qualifiés de "métaux lourds" qui, dans leur état standard, ont une (densité) supérieure à environ 5 g/cm<sup>3</sup>. Certains d'entre eux, tels que le cuivre, le nickel, le chrome et le fer, par exemple, sont essentiels à de très faibles concentrations pour le survie de toutes les formes de vie. Ceux-ci sont décrits comme des oligo-éléments essentiels. C'est seulement quand ils sont présents en plus grandes quantités que ceux-ci, comme les métaux lourds plomb, le cadmium et le mercure, qui sont déjà toxiques à très faible concentration, causent anomalies métaboliques Ici, la frontière entre l'essentiel et l'effet toxique est quelque peu problématique. Il y a 60 métaux lourds. Ceux-ci incluent également les métaux précieux platine, argent et d'or [24].

### **I.2. Le contexte du problème des métaux lourds**

Pour l'essentiel, les métaux lourds ne sont devenus un centre d'intérêt public que depuis des techniques analytiques ont permis de les détecter même dans de très petites traces. La manipulation relativement imprudente des métaux lourds et de leurs composés dans ces moments peuvent en partie s'expliquer par le fait que leurs effets étaient inconnus.

Aujourd'hui, la détection analytique est possible jusqu'au millième de mg/kg pour certaines matrices. Cela a permis aux toxicologues, lors d'expérimentations sur des animaux, de suivre l'évolution de l'effet des substances individuelles jusqu'aux concentrations les plus faibles. Leurs avertissements, notamment en ce qui concerne les effets sur la santé de la consommation chronique et les accumulations auxquelles cela conduit, ont surpris le public et, parfois, principalement comme un résultat des activités des soi-disant groupes de pression, ont généré une véritable hystérie [ 25,26].

Tout cela s'est produit dans le contexte d'une augmentation constante du traitement de tous les types de métaux lourds dans l'industrie et les ménages. Donc, l'élimination appropriée, le recyclage et la réglementation de l'application des eaux usées terres agricoles, ont pris une grande importance.

### **I.3. Les métaux lourds toxiques**

#### **I.3.1. Plomb (Pb)**

##### **I.3.1.1. Origine du plomb dans les denrées alimentaires et leur environnement**

Le plomb a été extrait depuis les temps anciens et a été traité dans de nombreuses manières, par exemple pour conduites d'eau, récipients et, comme acétate, même pour adoucissement vin ("sucre en plomb"). La production mondiale s'élève à des millions de tonnes et est utilisée dans la fabrication de accumulateurs, soudures, pigments, câbles et agents antirouille (plomb rouge /plomb oxyde) et une quantité encore considérable dans l'essence antidétonante. Les principales sources de pollution par le plomb dans l'environnement sont: la production industrielle; procédés et leurs émissions, la circulation routière à l'essence au plomb, la fumée et émissions de poussières des centrales au charbon et au gaz, pose de feuilles de plomb par les couvreurs ainsi que l'utilisation de peintures et d'agents antirouille[26, 27].

##### **I.3.1.2. Effets toxiques**

Le plomb peut déclencher des symptômes d'intoxication aigus et chroniques. Aigu intoxications ne se produisent que par la consommation de relativement grande seule doses de sels de plomb solubles. Des intoxications chroniques peuvent survenir lors de la consommation régulière d'aliments légèrement contaminé par le plomb [28].

Le plomb est un poison cumulatif typique. Le danger d'intoxications chroniques est le problème majeur. Fondamentalement, en raison de leur affinité relativement élevée pour les protéines, le plomb les ions consommés sont liés à l'hémoglobine (pigment du sang rouge) et au plasma protéine du sang. Cela conduit à une inhibition de la synthèse des globules rouges et donc du transport vital d'oxygène. Si la capacité de liaison est ici dépassée, le plomb passe dans la moelle osseuse, le foie et les reins. Une telle intoxication conduit à:

- ✓ Encéphalopathies du système nerveux central (SNC);
- ✓ Perturbations des fonctions rénale et hépatique progressant jusqu'à la nécrose;
- ✓ Dommages aux organes reproducteurs;
- ✓ Anémies et nombreux symptômes de déficience métabolique.

Certains des processus préjudiciables ne sont toujours pas bien compris. Particulièrement dangereux pour toutes les formes de vie sont les composés organiques du plomb. Ils causent blessures au développement mental tel que la réduction de l'intelligence, la croissance troubles et spasticité. Les enfants sont particulièrement exposés au plomb avant et après la naissance, car ils absorbent le plomb plus rapidement que les autres adultes [29].

Les jeunes enfants sont particulièrement touchés, car ils ont l'habitude de placer des objets sales, doigts ou des objets de toutes sortes dans la bouche ou en les léchant (soi-disant activité bouche/main) et de cette manière, avaler les particules de poussière et de sol contenant des métaux lourds, par exemple des peintures à base de plomb.

Dans les expériences sur les animaux, la consommation de poussières domestiques et de surface conduit à une augmentation considérable du contenu en métaux lourds dans le sang. On sait peu de choses sur l'excrétion de plomb, une fois qu'il a été absorbé [30-32]. La plus grande partie s'accumule dans le corps. Le plomb n'est pas considéré comme un cancérigène ou mutagène.

### I.3.1.3. Propriétés chimiques

Les propriétés physico-chimiques de l'élément de plomb sont données dans le **Tableau 5**.

**Tableau 5:** Les propriétés physico-chimiques de l'élément de plomb [83]

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

|                    |   |
|--------------------|---|
| Potentiel standard | - 0,13 V (Pb <sup>2+</sup> / Pb ) ; -1,5 V ( Pb <sup>4+</sup> / Pb <sup>2+</sup> )                                      |
| Découverte         | Le plomb est l' un des plus vieux éléments connus. Il était déjà utilisé dans l'Egypte ancienne en 7000 avant J.Christ. |

### I.3.2. Cuivre (Cu)

#### I.3.2.1. Définition

Cuivre (Cu) est un oligoélément et un oligoélément essentiels pour le métabolisme cellulaire dans les organismes vivants, car ils constituent un élément clé des enzymes métaboliques [33-37]. Cependant, il peut être extrêmement toxique pour les mécanismes intracellulaires chez les animaux aquatiques à des concentrations élevées dépassant les niveaux normaux [38].

C'est un élément abondant qui se présente comme un minéral naturel largement utilisé [39]. La pollution par le cuivre résulte de l'utilisation intensive de fongicides, d'algicides, de molluscicides, d'insecticides et de rejets de déchets [40]. Le sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>) est souvent utilisé comme algicide dans les étangs piscicoles à usage commercial et récréatif pour contrôler la croissance du phytoplancton et des algues filamenteuses ainsi que pour lutter contre certaines maladies des poissons [41]. Les poissons peuvent accumuler du cuivre par le biais d'un régime alimentaire ou d'une exposition à l'air ambiant [39].

Même à de faibles concentrations dans l'environnement, le cuivre présente une affinité distincte pour s'accumuler dans le foie du poisson [42]. L'aspect patho-anatomique typique comprend une grande quantité de mucus à la surface du corps, sous les opercules et entre les filaments branchiaux [43].

#### I.3.2.2. Effets toxiques

Des altérations histologiques induites par le cuivre se trouvent dans les branchies, le tissu hématopoïétique rénal, les mécanorécepteurs, les chimiorécepteurs et d'autres tissus [44]. Des altérations morphologiques et histologiques du foie de poissons exposés au cuivre ont été documentées [45].

Des doses plus élevées de cuivre ont provoqué des lésions externes visibles, telles que décoloration et nécrose, sur les foies de *Cyprinus carpio*, *Carassius auratus* et *Corydoras paleatus* [46]. Arellano et al. [47] ont signalé une vacuolisation des cellules endothéliales dans le foie de poisson après une exposition au cuivre.

La vacuolisation des hépatocytes, la nécrose, le rétrécissement, la pycnose nucléaire et l'augmentation des espaces sinusoidaux sont les modifications distinctes observées dans le foie des poissons exposés au cuivre [48]. L'exposition du tilapia du Nil (*Oreochromis niloticus*) à des niveaux sublétaux de Cu a provoqué des altérations histopathologiques des branchies (œdème; vasodilatation de l'axe vasculaire lamellaire) et du foie (vacuolisation et nécrose) [48]. *Oreochromis mossambicus* exposé au Cu a présenté des altérations histopathologiques des testicules (nécrose hémorragique testiculaire; pycnose; désintégration de la spermatogonie primaire et du tissu interstitiel) [49].

Chez les poissons exposés au cuivre; *Esomus danricus*, une diminution de la consommation d'oxygène et une augmentation de l'activité operculaire ont été rapportés en raison de lésions des branchies [50]. Les dystrophies des cellules de chlorure ont été observées par Arellano et al. [47] chez *S. Senegalensis* exposés à du cuivre aqueux. Il a été démontré que l'activité de Na, K-ATPase dans les branchies semblait être plus sensible à l'exposition chronique au Cu d'origine hydrique chez *Oncorhynchus mykiss* par rapport au tissu intestinal [51]. Grosell et al. [52] ont observé que l'activité enzymatique  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -ATPase était élevée à mesure que l'exposition au Cu progressait dans l'intestin d'*Opsanus beta*, ce qui était associé à une élévation compensatoire de l'absorption des liquides intestinaux.

Il a été rapporté que de fortes concentrations de cuivre inhibent l'enzyme catalase (CAT) dans le foie, les branchies et le muscle après 24 heures d'exposition chez la carpe (*Cyprinus carpio* L.) [53]. Radhakrishnaiah et al. [54] ont enregistré une stimulation de la glyco-génolyse chez les poissons, *L. rohita*, lors d'une exposition à une concentration sublétales de cuivre. Sanchez et al. [55] ont montré que le Cu était capable d'induire un stress oxydatif chez les poissons (*Gasterosteus aculeatus*) avant même l'accumulation significative de métaux dans le foie. Cyriac et al. [56] ont montré que les poissons fortement exposés au cuivre présentaient une augmentation de l'hématocrite et de l'hémoglobine dans le sang, probablement en raison de modifications des paramètres sanguins entraînant un gonflement des érythrocytes ou la libération de gros globules rouges de la rate. Nussey et al. [57] ont rapporté cela; pendant l'intoxication au cuivre; la libération d'érythroblastes résulte généralement d'un taux accru de catabolisme des globules rouges.

Des effets sur la reproduction sont observés à de faibles niveaux de Cu et comprennent un blocage du frai, une réduction de la production d'œufs par femelle, des anomalies chez les alevins fraîchement éclos, une réduction de la survie des jeunes et d'autres effets [44]. Gainey

et Kenyon [58] ont mentionné que l'exposition des poissons à des concentrations sublétales de cuivre entraîne une activité cardiaque et une réduction de la fréquence cardiaque. Un niveau de Cu de 20 mg/kg dans le régime alimentaire a considérablement réduit le gain de poids du tilapia en croissance [59].

Les effets toxiques chroniques peuvent induire une croissance médiocre, une réponse immunitaire diminuée, une durée de vie raccourcie, des problèmes de reproduction, une faible fertilité ainsi que des modifications de l'apparence et du comportement [60]. Eyckmans et al. (2009) ont constaté une augmentation de l'activité du superoxyde dismutase dans les branchies de la truite arc-en-ciel après trois jours d'exposition à 20 mg/L de cuivre [61]. Barjhoux et al. [62] ont étudié l'effet de sédiments enrichis en Cu sur le medaka japonais pendant tout le stade embryonnaire (les concentrations variaient entre 6,95 et 23,1 µg/g d.w.). Ils ont observé des larves déformées jusqu'à 52% dans les populations. Les échantillons ont été examinés à l'éclosion et les difformités observées étaient principalement vertébrales (principalement cyphose, lordose et larves en forme de C) et cardiovasculaires (principalement positionnement anormal et bouclage cardiaque).

### I.3.2.3. Propriétés chimiques

Le **Tableau 6** nous renseigne sur les propriétés physico-chimiques de Cuivre

**Tableau 6 : Les propriétés physico-chimiques de l'élément du Cuivre [ 83 ]**

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

### **I.3.3. Zinc ( Zn)**

#### **I.3.3.1. Définition**

Le zinc (Zn) est le deuxième oligo-élément le plus abondant après le Fe. Il s'agit d'un oligo-élément essentiel et d'un micronutriment dans les organismes vivants. Il se trouve presque dans toutes les cellules et participe à la synthèse des acides nucléiques. Il est présent dans de nombreuses enzymes [63]. De plus, le Zn est impliqué dans des fonctions plus complexes, telles que le système immunitaire, la neurotransmission et la signalisation cellulaire [64, 65]. Il peut être présent dans l'eau sous forme de cation libre sous forme de complexes de zinc solubles, ou peut être adsorbé sur des matières en suspension. Le zinc et ses composés sont largement utilisés dans le commerce et en médecine. Les sources les plus courantes sont la ferronnerie galvanisée, le chlorure de zinc utilisé en plomberie et les peintures contenant du zinc [66]. Les déchets de zinc peuvent avoir une toxicité directe sur les poissons à des concentrations accrues dans l'eau [67], et les pêcheries peuvent être affectées par le zinc seul ou plus souvent en même temps que le cuivre et d'autres métaux [44,68].

#### **I.3.3.2. Effets toxiques**

Les branchies [65], où l'absorption de  $Ca^{2+}$  est perturbée, sont la cible principale de la toxicité du Zn d'origine hydrique, entraînant une hypocalcémie et la mort éventuelle [67]. Les autres critères de toxicité varient chez les poissons d'eau douce et de mer, les plus courants étant la survie, la croissance, la reproduction et l'éclosion [65]. De plus, le rein du poisson est considéré comme un organe cible pour l'accumulation de Zn [69].

Les symptômes cliniques et l'image patho-anatomique de l'empoisonnement au zinc chez les poissons sont similaires à ceux du cuivre [70,71]. Le zinc provoque la mortalité, un retard de croissance, des modifications respiratoires et cardiaques, une inhibition de la fraie et une multitude d'effets néfastes supplémentaires qui menacent la survie des poissons. Gill, le foie, les reins et les muscles squelettiques sont endommagés [44]. Chez les poissons, le zinc augmente considérablement l'activité des transaminases sériques chez certains poissons d'eau douce [72].

La prolifération des Gill, la stimulation des cellules muqueuses et une augmentation de la production de mucus se produisent généralement en réponse à une exposition au zinc [50]. Le premier signe de dommages aux branchies est le détachement des cellules de chlorure de l'épithélium sous-jacent. L'espace sous-épithélial s'agrandit en raison du détachement des cellules épithéliales de la lame basale. La distance entre l'eau et le sang peut plus que doubler, rendant l'échange gazeux plus difficile [44]. Abd El-Gawad[74] a mentionné que les poissons *Oreochromis niloticus* exposés au sulfate de zinc présentaient des branchies pâles et congestionnées. La couverture épithéliale des filaments branchiaux était hyperplasique et œdémateuse, avec une couverture épithéliale vacuolisée des rameurs branchiaux. Les espaces sanguins lamellaires présentaient une télangiectasie. Il a été démontré que l'exposition au zinc induisait des altérations histopathologiques dans le tissu ovarien de *Tilapia nilotica* (dégénérescence et hyperémie) [75] et dans le tissu hépatique d'*Oreochromis mossambicus* (hyalinisation; vacuolisation des hépatocytes; gonflement cellulaire et congestion des vaisseaux sanguins) [76].

### I.3.3.3. Propriétés physico-chimiques

Le **Tableau 7**, nous renseigne sur les propriétés physico-chimiques de l'élément du Zinc .

**Tableau 7** :les propriétés physico-chimiques de Zinc[83]

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

Enfin, pour protéger les systèmes aquatiques et les poissons de la pollution par les métaux lourds, de nouvelles méthodes d'élimination des polluants, y compris des métaux lourds, des eaux usées doivent être appliquées. Parmi ceux-ci figurent des traitements au charbon actif en poudre ou en grains, l'ozonation, la lumière ultraviolette et l'osmose inverse [77]. Pour les stations de traitement des eaux usées, le charbon actif en poudre ou en grains et / ou l'ozonisation en combinaison avec différents types de filtres à sable sont actuellement les technologies de traitement de pointe des eaux usées les plus courantes [78, 79]. De plus, les nouvelles technologies telles que le diagramme de flux environnemental (EFD) doivent être considérées [80,81].

#### **I.4. Nouveaux aspects sur la distribution et le métabolisme des oligo-éléments essentiels après une exposition alimentaire à des métaux toxiques.**

Dans les conditions environnementales actuelles, une augmentation de la pollution due à des métaux tels que le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et le méthylmercure (MeHg) doit être anticipée. Les effets résultants se manifesteront particulièrement dans la chaîne alimentaire. L'apport quotidien en métaux toxiques dans différentes parties du monde est différent et dépend à la fois des habitudes alimentaires et de la concentration dans les aliments. L'ingestion orale de ces métaux toxiques perturbe le métabolisme des éléments essentiels, notamment le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe) et le sélénium (Se).

Le rapport global de la concentration de Cu, Zn, Fe et Se sur Cd dans le rein humain est le plus bas en comparaison avec Hg et Pb. Une augmentation du cuivre dans les reins et des pertes urinaires peuvent être des dénominateurs communs dans la manifestation de la toxicité rénale induite par les métaux lourds.

Les facteurs affectant la disponibilité et la perte de cuivre doivent être identifiés et mesurés. La concentration critique dans les reins pour le Cd, le Pb et le MeHg devrait être révisée par rapport aux éléments essentiels [83].

## Références bibliographiques

- [1] ALLIPRANDI, G.(1979).Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques-I Eléments de Céramurgie et de Technologie. *Editions Septima Paris*, 11-20.
- [2] WEIBULL, W. A .(1939).statistical theory of the strength of materials.*Proc. Ing. VatenkapAkad. Handl*, 151.
- [3] WEIBULL, W.A . (1951).statistical distribution function of wide applicability, *J. Appl. Mech* ,18 (3), 253.
- [4] Ahmed, Z., Khalifaa., ÖzlemCizera., YiannisPontikesb., Andrew Heathc. PascalinePatureaud., Susan, A., Bernale., Alastair, T.M.(2020) .Marshc,eAdvances in alkali-activation of clayminerals.*Cement and ConcreteResearch*, 132 106050.
- [5] Laurent Caner. (2011). PHYLLOSILICATES DES SOLS : DEL'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION. HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES.*Université de Poitiers* .
- [6] OHANSEN, K.M., RICHERSON, D.W., SCHULDIES, J.J. (1980).Ceramic Components forTurbineEngine.*AiResearch* , 21-2794(08).(6)
- [7] Azzouz ,F.(2006). « Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, thèse de magister. *Université Abou BekrBelkaid - Tlemcen*, p12-14 ».
- [8]Akçay, G., Akçay, M., Yurdakoc, K.(2006). « The characterization of preparedorganomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoicacid herbicidesfromaqueous solution.*J. Colloid and Interface Sci*, 296 , 428-433 ».
- [9] Bonnet, M.( 2007). « Evaluation des actions de lutte contre les pollutions diffuses agricoles (curatif/préventif) dans le cadre de la démarche AAC, EHESP (*Ecole deshautes Etudes en Santé Public*), 62p ».
- [10] Betega et al.( 2008). « Organoclays: properties, preparation and application. *Appl. Clay Sci*.42, 8-24 ».
- [11] Bardon, Ch., Bieber , M.T., Cuies ., Jacquine, C., et Nectown, A.(1983). « Revue

de l'institut français du pétrole (I.F.P), vol ».

- [12] **Witthuhn., et al.**(2005). « Sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenol in the presence of organoclays. *Appl. Clay Sci*, 28, 55-66 ».
- [13] **Zcan, A.O., et al.**( 2007). « Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 173–179 ».
- [14] **Demirbas ,A.** ( 2009). « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *J. Hazard. Mater*, 167, 1–9 ».
- [15] **Ma, Y., et al.**(2010). « Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta Part A*, 76, 122–129 ».
- [16] **He, H., et al.** (2010). « Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science*, 48, 67–72 ».
- [17] **Borisover, M., et al.** (2011). « The potential of thermally treated organobentonites to adsorb organic compounds from water. *Applied Clay Science* ».
- [18] **Zhou, Y., et al.**(2011). « Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2, 4-DCP from industrial wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 166, 176–183 ».
- [19] **Betega et al.** (2008). « Organoclays: properties, preparation and application. *Appl. Clay Sci*, 42, 8-24 ».
- [20] **RHODES, J.F., ROOTARE, H.M., SPRINGS, C.A., PETERS, J.E.**(1986). *Annual Meeting of the American Ceramic Society-Chicago*, (7)
- [21] **McLEAN, A.F., FISCHER, F.A.**(1977). Brittle material design- high temperature gas turbine, Army Materials and Mechanics Research Center-CTR-77-20, *Interim Report*, 111-114.
- [22] **SALAÛN, A.**(1998). 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*,
- [23] **ZANZOUN, H.**( 1995). Optimisation des étapes d'élaboration de céramiques à partir d'argiles du Maroc, *Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle de l'Université Ain Chock Casablanca*,
- [24] **ABDULLA, M., CHMIELNICKA, J.**(1990). New Aspects on the Distribution and Metabolism of Essential Trace Elements after Dietary Exposure to Toxic Metals. *Biological Trace Element Research*, 23: 25-53.
- [25] **BECKER, W., KUMPLAINEN, J.**(1991). Contents of essential and toxic mineral Elements in Swedish Market-Baskets diets in 1987. *British Journal of Nutrition*, 66: 151-160.

- [26] **BULINSKI, R., BLONIARZ, J., LIBELT, B.** (1993). Presence of some Trace Elements in Polish Food Products. XV. Contents of Lead, Copper, Cadmium, Nickel, Chromium, Zinc, Cobalt, Manganese, Copper and Iron in some Milk Products. *Bromatologiai. ChemiaToks*, 26 23-27.
- [27] **CHANG, L. W.** (1990). The Neurotoxicology and Pathology of Organomercury, Organolead and Organotin. *Biomed. Environ Sci. Res*, 3 : 125-151.
- [28] **CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION:** CX/FAC 95/18. Nov. 1994. Discussion Paper on Lead, 22. Sess. March 1995.
- [29] **DARMONO, D., DENTON, G. R. W.** (1990). Heavy Metal Concentrations in the Banana prawn, *Peneaus merguensis*, and leader prawn, *P. monodon*, in the townsville region of Australia. *Bull. Environ. Contam, Toxicol*, 44: 479-486.
- [30] **HENICK-KLING, T., STOEWSAND, G. S.** (1993). Lead in Wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44: 459-463.
- [31] **IGWEGBE, A. O., BELHAJ, H. M., HASSAN, T.M., GIBALI, A. S.** Effect of Highway's Traffic on the Level of Lead and Cadmium in Fruits and Vegetables grown along the roadsides. *Journal of Food Safety*, 13: 7-18.
- [32] **GAZZA, F.** (1990). Lead and Cadmium: Sources, Metabolism, Dangers and Presence in Meat and Meat Products. *Ann. Della Facolta di Med. Ve*, 10: 171-181.
- [33] **GALAS-GORCHEV, H.** (1991). Dietary Intake of Pesticide Residues: Cadmium, Mercury and Lead. *Food Add. and Cont*, 8: 793-806.
- [34] **JONES, R. R.** (1989). The Continuing Hazard of Lead in Drinking Water. *Lancet*, 16: 669-670.
- [35] **MASLOWSKA, J., AHMADI, M.** (1991). Determination of presence of toxic elements in Molasses and defeco-saturation sludge by atomic emission Spectr. *Przemysl Spozyczy*, 45: 201-203.
- [36] **TEISSEDE, P.L., CABANIS, M.T., CHAMPAGNOL, F., CABANIS, I.C.** (1994). Lead Distribution in grape berries. *American Journal of Enology and Viviculture*, 45: 220-228.
- [37] **Begum, G., Venkateswara Rao, J., Srikanth, K.** (2006). Oxidative stress and changes in locomotor behavior and gill morphology of *Gambusia affinis* exposed to chromium. *Toxicol. Environ. Chem*, 88: 355-365.

- [38] Monteiro, S.M., dos Santos, N.M.S., Calejo.M., Fontainhas-Fernandes, A., Sousa, M. (2009).Copper toxicity in gills of the teleost fish, *Oreochromis niloticus*: Effects in apoptosis induction and cell proliferation.*Aquat.Toxicol*, 94: 219-228.
- [39]Sfakianakis, D.G., Renieri.E., Kentouri.M., Tsatsakis, A.M. (2015).Effect of heavy metals on fish larvae deformities.*A review.Enviro. Res*, 137: 246–255.
- [40] Abdel-Tawwab, M., Mousa, M.A.A., Abbass, F.E.(2007). Growth performance and physiological response of African catfish, *Clarias gariepinus* (B.) fed organic selenium prior to the exposure to environmental copper toxicity.*Aquaculture*,272: 335-345.
- [41]Michael, P.(1986).Ecological methods for field and laboratory investigations. *TATA McGraw-Hill Publishing Company Ltd., New Delhi*.
- [42] Jezierska, B., Witeska, M. (2006).The metal uptake and accumulation in fish living in polluted waters.
- [43]Svobodová, Z.(1993).Water Quality and Fish Health. *FAO, Rome, EIFAC technical paper* No. 54, 67pp.
- [44] Sorensen EMB.(1991).Metal poisoning in fish.*Environmental and Life Sciences Associates*.
- [45]Boyd CE .(1990.)Water quality in ponds for aquaculture.*Alabama Agricultural Experiment Station, Auburn University, USA*.
- [46] Thophon, S., Kruatrachue, M., Upatham, E.S., Pokethitiyook, P., Sahaphong, S, et al. (2003).Histopathological alterations of white seabass, *Latescalcarifer*, in acute and subchronic cadmium exposure.*Environ Pollut.* 121: 307-320.
- [47] Varanka, Z., Rojik, I., Varanka, I., Nemcsók, J., Ábrahám, M.(2001).Biochemical and morphological changes in carp (*Cyprinus carpio* L.) liver following exposure to copper sulfate and tannic acid.*Comp. Biochem. Physiol. C* 128: 467-478.
- [48] Arellano, J.M., Storch, V., Sarasquete, C.(1999).Histological changes and copper accumulation in liver and gills of the Senegales Sole, *Solea senegalensis*.*Ecotoxicol. Environ. Saf.*44: 62-72.
- [49] Figueiredo-Fernandes, A., Ferreira-Cardoso, J.V., Garcia-Santos, S., Monteiro, S.M., Carrola, J., Matos, P., et al.(2007).Histopathological changes in liver and gill epithelium of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus*, exposed to waterborne copper. *Pesq. Vet. Bras*,27: 103-109.
- [50] Pieterse,G.M. (200). Histopathological changes in the testis of *Oreochromis mossambicus*(Cichlidae) as a biomarker of heavy metal pollution.

- [51] Vutukuru, S.S., Suma, C.h., RadhaMadhavi, K., Juveria., SmithaPauleena, J., et al. (2005). Studies on the development of potential biomarkers for rapid assessment of copper toxicity to freshwater fish using *Esomus danricus* as model, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2: 63-73.
- [52] Kamunde, C., Wood, C.M. (2003). The influence of ration size on copper homeostasis during sublethal dietary copper exposure in juvenile rainbow trout *Oncorhynchus mykiss*, *Aquat. Toxicol.* 62: 235-254.
- [53] Grosell, M., McDonald, M.D., Walsh, P.J., Wood, C.M. (2004). Effects of prolonged copper exposure in the marine gulf toadfish (*Opsanus beta*) II: copper accumulation, drinking rate and Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-ATPase activity in osmoregulatory tissues. *Aquat. Toxicol.* 68: 263-275.
- [54] Radhakrishnaiah, K., Venkataramana, P., Suresh, A., Sivaramakrishna, B. (1992). Effects of lethal and sublethal concentrations of copper on glycolysis in liver and muscle of the freshwater teleost, *Labeo rohita* (Hamilton). *J. Environ. Biol.* 13: 63-68.
- [55] Sanchez, W., Palluel, O., Meunier, L., Coquery, M., Porcher, J.M., Aït-Aïssa, S. (2005). Copper-induced oxidative stress in three-spine stickleback: relationship with hepatic metal levels. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 19: 177-183.
- [56] Radi, A.A.R., Matkovic, B. (1988). Effects of metal ions on the antioxidant enzyme activities, protein contents and lipid peroxidation of carp tissues. *Comp. Biochem. Physiol. C*, 90: 69-72.
- [57] Cyriac, P.J., Antony, A., Nambisan, P.N.K. (1989). Hemoglobin and hematocrit values in the fish *Oreochromis mossambicus* (Peters) after short term exposure to copper and mercury. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 43: 315-320.
- [58] Nussey, G., Van Vuren, J.H.J., du Preez, H.H. (1995). Effect of copper on the haematology and osmoregulation of the Mozambique tilapia, *Oreochromis mossambicus* (Cichlidae). *Comp. Biochem. Physiol.* C 111: 369-380.
- [59] Gainey, L.F., Kenyon, J .R. (1990). The effects of reserpine on copper induced cardiac inhibition in *Mytilus edulis*. *Comp. Biochem. Physiol.* C 95: 177-179.
- [60] Shiau, S.Y., Ning, Y.C. (2003). Estimation of dietary copper requirements of juvenile tilapia, *Oreochromis niloticus* x *O. aureus*. *Anim. Sci.* 77: 287-292.
- [61] Yacoub, A.M., Gad, N.S. (2012). Accumulation of some heavy metals and biochemical alterations in muscles of *Oreochromis niloticus* from the River Nile in Upper Egypt. *Int. J. Environ. Sci. Eng.* 3: 1-10.

- [62] Eyckmans, M., Celis, N., Horemans, N., Blust, R., De Boeck, G. (2011). Exposure to waterborne copper reveals differences in oxidative stress response in three freshwater fish species. *Aquat. Toxicol*, 103: 112-120.
- [63] Sfakianakis, D.G., Renieri, E., Kentouri, M., Tsatsakis, A.M. (2015). Effect of heavy metals on fish larvae deformities. *A review. Environ. Res*, 137: 246–255.
- [64] Zaki, M.S., Sharaf, N.E., Osfor, M.H. (2010). Effect of vanadium toxicity in *Clarias lazera*. *J Am Sci*, 6: 291-296.
- [65] Hogstrand, C. (2011). *Zinc. Academic Press, New York, USA*.
- [66] Clarke, M.L., Harvey, D.G., Humphreys, D.J. (1981). *Veterinary Toxicology*.
- [67] Celik, U., Oehlenschläger, J. (2004). Determination of zinc and copper in fish samples collected from Northeast Atlantic by DPSAV. *Food Chem*, 87: 343-347.
- [68] Alabaster, J.S., Lloyd, R. (1982). Water quality criteria for freshwater fish.
- [69] Omar, W.A., Saleh, Y.S., Marie, M.A.S. (2014). Integrating multiple fish biomarkers and risk assessment as indicators of metal pollution along the Red Sea coast of Hodeida, Yemen Republic. *Ecotoxicol. Environ. Saf*, 110: 221–231.
- [70] Svobodová, Z. (1993). Water Quality and Fish Health. FAO, Rome, EIFAC technical paper No. 54, 67pp.
- [71] Farombi, E.O., Adelowo, O.A., Ajimoko, Y.R. (2007). Biomarkers of oxidative stress and heavy metal levels as indicators of environmental pollution in African cat fish (*Clarias gariepinus*) from Nigeria Ogun River. *Int J Environ Res Public Health*, 4: 158-165.
- [72] Niyogi, S., Wood, C.M. (2006). Interaction between dietary calcium supplementation and chronic waterborne zinc exposure in juvenile rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Comp Biochem Physiol, C* 143: 94-102.
- [73] Nemcsók, J., Benedeczky, I., Boross, L., Asztalos, B., Orban, L. (1981). Subcellular localization of transaminase enzymes in fishes and their significance in the detection of water pollution. *Acta Biol Szeged*, 27: 9-15.
- [74] Mallat, J. (1985). Fish gill structural changes induced by toxicants and other irritants. *A statistical review. Can J Fish Aquat Sci*, 42: 630-648.
- [75] Abd El-Gawad, A.M. (1999). Histopathological studies on the liver and gills of *Tilapia nilotica* (*Oreochromis niloticus*) exposed to different concentrations of lead acetate and zinc sulphate. *J Egypt Ger Soc Zool*, 30: 13-22.
- [76] Cavas, T., Garanko, N.N., Arkhipchuk, V.V. (2005). Induction of micronuclei and binuclei in blood, gill and liver cells of fishes subchronically exposed to cadmium chloride and copper sulphate. *Food Chem Toxicol*, 43: 569-574.

- [77] Cariño, V.S., Cruz, N.C. (1990). Effects of low levels of zinc on the ovarian development of *Tilapia nilotica* Linneaus. *Sci Diliman*, 3: 34-40.
- [78] Maier, D., Blaha, L., Giesy, J.P., Henneberg, A., Köhler, H.R., et.al. (2014). Biological plausibility as a tool to associate analytical data for micropollutants and effect potentials in wastewater, surface water, and sediments with effects in fishes. *Water Research* [http:// dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.050](http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.050).
- [79] Gabet-Giraud, V., Miége, C., Choubert, J.M., Ruel. S.M., Coquery, M. (2010). Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ*, 408: 4257-4269.
- [80] Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., et al. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon. *Sci. Total Environ*, 461-462: 480-498.
- [81] Valipour, M., Mousavi, S.M., Valipour, R., Rezaei, E. (2013). A new approach for environmental crises and its solutions by computer modeling. In: *The 1st International Conference on Environmental Crises and its Solutions, Kish Island, Iran*.
- [82] ABDULLA, M., CHMIELNICKA, J. (1990). New Aspects on the Distribution and Metabolism of Essential Trace Elements after Dietary Exposure to Toxic Metals. *Biological Trace Element Research*, 23 25-53.
- [83] <https://www.lennotech.fr/periodique/elements/pb.htm>

# **Chapitre II: Phénomènes d'adsorption et applications des argiles**

## A .Les phénomènes d'adsorption

### II.1.Le réactif solide

Le solide ne peut pas être considéré comme un édifice cristallin idéal, où 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. 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 réactionnelle telle que nous l'avons défini précédemment [2].

### II.2.Adsorption

#### II.2.1.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.

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 classées en :

- (i) liaison de type Van der Waals (ou London) à l'origine de l'adsorption physique et ;
- (ii) 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 [2].

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 m<sup>2</sup>/ g.

### II.3.2. Les lois de l'adsorption

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

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\delta}{dC} \quad (1)$$

**Ou**  $\Gamma$  le nombre de molécules fixées par unité de surface (molécule/m<sup>2</sup>) ;

**C** la concentration moyenne de soluté (mg/g) ;

**d $\delta$**  la variation de tension superficielle de solvant en fonction de la concentration de soluté (élément trace métallique).

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

$$\frac{x}{m} = \frac{abC}{1 + bC} \quad (2)$$

et

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n} \quad (3)$$

**Ou** **x** la quantité de corps adsorbée par la masse m de l'adsorbant (mg/g) ;

**a, b, k**, les constantes pour un adsorbant et un soluté donnés ;

**C** la concentration de soluté à l'équilibre d'adsorption ( mg/g ).

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 :

- (i) 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,
- (ii) la concentration du soluté adsorbable,
- (iii) la surface offerte, qui est liée à la quantité de corps adsorbant et à sa surface spécifique surface (m<sup>2</sup>/g ) [2].

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 macropores et la seconde la mise en jeu de micropores tapissant la surface interne des macropores.

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

$$C_0 - C = Aq\sqrt{C_0}\sqrt{t} \quad (4)$$

ou  $C_0$  la concentration de soluté a l'instant  $t=0$ (mg/g) ;

$C$  la concentration de soluté a l'instant  $t$  (mg/g) ;

$A$  le paramètre caractérisant l'adsorbant ;

$q$  la quantité d'adsorbant mis en jeu (mg).

### II.2.2.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, rutile, bauxite, oxyde de zirconium, phosphates de calcium, silices : diatomées, silicates : kaolinite, bentonite, Zéolite, attapulgite dont les caractéristiques sont récapitulées dans le (**Tableau 8**).Ces corps prouvent être modifiés (activés) par calcination ou traitement chimique,sauf dans des conditions plus particulières l'expérience a montré que s'il fallait faire face à face à un problème ou 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 [2].

**Tableau 8** : Caractéristique des principaux adsorbants industriels

| Adsorbant        | Surface spécifique<br>( $m^2.g^{-1}$ ) | Taille des pores<br>(nm) | Porosité interne |
|------------------|--|--------------------------|------------------|
| Charbons actifs  | 400 à 2000                             | 1,0 à 4,0                | 0,4 à 0,8        |
| Zéolithes        | 500 à 800                              | 0,3 à 0,8                | 0,3 à 0,4        |
| Gels desilice    | 600 à 800                              | 2,0 à 5,0                | 0,4 à 0,5        |
| Alumine activées | 200 à 400                              | 1,0 à 6,0                | 0,3 à 0,6        |

### II.3. Cinétique

Sur le but d'étudier les mécanismes de la sorption et ses étapes potentielles de contrôle du taux qui incluent la masse processus de transport et de réaction chimique, les modèles cinétiques ont été exploités pour tester les données expérimentales. Cinétique de sorption est exprimé comme le taux de soluté qui contrôle la résidence temps de l'adsorbat dans l'interface solide-solution. En pratique, des études cinétiques ont été effectuées dans des réactions en discontinu en utilisant diverses concentrations initiales d'adsorbat, doses de sorbant, taille des particules, vitesses d'agitation, pH et température le long avec différents types d'absorbants et d'adsorbants. Ensuite, régression linéaire a été utilisée pour déterminer le meilleur taux cinétique équation.

En général, la sorption des ions métalliques augmentait avec temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre les montants adsorbés sur les absorbants et les quantités des adsorbats sont restés en solution. En général, les réactions de sorption a eu lieu rapidement aux stades initiaux et a progressivement ralenties pour atteindre son état d'équilibre[3].

Le temps pour atteindre l'équilibre variait avec les absorbants, les sorbants, la concentration initiale et l'état de la solution. Beaucoup de cinétique modèles ont été appliqués pour s'adapter au processus de sorption, qui comprennent modèle de taux de pseudo-premier et de pseudo-deuxième ordre, Weber et modèle de cinétique de sorption de Morris, Adam-Bohart-Relation de Thomas, modèle de réaction réversible du premier ordre, externe modèle de transfert de masse, équation de premier ordre de Bhattacharya et Venkobachar, le modèle d'Elovich et l'équation de Ritchie[4].

La cinétique pseudo-première et pseudo-deuxième ordre les modèles sont les modèles les plus populaires pour étudier la sorption cinétique de sorption et quantifier le degré d'absorption dans la sorption cinétique. La sorption de Cu (II) et de Pb (II) par activation le carbone de l'écorce d'eucalyptus a été évalué et la cinétique les données ont été adaptées de manière appropriée avec le pseudo-second ordre modèle de cinétique où la constante de vitesse de sorption et l'équilibre capacités augmentées avec la concentration initiale en ions de métaux lourds Sprynskyy et al. [5].

De nombreuses sorptions cinétiques d'ions métalliques ont été étudiées par le pseudo-premier ordre [6,7]. De nombreux travaux ont suggéré que le modèle de cinétique d'ordre pseudo-seconde était préférable pour simuler les données expérimentales. D'autres modèles cinétiques n'ont pas été largement utilisés. Baral et al. [8] ont utilisé le modèle cinétique de sorption de Weber et Morris pour corrélérer la biosorption de Cr (VI) sur de la sciure traitée, et ont montré que les données expérimentales étaient très bien simulées par un modèle de réaction réversible du premier ordre.

Il est également intéressant de noter que de nombreuses données cinétiques sur la sorption peuvent bien être simulées simultanément par différents modèles, ce qui ne signifie pas que les données expérimentales suivent différents modèles cinétiques. Parfois, les modèles cinétiques ne sont qu'une hypothèse du processus de sorption et n'ont aucune signification nécessaire. **Tableau 9** récapitule les équations fonctionnelles de différents modèles cinétiques

**Tableau9** : Equations fonctionnelles de différentes modèles cinétiques [4].

| Modèle cinétique           | Forme fonctionnelle                               |
|----------------------------|---|
| Lagergren                  | $\frac{dq}{dt} = K (q_e - q)$                     |
| BhattacharyayetVenkobachar | $\frac{dq}{dt} = K_1 C - K_2 C_s$                 |
| Pseudo-Premier-Ordre       | $\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q)$                   |
| Pseudo-Second-Ordre        | $\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q)^2$                 |
| Elovich                    | $\frac{dq}{dt} = \alpha \exp (-\beta q)$          |
| Adam-Bohart-Thomas         | $\frac{dq}{dt} = K_{sorp} C (q_e - q) - K_{desp}$ |

#### II.4. Thermodynamique

La thermodynamique de la sorption des ions métalliques a été étudiée largement. En général, il y a deux points communs types: processus de sorption endothermique et exothermique. Si la sorption augmente avec la température, cela signifie que la sorption est un processus endothermique. Considérant que la sorption diminue avec l'augmentation de la température, indique l'exothermique processus de sorption.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie les variations ( $\Delta S^\circ$ ) de la sorption de Cu (II) ont été calculées comme suit: prédire la nature du processus de sorption. L'élimination du Cu (II) augmenté avec l'augmentation de la température. Valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indique la faisabilité du processus et la nature spontanée de la sorption avec une préférence élevée pour Cu (II), pour tous adsorbants.

Les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  indiquent la résistance endothermique la nature du processus, tandis que les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  reflètent les affinités des adsorbants pour les ions Cu (II) et suggèrent quelques modifications structurelles de l'adsorbant et de l'adsorbant [9].

La capacité de sorption (Q) a augmenté avec l'augmentation de la température dans le cas de Fe (II), indiquant ainsi que le processus est de nature endothermique pour le système Fe (II)-lignite. En revanche, la sorption de Mn (II) a diminué avec l'augmentation

detempérature, indiquant un processus exothermique [10]. En outre, ils ont rapporté que les faibles valeurs d'enthalpie reflétaient la faible dépendance de la sorption à la température [11].

Dans les études sur la capacité et le comportement de sorption du thallium (III) sur le nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  du thallium (III) adsorbés sur le nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  a montré un processus endothermique [12]. Yuvaz et al. [13] ont calculé les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  de la sorption de Cu (II) sur la kaolinite turque et les valeurs ainsi obtenues sont respectivement de 39,52 kJ. mol<sup>-1</sup>, 11,7 J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et 4,61 kJ .mol<sup>-1</sup>. Echeverria et al. [14] ont rapporté les valeurs de  $\Delta H^\circ = 16,8$  kJ. mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\circ = 58$  J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup> et  $\Delta G^\circ = -1,04$  kJ.mol<sup>-1</sup> de la sorption de Ni (II) sur l'illite. Entezari et al. [15] ont comparé les résultats obtenus pour l'élimination du Cu (II) et Ions Pb (II) de systèmes simples et binaires en présence et absence d'échographie.

Les valeurs négatives de la norme énergie libre de Gibbs, valeurs positives de l'enthalpie standard et les valeurs positives des entropies standard indication de la nature spontanée et endothermique de la sorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  sur le sorbant et le caractère aléatoire croissant à l'interface solide/liquide.

La sorption de différents ions des métaux lourds sur divers adsorbants sont très divergents, les paramètres de sorption des ions métalliques sont dominés par la nature de l'ion métallique et lessorbants, les forces ioniques et les conditions expérimentales, etc.

#### II.4.1. Isotherme de sorption

Plusieurs modèles d'isothermes de sorption ont été appliqués décrire des données expérimentales d'isothermes de sorption. Les formes fonctionnelles des isothermes largement utilisés sont énumérées dans le (Tableau 10). Par souci de commodité, explicitée simple les modèles sont préférés et couramment utilisés; ceux-ci inclus plusieurs modèles isothermes à deux et trois paramètres. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus fréquemment utilisés.

#### II.4.2. Modèles employés.

Le modèle de Freundlich est une équation empirique et approprié pour une surface très hétérogène, en dehors de la capacité de bien représenter dans la plupart des cas (comme le montre les valeurs de corrélation), une signification physique de  $1/n$  n'était pas claire dans plusieurs systèmes étudiés [16,17].

Le Langmuir isotherme basé sur trois hypothèses, à savoir la sorption est limitée à une couverture monocouche, tous les sites de surface sont identiques et seulement peut accueillir un atome adsorbé et la capacité d'une molécule à adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation de ses sites voisins. Dans le modèle de Langmuir, la capacité de saturation  $q_{\max}$  est censée coïncider avec saturation d'un nombre déterminé de sites de surface identiques et tel, il devrait logiquement être indépendant de la température.

Cependant, cela s'oppose à la condition réelle de petit à augmentation modeste [18-30] et diminution [31-33] en  $q_{\max}$  avec la température est généralement observée. Il y a d'autres équations contenant deux paramètres d'ajustement isotherme de Temkin, isotherme de Redlich-Paterson, équations de Huggins et Dubinin-Raduskevich, isotherme de Halsey, modèles isothermes de Brunauer-Emmer-Teller (BET). L'isotherme Redlich-Paterson est l'un des trois paramètres les plus utilisés modèle isotherme, qui est une combinaison de Langmuir et Modèle Freundlich. Il aborde le modèle de Freundlich à haute concentration et est en accord avec la faible concentration limite de l'équation de Langmuir. Cette équation est assez populaire pour la prévision des données de sorption des ions de métaux lourds [34-38].

Le modèle isotherme de Toth, qui est similaire au modèle Redlich-Peterson, combine les caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Toth l'équation possède la limite de type loi Henry correcte en plus un paramètre pour décrire les hétérogénéités du système. De plus, l'isotherme Sips offre une précision raisonnable prévision des résultats expérimentaux de la biosorption des métaux lourds avec une valeur élevée de coefficient de corrélation ( $R^2$ ) [39-41]. Dans la sorption des ions Cu (II), Cd (II) et Pb (II) sur *Caulerpalentillifera*, le coefficient de corrélation  $R^2$  reste proche de l'unité [42].

### Nomenclature

- ✓ Concentration d'équilibre  $C_e$  (mg/L) ;
- ✓ Solubilité de l'adsorbat de  $C_s$  à une température donnée ( ) ;
- ✓ Energie caractéristique solide vers un composé de référence  $E_0$  (KJ/kg) ;
- ✓ Capacité de sorption monocouche saturée Dans les équations cinétiques  $q_{\max}$  (mg/g) ;
- ✓ la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre  $q_e$  (mg/g) ;
- ✓ la quantité de soluté adsorbé à un moment donné «t»  $q$  (mg/g) ;
- ✓ les concentrations de sorbate en solution à un moment donné «t»  $C$  (mg/L) ;
- ✓ les concentrations de sorbate dans le sorbant à tout moment «t»  $C_s$  (mg/L) ;

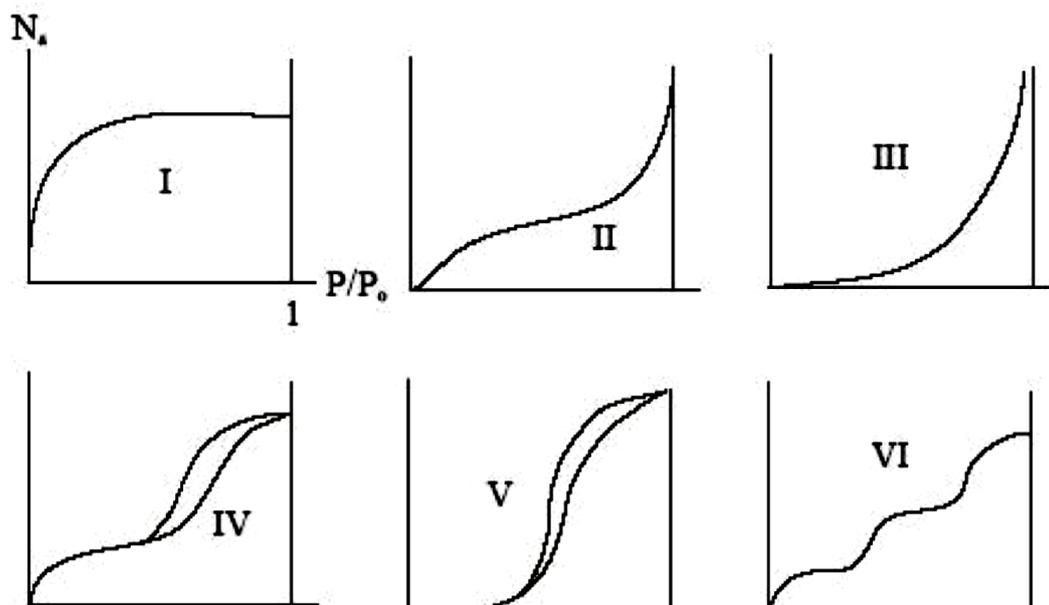
### II.4.3. Types d'isothermes d'adsorption

Un certain nombre de modèles décrit les différents types d'isothermes d'adsorption. En outre, les différentes isothermes s'arrêtent à une pression de saturation  $P_{\text{sat}}$  ; pression qui

dépend du système adsorbat- adsorbant et de la température. Il est décrit dans la littérature six types d'isothermes d'adsorption selon la classification B.D.D.T. (Brunauer, Deming, Deming et Teller) [43]. La forme générale de ces isothermes est présentée sur la **Figure 13**.

**Tableau 10** : Les équations fonctionnelles des différents modèles de sorption [4].

| Isotherme                        | Forme fonctionnelle  |
|----------------------------------|--|
| Freundlich                       | $q_e = k_F C_e^{1/n}$  |
| Langmir                          | $q_l = q_{\max} \frac{KlC_e}{1+KlC_e}$   |
| Temkin                           | $q_e = \frac{RT}{b} \ln(aC_e)$   |
| Dubinin-Radushkenich             | $q_e = q_{\max} \exp \left( -\left( \frac{RT \ln(C_e/C_s)}{\beta E_0} \right)^2 \right)$ |
| Flory-Huggins                    | $\log \frac{\theta}{C_0} = \log k_{FH} + n_{FH} \log (1-\theta)$                         |
| Halsey                           | $q_e = \left( \frac{Kh}{C_e} \right)^{1/n}$  |
| Brunauer, Emmeltand Teller (BET) | $q_e = q_{\max} \frac{BCe}{Q_{\max}(Ce - Cs)(1 + (B-1)(\frac{Ce}{Cs}))}$                 |
| Sips                             | $q_e = q_{\max} \frac{(KsCe)^\gamma}{1 + (KsCe)^\gamma}$                                 |
| Toth                             | $q_e = q_{\max} \frac{btCe}{(1 + (btCe)^n)^{1/n}}$                                       |
| Redlich-Paterson                 | $q_e = \frac{KrpCe}{1 + arpC\beta e}$  |



**Figure 13** : Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller).

- Les *isothermes de type I* est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une adsorption mono-couche, malgré l'augmentation de la pression : Cette isotherme est

obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

- Les *isothermes de types II et III* sont caractérisées par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre, elles sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. C'est une adsorption multimoléculaire.
- Les *isothermes de type IV et V* sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.
- L'*isotherme d'adsorption à marches du type VIa* a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre « adsorption multicouche » sur une surface non poreuse.

#### II.4.4. Mécanisme de sorption

Afin de comprendre le mécanisme de la sorption, de grandes quantités de travail ont été effectuées pour étudier la influence du processus de sorption en utilisant différents types des technologies telles que la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) , [44], la spectroscopie Infrarouge à réflexion totale atténuée, la spectroscopie (ATR-IRTF), [45], la diffraction des rayons X (DRX), [46] et la mobilité électrophorétique (ME).

Les traitements des minéraux argileux avec de l'acide inorganique de teneur relativement élevée concentration et généralement à haute température sont un important contrôle de l'altération et de la genèse des minéraux. Les traitements peuvent souvent remplacer les cations échangeables par  $H^+$  et les ions  $Al^{3+}$  et d'autres cations s'échappent des deux groupes tétraédriques et des sites octaédriques, laissant les groupes de  $SiO_4$  en grande partie intacts, qui augmente généralement la surface et l'acidité de la minéraux argileux, ainsi que l'élimination de plusieurs minéraux impurifiés et dissolution partielle des couches externes.

Les matériaux modifiés ont montré une plus grande capacité de sorption dans l'élimination des ions de métaux lourds par rapport aux matériaux non traités [47].

## B .Application des argiles dans l'adsorption des métaux lourds

### II.1. Introduction

Les argiles occupent une place prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires. Les roches argileuses sont formées de mélanges de minéraux argileux, auxquels viennent s'associer des minéraux alloènes (Quartz, feldspaths, micas, minéraux lourds) ou authigènes (anatase, sulfates, etc.). Les minéraux argileux commencent seulement à être bien connus ; c'est les résultats des progrès techniques, en particulier des méthodes : analyses thermiques différentielles et surtout les rayons X, permettant de déterminer la structure des minéraux. La disposition des atomes dans les feuillets élémentaires des minéraux argileux est la seule base possible d'une classification [48].

Dans les ouvrages de référence, différentes définitions d'argile sont proposées. Par exemple, Eslinger et Peaver définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine <2 microns des roches et des sols. Par contre, Weaver regroupe tous les minéraux phyllosilicatés sans aucune connotation de taille et propose d'utiliser le terme de "physils " pour éviter les confusions [49].

Les propriétés minéralogiques et physico-chimiques des argiles suscitent un intérêt particulier dans beaucoup d'applications dont le traitement des eaux, peinture, barrière pour les polluants, adsorbant, catalyseur, etc. (Grim ; Moore et Reynolds ; Bergaya et Lagaly). L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, leur bas coût, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires.

Le comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant (Brigatti et al; Bereket et al.Auboiroux) explique les nombreux travaux concernant les réactions d'échanges dans le système argile-eau [50].

Les argiles jouent alors divers rôles par leurs propriétés physico-chimiques particulières; par leurs charges négatives, elles fixent les cations sous la forme échangeable; avec la matière organique elles contribuent à une organisation structurale favorable à la circulation de l'eau et de l'air; par leur capacité d'absorber de l'eau entre les feuillets (Argiles gonflantes). Toutes ces propriétés font de l'argile un matériau d'une qualité exceptionnelle [51].

Plusieurs travaux antérieurs à travers le monde ont montré que des minéraux argileux de smectite, de montmorillonite, de bentonite, d'Illite, de vermiculite, de Kaolinite ou encore

de sépiolite ont des capacités d'adsorption des métaux lourds dans les effluents et les eaux contaminées. Récemment, des études conduites sur des mélanges d'argiles naturelles ont montré leur efficacité pour l'élimination de certains ions dans des solutions aqueuses synthétiques. Le paramètre le plus important, contrôlant l'adsorption des métaux lourds relevé dans la littérature est le pH [52].

## II.2. Adsorption des ions métalliques

### II.2.1 Adsorption des ions métalliques de la solution aqueuse

Adsorption des ions métalliques de la solution aqueuse sur les oxydes, les minéraux argileux et les argiles ont fait l'objet d'intérêt pour la chimie ainsi que dans d'autres domaines de recherche. On considère que l'adsorption des ions de métaux lourds et des complexes sur les minéraux argileux se produit à la suite d'échange d'ions, complexation de surface, hydrophobe interaction et interaction électrostatique [53].

Les minéraux argileux jouent un rôle important dans l'accumulation, l'adsorption/ désorption, ainsi que les processus d'échange de ions métalliques. On peut en déduire que le l'adsorption d'ions métallique par les kaolinites et les smectites résulte de coordination de la surface de la sphère interne dépendante du pH avec les groupes hydroxyle de bord [54] et l'ion de la sphère extérieure échange avec les sites de surface négatifs permanents [55]. La magnitude de la charge de surface et son origine (tétraédrique ou octaédrique ; **Figure 14**) devrait déterminer la sélectivité des surfaces de silicate pour différents métaux ions [56,67, 58].

Les sites responsables de l'adsorption étaient supposés être les charges permanentes, les groupes/SOH et des groupes carboxyle ayant des valeurs de pK proches de celles des/SOH , groupes aluminol et phénol , un groupe avec des valeurs de pK proches de celle de l'aluminol groupes. On peut en déduire que les résultats d'adsorption d'ions métalliques par les kaolinites et les smectites de la coordination superficielle de la sphère interne dépendante du pH avec les groupes hydroxyle de bord [59] et l'ion de la sphère extérieure échange avec les sites de surface négatifs permanents [60].

La magnitude de la charge de surface et son origine (tétraédrique ou octaédrique) devrait déterminer la sélectivité des surfaces de silicate pour différents métaux ions [61].

De plus, les composants organiques des argiles et les sols comportant des groupes carboxyle, phénol ou amine peuvent participer à la rétention des ions de métaux lourds par complexation. Pour le  $\text{CaCO}_3$ , Papadopoulos et Rowell[62], comme la plupart des ions métalliques sont adsorbés par les smectites par échange d'ions, la surface de ces minéraux peut facilement être saturée de cations alcalins et alcalino-terreux.

De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent

presque toujours des métaux toxiques. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis. Plusieurs procédés de traitement ont été essayés pour éliminer ces polluants. On peut citer l'utilisation des argiles comme adsorbant. Plusieurs travaux montrant le rôle d'écran (antipollution) joué par les argiles ont été réalisés. En effet, Wagner (1993) a étudié la migration des métaux lourds dans les sous-sols [63].

### **II.2.2. Sorption des ions de métaux lourds à partir de solutions aqueuses**

Le transfert de substances d'une phase mobile (liquide ou gazeux) à une phase solide est un phénomène universel parmi la mobilité des substances dans les milieux aqueux poreux et milieux aquatiques.

Les propriétés de sorption des ions métalliques sont cruciales pour l'évaluation du comportement des ions métalliques dans l'environnement. Premièrement, diverses techniques et processus de traitement ont été utilisés pour éliminer les polluants contaminés eau. Parmi toutes les approches proposées, la sorption est l'une des méthodes les plus populaires et est actuellement considéré comme méthode efficace, rentable et économique pour les eaux usées purification.

Deuxièmement, la relation entre la catalyse et la sorption est considérée comme le domaine le plus important de science de surface. La condition préalable de la catalyse hétérogène se produire est la sorption (généralement chimique) de molécules de les substances réactives sur la surface interne ou externe du adsorbant ou du catalyseur; puis dissociation moléculaire de moins un ou deux composants réactifs, généralement précédés de diffusion en surface. De plus, des catalyseurs combinés avec des adsorbants posséder une capacité de sorption élevée est important pour atteindre activité catalytique élevée.

La plupart des ions de métaux lourds sont toxiques pour les organismes vivants. Ces ions métalliques ne sont pas dégradables et sont persistants et récalcitrants dans l'environnement. Par conséquent, l'élimination des ions de métaux lourds des eaux usées est importante pour protéger la santé publique. Sorption est considéré comme un processus très efficace et économique pour l'élimination des ions métalliques des eaux usées.

Jusqu'à présent, beaucoup des travaux de recherche se sont concentrés sur la cinétique de sorption et la thermodynamique, les facteurs influençant les propriétés de sorption, les mécanismes de sorption possibles et la modification des adsorbants [64].

## **II.3 Les minéraux argileux**

### **II.3.1. La sorption par des minéraux argileux**

Les minéraux argileux ont une sorption, un échange d'ions et une expansion élevés Propriétés. Ils sont largement utilisés pour adsorber tous les types de polluants provenant de

grands volumes de solutions aqueuses. Beaucoup des études se concentrent sur la sorption des ions de métaux lourds sur des minéraux argileux. Mis à part les recherches sur les minéraux naturels, de nombreuses recherches étaient axés sur les minéraux modifiés. Il y a diverses tentatives pour améliorer la qualité et les caractéristiques des argiles en les modifiant avec différentes techniques. À cet égard, il existe deux techniques communes qui sont :

- (1) l'intercalation
- (2) l'activation acide Unuabonah et al. [65].

Par rapport à la montmorillonite brute, la Fe-montmorillonite a montré une couche intermédiaire beaucoup plus grande espacement, indiquant une plus grande affinité pour les ions métalliques. Christidis et al. [66] ont également signalé que le traitement de la bentonite avec l'acide chlorhydrique a entraîné une augmentation de la surface par rapport à la bentonite brute jusqu'à cinq fois, et améliorant ainsi la capacité de sorption lors de l'élimination des ions de métaux lourds de solutions aqueuses.

### II.3.2. Interaction des métaux lourds avec le sol argileux

Diverses quantités de métaux lourds peuvent être trouvées partout; dans les sols, l'eau, les sédiments, les plantes [67], même les Arctique [68]. Les sources d'émission de ces xénobiotiques ont étudiés depuis plusieurs années afin de réduire la pollution. Des produits chimiques tels que les métaux lourds environnement par une méthode particulière peut se propager à divers composants environnementaux, qui peuvent être causés par la nature des interactions se produisant dans ce système. Les métaux lourds peuvent interagir chimiquement ou physiquement avec les composés naturels, ce qui change leurs formes d'existence dans l'environnement. En général ils peuvent :

- (1) Réagir avec des espèces particulières,
- (2) Changer les états d'oxydation et ;
- (3) précipiter [69].

Les métaux lourds peuvent être liés ou adsorbés par certaines substances naturelles, qui peuvent augmenter ou diminuer la mobilité. Étude de la littérature montre que la spéciation peut être comprise dans différents manières et sous divers aspects, mais dans tous les cas lorsque nous parlons généralement de différentes formes d'existence de composés étudiés on parle de spéciation. En général, deux formes de spéciation se distinguent par scientifiques de l'environnement:

- (1) Chimiques
- (2) Physiques.

Cependant, la spéciation chimique peut encore être distinguée, de la spéciation de groupe, de spéciation de distribution, spéciation individuelle et beaucoup d'autres [70].

### II.3.3. La spéciation physique

La spéciation physique est très importante pour l'étude de la sorption et la migration des produits chimiques dans les sols traités de diverses formes physicochimiques de la même produit chimique: en solution, adsorbé, précipité. Les mécanismes de transport des métaux lourds à travers le sol ont longtemps présenté un grand intérêt à la fois environnementale et pédologiques en raison de la possibilité de contamination des eaux souterraines par lixiviation des métaux [71].

En général, de nombreux sols contiennent une large gamme de métaux lourds, avec des plages de concentration variables en fonction de l'environnement géologique environnant et anthropique et des activités naturelles ayant eu lieu ou ayant eu lieu une fois. Ces métaux peuvent être Fe, Cr, Mn, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd, Hg, etc.

Le transport des métaux ne dépend pas seulement des propriétés physicochimiques des métaux mais surtout sur les propriétés physiques et chimiques du sol, comme pour exemple: teneur en matière organique du sol, teneur en fraction d'argile, composition minéralogique, pH, etc. qui déterminent collectivement la capacité de liaison du sol. Les propriétés du sol peuvent changer en raison du climat changement, mais principalement en raison de son impact anthropique.

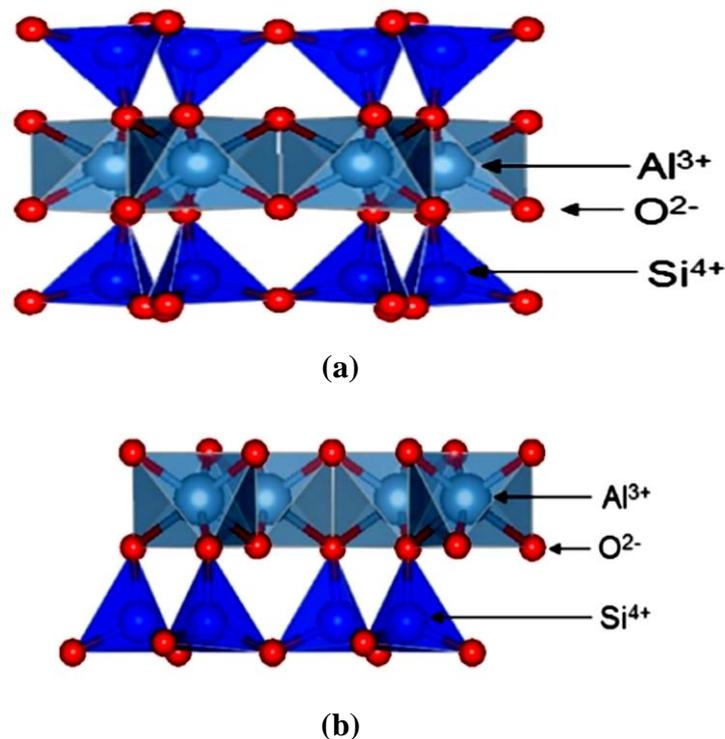
L'influence des pluies acides sur les sols et les propriétés de sorption de complexe de sol a été largement étudiée par des scientifiques de diverses disciplines [72]. Dans presque tous les cas, ils constaté que les pluies acides réduisent la capacité de liaison métaux lourds en particules de sol. Cependant, pour naturellement élevé sols acides ou très faibles, comme les sols rouillés, l'effet de les pluies acides sur les sols sont beaucoup moins importantes [73].

La complexité de la matrice de sol rend difficile la sélection sélective choisir des interactions qui contribuent principalement à la adsorption d'un métal spécifique. Ce problème contribue plus de difficulté dans le processus de formulation de sens modèles de sol pour la prévision du transport des métaux. Il est impératif de bien comprendre les propriétés de liaison du métal du sol, élaborer et valider des procédures pour le traitement des métaux spéciation dans les sols et choisir avec soin modèles, pour comprendre l'adsorption et la migration des métaux lourds dans les matrices du sol.

### II.4. Propriétés influençant la sorption du métaux lourds dans le sol

Le sol a la capacité d'immobiliser les produits chimiques introduits comme des ions de métaux lourds. L'immobilisation des xénobiotiques est principalement due aux propriétés de sorption qui sont déterminées par des propriétés physicochimiques du sol telles que: quantité

d'argile et fraction organique, pH, teneur en eau, la température du sol et les propriétés particulier du ion métallique [74].



**Figure 14** : La disposition des couches tétraédriques de silice et des couches octaédriques d'aluminium dans la montmorillonite (a) et la kaolinite (b)[75].

L'état solide des sols constitue en moyenne 45% de la masse du sol. Il est constitué de particules minérales, de matières organiques et des particules organo-minérales. Ils jouent tous un rôle très important dans la capacité du sol à adsorber, échanger, oxyder, réduire, catalyser et précipiter les produits chimiques et les ions métalliques en particulier [76].

La fraction colloïdale inorganique du sol est la plus responsable de la sorption par ses particules minérales. Il est composé de minéraux argileux, d'oxydes, de sesquioxydes et d'oxydes de minéraux hydratés. Les minéraux argileux sont des silicates d'aluminium, de magnésium ou de fer hydratés. Ils proviennent d'autres formes de silicates. Il y a deux principaux types de minéraux argileux présents dans les sols: (i) 1: 1 et (ii) 2: 1 (Figure 1).

(1) Le **type 2:1** est typique des argiles montmorillonite et illite. La cellule unitaire est construite ici à partir de deux couches tétraédriques de silice ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ ) entourant une couche d'octaèdre en aluminium,  $\text{Al}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ . Seules de faibles forces de van der Waals existent entre deux unités, de sorte que l'eau, les nutriments et les produits chimiques puissent facilement pénétrer dans les régions intercouches et réagir avec le temps, surface interne, souvent immobilisée. Cela provoque aussi la capacité d'élargir

la montmorillonite ou l'illite en contact avec de l'eau. La teneur en eau dans la montmorillonite peut varier afin que sa formule chimique puisse être écrite comme



- (2) Le **type 1:1** est typique pour kaolinite d'argile. Une cellule unitaire de kaolinite est composée d'une couche tétraédrique de silice liée à un octaèdre en aluminium drap. Les cellules unitaires de type 1: 1 sont liées à l'hydrogène ensemble ne fournissant aucune région intercouche. Donc de l'eau et les produits chimiques ne peuvent pas entrer entre les cellules de sorte que la distance entre eux reste constante opposée à la montmorillonite. La formule chimique de la kaolinite est  $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$ .

La principale différence entre extensible, type 2: 1, et les argiles non expansibles sont dans la surface. Le 2:1 type d'argile ont une surface totale beaucoup plus grande que la 1:1 type a cause de l'existence de la surface interne zone [78].

Les minéraux argileux expansibles ont également une Capacité d'Echange de Cations (C.E.C.) beaucoup plus grande que les types non expansibles et ont donc beaucoup une plus grande propension à immobiliser des produits chimiques tels qu'ions métalliques. Les caractéristiques de base de certains absorbants de sol sont énumérées dans le (**Tableau 11**)

Les particules d'argile sont généralement chargées négativement. C'est un facteur très important influençant les propriétés de sorption du sol. Il y a au moins deux grandes possibilités pour comment ces charges sont formées [79]. Tout d'abord l'hydroxyle groupes existant sur les bords et sur les couches extérieures.

**Tableau11** : Les caractéristiques physico-chimiques des sorbants de sol typiques [77].

| Caractéristiques   | Montmorillonite | Illite  | kaolinite | Hydroxyde de Fe et AL | Acide humique | Acide fulvique |
|--|-----------------|---------|-----------|-----------------------|---------------|----------------|
| Type de stratification   | 2 :1            | 2 :1    | 1 :1      |                       |               |                |
| C.E.C emol(+)/kg   | 0,25-0,6        | 0,6-0,9 | 1.0       |                       |               | 900-400        |
| Surface externe(x10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> ) | 80-120          | 20-50   | 1-10      | 4                     | 485-870       |                |
| pH selon la charge   | 600-800         | 70-120  | 10-20     |                       |               |                |
|  | faible          | moyen   | extensive | extensive             | extensive     | extensive      |

Les minéraux peuvent disposer de l'hydrogène qui est lié avec oxygène probablement de manière covalente, pas très serré. C'est un processus dépendant du pH et la possibilité de séparer l'hydrogène l'atome diminue lorsque le pH diminue. Quand le pH est plus de 6, l'hydrogène peut facilement être remplacé par d'autres ions tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .

Le deuxième processus de création des charges négatives sont connectées à l'ion isomorphe remplacement dans les minéraux. Dans la silice tétraédrique  $\text{Al}^{3+}$  peut remplacer l'ion de silicium  $\text{Si}^{4+}$  parce que ces deux ont un rayon ionique similaire, alors que  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  peut exister dans les couches octaédriques au lieu de  $\text{Al}^{3+}$ . La charge négative, qui apparaît à la suite de l'ion isomorphe remplacement, est indépendante du pH et donc assez persistante. La capacité de créer des charges négatives est la plus élevée pour 2: 1 types d'argiles [79].

Les oxydes de manganèse sont également présents dans des quantités élevées dans certains sols. Ces minéraux ont une charge dépendante du pH et peut donc exister comme positif, particules neutres ou chargées négativement.

La Matière Organique du Sol (MOS) est le deuxième composant principal de la fraction solide du sol. Le terme SOM est généralement utilisé pour représenter les constituants organiques dans les sols, y compris les tissus végétaux et animaux non décomposés, leurs produits de décomposition partielle et biomasse du sol. Ainsi, ce terme comprend: identifiable, à haute molécule-- poids de matières organiques telles que les polysaccharides et protéines, substances plus simples telles que les sucres, les acides aminés, et d'autres petites molécules et substances humiques [80].

D'autre part, on dit souvent que SOM consiste en substances humiques et substances non humiques.

- (1) Les substances non-humiques sont toutes les matières qui peuvent être placées dans une des catégories de composés discrets tels que sucres, acides aminés, graisses et ainsi de suite.
- (2) Les substances humiques sont les autres composants non identifiables. C'est apparemment une distinction simple, cependant, n'est pas aussi nette qu'elle pourrait l'être apparues. Du point de vue des propriétés de sorption de sols les substances humiques ont une importance majeure.

La matière organique peut varier dans les sols de 0,1% dans le désert sol à 90% en sols organiques. Les substances humiques composent environ 85-90% du carbone organique total dans les sols [81].

La distribution des xénobiotiques comme, par exemple, métaux lourds entre différentes classes de taille de minéraux organiques les particules sont importantes parce que le physique le mouvement de ces particules conduit à leur redistribution dans le paysage. La teneur en métaux lourds habituellement décroît de l'argile au limon grossier. Il est causé par le grande surface de minéraux argileux et faible dépendance au pH de C.E.C. Par conséquent, les sols riches en argile et matière organique peuvent être plus contribués avec métaux lourds que d'autres. Les forces de liaison entre les métaux lourds et le sol les fractions dépendent du pH et des propriétés des ions comme charge, rayon ionique [82].

Les forces de liaison des ions métalliques aux sols diminuent avec pH croissant de l'environnement. Les ions avec plus charger comme  $Al^{3+}$  sont plus fortement liés aux particules de sol que charges plus petites telles que  $Ca^{2+}$ . Quand on considère le métal ions avec les mêmes charges les facteurs les plus importants sont le rayon ionique et le rang d'hydratation.

Le plus gros rayon ionique du plus petit champ électrique que l'ion émet; par conséquent il est moins hydraté que les ions de plus petit rayon qui émet des champs électriques plus forts. Cela explique de préférence adsorbés de la solution du sol par les particules du sol. L'autre chose importante est cette affinité pour la liaison les métaux lourds varient selon les constituants minéraux du sol et matière organique (**Tableau 12**) [83].

**Tableau 12** : Gamme d'affinités des ions métalliques aux adsorbants du sol [84]

| Sol adsorbant                 | Ions métalliques  |
|-------------------------------|---|
| Montmorillonite               | $Ca^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Mg^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$   |
| Illite                        | $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ca^{+2} > Cd^{+2} > Ni^{+2}$   |
| Kaolinite                     | $Pb^{+2} > Ca^{+2} > Cu^{+2} > Mg^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2} > Ni^{+2}$   |
| Oxydes hydratés de Fe humique | $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2}$<br>$Fe^{+2} > Al^{+2} > Cu^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Pb^{+2} =$<br>$Ca^{+2} > Zn^{+2} > Mn^{+2}$ |

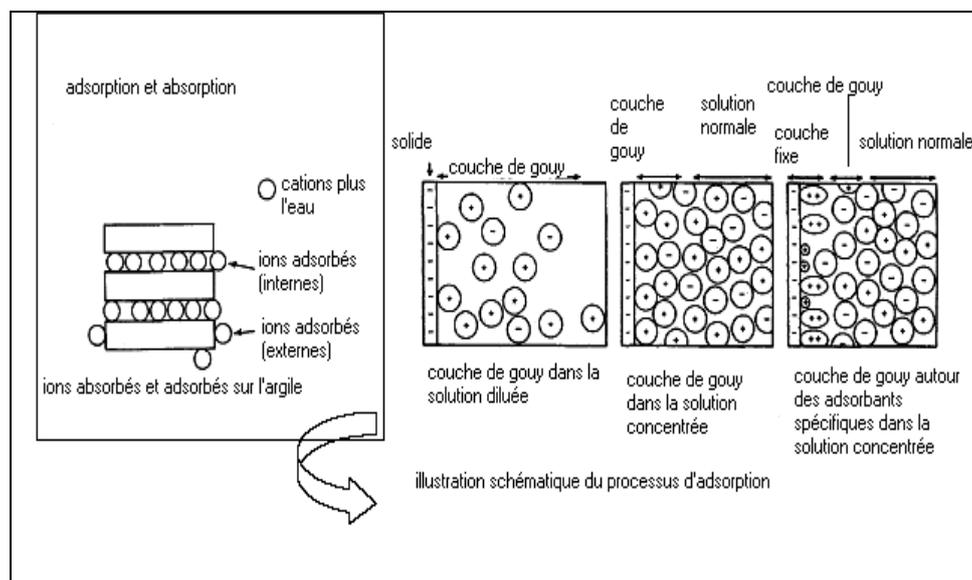
#### II.4.1. Spéciation dans l'investigation des métaux lourds

Le concept de conservation de la masse, autour duquel l'analyse du devenir et du transport de l'environnement les produits chimiques peuvent être organisés et qui peuvent également servir de une vérification de l'intégralité du savoir-faire du comportement des

produits chimiques, est vital dans l'étude des propriétés physico-chimiques des métaux lourds dans les sols. Si, à tout moment de l'analyse, la masse initiale de un produit chimique ne peut pas être pleinement pris en compte, alors il y a compréhension incomplète de la façon dont la transformation (spéciation) et les processus de transport de ce produit chimique se produisent. La définition [85] de la spéciation au sens étroit considère ce terme comme l'état de distribution d'un élément parmi ses différentes espèces chimiques possibles dans un échantillon.

#### II.4.2. Propriétés physico-chimiques des argiles

(1) **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. Il s'agit de processus complexes que l'on peut schématiser. La surface argileuse est chargée, négativement (charge fixe). Cette charge est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact. Ces cations définissent la charge diffuse 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 [86].

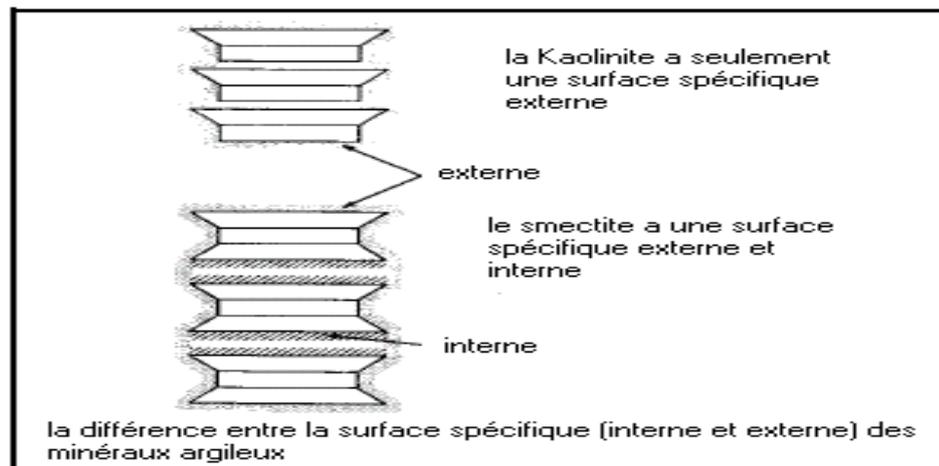


**Figure 15** : Rôle des argiles dans la migration des éléments traces : processus d'adsorption

(2) **Forme et surface spécifique** :Les argiles se représentent sous trois formes distinctes :

- (1) En flocons, caractérisés par même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1 : 20<sup>ème</sup> de la longueur ;
- (2) En lattes, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à 1/20<sup>ième</sup> 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 (**Figure 16**) [87].



**Figure 16** : Surface spécifique des particules argileuses [88].

Le **Tableau 13** affiche 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.

**Tableau 13** :Surface spécifique des particules argileuses [40].

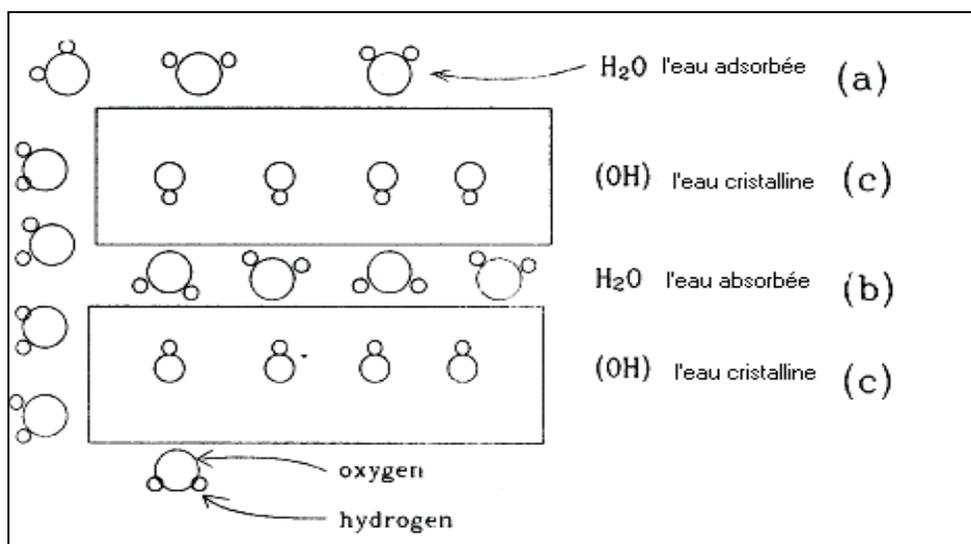
| Type d'argile      | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g ) |         |        |
|--------------------|---|---------|--------|
|                    | Interne                                 | Externe | totale |
| <b>Smectite</b>    | 750                                     | 50      | 800    |
| 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

(3) **Degré d'hydratation** : Les minéraux argileux sont généralement caractérisés, à des degrés différents suivant la nature de la famille, par leur capacité d'adsorption d'eau. Cette eau existe sous multiples formes: adsorbée sur les surfaces externes ou associée aux cations interfoliaires ou cristalline sous forme d'hydroxyle (OH) dont l'élimination se fait par déshydroxylation (**Figure 17**)[87]. Le gonflement cristallin correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés existant sur des domaines précis de pression relative.

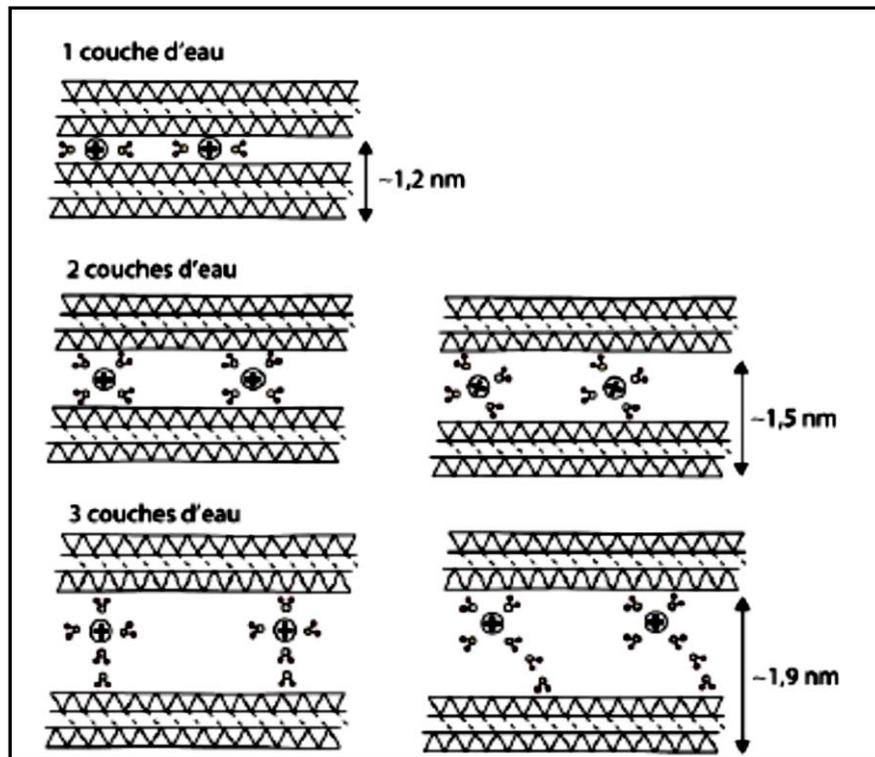
A l'état sec, la cohésion des empilements des feuillets résulte d'un équilibre entre les forces d'attraction de Van der Waals et les forces électrostatiques entre les feuillets chargés et les cations. En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace interlamellaire. (**Figure 18**) schématise les différentes morphologies des smectites hydratées.

Cette ouverture des espaces lamellaires dépend fortement de la cohésion entre les feuillets qui est à son tour influencée à la fois par la localisation et la densité de charges, la taille et la valence des cations compensateurs.

Ceci explique les comportements très variés des minéraux argileux vis-à-vis de l'eau. Ainsi, à l'aide de la diffraction des rayons X, on définit classiquement pour les smectites, des distances basales  $d_{001}$  comprise entre 0,96 et 1,01 nm dans le cas de la prédominance des feuillets déshydratés, voisine de 1,23-1,27 nm pour les feuillets monohydratés ou « monocouches », proche de 1,51-1,58 nm pour les feuillets bi-hydratés ou « bicouches », autour de 1,80 ; 1,85 nm pour les feuillets ayant trois couches de molécules d'eau et jusqu'à 2,16 nm pour les feuillets ayant quatre couches de molécules d'eau.



**Figure 17** : Localisation de l'eau dans les particules argileuses [87].



**Figure 18** : Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau [89].

**(4) Charge des surfaces argileuses** : Les minéraux se caractérisent par une surface électrique non neutre (**Figure 19a**). Il existe deux types de charge : une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques ( $\text{Al}^{3+}$  pour  $\text{Si}^{4+}$  dans T,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  dans O) de signe négatif.

Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou négatif [91].

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 :  $\text{H}^+$  se lie davantage par rapport à  $\text{OH}^-$ , une charge positive se développe, A forte pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe : les  $\text{OH}^-$  se lient davantage que  $\text{H}^+$  et une charge négative se développe, A l'équilibre ou " au point de charge zéro", il n'existe pas de capacité d'échange (**Figure 19b**).

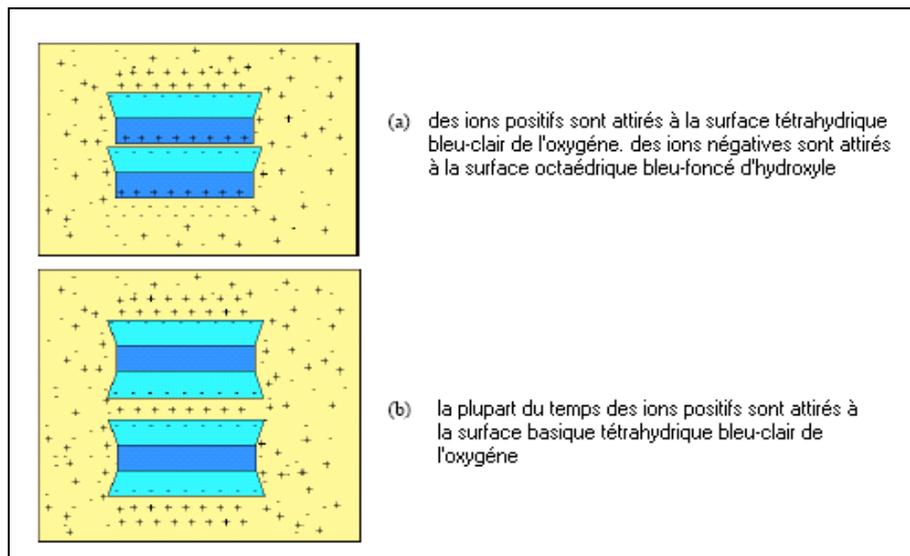


Figure 19a, b : Adsorption à l'équilibre et échange ionique [43].

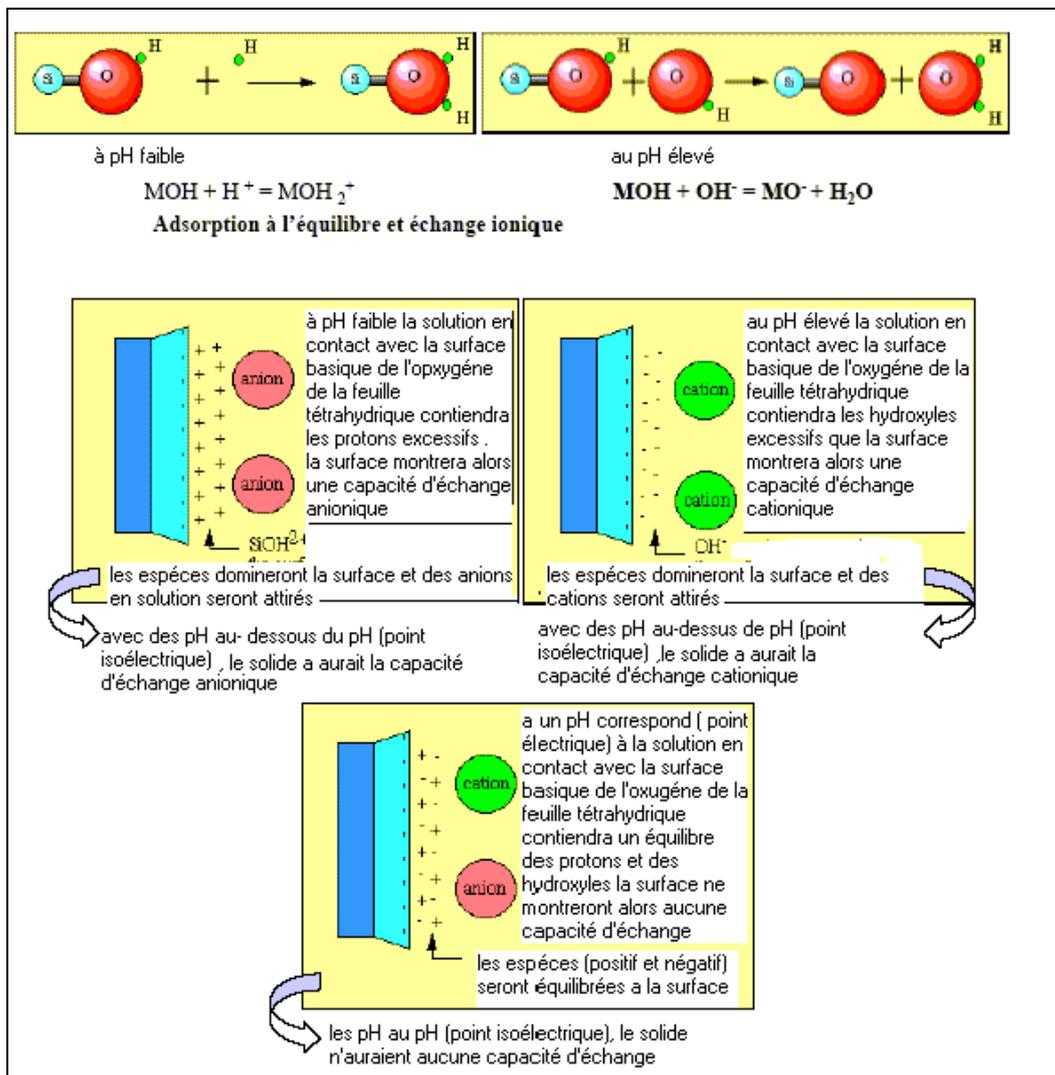
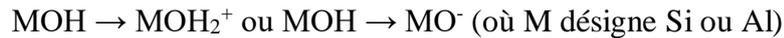


Figure 20 :Charge de surface [90].

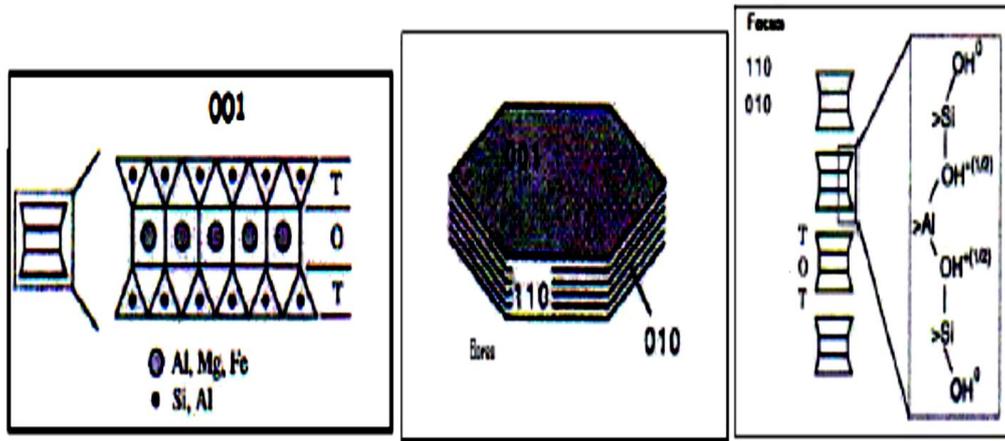
(5) **Charge de bords** : Il existe un autre mécanisme de charge des feuillets de minéraux argileux. En effet, aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) (**Figure 20**) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons selon les réactions chimiques suivantes [99].



De ce fait, suivant les conditions du milieu (acide ou basique), les bords des feuillets peuvent acquérir une charge négative, positive ou nulle (appelée Point isoélectrique (PIE) ou Point de Charge Nulle (PCN) (**Figure 21**). Pour des valeurs de pH inférieures au PCN, le solide présente une capacité d'échange anionique de bord. En revanche, au-dessus du PCN, le solide manifeste une capacité d'échange cationique de bord. La classification des minéraux argileux selon la charge globale du feuillet et de la composition de sa couche octaédrique sont regroupées dans le **Tableau 14**.

**Tableau 14** : Classification des minéraux argileux selon la charge globale du feuillet et de la composition de sa couche octaédrique [97, 98].

| Feuillet | Charge par maille | Diocétaédriques  | Triocétaédriques   |
|----------|-------------------|--|--|
| 1 : 1    | 0                 | Kaolinite<br>(Si <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>   | Antigorite<br>(Si <sub>4</sub> )(Mg <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>  |
|          | 0                 |  | Berthierines<br>(Si <sub>4x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sup>2+</sup> <sub>6x</sub> M <sup>3+</sup> <sub>x</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>                   |
|          | 0                 | Pyrophyllite<br>(Al <sub>4</sub> )(Si <sub>8</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>  | Talc<br>(Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>  |
| 2 : 1    | 0,4<br>a<br>1,2   | Smectites  |  |
|          |                   | Montmorillonite<br>M <sup>+</sup> <sub>x</sub> (Si <sub>8</sub> )(Al <sub>4-y</sub> Mg <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>                         | Hectorite-stevensite<br>M <sup>+</sup> <sub>x</sub> (Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> Li <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>                          |
|          |                   | Beidillite<br>M <sup>+</sup> <sub>x</sub> (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Al <sub>4</sub> /Fe <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>             | Saponite<br>M <sup>+</sup> <sub>x</sub> (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>                                      |
|          | 1,2<br>a<br>1,8   | Illite<br>K <sup>+</sup> <sub>x-y</sub> (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Al <sub>4-y</sub> M <sup>2+</sup> <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> | Vermiculites<br>M <sup>+</sup> <sub>x-y</sub> (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> M <sup>3+</sup> <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> |
|          | 2                 | Micas  |  |
|          |                   | Muscovite<br>K <sup>+</sup> <sub>2</sub> (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>                                 | Phlogopite<br>K <sup>+</sup> <sub>2</sub> (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>                                      |
|          | 4                 | Margarite<br>Ca <sup>2+</sup> <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>                               | Clintonite<br>Ca <sup>2+</sup> <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Mg <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>                                    |



**Figure 21** : Représentation schématique de la charge basale (001) et la charge de bord (110) et (010) des smectites[99].

## II.5. 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.

La **Figure 22**représente le modèle de Gouy-chapman 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.

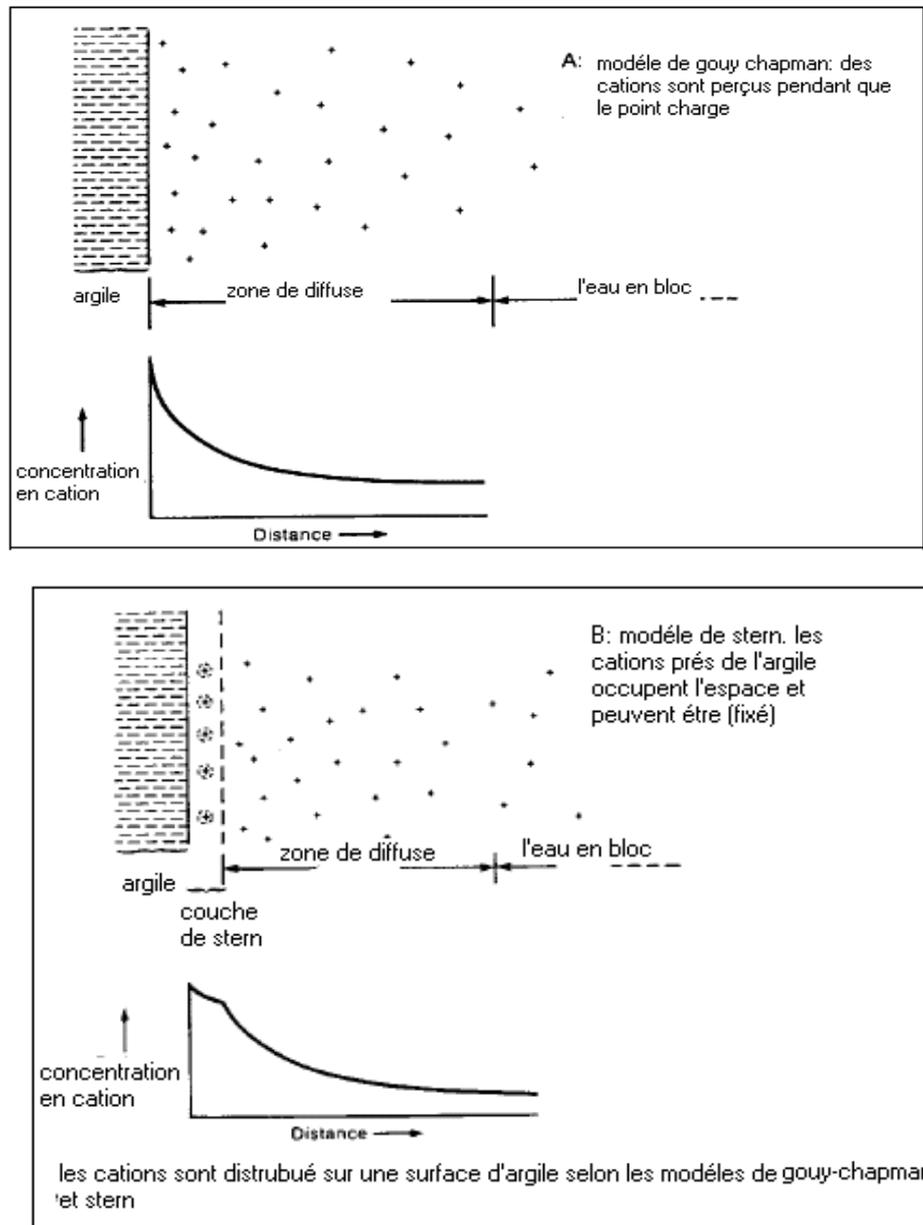
On obtient une solution colloïdale. Sans eau, les couches T-O-T sont liées par des forces électrostatiques mais en présence d'eau les couches T-O-T sont isolées. Vu la surface négative des argiles, les cations de la solution vont être attirés par la surface des particules argileuses pour atteindre un 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 côté (d'où la notion de "double couche") [86].

L'épaisseur de la double couche dépend de la charge de la surface argileuse et de la salinité. Dans un bêcher, 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 [92].



**Figure 22** :Modèle de distribution des cations adjacents à une surface argileuse [41].

### II.5.1. Les smectites

Les smectites sont des phyllosilicates de type 2/1, constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux smectites diffèrent selon que les substitutions isomorphiques sont prédominantes dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques ainsi que selon la composition chimique de leurs couches octaédriques, autrement dit suivant que si le minéral est dioctaédrique ou trioctaédrique.

Les smectites trioctaédriques correspondent aux saponites ou aux stévensites dont la couche octaédrique contient essentiellement  $Mg^{2+}$ . Les substitutions sont alors majoritairement tétraédriques :  $Si^{4+}$  remplacé par  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$  dans la saponite et négligeables dans la stévensite.

Les smectites dioctaédriques sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites. Dans l'idéal, les beidellites et les nontronites ont un déficit de charge tétraédrique comme les saponites ( $Si^{4+}$  substitué par  $Al^{3+}$ ), alors que les montmorillonites ont un déficit de charge octaédrique ( $Al^{3+}$  substitué par  $Mg^{2+}$  essentiellement). En fait, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charges tétraédriques et octaédriques et c'est cette tendance qui les classe parmi les montmorillonites ou les beidellites. Les nontronites sont des beidellites contenant du fer dans la couche octaédrique et éventuellement dans la couche tétraédrique.

La montmorillonite est la smectite la plus connue et la plus étudiée; sa structure est schématisée sur la **Figure 23**.

Par ailleurs, la couche interfoliaire est également de nature variable (cations mono ou divalents avec 1 ou 2 couches d'eau). Les cations qui assurent la compensation du déficit de charge du feuillet T.O.T. sont principalement  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $K^+$  [5]. Ils se localisent en général au-dessus du centre des cavités hexagonales de la couche tétraédrique, à des cotes variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet [93]. L'échange de ces cations interfoliaires représente environ 80% de la capacité globale d'une smectite tandis que la fixation des cations par les groupes de bords ne représente que 20% de cette capacité [94].

En raison de la valeur modérée de la charge des smectites (0,4) par rapport à celle des vermiculites (0,6) [95], par exemple, les cations interfoliaires sont moins abondants dans les smectites, ce qui limite d'autant la quantité des liaisons entre leurs feuillets T.O.T, et leur confère une aptitude au gonflement décrit plus exhaustivement ci-après.

Des molécules d'eau sont ainsi susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation interfoliaire et de l'humidité relative. Il est possible d'augmenter la distance basale des smectites en remplaçant l'eau de l'espace interfoliaire par un composé organique. Le plus utilisé est l'éthylène glycol car il confère aux smectites une distance basale de 1,7 nm environ, quelle que soit la nature du cation interfoliaire.

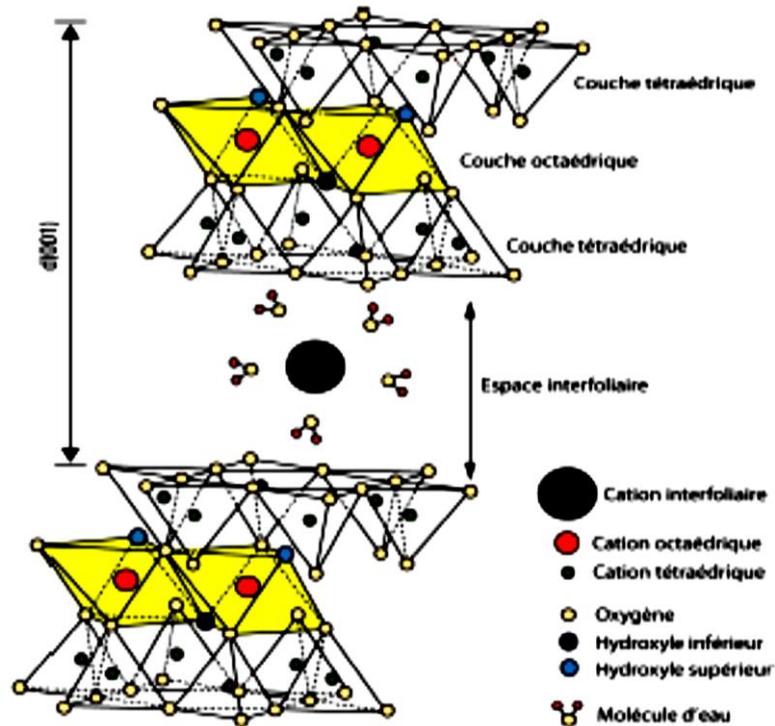
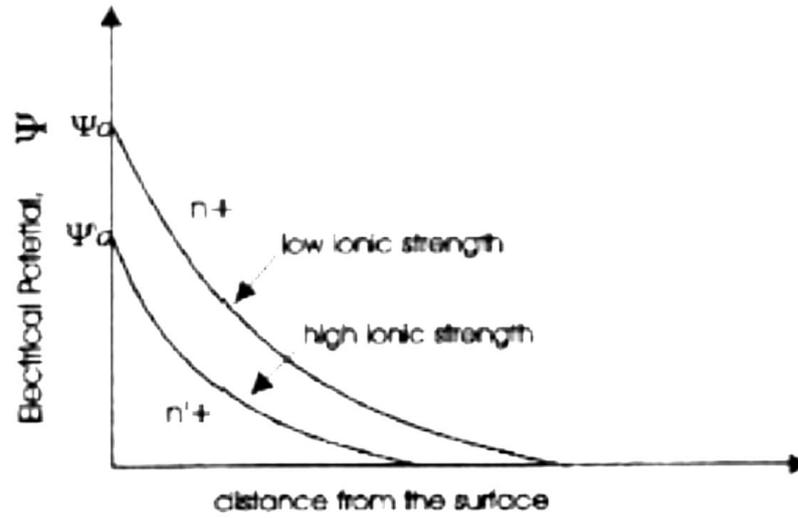


Figure 23 : représentation schématique d'une montmorillonite [49].

### II.5.2. Théorie DLVO

Cette théorie permet d'expliquer la stabilité des suspensions colloïdales des particules chargées; elle a été établie à partir du modèle de la double couche par ses précurseurs Derjaguin et Landau (1941) d'une part et Verwey et Overbeek (1948) d'autre part [86]. La théorie DLVO consiste à sommer l'énergie d'interaction répulsive due aux doubles couches électriques, et l'énergie d'interaction attractive due aux forces de Van der Waals. Contrairement à l'énergie d'attraction de Van der Waals qui reste constante en fonction de la charge ionique du milieu, l'énergie répulsive de la double couche varie, en raison de la contraction de la double couche en présence d'une force ionique élevée. Lorsque la force ionique augmente, la répulsion de double couche diminue pouvant entraîner l'agrégation ou la coagulation des particules.



**Figure 24:** Représentation schématique de la chute du potentiel de surface et de la contraction de la double couche électrique due à une augmentation de la force ionique [97].

## Références bibliographiques

- [1] Guixia, Zhao., Xilin, Wu., Xiaoli, Tan and Xiangke, Wang. (2011). Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions. *A Review The Open Colloid Science Journal*, 4: 19-31.
- [2] CYRIL, GOMELLA et HENRI, GURREE. (1973). Le traitement des eaux de distribution.
- [3] Guixia, Zhao., Xilin, Wu., Xiaoli, Tan and Xiangke, Wang. (2013). One-Pot Synthesis of Water-Swellable Mg–Al Layered Double Hydroxides and Graphene Oxide Nanocomposites for Efficient Removal of As(V) from Aqueous Solutions. *Mater. Interfaces* 8: 3304–3311.
- [4] Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G. (1984), Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water. Res.*, 18:1501-1507.
- [5] Sprynskyy, M., Ligor, T., Lebedynets, M., Buszewski, B. (2009). Kinetic and equilibrium studies of phenol adsorption by natural and modified forms of the clinoptilolite. *J. Hazard. Matter*, 2009, 169: 847-854.
- [6] Hanif, M.A., Nadeem, R., Bhatti, H.N., Ahmad, N.R., Ansari, T.M. "Ni(II) Biosorption by Cassia fistula (Golden Shower) Biomass," *Journal of Hazardous Materials*, 2: 2007, pp. 345-355. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.040.
- [7] Baral et al. (2007) Cassia fistula (Golden Shower) biomass. *J. Hazard. Matter*, 139: 345-355.
- [8] Baral, S.S., Das, S.N., Rath, P. (2006). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biochem. Eng. J.* 31: 216-222.
- [9] Aydin, H., Bulut, Y., Yerlikaya, Ç. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *J. Environ. Manage.* 87: 37-45.
- [10] Mohan, D., Chander, S. (2006). Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. *J. Colloid. Interface Sci.* 299: 76-87.
- [11] Tertre, E., Berger, G., Castet, S., Loubet, M., Giffaut, E. (2005). Experimental sorption of Ni<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup> and Ln<sup>3+</sup> onto a montmorillonite up to 150 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69: 4937-4948.
- [12] Zhang, L., Huang, T., Zhang, M., Guo, X., Yuan, Z. (2008). Studies on the capability and behavior of adsorption of thallium on nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Hazard. Matter*, 157: 352-357.
- [13] Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water. Res.* 37: 948-952.
- [14] Echeverría, J., Indurain, J., Churio, E., Garrido, J. (2003). Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 218: 175-187.

- [15] Entezari, M.H., Soltani, T. (2008). Simultaneous removal of copper and lead ions from a binary solution by sono-sorption process. *J. Hazard. Matter*, 160: 88-93.
- [16] Gokhale, S.V., Jyoti, K.K., Lele, S.S. (2008). Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis*/*Chlorella vulgaris* biomass. *Bioresource. Technol*, 99: 3600-3608.
- [17] Liu, R., Ma, W., Jia, C.Y., Wang, L., Li, H.Y. (2007). Effect of pH on biosorption of boron onto cotton cellulose. *Desalination*, 207: 257-267.
- [18] Aydin, H., Bulut, Y., Yerlikaya, Ç. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *J. Environ. Manage.*
- [19] Isik, M. (2008). Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by living and non-living ureolytic mixed culture. *Colloid. Surf. B: Biointerf*, 62:97-104.
- [20] Volesky, B., Holan, Z.R. (1995). Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Progress*, 11: 235-250.
- [21] Kumar, U., Bandyopadhyay, M. (2006). Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource. Technol*.
- [22] Baral, S.S., Das, S.N., Rath, P. (2006). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biochem. Eng. J.* 31: 216-222.
- [23] Liu, R., Ma, W., Jia, C.Y., Wang, L., Li, H.Y. (2007). Effect of pH on biosorption of boron onto cotton cellulose. *Desalination*, 207 :257-267.
- [24] Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Velan, M. (2006). Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *J. Hazard. Matter*, 133, 304-308.
- [25] Malkoc, E., Nuhoglu, Y. (2005). Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *J. Hazard. Matter*, 127: 120-128.
- [26] Dundar, M., Nuhoglu, C., Nuhoglu, Y. (2008). Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. *J. Hazard. Mat*, 151: 86-95.
- [27] Gupta, V.K., Rastogi. (2008). A. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Matter*, 152: 407-414.
- [28] Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R. (2008). Copper removal by algae *Gelidium*, agar extraction algal waste and granulated algal waste: Kinetics and equilibrium. *Bioresource. Technol*, 99:750-762.
- [29] Dursun, A.Y. (2006). A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. *Biochem. Eng. J.* 28: 187-195.

- [30] **Green-Ruiz, C., Rodriguez-Tirado, V., Gomez-Gil, B.**(2008).Cadmium and zinc removal from aqueous solutions by *Bacillus jeotgali*: pH, salinity and temperature effects. *Bioresource.Technol*, 99: 3864-3870.
- [31] **Padmavathy, V.**(2008).Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast:Kinetic, thermodynamic and desorption studies.*Bioresource.Technol*, 99: 3100-3109.
- [32] **Djeribi, R.,Hamdaoui, O.**(2008).Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination*, 225: 95-112.
- [33] **Ho, Y.S.,Ofomaja, A.E.**(2006).Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent.*Biochem. Eng. J*, 30:117-123.
- [34] **Preetha, B.; Viruthagiri, T.** (2007).Batch and continuous biosorption of chromium(VI) by *Rhizopusarrhizus*. *Sep. Purif. Technol*, 57: 126-133.
- [35] **Padmavathy, V.**(2008). Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource.Technol*, 99:3100-3109.
- [36] **Dursun, A.Y.** (2006).Acomparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*.*Biochem. Eng. J*, 28: 187-195.
- [37] **Ho, Y.S.; Ofomaja, A.E.**(2008). Effect of Temperatures and pH on Methyl Violet Biosorption by *Mansonia Wood Sawdust*.*Bioresource Technology*, 99:5411-5417.
- [38] **Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K.,Velan, M.**(2006).Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassumwightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *J. Hazard. Matter*, 133: 304-308.
- [39] **Apiratikul, R.,Pavasant, P.**(2008).Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpalentillifera*.*Bioresource.Technol*, 99:2766-2777.
- [40] **Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K.,Velan, M.**(2006).Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassumwightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *J. Hazard. Matter*, 133:304-308.
- [41] **Senthilkumar, R., Vijayaraghavan, K., Thilakavathi, M., Iyer, P.V.R.,Velan, M.**(2007).Application of seaweeds for the removal of lead from aqueous solution.*Biochem. Eng. J*, 33: 211-16.
- [42] **Apiratikul, R.,Pavasant, P.** (2008). Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpalentillifera*.*Bioresource.Technol*, 99: 2766-2777.
- [43] **Tahiri,A.A., Laziri, F., Yachaoui., El Jaafari., Tahiri, Y. S. A.H.**(2014). Étudedes polluants contenusdans les lixiviatsissus de la decharge publique de la ville de Meknès (Maroc).*European Scientific Journal*, 35 : 1857 – 7881.

- [44] Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water. Res.*, 37:1619-1627.
- [45] Lefèvre, G., Kneppers, J.F., Fédoroff, M. (2008). Sorption of uranyl ions on titanium oxide studied by ATR-IR spectroscopy. *J. Colloid. Interface Sci.*, 327:15-20.
- [46] Chang, P.H., Li, Z., Yu, T.L., Munkhbayer, S., Kuo, T.S., Huang, Y.C., Jean, J.S., Lin, H.K. (2009). Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite. *J. Hazard. Matter*, 165:148-155.
- [47] Unuabonah, E.I., Adebawale, K.O., Olu-Owolabi, B.I., Yang, L.Z., Kong, L.X. (2008). Adsorption of Pb(II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies. *Hydrometallurgy*, 93 : 1-9.
- [48] Vatan, A., OPHRYS. (2000) *Manuel de sédimentologie. Paris. Vol 1.* ISBN 9782710800736. 1.
- [49] Erdemoglu, M., Erdemoglu, S., Sayilkan F., Akarsud, M., Sener, S., Sayilkan, H., (2004). *App. Clay Sci.* 27- 41.
- [50] Gourouza, M., Zanguina, A., Natatou, I., Boos A. (2013) .*Rev. CAMES – Sciences Struct. Mat. 1*, Déc. 29.
- [51] Touhtouh, D., Elfaleh, E.M., Moujahid, Y. (2014). *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2) 2535.
- [52] Sorgho, B., Paré, S., Guel, B., Zerbo, L., Traoré, K., Persson, I. (2011). *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 031; 50.
- [53] Jung, J., Cho, Y.H., and Hahn, P. (1998). Comparative study of Cu(II) adsorption on goethite, hematite and kaolinite: mechanistic modeling approach. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 19: 324-327.
- [54] Farrah, H., Hatton, D. and Pickering, W.F. (1980). The affinity of metal ions for clay surfaces. *Chem. Geo.*, 28: 55-68
- [55] Kraepiel, M.L., Keller K., and Morel, M.M. (1999). A model for metal adsorption on montmorillonite. *J. Colloid Interface Sc.*, 210: 43-54
- [56] Sposito, G., (1989). On distinguishing adsorption from surface precipitation. *In: J.A.*
- [57] Davis and Hayes, K.F. (Editors), *Geochemical Processes at Mineral Surfaces. ACS Symp. Ser. 323. Am. Chem. Soc., Washington, DC*, pp: 217-228.
- [58] Cottenie, A.M., Verloo, M.L., Kekens, Velghe, G., and Bcamerlynck, R. (1982). Chemical analysis of plant and soils Lab. *Anal. Agroch. Fac. Agric. State University Gent., Belgium*

- [59] **Papini, M.P., and Majone, M.** (2002). Modeling of heavy metal adsorption at clay surfaces, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, New York*, pp: 3483–3498.
- [60] **Kraepiel, M.L., Keller K., and Morel, M.M.** (1999). A model for metal adsorption on montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.*, 210: 43-54
- [61] adsorption on micas and clay minerals studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Clay Sci.*, 16: 289-299.
- [62] **Papadopoulos, P., and Rowell, D.** (2006). The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *European, J. Soil Sci.*, 39: 23-36.
- [63] **M'leyeh, A., Srasra, E., et Cheref, A.** (2002). Fixation des métaux lourds par les argiles de la décharge municipale de BorjChekir (SW de Tunis). *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management 7-10 January Tunis (EPCOWM'2002)*, p.533-546.
- [64] **Guixia Zhao., Xilin Wu., Xiaoli Tan and Xiangke Wang.** (2011). Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions. *A Review The Open Colloid Science Journal*, 4, 19-31
- [65] **Unuabonah, E.I., Adebawale, K.O., Olu-Owolabi, B.I., Yang, L.Z., Kong, L.X.** (2008). Adsorption of Pb(II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies. *Hydrometallurgy*, 93, 1-9.
- [66] **Christidis, G.E.; Scott, P.W.; Dunham, A.C.** (1997). Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, *Aegean, Greece. Appl. Clay. Sci.*, 12, 329-347.
- [67] **SZEFER, P.** *Bull. (1997). Environ. Contam. Toxicol.* 58: 108.
- [68] **PACYNA, J.M.** (1994). Global Perspectives on Lead, Mercury and Cadmium Cycling in the Environment. Edited by T.C. *Hutchingson Wiley Eastern Ltd.* pp 315-328.
- [69] **DUBE, A., KOWALKOWSKI, T., ZBYTNIIEWSKI, R., KOSOBUECKI, P., CUKROWSKA, E., BUSZEWSKI, B.** (2000). Proceedings of the XVth International Symposium on Physico-chemical Methods of the Mixtures Separation – *Ars Separatoria'*, June 14 - 17, *Borowno n. Bydgoszcz*, pp.21.
- [70] **KOT, A., NAMIESNIK, J.** (2000). *Trends in Anal. Chem.* 19: 69.
- [71] **KANUGO, S.B. J.** (2000). *Environ. Qual.* 29, 188.
- [72] **PRUSINKIEWICZ, Z.** (1992). *Folia Forestalia Polonica*, 34, 49.
- [73] **POKOJSKA, U.** (1999). *ATR Bydgoszcz. Zeszyty Naukowe nr. 217-Rolnictwo* 43, 97.
- [74] **WEBER J.B.** (1991). *Applied Plant Science*, 5, 1.
- [75] **LOUGHNAN, F.C.** (1969). Chemical Weathering of the Silicate Minerals. *American Elsevier Publishing Company, Inc., New York*,

- [76] WEBER, J.B., (1991). *Applied Plant Science*, 5, 1.
- [77] DOBRZANSKI, B., ZAWADZKI, S. (1993). *Gleboznawstwo- Praczbiorowa. PWRiL, Warszawa.*
- [78] STEVENSON, F. J. (1969). *Humus Chemistry. Genesis, Composition and Reactions.* WileyIntersc. Publ. *New York, 1992.* LOUGHNAN F.C. *Chemical Weathering of the Silicate Minerals.* American Elsevier Publishing Company, Inc., *New York.*
- [79] BROWN, G. (1998). *The Structures and Chemistry of Soil Clay Minerals. The Chemistry of Soil Constituents.* John Wiley & Sons, Inc., *NY,*
- [80] SCHULTEN H. R. (1991). *Naturwiss*, 78: 311.
- [81] GIESKING, J.E. (1975). *Soil Components, organic compounds. Vol. 1 Springer-Verlag, New York.*
- [82] DOBRZANSKI, B., ZAWADZKI, S. (1993). *Gleboznawstwo -Praczbiorowa. PWRiL, Warszawa*
- [83] GAFFNEY, J. S. (1996). *Humic and Fulvic Acids, Amer. Chem. Soc.*
- [84] BENEDETTI, M. F. (1995). *Environ. Sci. Technol.* 29 : 446.
- [85] IUPAC., LEINWEBER, P. (1995). *Arch. Agron. Soil. Sci.* 39 : 271.
- [86] J-P Jolivet. (1994). De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes, *Savoirs actuels, Inter. Editions/CNRS, Edition Paris,* 68-111.
- [87] B. Velde. **Chapter 2.** (1995). Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in "Origin and Mineralogy of Clays, *Clays and Environment*" Ed Springer, 8 – 41.
- [88] Eslinger, E., Peaver, D. (1988). Clay minerals for petroleum geologist and engineers *SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA*
- [89] Gautier, M. (1998). *Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse Sci et Tech: Université d'Orléans.*
- [90] Rachini, A. (2007). Nanocomposites argiles-photopolymères : préparation, caractérisation et applications. *Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France 210 pages.*
- [91] Bergaya, F., and Lagaly, G. (2006). **chapter 1:** General Introduction: *Clays, Clay Minerals, and Clay Science, in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, 1-19.*
- [92] Israelachvili, J. (1991). *Intermolecular and surface forces. London Academic Press, 450 pages.*

- [93] **Brigatti, M.F., Galau, E., Theng, B.K.G., éditeurs, F., Bergaya, B.K.G.** (2006). Theng and G. Lagaly. Chapter 2: Structures and mineralogy of clay minerals, in *Handbook of Clay Science, Ed Elsevier*, 19- 86.
- [94] **Mirmut, A.R., Lagaly, G.** (2001). Society source clays: layer charge determination and characteristics of those minerals Baseline studies of clay minerals containing 2:1 minerals. *Clays and Clay Minerals* 49 : 393-397.
- [95] **Holtzapffel, T.** (1985). Les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du Nord* ,12 : 15-43.
- [96] **Gautier, M.** (1998). Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. *Thèse Sci et Tech: Université d'Orléans*.
- [97] **Luckham, P.F., Rossi, S.** (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspension. *Adv. Colloid Interfac. Science*, 82: 43-99.
- [98] **McKenzie, R. C.** (1975). The classification of soil silicates and oxydes. In : Soil components vol. 2 ; Inorganic components. Gieseking J. E. eds. Spring-Verlag, *New York, Berlin, Heidelberg* 1-25.
- [99] **Brindley, G.W.** (1966). Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals* ,14: 27-34.
- [100] **Leroy, P., and Revil, A.** (2004). A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270: 371-380

# **Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales**

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales ayant permis de caractériser les différents échantillons élaborés au cours de ce travail, et d'en décrire les propriétés adsorptive, à savoir Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie (ATD-TG), la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie de fluorescence des rayons X (F R X), la microscopie électronique à balayage associé à un système de microanalyse chimique EDX à la dispersion en énergie (MEB-EDX), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IR-TF), la spectrométrie d'absorption atomique, la spectroscopie UV-VISIBLE et les mesures des conductivités électriques. Dans ce qui suit nous a fait la démarche expérimentale suivie durant la thèse.

#### III.1.1. 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  $\mu\text{m}$ . 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.

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  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  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.

Les traces ou les faibles quantités inférieures à 0,1% présentes dans ces minéraux (Mn, Cu, Zn, les sulfates et les chlorures), nécessitent des techniques analytiques appropriées, suffisamment spécifiques et directes pour qu'il y ait le minimum d'interférences dues au nombre important d'oxydes présents dans ces matières[1].

#### III.2. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (F R X)

L'analyse par fluorescence X est une méthode analytique assez répandue aujourd'hui lorsqu'on s'intéresse à la constitution d'un matériau plutôt qu'à sa structure. Elle permet de doser les différents éléments constitutifs de l'échantillon à analyser. Son principe est le l'absorption d'un photon X par la matière provoque l'excitation des atomes qui en retour émettent un rayonnement secondaire dit de « fluorescence ».

Les raies caractéristiques de ce rayonnement ont la particularité d'avoir des longueurs d'ondes plus grandes que celles du rayonnement incident et de rendre compte des atomes qui compose l'échantillon. Ceci est utilisé pour l'identification de ces atomes de deux manières qui sont habituellement désignées comme "analyse par **fluorescence X par dispersion de longueur d'onde**" et "analyse par **fluorescence X par dispersion d'énergie**".

.Dans le premier type, le faisceau primaire de rayons X est dirigé sur l'échantillon qui occupe une position fixe. Le rayonnement de fluorescences analysé par un cristal connu, convenablement choisi; ce cristal agit comme un réseau de diffraction, en réfléchissant les radiations composantes sous l'angle de Bragg. Les différentes longueurs d'onde représentant les constituants de base de l'échantillon, sont détectées par un compteur scintillation ou à gaz qui convertit les photons caractéristiques émis en tensions électriques. Ces tensions une fois intégrées et affichées représentent les raies d'émission caractéristiques des éléments de l'échantillon. La détermination des concentrations est faite par comparaison avec des étalons de composition bien établie.

.Le second type a, quant à lui, la particularité suivante: le détecteur joue ici le rôle d'élément dispersif en ce sens que lorsqu'un photon pénètre le détecteur il s'y produit un phénomène d'ionisation par création de paires électrons-trous. Ainsi, l'énergie du photon incident est proportionnelle à un Nombre de paires électrons-trous créés, c'est-à-dire à la charge électrique engendrée. Un dispositif électronique adéquat produit par la suite une tension électrique proportionnelle à l'énergie du photon incident. C'est cette deuxième méthode d'analyse qui a été utilisée dans le présent travail. La précision de cette méthode peut être au mieux de l'ordre de la ppm.

Le dosage des éléments de l'argile a été effectué par analyse de fluorescence X sur un spectrophotomètre de type BRUKER s1 titan XRF.

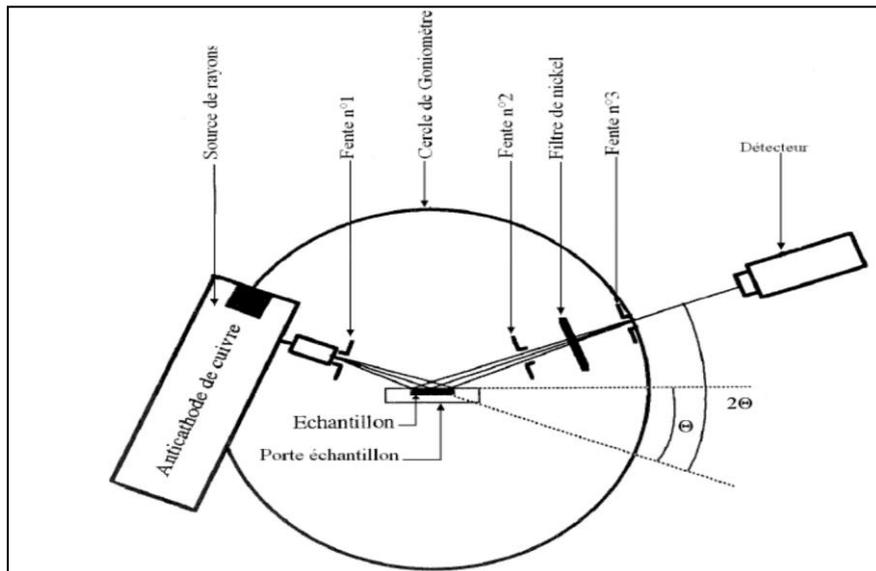
### **III.3. Diffractométrie des rayons X (DRX)**

La technique de diffraction des rayons X (DRX) consiste à faire interagir un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ , avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires  $d_{hkl}$  où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller, et d'enregistrer des rayons diffractés par ce réseau selon une loi dite de Bragg. La loi de Bragg (Eq. (1)) montre qu'à chaque famille de plans réticulaires ( $hkl$ ) sera associée une réflexion (ou rayon diffracté) telle que :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

- Avec  $d_{hkl}$  Distances réticulaires (en Å) ;  
 $n$  Ordre de la réflexion ;  
 $\theta$  Angle de Bragg de la raie considéré (en radian) ;  
 $\lambda$  Longueur d'onde du rayonnement X ( $\lambda_{K\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ).

L'appareil utilisé est un diffractomètre D 5000 automatique muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV et générant des radiations de longueur d'onde  $\lambda(K_{\alpha}) = 0,154178 \text{ nm}$ . L'échantillon est sous forme de poudre sur support plan ou de pastille : le faisceau incident irradie en permanence la surface plane de l'échantillon selon l'angle  $\theta$ . Le détecteur capte le rayonnement diffracté selon un angle  $2\theta$ . Les divers diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode classique où les angles  $\theta$  et  $2\theta$  sont couplés (**Figure 25**) dans un domaine angulaire en  $2\theta$  variant de 2 à 80°, avec un pas de mesure est de 0.01° et le temps de comptage par pas 0,2sec/pas. Les diffractogrammes collectés tous sous air statique à température d'ambiante. Un schéma simplifié de principe du diffractomètre RX est présenté sur la **Figure 25**.



**Figure 25** : Schéma de principe du diffractomètre RX

La diffraction des rayons X, permet d'accéder à un certain nombre d'informations pour le matériau étudié :

**Étude des phases cristallines** : L'identification des phases présentes s'effectue en comparant les diagrammes expérimentaux obtenus aux données de références du fichier JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards). Les diagrammes expérimentaux sont affinés

avec le logiciel WinPLOTTR qui permet de déterminer les positions angulaires, à partir du centre de gravité, et des largeurs à mi-hauteur  $\Delta(2\theta)$  ou FWHM (Full Width at Half Maximum) relatives à chaque raie.

**Affinement des paramètres de maille:** Les paramètres cristallographiques des échantillons ont été affinés à partir des positions expérimentales des raies de diffraction en utilisant le programme Fullpro.

**Calcul de la taille moyenne des cristallites:** Une autre information que nous pouvons extraire des diagrammes de diffraction de rayons X est la taille moyenne des cristallites. En effet, Scherrer [2] a montré que la taille des particules est inversement proportionnelle à la largeur des pics de diffraction. Cette taille peut être obtenue en appliquant la relation suivante (Equation2) :

$$D = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta)_{\text{corrigée}} \cdot \cos(\theta)} \quad (2)$$

Avec :

**D** Taille moyenne des cristallites en (nm) ;

**K** Facteur de forme (K=0,9 dans le cas profils gaussiens) ;

$\lambda$  Longueur d'onde de rayonnement incident en (nm) ;

$\theta$  Angle de diffraction en radians ;

$\Delta(2\theta)_{\text{corrigée}}$  Largeur à mi-hauteur corrigée en radians de la raie considérée (hkl) ;

Dans le cas d'un profil Gaussien :  $\Delta(2\theta)_{\text{corrigée}} = (\Delta(2\theta)_{\text{expérimentale}}^2 - \Delta(2\theta)_{\text{s}}^2)^{1/2}$

Avec :

$\Delta(2\theta)_{\text{expérimentale}}$  La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction de l'échantillon en radians ;

$\Delta(2\theta)_{\text{s}}$  La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction de standard biencristallisé: LaB6 (INIST)).

Dans le cas d'un profil Lorentzien :  $\Delta(2\theta)_{\text{corrigée}} = \Delta(2\theta)_{\text{expérimentale}} - \Delta(2\theta)_{\text{s}}$

En général, l'élargissement des raies de diffraction (FWHM) résulte souvent d'une combinaison des effets de tailles des cristallites et des déformations.

### III.4. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IR-TF)

Le principe de base de la spectrométrie infrarouge (IR-TF) repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique IR avec la matière à différentes fréquences. Dans le spectre

général des rayonnements électromagnétiques, le domaine du rayonnement IR est compris entre 12800 et 10  $\text{cm}^{-1}$  qui se décompose en trois parties: le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéressons plus particulièrement à la région du proche (PIR) et du moyen infrarouge (MIR) qui correspondent aux intervalles de nombres d'onde [12800 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ] et [4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ] respectivement.

Lors de l'irradiation d'une molécule par le rayonnement IR, celle-ci peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. De ce fait, elle se trouve dans un état excité et son énergie vibrationnelle et rotationnelle sont modifiées avec une augmentation de leurs amplitudes. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR incident se retrouve diminuée après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée ( $\nu_0$ ) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques du minéral analysé.

Le spectre IR se compose ainsi de plusieurs bandes d'absorption. Comme tout minéral possède une signature qui lui est propre, la spectroscopie IR est très souvent utilisée pour caractériser des échantillons formés de plusieurs composants, tels que des roches ou des sols.

#### **A-Dans le moyen infrarouge (MIR)**

Les bandes d'absorption dans le MIR (400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) résultent des modes de vibration des groupements fonctionnels fondamentaux. L'identification des différentes bandes d'absorption se fait en référence aux données bibliographiques. Dans le domaine des phyllosilicates, une étude complète de leurs spectres d'absorption a été réalisée par Farmer [3] et enrichie par la suite par plusieurs auteurs [4]. La position d'une bande dépend à la fois de la nature du vibreur (c'est à dire la liaison) mais aussi de son environnement. Par ailleurs, l'intensité d'une bande est tributaire de la concentration, mais aussi de la nature et de la polarité de la liaison.

#### **B-Dans le proche infrarouge (PIR)**

Puisque les liaisons des molécules ne sont pas parfaitement élastiques, les liaisons chimiques qui la composent peuvent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques. Cette anharmonicité engendre des bandes d'absorption aussi bien harmoniques, qui sont des multiples de la bande d'absorption fondamentale ( $n\nu_0$ ), que de combinaison additives ( $\nu_{01} + \nu_{02}$ ) ou soustractives ( $\nu_{01} - \nu_{02}$ ) des bandes d'absorption fondamentales. Ces bandes additionnelles sont moins intenses que les bandes d'absorption fondamentales correspondantes et nécessitent de ce fait un rayonnement IR très énergétique pour qu'elles puissent être

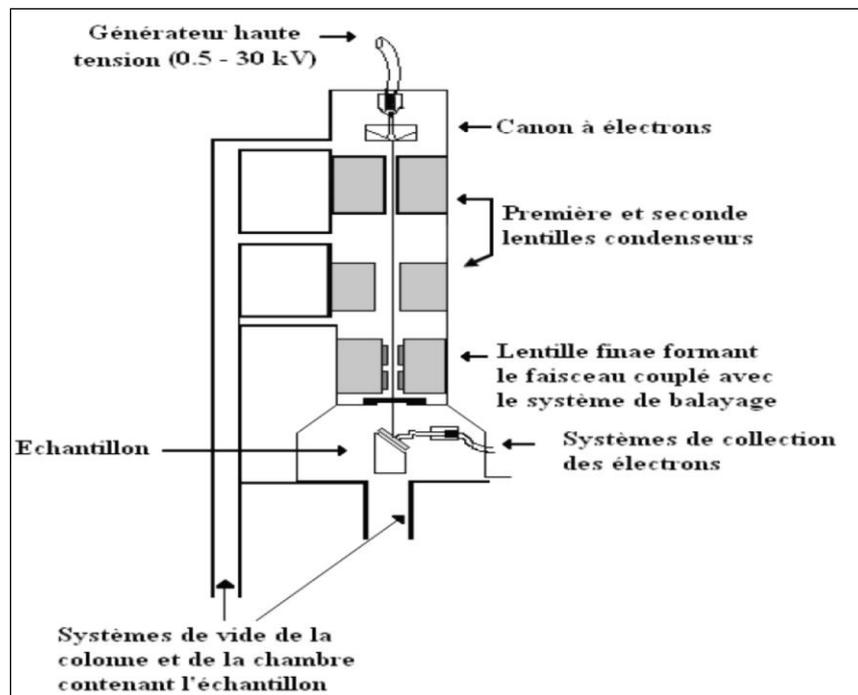
résolues. De plus, la spectroscopie dans le PIR revêt une importance capitale dans le domaine d'étude des phyllosilicates du fait qu'elle permet de résoudre nettement et séparément les bandes d'absorptions dues à l'eau de celles imputables aux groupements hydroxyles [5,6]. La spectroscopie dans le PIR permet justement de mesurer ces bandes d'absorption harmoniques et de combinaison.

Dans notre cas, les mesures d'absorption ont été réalisées à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 8400. L'analyse des échantillons est réalisée avec des pastilles préparées en mélangeant quelques milligrammes de la poudre de l'argile avec 200 mg de KBr (transparent au rayonnement IR). L'acquisition des spectres s'est faite avec une résolution nominale de  $2 \text{ cm}^{-1}$  sur une plage de longueur d'onde de 400 à  $4500 \text{ cm}^{-1}$ .

### III.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

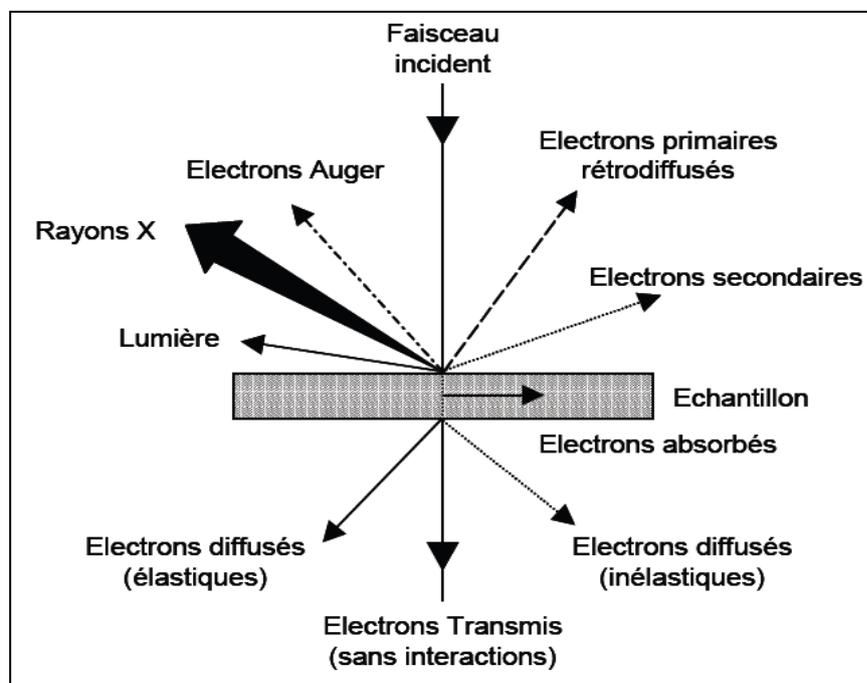
#### III.5.1. Principe

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale. Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes : la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons. A côté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés. Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique. Un schéma simplifié de principe du dispositif de MEB est illustré sur la(Figure26) .



**Figure 26** : Schéma simplifié du dispositif de MEB.

La **Figure 27** illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par exemple des inclusions sur une surface de rupture).



**Figure 27** : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon [7].

**Les électrons secondaires :** Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. A cause de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

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

Le MEB utilisé dans la caractérisation de nos échantillons est de type FEI Quanta 650 (Bruker Nano GmbH Berlin, Germany) équipé d'un canon à émission de champ et d'un système d'analyse EDX de type BRUKER XFlash 6/10 editor. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi-quantitative sur la composition chimique du matériau examiné.

Les poudres ont été collées sur du scotch de carbone à double-face, ensuite métallisées en déposant un film superficiel d'argent par la méthode de pulvérisation cathodique au moyen d'un métalliseur de type "EDWARDS S150B". La tension d'accélération du faisceau d'électrons doit être réglée de façon à optimiser l'observation et à limiter les effets de charges. Dans notre cas, elle a été fixée à 10 kV, le grandissement peut atteindre x 100 000 et la résolution théorique de l'appareil est de 4,5 nm.

### III.6. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode de dosage d'éléments chimiques fondée sur l'absorption des radiations atomiques en phase vapeur. La spectroscopie absorption atomique AAS 50/55 a été utilisée dans ce travail. La solution contenant l'élément à doser est aspirée à travers un capillaire et dirigée vers le nébuliseur. Elle est ensuite pulvérisée à très grande vitesse à travers une chambre où s'éliminent les

grosses gouttes grâce à une bille brise-jet. La solution ainsi vaporisée est entraînée par le combustible à travers le brûleur à la sortie duquel a lieu la combustion. Après dissociation thermique dans la flamme, les radiations incidentes qui sont fournies par une lampe à cathode creuse qui émet le spectre de l'élément que l'on veut doser sont absorbées. La mesure de cette absorption permet de déterminer la concentration de l'élément à doser.

### III.7.Méthode de dosage, spectroscopie UV- VISIBLE

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de doser 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 agile 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.

**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.

### III.8. La conductivité DC

La conductivité DC des échantillons d'argiles a été mesurée à l'aide d'un pont (LCR-821, appareil de mesure Instek LCR) avec une fréquence (f) comprise entre  $10^4$  et  $10^6$  Hz. Les échantillons d'argiles (RM et TM) ont été confectionnés sous forme de disque de 12 mm de diamètre et 1–2 mm d'épaisseur en utilisant une presse hydraulique à chaud (300 bars). Le disque en poudres d'argiles ainsi élaboré ont été insérés entre les deux électrodes à plaques parallèles en platine isolées l'une de l'autre à l'aide du film Téflon pris en sandwich l'échantillon. Les mesures de la résistance sont effectuées à l'aide de la technique à deux sondes et la résistivité et /ou la conductivité sont calculées selon cette équation Eq. (3):

$$\sigma = \frac{e}{VS} I \quad (3)$$

où I, V, S et e sont respectivement le courant, la tension appliquée (50 Hz), la surface et e l'épaisseur de l'échantillon, respectivement. L'instrument est connecté à la chambre chauffée et au contrôleur de température pour augmenter la température des échantillons de 300 et 440

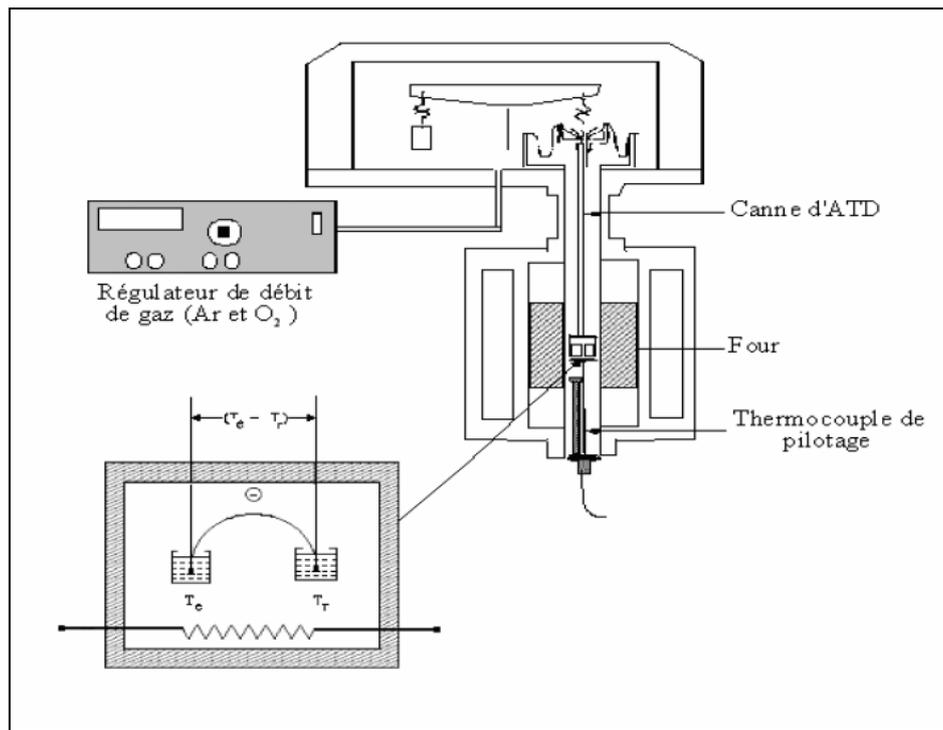
K avec un pas de 2K / min. Tout le système est connecté au moniteur PC standard, le logiciel privé Windows (Windows Private Software) accessible via le terminal RS-232.

### III.9. Analyse thermique différentielle, thermogravimétrie (ATD-TG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode permettant de déterminer les températures correspondant aux modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Son principe consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon  $T_{ech}$  et une référence  $T_{ref}$  (thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée). Tandis que, la thermogravimétrie (TG) est une méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte ou un gain.

L'enregistrement de l'écart  $\Delta T$  en fonction de  $T$ , est effectué généralement pour une vitesse de montée en température de l'enceinte constante et dans certains cas, il est possible de procéder à des descentes en température. La régulation de la température de l'enceinte est assurée par un troisième capteur de température (en général thermocouple), les changements de température survenant dans l'échantillon peuvent être dus à des variations enthalpiques ou endothermiques. La **figure 28** présente un schéma simplifié du dispositif utilisé.

Dans ce travail, l'analyse thermique différentielle est couplée à la thermogravimétrie. Les résultats obtenus fournissent des informations sur le taux d'hydratation pour les substances hydratées et permettent d'étudier la décomposition thermique des précurseurs puis la cristallisation de phases finales. L'appareil utilisé est du type SETARAM TG-DTA à cycle thermique imposé sous air. Il est constitué d'une balance à haute précision avec une nacelle en alumine (pour éviter les réactions parasites), et d'un four pouvant atteindre 1600°C. L'ensemble, piloté par un ordinateur, permet le tracé simultané de la courbe de variation des masses de l'échantillon et de la courbe d'analyse thermique différentielle. L'appareil permet de travailler sous atmosphère contrôlée.



**Figure 28** : Schéma du dispositif d'ATD-TG couplées.

### III.10. Mesure de la surface spécifique

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (77 K) est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) [8] ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote.

Les surfaces spécifiques de nos différents échantillons ont été déterminées à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareillage de type Micromeritics ASAP 2020 V 3.01 H. Les échantillons argileux (160 mg environ) ont subi au préalable un dégazage à 150°C sous vide pendant 24 h. Leurs surfaces spécifiques ont été évaluées à partir des isothermes d'adsorption - désorption de N<sub>2</sub> en appliquant la méthode connue de BET.

## Références bibliographiques

- [1] **JERNOT, J.P.**(1985).Analyse morphologique et modélisation du frittage et des matériaux frittés, Sciences et techniques de l'armement. *Mémorial de l'artillerie Française*, 3 :11.
- [2]**Pullar, R.C., Taylor, M.D., and Bhattacharya, A.K.** (1988).*Journal of the European Ceramic Society*,18:1759-1764.
- [3] **Farmer,V.C.** (1974). The Infrared spectra of Minerals. Monograph 4, *Mineralogical Society, London, editor*
- [4] **Petit, S., Robert, J.L., Decarreau, A., Besson, G., Grauby, O. and Marton,F.** (1995).Rapport des méthodes spectroscopiques à la caractérisation des phyllosilicates 2:1 Contribution of spectroscopic methods to 2:1 clay characterization..*Bull ContreRechExplor-Prod Elf Aquitaine* ,1: 119-147.
- [5] **Gionis, V., Kacandes, G.D., Kastritis, I.D. and Chryssikos,G.D.** (2006).On the structure of the palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy.*American Mineralogist*91:1125-1133.
- [6] **Gionis, V., Kacandes, G.D., Kastritis, I.D. and Chryssikos,G.D.** (2007).Combined near-infrared and X-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite.*Clays and Clay Minerals*,6 : 543-553.
- [7]Le microscope électronique à balayage Philips XL 30,  
<http://www.mssmat.ecp.fr/mat/meb/meb.html-ssi>.
- [8] **Brunauer,S.,Emmet,P.H., Teller,E.**(1938).Adsorption of gases in multimolecular layers.*Journal of American Chemical Society* ,60: 309-319.

# **Chapitre IV : Résultats et discussions**

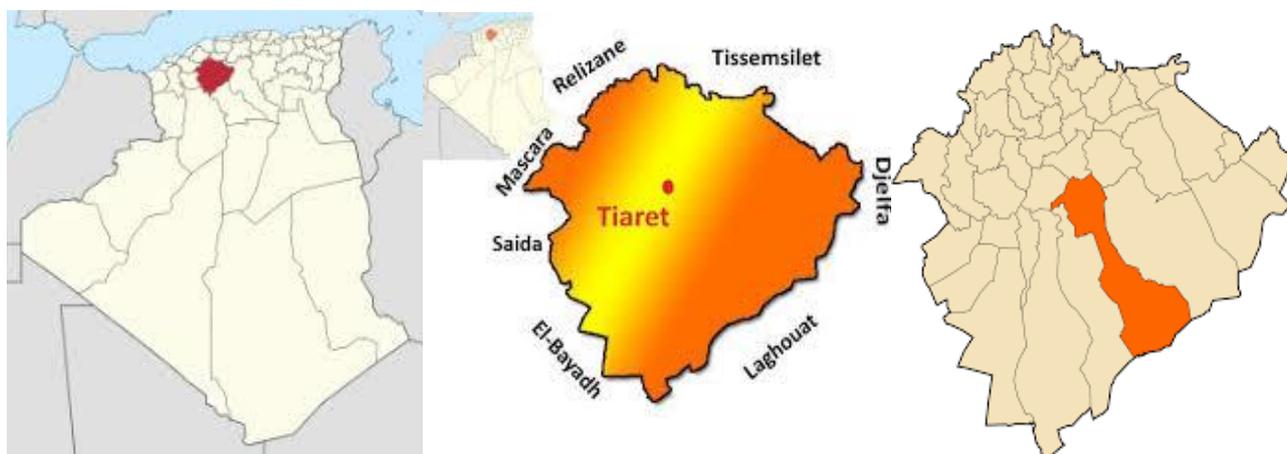
## A .Caractérisation des argiles utilisées

### IV.1. Les matières premières argileuses utilisées dans la région de NAIMA

Les terres argileuses qui font l'objet de présente étude proviennent de sites situés dans la région de NAIMA, Wilaya de TIARET (**Tableau 15**). Les sites étudiés sont exploités par les populations locales, essentiellement pour la confection de poteries diverses. Les caractéristiques géologiques de ces gisements sont décrites et chaque argile est étudiée en utilisant plusieurs techniques complémentaires (**Figure 29**).

**Tableau 15:** Les coordonnées de municipalité de Naima [wikipedia.org/wiki/Naima\\_\(Tiaret\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Naima_(Tiaret))

|                              | Noms            | Administration           | Démographie | Géographie                          | Localisation            |
|------------------------------|-----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Nom français                 | Naima           |                          |             |                                     |                         |
| Nom arabe                    | النعيمة         |                          |             |                                     |                         |
| <u>Pays</u>                  | <u>Algérie</u>  |                          |             |                                     |                         |
| <u>Région</u>                | <u>Oranie</u>   |                          |             |                                     |                         |
| <u>Wilaya</u>                | <u>Tiaret</u>   |                          |             |                                     |                         |
| <u>Daira</u>                 | <u>AïnDeheb</u> |                          |             |                                     |                         |
| <u>Code postal</u>           | 14240           |                          |             |                                     |                         |
| <u>Code ONS</u>              | 1420            |                          |             |                                     |                         |
| <u>Population</u>            |                 |                          |             |                                     |                         |
| <u>Densité</u>               |                 | 4,7 hab./km <sup>2</sup> |             |                                     |                         |
| <u>Coordonnées</u>           |                 |                          |             | 35° 05' 27" nord,<br>1° 28' 39" est |                         |
| <u>Altitude</u>              |                 |                          |             | Min. 1 268 m<br>Max. 1 268 m        |                         |
| <u>Superficie</u><br>commune |                 |                          |             | 1 607,31 km <sup>2</sup>            | la wilaya de<br>Tiaret. |



**Figure 29 :** Situation géographique de municipalité de Naima

## IV.2. Origine et contexte géologique

### IV.2.1. Origine des matériaux

La **Figure 30** donne l'emplacement de site d'exploitation. Nous avons effectué un prélèvement de terre argileuse par site, à divers endroits et à différents niveaux de façon à assurer la représentativité de nos échantillons :

- Les sites de prélèvement des échantillons G(1), G(2), sont des plaines alluviales où l'on distingue plusieurs horizons.
- Le site de prélèvement G(3) est une altération situ où l'on distingue un ensemble d'horizons faiblement altérés.
- Le site de prélèvement de l'échantillon G(4), est de loin le plus important, il s'agit d'une pénéplaine interrompue par quelques éminences granitiques en forme de dos de baleine.
- Le réseau hydrographique est de type dendritiques et certaines rivières sont, par alluvionnement argilo sableux, en voie de comblement.
- La présence de quelques espèces végétales résiduelles, est le témoin d'un milieu jadis très humide, le site se localise dans le lit d'un cours d'eau en voie de comblement. Les argiles d'origine alluvionnaire, couvrent une superficie importante dans ce lit et sont exploitées par des potières.

Un assèchement accompagné de fente de dessiccation développée en réseau. L'ouverture d'une carrière d'exploitation (**Figure 30 a-b**) permet d'observer trois horizons, montrant une évolution pédologique nuancée du sommet à la base du profil :

- **Horizon 1** : puissance de 20 cm environ. Ce niveau argileux de couleur gris foncée est probablement enrichi en matières organique ;
- **Horizon 2** : puissance de 30 cm environ, couleur gris verdâtre, riche en résidus de racines de graminées ;
- **Horizon 3** : puissance supérieur à 2 m, ce niveau argileux de couleur gris claire, est tacheté de nodules ou de concrétions de couleur vert foncé. C'est ce niveau qui fournit l'essentiel de la matière première pour la poterie (**Figure 30 c-d**).

Le site G(1) est exploité depuis des décennies par plus des potières dont la renommée est régionale. Au NAIMA, les poteries en terre cuite sont diversement et couramment utilisées par plus de 20% de la population. En milieu urbain, la terre cuite est utilisée par la quasi-totalité des ménages pour la décoration et/ou la conservation de l'eau de boisson. En milieu rural, les terres cuites sont utilisées pour la cuisson et la conservation des aliments, la collecte et la conservation de l'eau de boisson.



**Figure 30 a** : Dépôt superficiel d'argiles dans les périodes de crue du site G(1)



**Figure 30 b** : Les horizons d'après l'ouverture d'une carrière d'exploitation

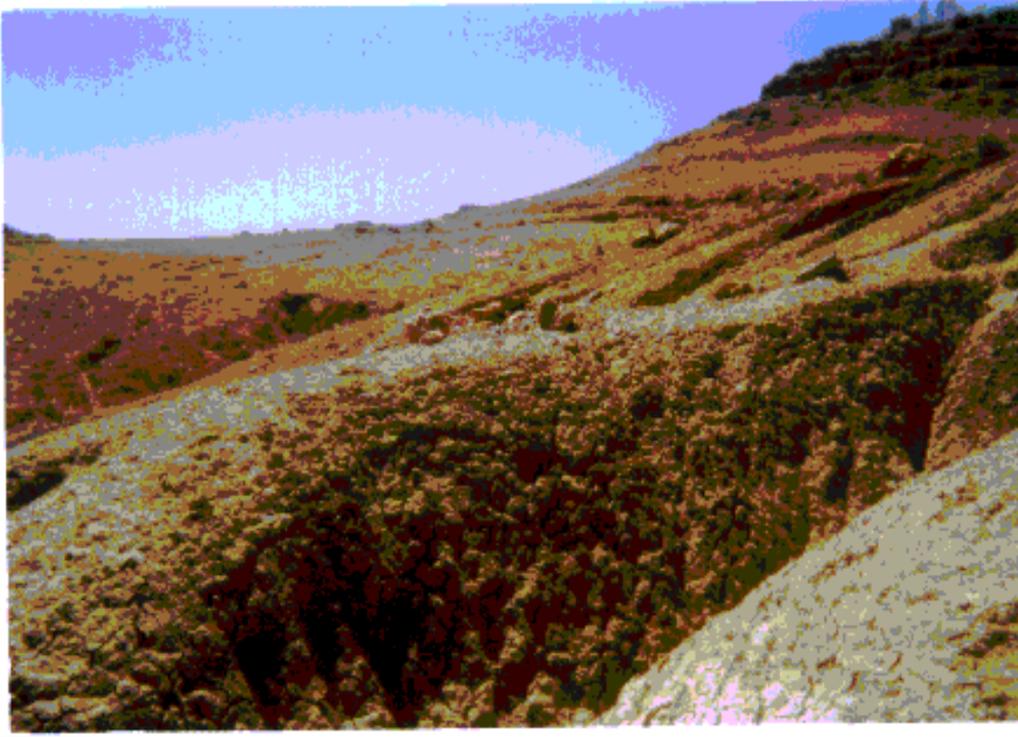


Figure 30 c :Carrière d'exploitation de l'argile G(1) dans le lit du cours d'eau (bas fond)

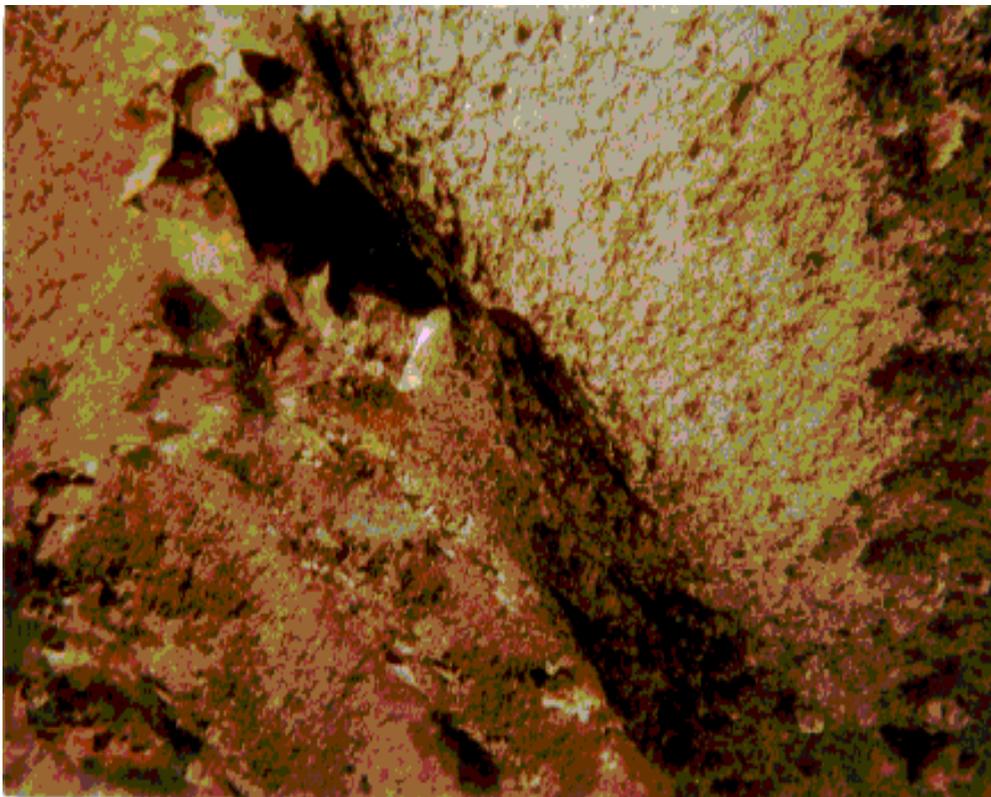


Figure 30 d : Exploitation souterraine de l'argile G(1) de l'horizon 3

### IV.3. Caractérisation des matières premières

#### IV.3.1. Préparation des échantillons pour analyse physico-chimique

L'échantillon pour laboratoire est soumis aux différents traitements suivants :

Identification ; séchage à l'air, puis broyage ; réduction des mottes ; tamisage (avec pesée du refus si nécessaire) ; division (le cas échéant) et mise en boîte et identification.

- **Séchage à l'air** : la totalité de l'échantillon est étalée sur un plateau et placée sous la rampe de séchage pendant une nuit.
- **Tamisage à 2mm** : l'échantillon est désagrégé mécaniquement et passé au travers du tamis de 2mm. Le tamisât, recueilli dans la plateau constitue l'échantillon pour essai appelé (terre fine).
- **Division de l'échantillon** : la quantité de (terre fine) excède les besoins analytiques est prélevée par division.
- **Préparation de la (terre re-broyée)** : une quantité de terre fine (20 à 100g) est prélevée puis broyée à l'état de poudre homogène.

#### IV.3.2. Analyses physico-chimiques

##### IV.3.2.a Détermination de l'humidité résiduelle des échantillons de sol argileuse

La détermination de l'humidité des échantillons de sol argileuse, à savoir :

- Echantillon bruts pour essais : échantillons dont l'humidité est celle de leur lieu de prélèvement
- Echantillons pour essais : terre fine après séchage à l'air.

Les échantillons sont séchés à l'étuve à  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  jusqu'à une masse constante environ 15 h. Le test de l'humidité résiduelle est présenté dans le **Tableau 16**.

**Tableau 16** : Humidité résiduelle des sols argileux

| Espèces/donné           | Echantillons |       |       |               |      |       |
|-------------------------|--------------|-------|-------|---------------|------|-------|
|                         | Brut         |       |       | Séché à l'air |      |       |
|                         | G1           | G2    | G3    | G1            | G2   | G3    |
| Poids avant séchage (g) | 20           | 20    | 20    | 20            | 20   | 20    |
| Poids après séchage (g) | 19,32        | 18,97 | 18,62 | 19,52         | 19,3 | 19,13 |
| Teneur en eau(%)        | 3,4          | 5,15  | 6,9   | 2,4           | 3,5  | 4,35  |

## IV.3.2.b Perte au feu

L'échantillon est broyé à 2mm et calciné à 550 °C. La perte de masse correspond à la combustion de la matière organique. La teneur en matière organique dans le sol est regroupée dans le **Tableau17**.

**Tableau17** :Teneur en matière organique dans les sols argileux

| Espèces/donnée                    | Echantillons |       |       |               |       |       |
|-----------------------------------|--------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
|                                   | Brut         |       |       | Séché à l'air |       |       |
|                                   | G1           | G2    | G3    | G1            | G2    | G3    |
| Poids avant combustion (g)        | 20           | 20    | 20    | 20            | 20    | 20    |
| Poids après combustion (g)        | 18,21        | 18,17 | 18,25 | 18,38         | 18,41 | 18,37 |
| Masse de la matière organique (%) | 8,95         | 9,15  | 8,75  | 8,1           | 7,95  | 8,15  |

## IV.3.2.c Analyse granulométrique

À la base de leur diamètre, les fractions inférieures à 2 mm de diamètre sont subdivisées dans les classes suivantes: Sable grossier (**SG**), Sable fin (**SF**), Limon grossier (**LG**), Limon fin(**LF**), Argile (**Arg**) (**Tableau18**):

- $0 < \text{argiles} < 2 \mu\text{m}$
- $2 \mu\text{m} < \text{limons} < 0,05 \text{ mm}$
- $0,05 \text{ mm} < \text{sables} < 2 \text{ mm}$

La fraction sableuse peut être scindée en deux sous-fractions:

- $0,2 \text{ mm} < \text{sables grossiers} < 2 \text{ mm}$
- $0,05 \text{ mm} < \text{ailerons de sable} < 0,2 \text{ mm}$

La procédure analytique consiste en deux phases:

- La désintégration de l'échantillon qui détermine la texture apparente ;
- La séparation des différentes fractions est effectuée dans le compte des différentes vitesses de chute des particules en suspension dans le tube à sédimentation.

Les particules sont classées en fonction de leur diamètre et de leur vitesse relative de décantation. La méthode utilisée consiste à déterminer les proportions en taille des constituants du sol en deux phases:

- **Dispersion** de l'échantillon ;
- **Séparation** et détermination du poids des différentes fractions.

Des prélèvements d'échantillons de sol ont été effectués à 20 cm et 40 cm de profondeur [1].

Tableau 18 : Vitesse de chute des différentes fractions su dol argileux

| Fractions      | Diamètre particules ( mm ) | Vitesse de chute cm /sec | Temps de sédimentation à 25 ° C (min) |
|----------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Sable fin      | 0,2-0,05                   | 0,217                    | 2                                     |
| Limon grossier | 0,05-0,02                  | 0,0347                   | 12                                    |
| Limon fin      | 0,02-0,002                 | 0,000347                 | 1200 (20 h)                           |

#### IV.3.2.d Analyse granulométrique méthode à la pipete de robinson

La séparation des différentes classes s'effectue par sédimentation gravitaire pour les fractions fines (<50  $\mu\text{m}$ ) et par tamisage pour les fractions supérieures.

**20 g de sol** + tamisage à 2 mm ;

[20 g de sol tamisé + 50 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30 % ] **S<sub>1</sub>**

[20 g de sol tamisé + 50 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30 % [repos une nuit] **S<sub>2</sub>**

[**S<sub>2</sub>** + 20 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30 % ] **S<sub>3</sub>**

dans un bain de sable [jusqu'à la Disparition des mousses ]

[**S<sub>3</sub>** + 25 ml solution  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ] **S<sub>4</sub>**

[ agitation mécanique 2 h 30min à 50 tr /min ]

**S<sub>4</sub>** + tamisage à 0,05 mm [résidus +  $\text{H}_2\text{O}$  1 L dans une éprouvette]

[Le refus du tamis est séché dans une capsule et pesé (**Sg**).]

#### Protocole

**Prélèvement immédiat** : Particules <0,05 mm (argiles + limons grossiers + limons fines) ;

**Prélèvement après 4 mn 39 s** : Particules <0,2 mm (limons grossiers) ;

**Prélèvement après 8 h** : Particules <0,02 mm (limons fines) ;

**Détermination des fractions** : Sable ( **g + f** ) < 2 mm

Sable ( **f** ) < 0,2 mm

#### Calcul

**A %** + **SS (0,5)** = (masse après séchage) x100  $\Rightarrow$  **A %**

**A %** + **Lf%** + **SS (0,5)** = (masse après séchage) x100  $\Rightarrow$  **Lf%**

**A %** + **Lf%** + **Lg %** + **SS (0,5)** = (masse après séchage) x100  $\Rightarrow$  **Lg S %**

La répartition des différentes particules des sols argileux est récapitulée dans le **Tableau19**.

Tableau19: Répartition des différentes particules des sols argileux

| Espèces/donnée |         | Particules (‰) |             |                  |             |                  |
|----------------|---------|----------------|-------------|------------------|-------------|------------------|
|                |         | Argiles        | Limons fins | Limons grossiers | Sables fins | Sable grossières |
| G1             | Minimum | 38,66          | 28,14       | 9,45             | 13,41       | 8,09             |
|                | Maximum | 42,5           | 31,19       | 8,12             | 10,53       | 6,87             |
|                | Moyenne | 40,15          | 30,12       | 9,13             | 11,25       | 7,85             |
| G2             | Minimum | 37,13          | 25,65       | 13,25            | 11,51       | 11,02            |
|                | Maximum | 40,52          | 29,12       | 7,10             | 12,53       | 8,37             |
|                | Moyenne | 39,92          | 28,93       | 6,95             | 12,45       | 8,25             |
| G3             | Minimum | 34,19          | 24,63       | 7,05             | 14,41       | 15,42            |
|                | Maximum | 41,50          | 24,72       | 7,97             | 15,59       | 10,37            |
|                | Moyenne | 41,32          | 24,26       | 7,12             | 15,14       | 9,13             |

Il est possible de caractériser de diverses manières la répartition en taille des grains d'un échantillon. On peut utiliser la relation donnant la masse totale des grains ayant une masse supérieure ou inférieure à une certaine valeur : on obtient alors une courbe intégrale de répartition granulométrique.

La granulométrie de l'échantillon par la fraction granulométrique  $f_g(a_0)$  est définie par la relation différentielle **Eq. (1)**:

$$f_g(a_0) = \frac{1}{M_0} \left( \frac{dM_{a_0}}{da_0} \right) \quad (1)$$

Où  $M_0$  la masse totale de l'échantillon en gr

$dM_{a_0}$  la masse des grains dont la dimension  $a_0$  est comprise entre 0 et  $a_0 + \frac{da_0}{2}$

La grandeur  $f_g(a_0)da_0$  représente la fraction de la masse totale de l'échantillon composée de grains de dimension comprises entre 0 et  $a_0 + \frac{da_0}{2}$ . En intégrant l'équation **Eq. (1)**, on obtient alors **Eq. (2)**:

$$\int_{a_0=0}^{a_0=\infty} f_g(a_0) da_0 = 1 \quad (2)$$

Si l'on porte sur un graphique la grandeur  $M_0 f_g(a_0)$  en fonction de  $a_0$ , l'aire comprise entre la courbe, l'axe des abscisses et les deux verticales d'abscisses 0 et  $a_0 + \frac{da_0}{2}$  a pour valeur  $dM_{a_0}$ . L'aire totale comprise entre la courbe et l'axe des abscisses vaut  $M_0$  pour une prise d'essai de 100 g d'échantillon d'argile G1 on a :  $M_0 = 100g$  et  $dM_{a_0} = 42,5g$

$$\int_{a_0=0}^{a_0=2\mu m} f_g(a_0) da_0 = 0,425$$

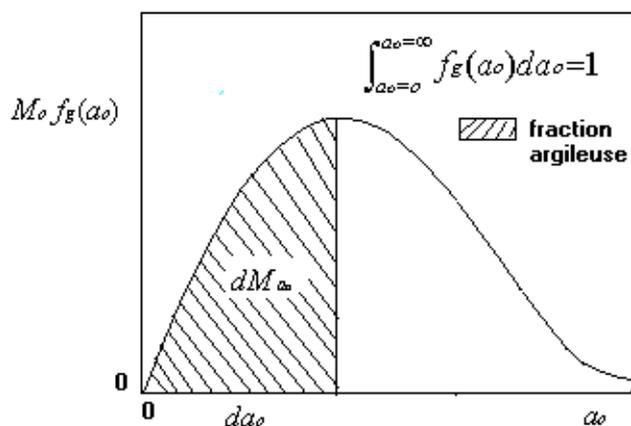


Figure 31 : Fraction granulométrique  $f_g(a_0)$

#### IV.3.2.e Détermination du pH dans l'eau et le KCl à 1M

On réalise une mise en équilibre ionique entre la phase solide et la phase liquide. La mesure est effectuée dans des conditions déterminées (rapport sol/solution = 1/2,5). La mesure s'effectue à l'aide d'une électrode de verre combinée trempant dans une suspension de sol dans un rapport sol/solution (M/V=1/2,5) :

- ✓ dans l'eau :  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 8,62$
- ✓ dans le KCl à 1 mol/L:  $\text{pH}_{\text{KCl}} = 8,26$

#### IV.3.2.f Bilan ionique dans l'argile utilisée

On assimile les sels solubles du sol à un ensemble d'éléments majeurs comprenant les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ , les mesures sont effectuées à l'aide d'une spectrophotométrie à flamme pour le  $\text{K}^+$  et le  $\text{Na}^+$ . Le bilan ionique de quelques ions dans l'argile utilisée est rassemblé dans le **Tableau 20**.

#### IV.3.2.g Principe de la détermination des paramètres physico-chimiques

D'après l'extraction par l'eau sous différents rapports sol/solution (extraits, 1/5, 1/10) nous avons effectué les mesures suivants :

- La mesure de la concentration globale en sels de l'extrait : conductivité électrique ;
- Le dosage des différents anions et cations contenus dans l'extrait ;

L'appareil de mesure de précision aux dimensions compactes INOLAB MULTI LEVEL 1 permet d'effectuer des mesures de pH, de Redox, d'oxygène et de conductivité. **Tableaux 21 a-b** donnent les caractéristiques physico-chimiques de l'extrait sol/ solution ( $\text{H}_2\text{O}$ ) à  $25^\circ\text{C}$  et l'extrait sol/ solution (KCl à 1M) à  $25^\circ\text{C}$ .

Tableau20 : Bilan ionique de quelques ions dans l'argile utilisée

| Espèces/donnée |                        | Extrait sol/solution |      |
|----------------|------------------------|----------------------|------|
|                |                        | 1/5                  | 1/10 |
| G1             | Na <sup>+</sup> (mg/L) | 2,82                 | 3,84 |
|                | K <sup>+</sup> (mg/L)  | 2,74                 | 3,79 |
| G2             | Na <sup>+</sup> (mg/L) | 2,42                 | 3,64 |
|                | K <sup>+</sup> (mg/L)  | 2,04                 | 3,89 |
| G3             | Na <sup>+</sup> (mg/L) | 2,72                 | 3,14 |
|                | K <sup>+</sup> (mg/L)  | 2,34                 | 3,49 |

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 de toutes les solutions aspirées.

Tableau 21a :Caractéristiques physico-chimiques de l'extrait sol/ solution (H<sub>2</sub>O) à 25°C

| Espèces / Donnée                                  | Extrait 1/5 |      |      | Extrait 1/10 |      |      |
|---|-------------|------|------|--------------|------|------|
|   | G1          | G2   | G3   | G1           | G2   | G3   |
| <b>pH</b>   | 8,31        | 7,31 | 9,31 | 8,62         | 7,62 | 9,62 |
| <b>Potentiel redox (mV)</b>                       | 74,6        | 64,6 | 65,6 | 96,4         | 86,4 | 76,4 |
| <b>Concentration en O<sub>2</sub> (mg/L)</b>      | 0,13        | 0,10 | 0,40 | 0,11         | 0,09 | 0,21 |
| <b>Saturation en O<sub>2</sub> (%)</b>            | 1,8         | 1,6  | 1,63 | 1,7          | 1,45 | 1,13 |
| <b>Pression partielle en O<sub>2</sub> (mbar)</b> | 2,2         | 2,27 | 2,47 | 2,8          | 2,83 | 2,93 |
| <b>Conductivité (μS/cm)</b>                       | 827         | 727  | 527  | 390          | 380  | 480  |
| <b>Salinité (Sal)</b>                             | 0,2         | 0,23 | 0,13 | 0,1          | 0,15 | 0,11 |
| <b>Résidu d'évaporation (mg/L)</b>                | 828         | 628  | 528  | 390          | 380  | 370  |

Tableau 21b : Caractéristiques de l'extrait sol/ solution (KCl à 1M) à 25°C

| Espèces / Donnée                                   | Extrait 1/5 |       |       | Extrait 1/10 |        |        |
|--|-------------|-------|-------|--------------|--------|--------|
|  | G1          | G2    | G3    | G1           | G2     | G3     |
| <b>pH</b>  | 8,26        | 7,26  | 7,38  | 8,35         | 7,35   | 7,94   |
| <b>Potentiel redox (mV)</b>                        | 73,3        | 71,3  | 70,3  | 81,2         | 80,2   | 79,2   |
| <b>Concentration en O<sub>2</sub> (mg/L)</b>       | 0,17        | 0,15  | 0,11  | 0,14         | 0,13   | 0,15   |
| <b>Saturation en O<sub>2</sub> (%)</b>             | 0,9         | 0,8   | 0,93  | 0,7          | 0,6    | 0,85   |
| <b>Pression partielle en O<sub>2</sub> (m bar)</b> | 1,7         | 1,63  | 1,43  | 1,4          | 1,39   | 1,29   |
| <b>Conductivité(μS/cm)</b>                         | 111,2       | 101,2 | 171,2 | 109,13       | 100,13 | 106,13 |
| <b>Salinité (Sal)</b>                              | -           | -     | -     | -            | -      | -      |
| <b>Résidu d'évaporation (mg/L)</b>                 | 113         | 123   | 146   | 195          | 165    | 195    |

#### IV.3.3. Caractérisation du sol : Interprétations des résultats

Les différentes techniques utilisées pour caractériser le sol nous montrent, par le test de l'humidité résiduelle. La structure hydratée des argiles existantes dans notre sol.

- Le (PF) confirment la présence de quelques matières organique environ de 8 à 9%.
- Les analyses granulométriques, mettent en évidence l'absence de fraction de diamètre supérieur à 2 mm.
- Le pourcentage des particules dont le diamètre est inférieur à 80 μm varie de 90 à 93 %. et la fraction argileuse pure (<2μm) varie de 34 à 42 %. Les essais des différents sites de prélèvement montrent la représentativité maximale, des particules argileuses dans le site de prélèvement G1.
- Le sol de NAIMA est basique (7,5<pH<8,5) entièrement dépourvu en calcaire, plus ou moins riche en élément (potassium, sodium), et en matière organique.
- La mesure de pH, de redox, conductivité électrique dans la solution du sol, pour les extraits (1/5, 1/10) montrent que certains des éléments peuvent se trouvent dans cette solution, c'est le cas de K, Na, celui qui donne au sol sa propriété échangeable et s'insolubiliser en se fixant entre les feuillets d'argile, selon les conditions physico-chimiques du milieu, il est en partie immobilisé sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde. En tenant compte de ces considérations, les éléments susceptibles d'être rencontrés dans les solutions de ces sols : Ca, Mg, Na, K, Fe.

- Les sols étudiés présentent un taux K (malgré, ses faibles teneurs) inférieur, à celui de Na, dans les bases échangeables, ceci serait du non seulement au facteur de lessivage favorable, mais aussi à l'abondance des minéraux fournisseurs de K tels que micas, illite, et surtout microline, bien que ce dernier s'altère très peu.
- Dans le sol de prélèvement G1 on obtient pourtant peu de Na dans les bases échangeables, ce fait pourrait s'expliquer par les conditions favorables de drainage, la porosité et la perméabilité latérale, qui, en profondeur, faciliterait un lessivage latéral ou oblique des éléments solubilisés en particulier du Na plus mobil, l'abondance des minéraux altérables dans ce sol et la réaction faiblement acide seraient un indice de sa jeunesse et pourrait expliquer sa moyenne fertilité chimique.
- Pour l'ensemble des actions échangeables ou susceptibles d'être échangés, si on néglige l'influence de certains phénomènes pédologiques (lessivage, drainage, ou exportation hors du profil...etc.), il semble bien que la composition minéralogique du sol influe sur le complexe absorbant.

#### IV.4. Analyse par DRX

Les diffractogrammes indiquent que les matériaux argileux utilisés dans la région de NAIMA sont essentiellement montmorillonitiques et / ou illitiques, avec une interstratification (illite-montmorillonite) abondante dans la plus part des sites de prélèvement telle qui confirment les spectres DRX (pic intense vers les petits angles  $2\theta = 6,5$ ).

Les argiles G1 et G2 sont des interstratifications illite-montmorillonite, comme minéraux associés on a systématiquement le quartz et la kaolinite et par fois le chlorite. L'échantillon G1 contient en plus, de la muscovite (dérivé de groupe micas). L'échantillon G2 comporte une phase de chlorite(**Figure 32, a,b**) .

Les argiles G3 et G4 sont des interstratifications chlorite-montmorillonite, parmi les minéraux associés on a toujours le quartz ; l'échantillon G3 contient en plus, de la goethite et la microline. L'échantillon G4 comporte aussi une phase illitique remarquable. (**Figure 32, c,d**) .

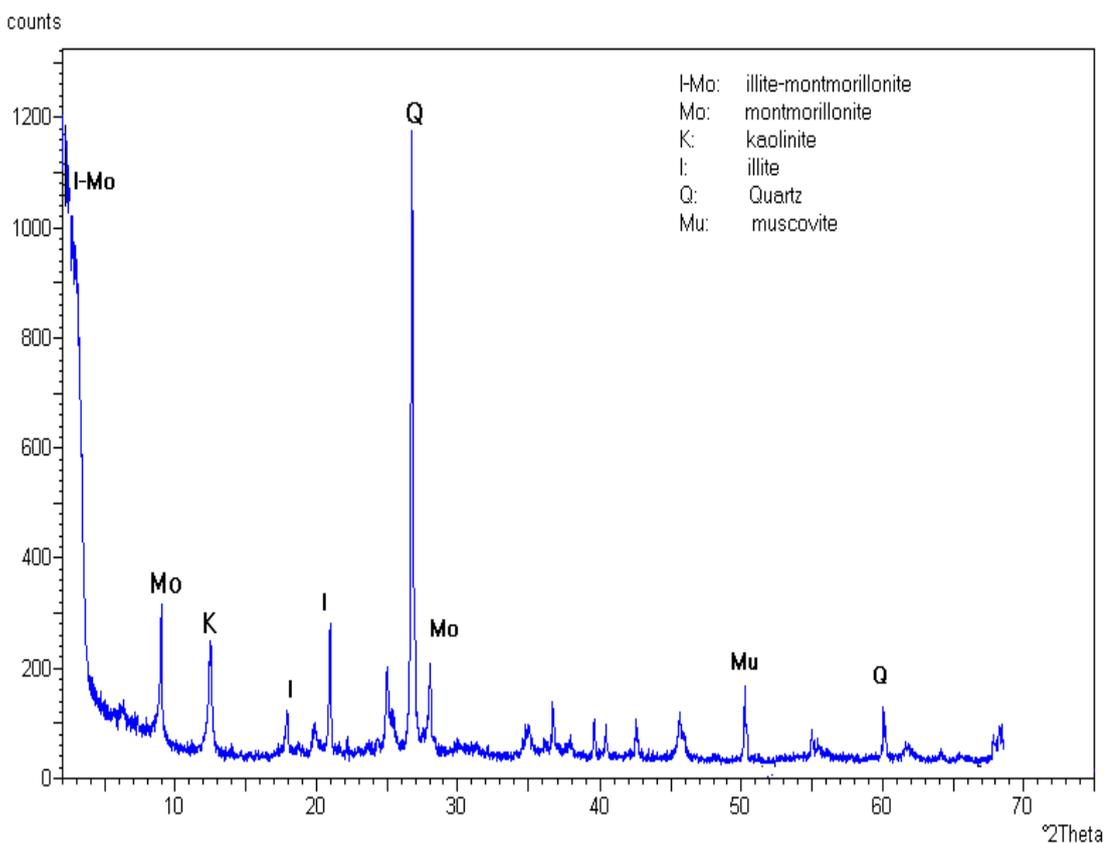


Figure 32 a: Diffractogramme RX de poudre de l'échantillon G1

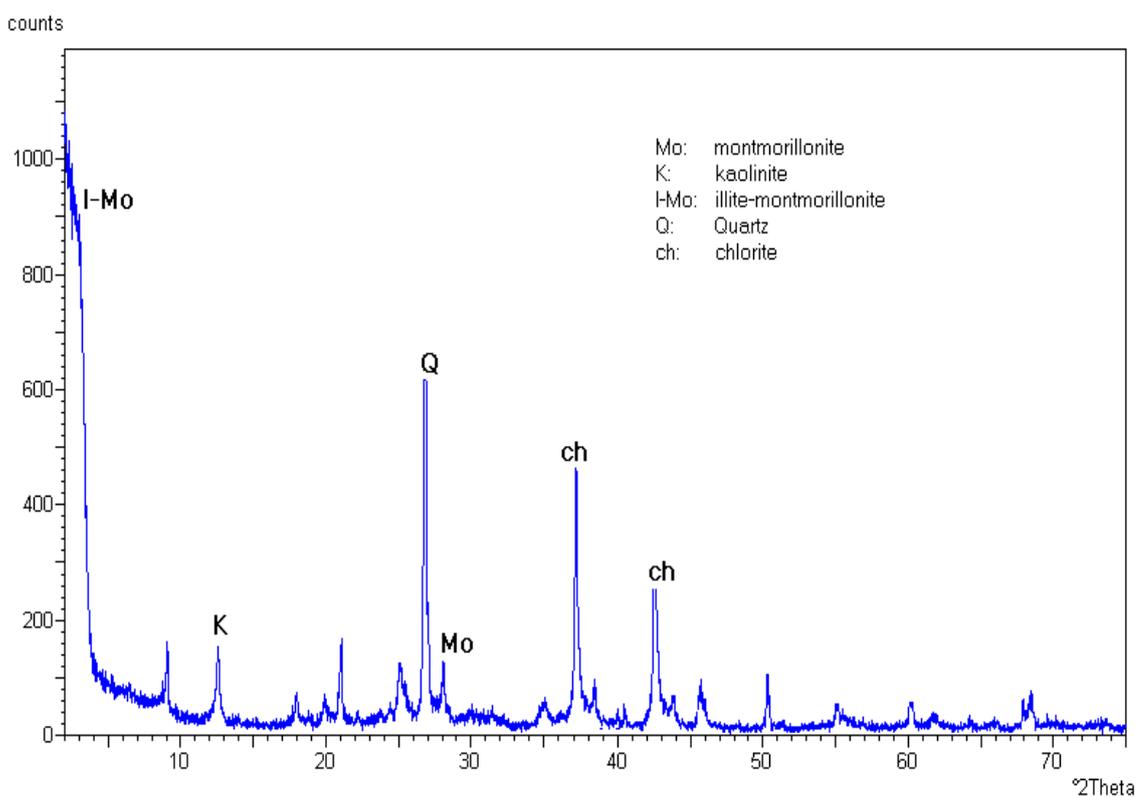


Figure 32 b: Diffractogramme RX de poudre de l'échantillon G2

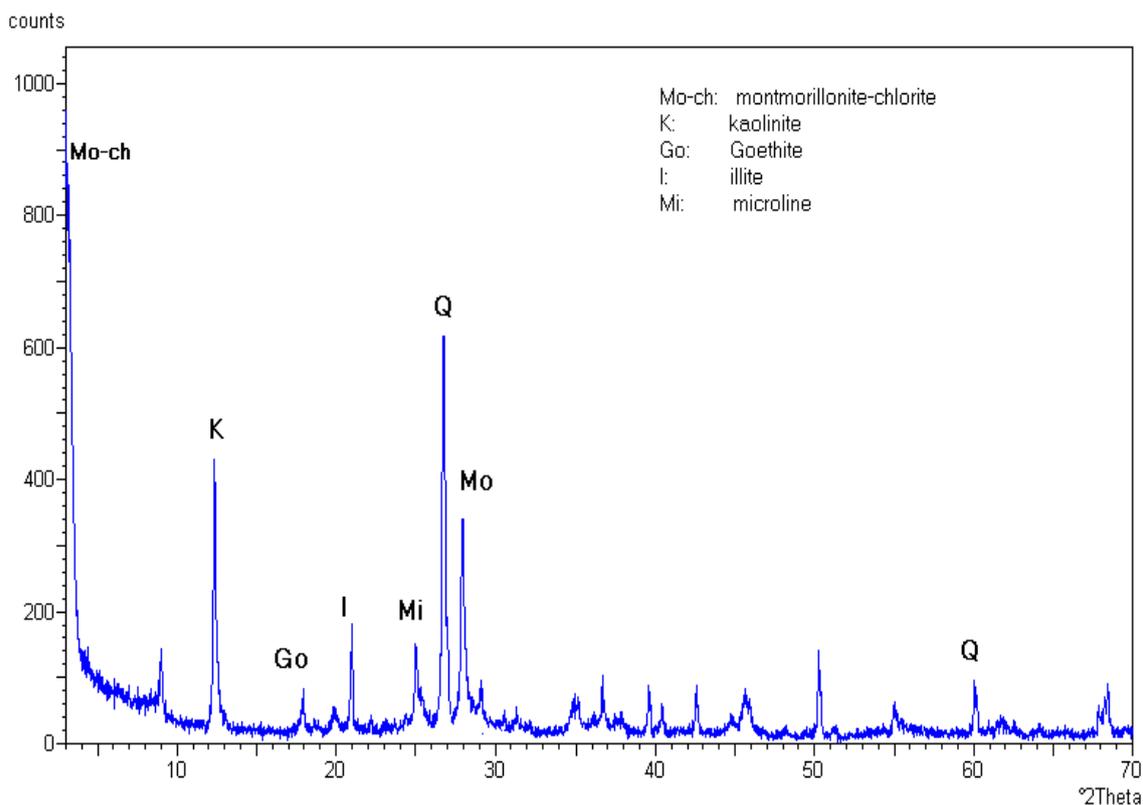


Figure 32 c: Diffractogramme RX de poudre de l'échantillon G3

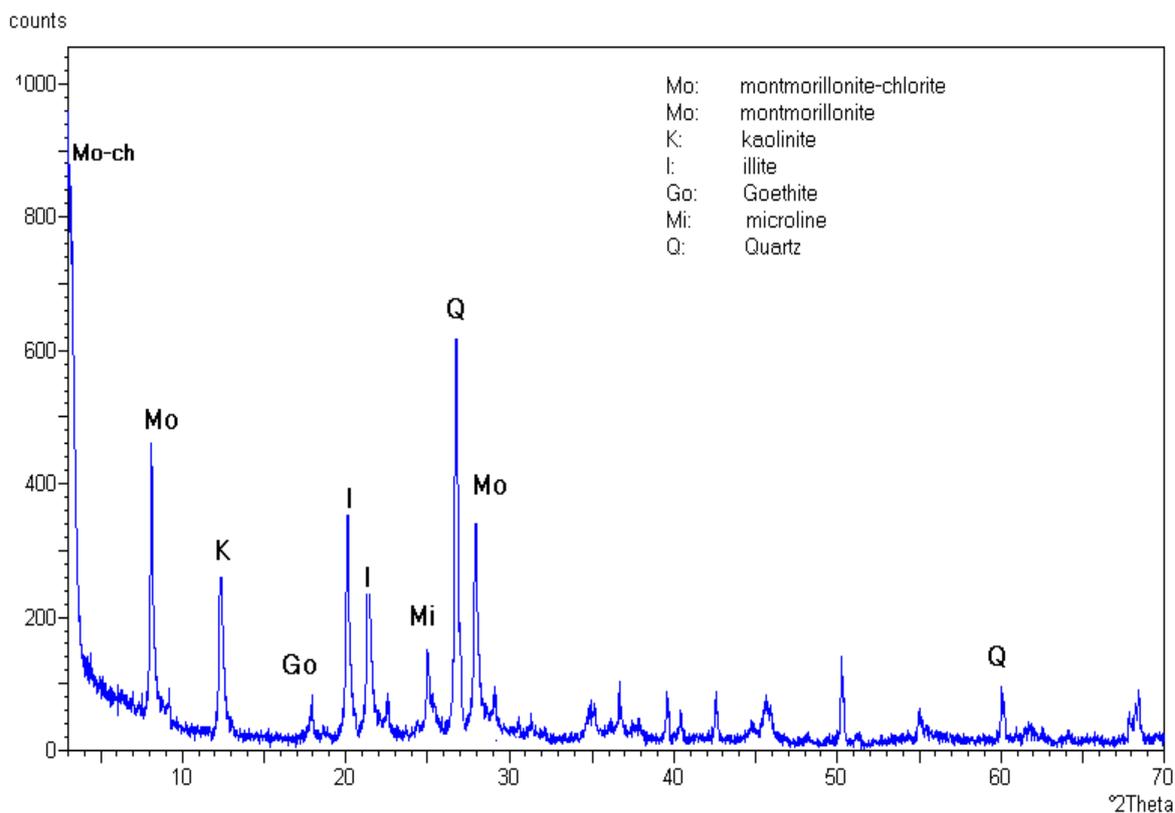


Figure 32 d : Diffractogramme RX de poudre de l'échantillon G4

Il s'agit là d'un mélange naturel très répandu dans cette région, on peut utiliser l'argile G1 dans l'adsorption des métaux lourds (**Tableau22**).

**Tableau 22:** Importance semi-quantitative des phases cristallines dans les matériaux étudiés :

(+++ = Majoritaire ; ++ = Moyenne ; + = Minoritaire ; - = Non détectée)

| Phases cristallines      | Echantillons |     |     |     |
|--------------------------|--------------|-----|-----|-----|
|                          | G1           | G2  | G3  | G4  |
| Illite-Montmorillonite   | +++          | +++ | -   | -   |
| Chlorite-Montmorillonite | -            | -   | +++ | +++ |
| Montmorillonite          | +            | +   | ++  | ++  |
| Illite                   | +            | -   | ++  | +++ |
| Kaolinite                | +            | +   | +++ | ++  |
| Chlorite                 | -            | ++  | -   | -   |
| Quartz                   | ++           | ++  | ++  | ++  |
| Goethite                 | -            | -   | +   | +   |
| Microlite                | -            | -   | +   | +   |

#### IV.4.1. Composition minéralogique

D'après les résultats issus de la diffraction des rayons X, les phases cristallines contenues dans l'ensemble des échantillons sont rassemblées dans le **Tableau 23**.

**Tableau23 :** Les phases cristallines contenues dans les minéraux

| Phases cristallines                    | Nomenclature chimique                     |
|--|---|
| Illite-montmorillonite régulier (I-Mo) | $KAl_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4.H_2O$         |
| Chlorite-Montmorillonite (Ch-Mo)       | $Na.CaAlSi_4O_{10}$                       |
| Montmorillonite hydraté (Mo)           | $Na_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.4H_2O$ |
| Kaolinite (K)                          | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$                       |
| Illite (I)                             | $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$                 |
| Chlorite (Ch)                          | $Mg_3SiO_5(OH)_4$                         |
| Quartz (Q)                             | $SiO_2$                                   |
| Goethite (Go)                          | $FeO(OH)$                                 |
| Microlite (Mi)                         | $KAlSi_3O_8$                              |
| Muscovite (Mu)                         | $KMgFeAlSiO.H_2O$                         |

#### IV.4.2. Choix d'une argile modèle Argile brute G1

Comme on a pu le voir, les matières argileuses de la région de NAÏMA, diffèrent sensiblement de par leur composition minéralogique, et aussi de par leur comportement vis-à-vis de certains traitements (attaque acide, traitement thermique, saturation cationique). Dans cette étude, nous souhaitons choisir une argile ayant un comportement représentatif lors de son utilisation ultérieure dans l'adsorption. Pour cette raison nous présentons une discussion visant à orienter notre choix.

### IV.5. Purification de l'argile

#### IV.5.1. Traitement préliminaire

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de l'argile provenant de gisement de Naïma (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 (**Figure 33**).

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 traitement successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl à 1M. Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec de 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 dimension supérieure 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 ré-agitée et nous recommençons l'opération complète autant de fois que possible.

#### IV.6. Capacité d'échange cationique (CEC) : Détermination de la méthode CEC au bleu de méthylène (Brindley et Thomson, 1970).

Dans une série de flacons Erlenmeyer, nous introduisons un volume constant d'une concentration en suspension d'argile égale à 1 g / l et des quantités variables de bleu de méthylène, les différents mélanges sont agités pendant une heure à température ambiante. La balance après centrifugation des suspensions et les solutions de bleu de méthylène ont été mesurées par spectrophotométrie UV-Visible résiduelle à une longueur d'onde de 665 nm. L'isotherme est obtenue en traçant la quantité de bleu de méthylène définie en fonction de la concentration résiduelle.

##### IV.6.1. Préparation d'une solution de concentration en suspension d'argile égale à 1,25 g / l

On pèse 1,25 d'une poudre d'un sol argileux < 0,5 mm et on l'a dispersé dans 1 L d'eau distillée, nous introduisons un volume constant de 40 ml d'une concentration en suspension d'argile égale à 1,25 g / l pour chaque mélange.

**Mélange :** (40 ml SA + V BleuM (1 g/L) + eau distillée )

**Calcul :** 40 ml de suspension d'argile ===== 50 mg

40 ml SA + V BleuM (1 g/L) + eau distillée ===== 50 ml

**SA :** suspension d'argile

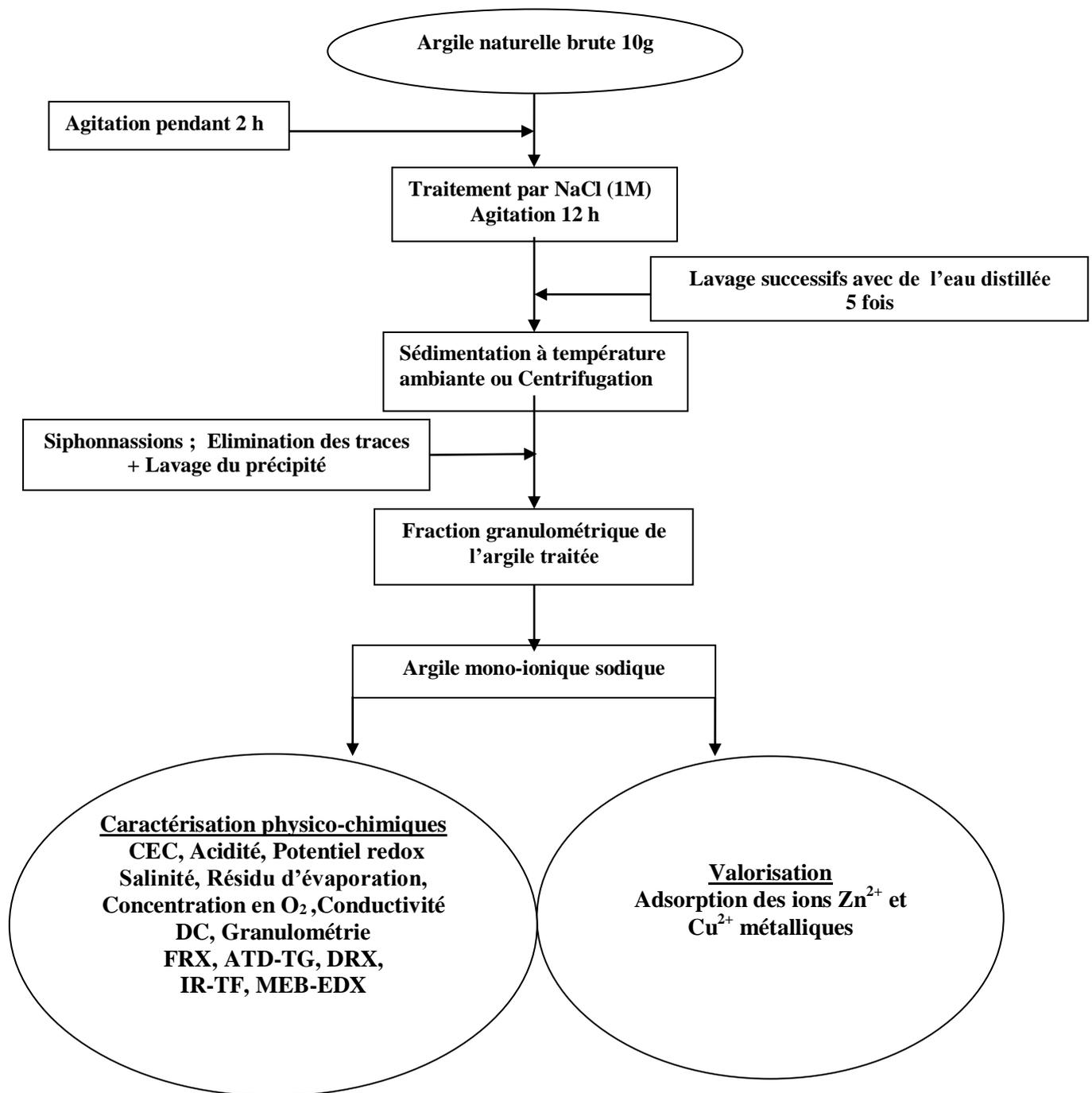
**BleuM :** bleu de méthylène

Le protocole de préparation des solutions mères et filles du colorant bleu de méthylène (BM) est affiché dans le **Tableau 24**.

**Tableau 24 :** Préparation des solutions mères et filles de bleu méthylène

| Solution mère bleu méthylène 1 g/L | Concentration $C_0$ (mg/L) pour un volume de 50 ml |
|------------------------------------|--|
| Volume Bleu de Méthylène (mL)      |  |
| 1                                  | 20   |
| 2                                  | 40   |
| 4                                  | 80   |
| 6                                  | 120  |
| 8                                  | 160  |
| 10                                 | 200  |

La CEC de TM est très significative (51 meq/100g) par rapport à RM à cause de la disponibilité des espèces actives et l'efficacité du protocole de purification (**Tableau 25**).



**Figure 33:** Organigramme de purification de l'argile brute de Naima

**Tableau 25** : Capacité d'échange cationique (CEC) en meq/100 g des minéraux argileux [24]

| Minéraux | Argile de Tiaret |       | K  | I    | K      | MO     | S       | LS à SL | L    | A    |     |
|----------|------------------|-------|----|------|--------|--------|---------|---------|------|------|-----|
|          | RM               | TM    |    |      |        |        |         |         |      |      |     |
|          | CEC<br>meq/100g  | 35-50 | 51 | 3-15 | 15- 40 | 80-100 | 200-400 | 1-5     | 5-10 | 5-15 | >30 |

ANT : Argile de Naima-Tiaret ; K : kaolinite ; I : Illite ; M : Montmorillonite ; OM : Matière Organique ; S : Sable ; SL to LS : Sable glaiseuse à Sable argileux ; L : Terre auet A : Argile

#### IV.7. 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) Eq. (3)

$$Q = \frac{(-C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad (3)$$

Ou Q Charge de surface en (mol/g) ;

C<sub>b</sub> Quantité de base ajoutée en (mol/L) ;

m Prise d'essai en (g/L).

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). Le titrage acido-basique de la surface est donné dans le **Tableau 26a**.

L'acidité de surface des minéraux argileux décrit leur capacité à donner un proton ou une paire d'électrons. Habituellement, elle est exprimée en terme de sites acides Bronsted (donneur de protons) et de sites acide de Lewis (accepteur de l'électron) qui sont représentés par différents ions et groupes de surface (cations échangeables, ions insaturés de manière coordonnée Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, groupes hydroxyle acide / basique) et anions oxygène). La nature des sites de surface de l'échantillon RM est déterminée en utilisant un titrage potentiométrique. Le **Tableau 26b** reporte les résultats de l'acidité de surface de l'argile brute RM. En effet, la surface de l'argile RM est chargée positivement dans toute la gamme de pH acide exploré. On s'attend à ce que la faible substitution isomorphique des cations à faible valence par des cations à valence plus élevée et l'influence des minéraux

contaminants tels que la kaolinite et l'illite soient les principales raisons du taux élevé des produits acides.

Il est noté que la kaolinite et l'illite, qui sont des argiles aluminosilicatées, sont les composants acides de Lewis les plus élevés. En outre, les sites acides de Brønsted sont caractérisés par  $M^{VI}\text{-OH}$  ( $M = \text{Si, Al, Mg, Fe}$ ), en bon accord avec les résultats IR-TF qui ont révélé une bande intense dans la région de  $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ .

**Tableau 26a** : Le titrage acido-basique de la surface

| V (KOH) mL | $C_b$ (mol)          | $[\text{H}^+]$ ml/L   | $[\text{OH}^-]$ ml/L | pH    |
|------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-------|
| 0          | 0                    | $7,09 \cdot 10^{-7}$  | 0                    | 5,45  |
| 1,5        | $1,5 \cdot 10^{-5}$  | $5,67 \cdot 10^{-7}$  | $3,55 \cdot 10^{-9}$ | 5,55  |
| 8          | $8 \cdot 10^{-5}$    | $5,34 \cdot 10^{-7}$  | $3,89 \cdot 10^{-9}$ | 5,59  |
| 11         | $11 \cdot 10^{-5}$   | $5,06 \cdot 10^{-7}$  | $4,16 \cdot 10^{-9}$ | 5,62  |
| 11,5       | $11,5 \cdot 10^{-5}$ | $3,12 \cdot 10^{-7}$  | $6,77 \cdot 10^{-9}$ | 5,83  |
| 12         | $12 \cdot 10^{-5}$   | $2,66 \cdot 10^{-7}$  | $7,96 \cdot 10^{-9}$ | 5,90  |
| 12,5       | $12,5 \cdot 10^{-5}$ | $1,34 \cdot 10^{-7}$  | $1,58 \cdot 10^{-8}$ | 6,2   |
| 13         | $13 \cdot 10^{-5}$   | $6,73 \cdot 10^{-9}$  | $3,16 \cdot 10^{-7}$ | 7,5   |
| 13,5       | $13,5 \cdot 10^{-5}$ | $2,28 \cdot 10^{-9}$  | $9,36 \cdot 10^{-7}$ | 7,97  |
| 14         | $14 \cdot 10^{-5}$   | $1,35 \cdot 10^{-9}$  | $1,58 \cdot 10^{-6}$ | 8,20  |
| 14,5       | $14,5 \cdot 10^{-5}$ | $6,78 \cdot 10^{-10}$ | $3,16 \cdot 10^{-6}$ | 8,5   |
| 16         | $16 \cdot 10^{-5}$   | $1,79 \cdot 10^{-10}$ | $1,20 \cdot 10^{-5}$ | 9,08  |
| 17         | $17 \cdot 10^{-5}$   | $1,03 \cdot 10^{-10}$ | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 9,32  |
| 17,5       | $17,5 \cdot 10^{-5}$ | $8,65 \cdot 10^{-11}$ | $2,51 \cdot 10^{-5}$ | 9,4   |
| 18         | $18 \cdot 10^{-5}$   | $6,89 \cdot 10^{-11}$ | $3,16 \cdot 10^{-5}$ | 9,5   |
| 19         | $19 \cdot 10^{-5}$   | $5,50 \cdot 10^{-11}$ | $3,98 \cdot 10^{-5}$ | 9,6   |
| 20         | $20 \cdot 10^{-5}$   | $4,28 \cdot 10^{-11}$ | $5,14 \cdot 10^{-5}$ | 9,71  |
| 21         | $21 \cdot 10^{-5}$   | $3,34 \cdot 10^{-11}$ | $6,61 \cdot 10^{-5}$ | 9,82  |
| 23         | $23 \cdot 10^{-5}$   | $2,03 \cdot 10^{-11}$ | $1,09 \cdot 10^{-4}$ | 10,04 |
| 24         | $24 \cdot 10^{-5}$   | $9,33 \cdot 10^{-12}$ | $1,25 \cdot 10^{-4}$ | 10,38 |
| 25         | $25 \cdot 10^{-5}$   | $6,34 \cdot 10^{-12}$ | $2,4 \cdot 10^{-4}$  | 10,91 |
| 30         | $30 \cdot 10^{-5}$   | $2,82 \cdot 10^{-12}$ | $8,15 \cdot 10^{-4}$ | 11,06 |
| 40         | $40 \cdot 10^{-5}$   | $1,69 \cdot 10^{-12}$ | $1,42 \cdot 10^{-4}$ | 11,26 |
| 50         | $50 \cdot 10^{-5}$   | $1,04 \cdot 10^{-12}$ | $2,4 \cdot 10^{-3}$  | 11,38 |

Tableau 26b: L'acidité de surface de l'argile brute RM

| pH                   | 5.45  | 5.55  | 5.59  | 5.62  | 5.83  | 5.90  | 6.2   | 7.5 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| L'acidité de surface | Q > 0 | Q > 0 | Q > 0 | Q > 0 | Q > 0 | Q > 0 | Q > 0 | n.d |

#### IV.8. Conductivité DC

La conductivité DC des échantillons d'argiles a été mesurée à l'aide d'un pont (LCR-821, appareil de mesure Instek LCR) avec une fréquence (f) comprise entre  $10^4$  et  $10^6$  Hz. Les échantillons d'argiles (RM et TM) ont été confectionnés sous forme de disque de 12 mm de diamètre et 1–2 mm d'épaisseur en utilisant une presse hydraulique à chaud (300 bars). Le disque en poudre d'argiles ainsi élaboré ont été insérés entre les deux électrodes à plaques parallèles en platine isolées l'une de l'autre à l'aide du film Téflon pris en sandwich l'échantillon. Les mesures de la résistance sont effectuées à l'aide de la technique à deux sondes et la résistivité et la conductivité sont calculées selon cette équation **Eq. (4)**:

$$\sigma = \frac{e}{VS} I \quad (4)$$

Où  $I, V, S$  et  $e$  sont respectivement le courant ( $\Omega$ ), la tension appliquée (50 Hz), la surface ( $m^2$ ) et l'épaisseur ( $m$ ) de l'échantillon, respectivement. L'instrument est connecté à la chambre chauffée et au contrôleur de température pour augmenter la température des échantillons de 300 et 440 K avec un pas de 2K / min. Tout le système est connecté au moniteur PC standard, le logiciel privé Windows (Windows Private Software) accessible via le terminal RS-232.

L'impact de la température sur la conductivité électrique des échantillons d'argiles utilisées dans ce présent travail est rapporté sur la (**Figure 34**). La conductivité électrique des deux argiles (RM et TM) a mis en évidence des sensibilités différentes à la température.

Pour l'échantillon TM, la conductivité électrique est augmentée de  $8.9 * 10^{-7} \Omega^{-1} m^{-1}$  à 8 °C jusqu'à  $1.45 * 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}$  à 32 °C, puis elle est diminuée linéairement avec l'augmentation de la température, pour atteindre  $2,23 * 10^{-7} \Omega^{-1} m^{-1}$  à 140 °C. Cependant, pour l'argile RM brute, la conductivité électrique est augmentée de  $2,12 * 10^{-7}$  à  $1,69 * 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}$  lorsque la température est passée de 8 à 100 °C, puis elle est fortement abaissée à  $9,13 * 10^{-8} \Omega^{-1} m^{-1}$  à 140 °C. Pour les basses températures ( $8^\circ C \leq T \leq 72^\circ C$ ), une conductivité électrique significative ( $\sigma = 1,45 * 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}$ ) est observée pour TM, alors qu'une réponse importante en terme de conductivité électrique ( $\sigma = 1,69 * 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}$ ) est enregistrée pour l'échantillon RM à des températures élevées ( $72^\circ C \leq T \leq 140^\circ C$ ).

Une conductivité électrique plus élevée est directement associée à la teneur en humidité et à la saturation de l'argile, ce qui est présenté par de nombreux chercheurs [37]. En revanche, de nombreux paramètres peuvent affecter la mesure de la conductivité électrique, tels que la texture de

l'argile, la porosité, la distribution granulométrique, la composition minéralogique, la forme et la distribution de l'eau dans l'argile, la teneur en sel, les porteurs de charge et la température. Une augmentation de la température peut entraîner un accroissement de la conductivité électrique de l'argile. La mobilité des contre-ions  $\text{Na}^+$  et des porteurs de charge est supposée la principale force motrice pour booster la conductivité électrique de l'argile TM.

Toutefois, la diminution de la conductivité avec la température étant due à une plus faible proportion de ces ions dans la couche de Gouy et / ou à une diminution de leurs mobilités. Pour l'argile brute (RM), cependant, la teneur en humidité optimale (humidité à la saturation) s'avère être la cause principale de l'augmentation de la conductivité électrique, tandis que la baisse de la conductivité électrique avec la température est attribuée à la diminution de la mobilité des porteurs de charge et à l'effet d'exclusion d'humidité (via le processus de drainage et d'évaporation).

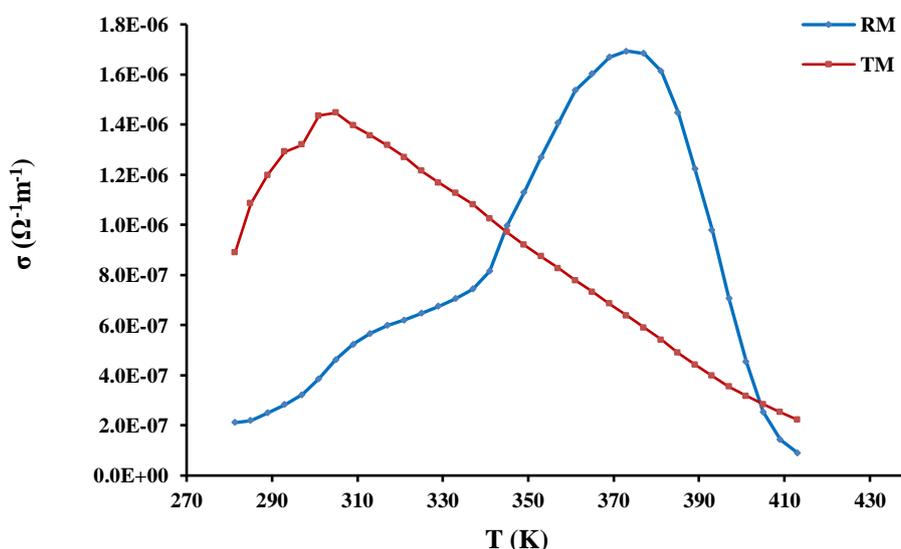


Figure 34 : Conductivité électrique des échantillons d'argiles RM et TM

#### IV.9. X-ray fluorescence (XRF) spectromètre

A l'examen des résultats collectés dans le **Tableau 27**, l'analyse chimique a révélé que la silice ( $\text{SiO}_2$ ), l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et l'oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sont les trois principaux composants des argiles RM et TM. Entoure, l'argile brute, RM collectée dans la région NAIMA contenait les oxydes de calcium, de potassium, de magnésium et de titane, en quantités manifestement mineures, avec d'autres cations métalliques, en fractions traces. Les fractions massiques de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont augmentées de 42,2 à 46,45% et de 11,97 à 12,98%, respectivement. À l'inverse, les fractions massiques de CaO et MgO sont diminuées de 1,52 à 1,23% et de 2,05 à 1,97%, respectivement. La teneur massique en MgO dans les deux échantillons a permis de mettre en

évidence la présence de smectite[12]. De plus, l'occurrence de ces oxydes est vraisemblablement attribuée à la présence des minéraux contaminants tels que la dolomite [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ] et la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ).

Il convient de souligner que les teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la TM sont plus élevées que celle dans l'argile RM. La suppression des carbonates et des matières organiques via de protocole de purification de l'argile brute, a contribué à l'amélioration de pourcentage de silice et d'alumine dans l'argile traitée, néanmoins les cations échangeables et octaédriques sont nettement diminués, ce qui est en parfaite cohérence avec les études rapportées dans la littérature[27].

Par ailleurs, les rapports molaires ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour RM et TM sont de 3,52 et 3,57, respectivement, sont supérieurs à ceux correspondants à la kaolinite (1,18) [28] et à la Montmorillonite (2,36), suggérant la présence de quartz et d'autres silicates dans les deux échantillons d'argiles; RM et TM, par rapport à l'aluminium[29]. La forte teneur en  $\text{K}_2\text{O}$  visible dans les deux échantillons peut indiquer la présence possible de grandes quantités d'illite [30]. Sur la base des propriétés chimiques, les échantillons d'argile explorés devraient démontrer un profil d'élimination distinct. La disponibilité de teneurs en carbonate dans les deux argiles peut améliorer l'élimination des ions métalliques tels que  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  dans le processus d'adsorption. Il est probable que l'argile RM puisse éliminer des quantités plus élevées d'ions métalliques que l'échantillon TM. Une telle composition contribuerait à une élimination plus élevée des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  en raison de la présence de groupe silanol (Si-O) et aluminol (Al-O) et à la surface des échantillons d'argile étudiés.

#### IV.10. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes RX des supports d'argile brute (RM) et traitée (TM) sont présentés dans la **Figure 35**. Les profils de DRX des deux échantillons d'argile montraient principalement des réflexions basales de montmorillonite, d'illite avec l'illite-montmorillonite interstratifié, quartz et kaolinite comme principales phases, en plus de petites quantités de muscovite (groupe dérivé du mica) et de minéraux chlorites.

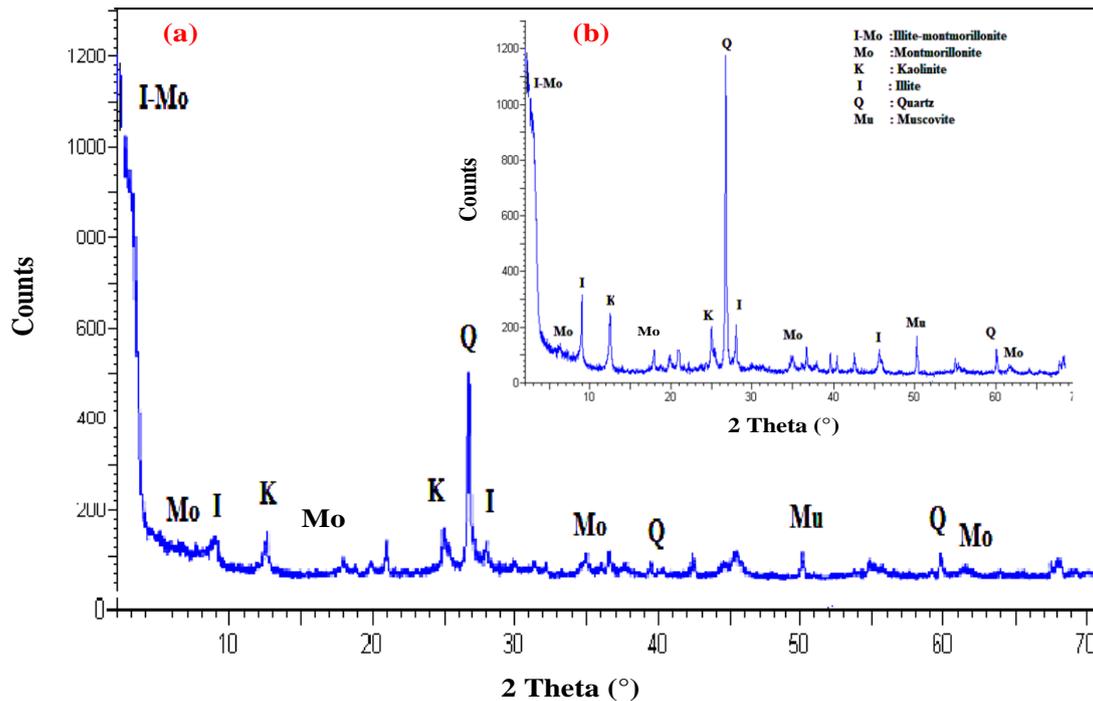
Dans le diffractogramme RX de l'argile brute (RM), la montmorillonite est identifiée par la présence des raies (001) à  $2\theta = 6,49^\circ$  et (003) à  $2\theta = 17,17^\circ$  tandis que l'illite est mise en évidence par la raie notable (002) à  $2\theta = 8,87^\circ$ . L'espacement basal à  $7,20 \text{ \AA}$  et  $3,58 \text{ \AA}$  correspondant aux réflexions (001) et (002), indication de la présence de kaolinite, l'illite-montmorillonite interstratifiée (I/M interstratifiée) est mise en évidence par la raie localisée à  $2\theta = 3,42^\circ$  avec un espacement basal de  $25,83 \text{ \AA}$ . De plus, le quartz est présenté par la raie proéminente (011) à  $3,33 \text{ \AA}$ .

Dans l'échantillon d'argile (TM), aucun changement significatif du profil de DRX n'a été observé lors du processus de purification. En revanche, la diminution de l'intensité de la raie caractéristique de quartz à  $2\theta = 27,8^\circ$  ( $3,2 \text{ \AA}$ ), indiquant l'efficacité du processus de purification [25].

**Tableau 27** : Propriétés Physico-chimiques d'échantillons d'argiles (Wt.%).

| Elements                       | Argile brute (RM) | Argiletraiteé (TM) |
|--------------------------------|-------------------|--------------------|
|                                | (Wt.%)            |                    |
| SiO <sub>2</sub>               | 42.21             | 46.45              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11.97             | 12.98              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.8               | 5.48               |
| K <sub>2</sub> O               | 3.32              | 3.45               |
| MgO                            | 2.05              | 1.97               |
| CaO                            | 1.52              | 1.23               |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.84              | 0.89               |
| Ba                             | 0.05              | 0.04               |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.04              | nd                 |
| Rb                             | 0.03              | 0.02               |
| MnO                            | 0.02              | 0.03               |
| Sr                             | 0.02              | 0.01               |
| V                              | 0.01              | 0.01               |
| Zr                             | 0.01              | 0.01               |
| Cl                             | 0.01              | nd                 |
| Ta                             | 0.009             | nd                 |
| Y                              | 0.006             | 0.006              |
| Ag                             | 0.005             | nd                 |
| Cu                             | 0.004             | 0.007              |
| Ni                             | 0.003             | nd                 |
| Mo                             | 0.002             | nd                 |
| As                             | 0.001             | nd                 |

nd: no détecté.



**Figure 35 :** Diffractogrammes RX de l'échantillon TM (a). RM (b)

La montmorillonite / illite ,interstratifiée (désignée par I / M interstratifiée) est un minéral à couches mixtes à deux composants formé d'illite dioctaédrique et de montmorillonite. Les minéraux à couches mixtes sont identifiés comme des composants, des proportions et des niveaux d'ordre de composition. En guise de parabole, les minéraux à couches mixtes sont constitués de deux composants A-B. Les deux composants sont des probabilités et être regroupés en deux types d'empilements:

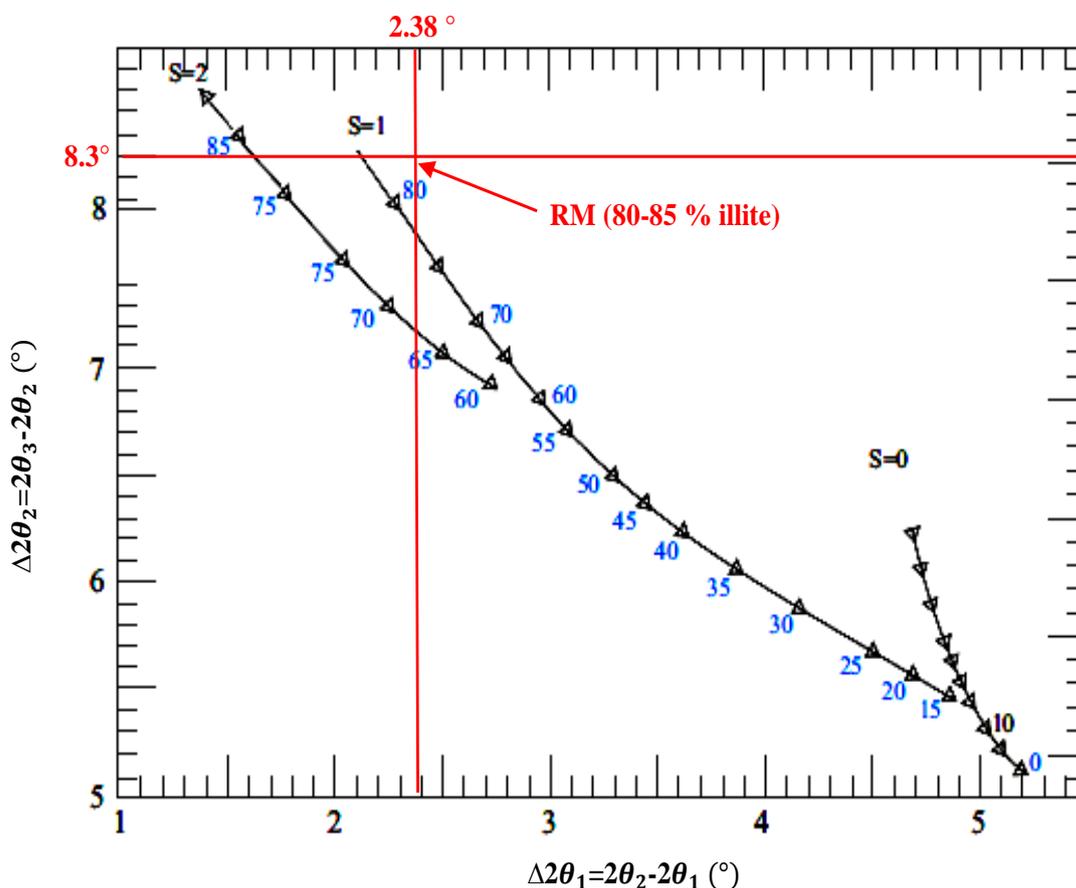
- **Empilement de séquences aléatoires ( $S = 0$ ):** est une séquence d'empilement aléatoire, la couche A peut être suivie d'une couche A ou B sans séquence de dispositions.
- **Degré d'ordre maximum ( $S = 1$ ):** alors que le degré d'ordre maximum ( $S = 1$ ) est une séquence de couches avec les dispositions de l'ordre, par exemple, lorsqu'une couche d'argile composition minérale de séquences est composée de 10 couches contenant 40% de B, d'où la disposition des séquences appliquée comme suit: BABAABABAA. La séquence peut être présente, mais lorsque l'ordre est B-A-A-AB-B-A-B-A-A, alors il n'est pas autorisé.
- **Un ordre à longue distance ( $S > 1$ ):** peut être formé avec au moins deux ou trois à la suite A après chaque B. Ainsi l'illite / montmorillonite interstratifiée présente une variation de couche entre illite / montmorillonite.

La détermination de la nature et du pourcentage I/M interstratifié est basée sur la méthode de calcul de Watanabe [26]. Ce premier calcul peut être tracé comme suit:

$$2\theta_2 - 2\theta_1 = \Delta 2\theta_1$$

et  $2\theta_3 - 2\theta_2 = \Delta 2\theta_2$ .

Les résultats du calcul du type et du pourcentage de I/M interstratifiés exclusivement dans l'échantillon RM sont présentés dans le **Tableau 28**. Pour déterminer les valeurs de la proportion d'illite/montmorillonite interstratifié, les résultats des calculs  $\Delta 2\theta_2$  et  $\Delta 2\theta_1$  sont portés sur le diagramme de variation  $\Delta 2\theta_2$  vs.  $\Delta 2\theta_1$  (**Figure 36**). En effet, sur la base des résultats calculs I/M interstratifié suit un degré d'ordre maximum ( $S = 1$ ) avec un pourcentage d'illite variant de 80 à 85%.



**Figure 35** : Diagramme d'identification de l'illite/ montmorillonite interstratifiés (les valeurs de  $\Delta 2\theta_1$  et  $\Delta 2\theta_2$  représentent la différence des angles of réflexion (radiation Cu  $K_\alpha$ )[26].

**Tableau 28 :** Résultats de calcul de l'Illite/Montmorillonite interstratifié utilisant méthode de calcul de Watanabe montre l'interstratifié de type S = 1 et % illite.

| Argile | $2\theta_1$<br>(°) | $d_{(hkl)}$<br>(Å) | $2\theta_2$<br>(°) | $d_{(hkl)}$<br>(Å) | $2\theta_3$<br>(°) | $d_{(hkl)}$<br>(Å) | $\Delta 2\theta_1 = 2\theta_2 - 2\theta_1$<br>(°) | $\Delta 2\theta_2 = 2\theta_3 - 2\theta_2$<br>(°) | S=1   | Illite<br>(%) |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---|---|-------|---------------|
| RM     | 6,49               | 13,61              | 8,87               | 9,96               | 17,17              | 5,16               | 2,38  | 8,3   | 80-85 | 80-85         |

#### IV.11. Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types :

- L'élongation ( $\gamma$ ) avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire ( $\delta$ ) avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

Les spectres de différents échantillons étudiés sont montrés sur les **Figures 36**.

**L'argile brute (RM)** absorbe les radiations infrarouges selon la fréquence de vibration de liaisons des structures et de celles de ces éventuelles impuretés, celle-ci peut aller dégroupements -OH (vers  $2650 \text{ cm}^{-1}$ ) jusqu'à les unités tétraédriques  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  (vers  $500 \text{ cm}^{-1}$ ). L'analyse de ces pectre met en évidence les principales bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels :

- Une bande d'absorption centrée sur  $3612,16 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence des groupements hydroxyles ; OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) [39], et la bande à  $3450 \text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence OH- $\text{Fe}^{+3}$  qui élargie la bande d'adsorption.
- La bande centrée à  $1656,80 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux adsorbées entre les feuilles.
- Les bandes d'adsorption allant de  $1000$  à  $500 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des ions octaédriques substitués aux groupes hydroxyles et la bande intense observée à  $981,61 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan.
- Les bandes centrées à  $909,25$ ,  $794,74$ ,  $776,19$ ,  $643,42$  et  $516,96 \text{ cm}^{-1}$  sont assignées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-AL, Si-O-Al /Al-OH-Mg, Cristobalite, Si-O-Mg et Mg-OH.

- La bande centrée à  $909\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aussi à la présence de kaolinite [20].
- Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH à basses fréquences autour de  $794$  et  $909\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi la vibration Mg-O et Mg-OH (combinée à celle du Si-O) situées respectivement à  $516$  et  $613\text{ cm}^{-1}$  [31-35], a mis en évidence la présence de mélanges illite-montmorillonite.
- La bande intense localisée à  $909\text{ cm}^{-1}$  est relative au quartz.
- La présence des carbonates a été mise en évidence par les bandes situées à  $1440\text{ cm}^{-1}$ . Le profil de ces bandes et leur glissement vers les basses fréquences d'un échantillon à l'autre a été expliqué par la présence de plusieurs structures de carbonates notamment la calcite et la dolomite.
- La présence de smectites, confirmée par la variation de la bande située vers  $3450\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température, appuie la tendance très notable au gonflement de la formation vis-à-vis de l'eau.

Pour le **support traité TM** avec les ions de  $\text{Na}^+$ , certaines modifications ont été décelées.

- Ainsi, la réduction de l'intensité des bandes caractérisant les vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux est due à la perte de l'eau et les groupes hydroxyles relient avec eux.
- Il a été observé également la quasi-disparition des bandes  $909$  et  $797\text{ cm}^{-1}$  correspondants au quartz en raison de l'insertion des ions de sodium dans les galeries interfoliaires de notre support d'argile traitée.
- Le traitement a conduit encore à la diminution de l'intensité à  $643$  et  $613\text{ cm}^{-1}$  traduisant ainsi une légère disparition une fraction des mélanges illite-montmorillonite.
- Ces résultats confirment ceux trouvés par l'analyse DRX et FRX réalisées sur l'argile traités ; TM, qui ont révélé aussi la disparition partielle de quartz et la quasi-suppression des carbonates (dolomite et calcite) et des matières organiques ce qui, démontre la validité de l'échange homoionique.
- Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'adsorption va dépendre du type de feuillet (di- tri- octaédrique), de la nature des cations dans le site octaédrique et du taux d'occupation [39, 40].

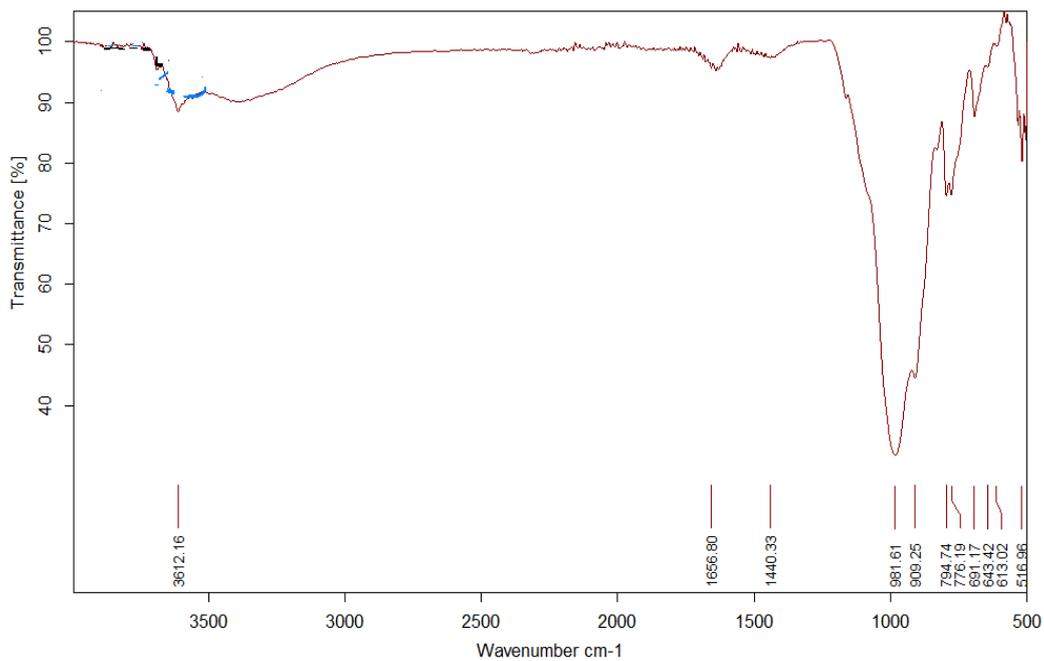


Figure 36 a : Spectre IR-TF de l'argile G1-brute

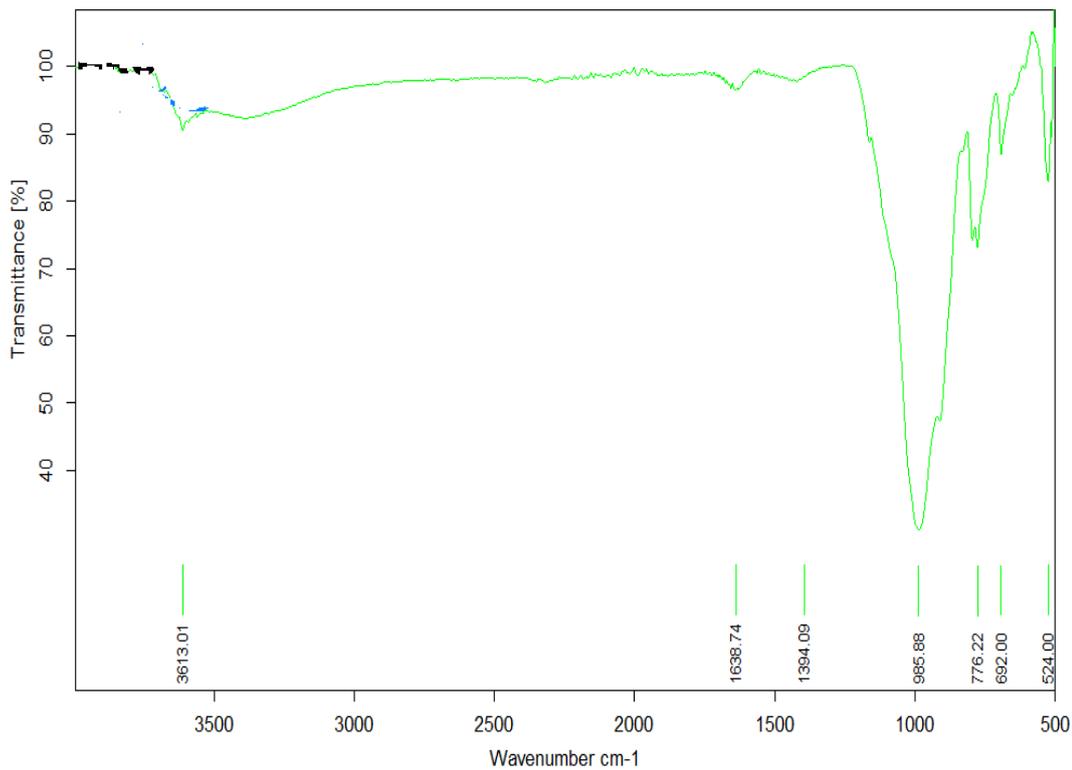


Figure 36 b : Spectre IR-TF de l'argile G1 -Na

Les spectres IR-TF/ ATR pour l'argile G1-brute et G1 -Na dans les différents domaines spectrales 1800–1300  $\text{cm}^{-1}$ , 1300–500  $\text{cm}^{-1}$ , 4000–2800  $\text{cm}^{-1}$  se manifestent de la même manière.

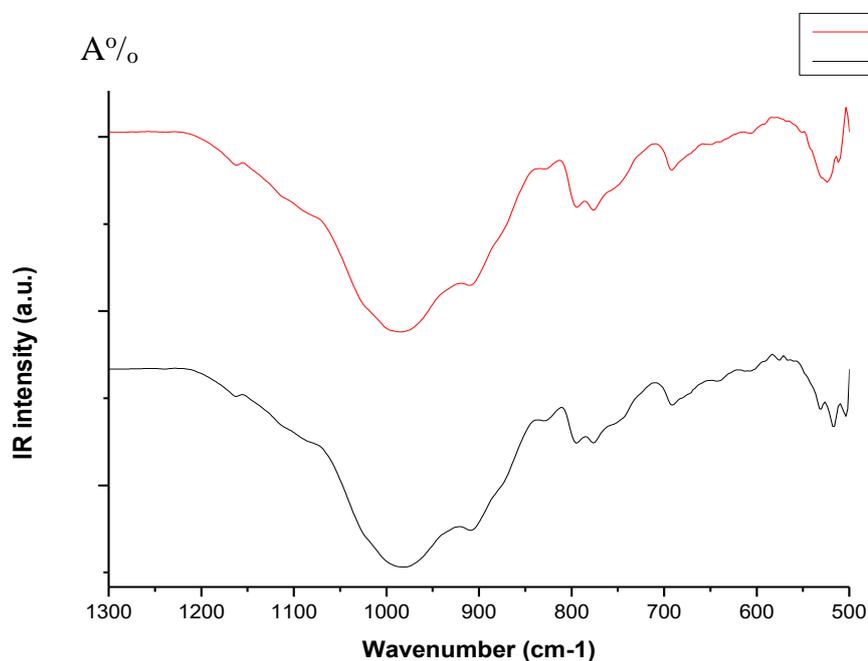


Figure 36 c : Spectres IR-TF/ ATR de l'argile G1-brute et G1 -Na entre 1300–500  $\text{cm}^{-1}$ .

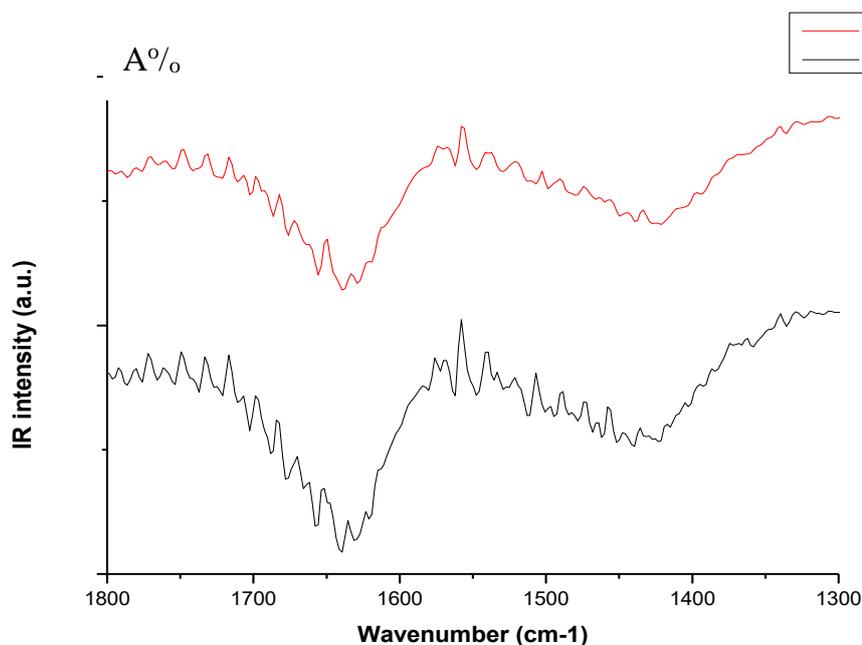
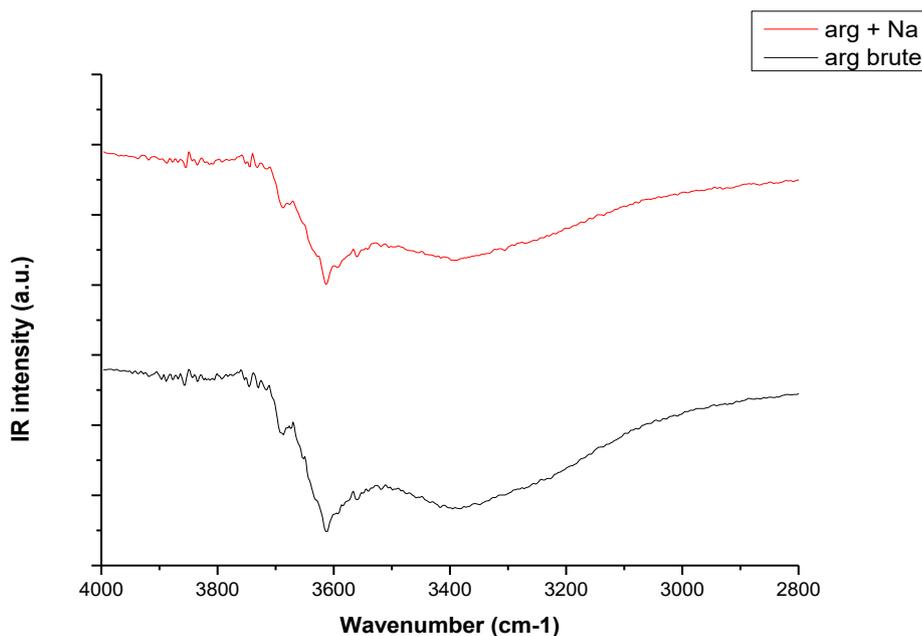


Figure 36 d : Spectres IR-TF/ ATR de l'argile G1-brute et G1 -Na entre 1800–1300  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 36 e :** Spectres IR-TF/ ATR de l'argile G1-brute et G1 –Na entre 4000–2800  $\text{cm}^{-1}$ .

## IV.12. Analyse MEB-EDX

### IV.12.1. Analyse MEB

La microscopie à balayage permet d'observer la texture de l'échantillon argileux et de caractériser des assemblages minéralogiques. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) des échantillons argileux avec des agrandissements différents, sont représentées sur la **Figure 37**.

- Les particules argileuses se présentent sous forme d'amas d'agrégats fins et de plaquettes en forme des bâtonnets aux contours irréguliers. Il s'agit d'une morphologie rencontrée aussi bien pour des Kaolinites mal cristallisées que pour des illites comme l'a observé Konan [9].
- L'image MEB de l'échantillon brute, RM (**Figure 37**) et en accord avec les observations de l'analyse DRX qui identifie la présence de carbonates et de quartz dans l'échantillon. Les carbonates (Calcite) se présentent sous forme des agrégats bien visibles et le quartz se présente sous forme des grains de petite taille [10, 11,12,].
- L'image MEB de l'échantillon brute, RM, recueillie dans la région de Naima, a révélé une pâte uniforme avec quelques rhomboèdres en dolomite; dont la présence a été confirmée dans l'échantillon traité (TM)(**Figure 38**).L'échantillon montrait des flocons lamellaires et une structure spongieuse, ce qui pourrait être une micrographie électronique à balayage typique de montmorillonite de sodium [13].

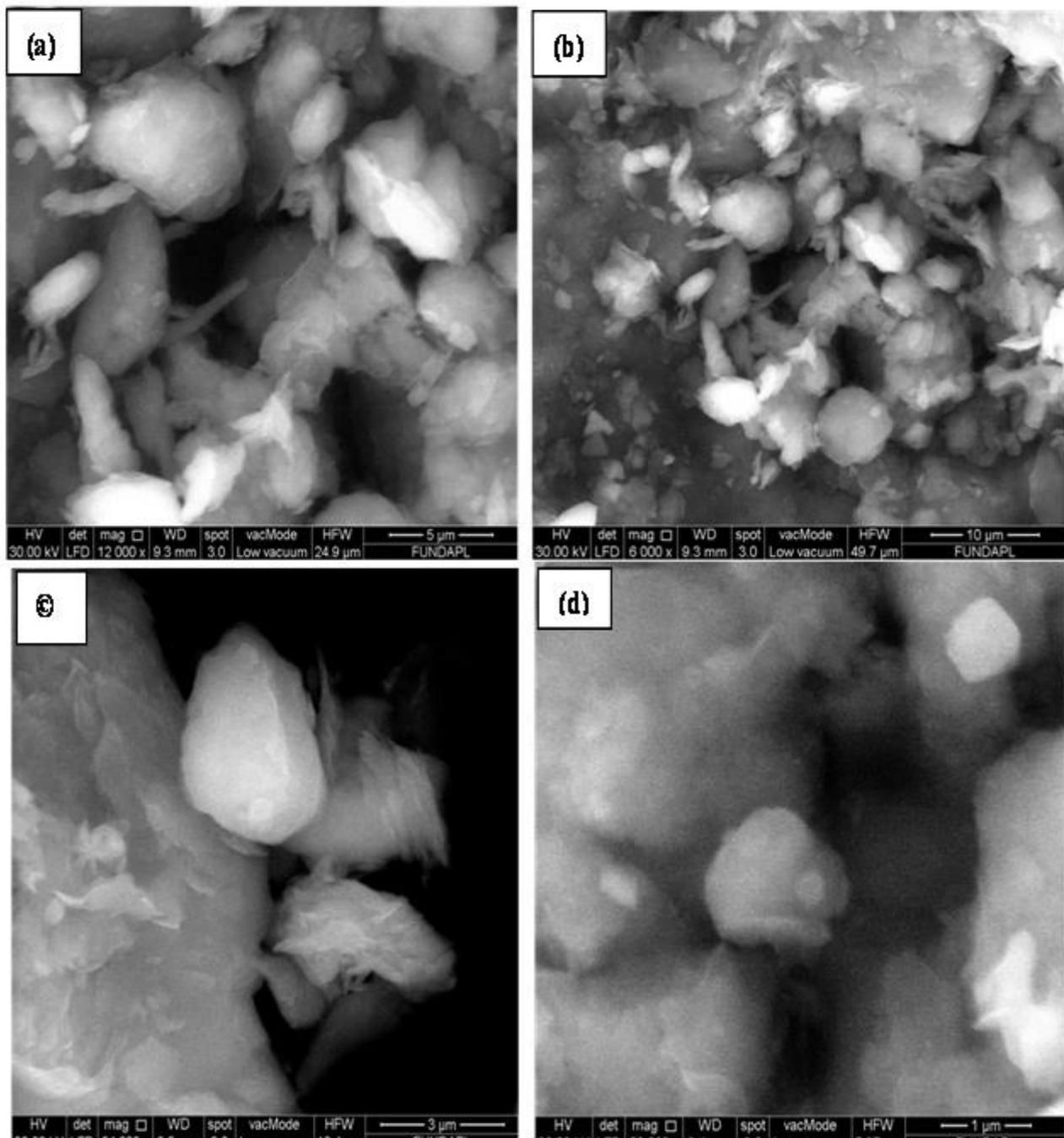
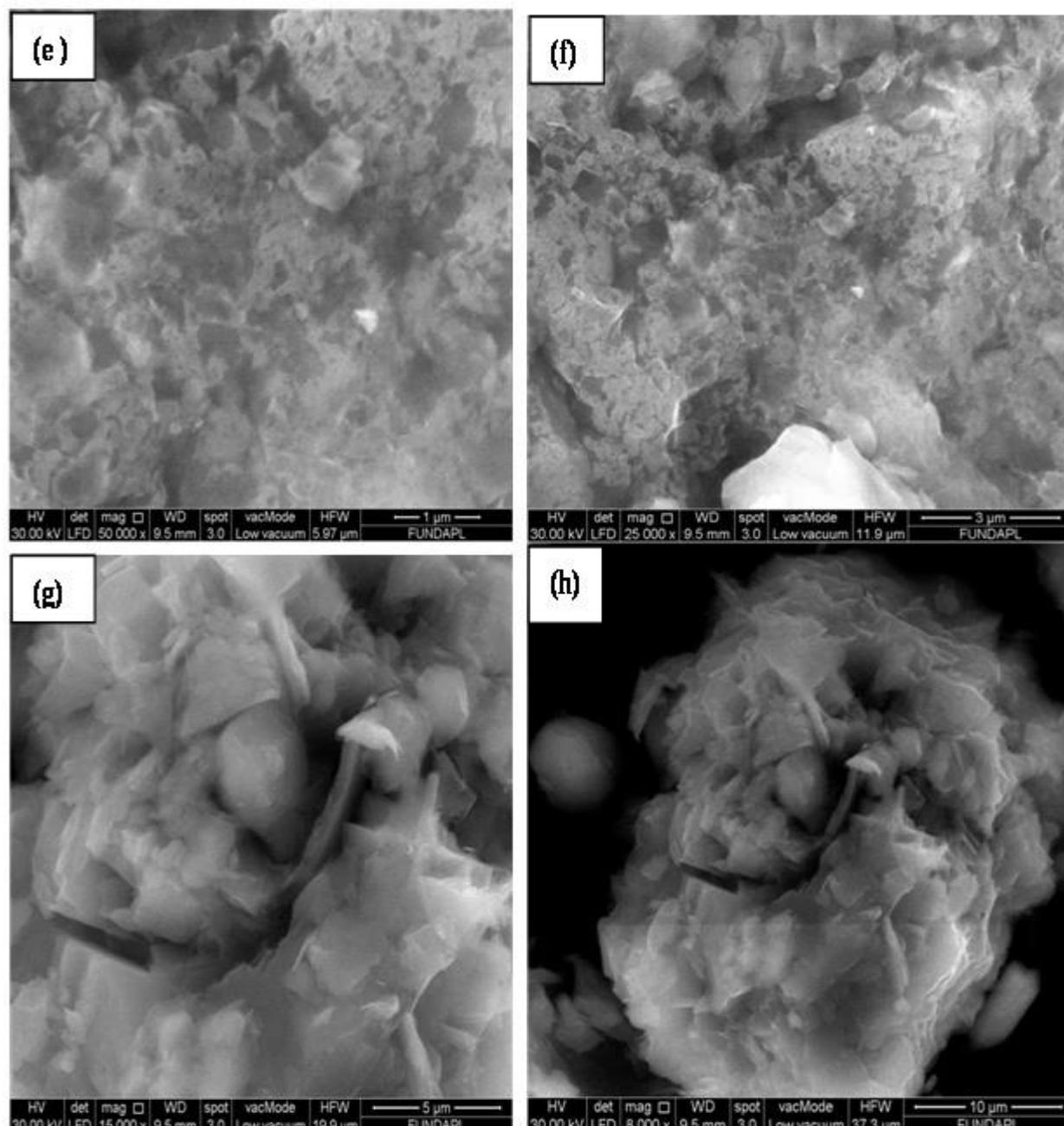


Figure 37 : Les images MEB des argiles de Naima: RM



**Figure 38** : Les images MEB des argiles de Naima:TM

#### IV.12.2. Analyse EDX

- Le spectre EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), (Figure 39) montre que le support brut ; RM constitue de Si, Al, Mg, Fe, K, P, S, O, Ca, C. La concentration élevée de silicium est due à la présence majoritaire de quartz dans le support argileux RM.
- Ces aboutissements confirment ceux découverts par l'analyse DRX qui a révélé la présence de ces éléments sous forme d'oxydes :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{CaCO}_3$ .

- Les résultats d'analyses par EDX indiqués sur le **Tableau 29** révèlent que le support traité; TM possède un pourcentage élevé d'oxygène, environ 75,9%, suivi par le silicium 27,62% et l'aluminium avec 7,60 %.
- On note également l'apparition visible d'un nouveau pic correspondant à l'élément de carbone, provenant probablement de la grille de support de l'échantillon.
- La disparition complète de calcium dans l'argile traitée indique qu'il s'agit donc dans ce cas d'une argile monoionique sodique.
- La faible fraction de potassium et l'absence d'un échange efficace de ces ions par l'espèce sodium, rend la surface de l'argile traité plus homogène.

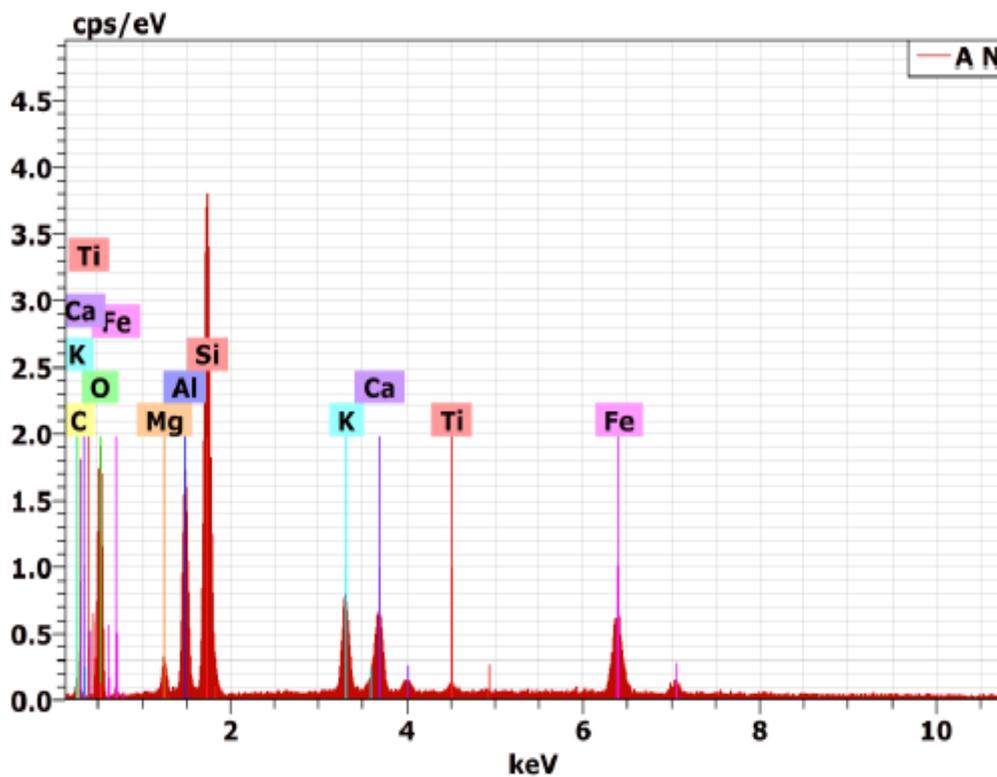


Figure 39 a : Le spectre EDX de l'argile brute (RM)

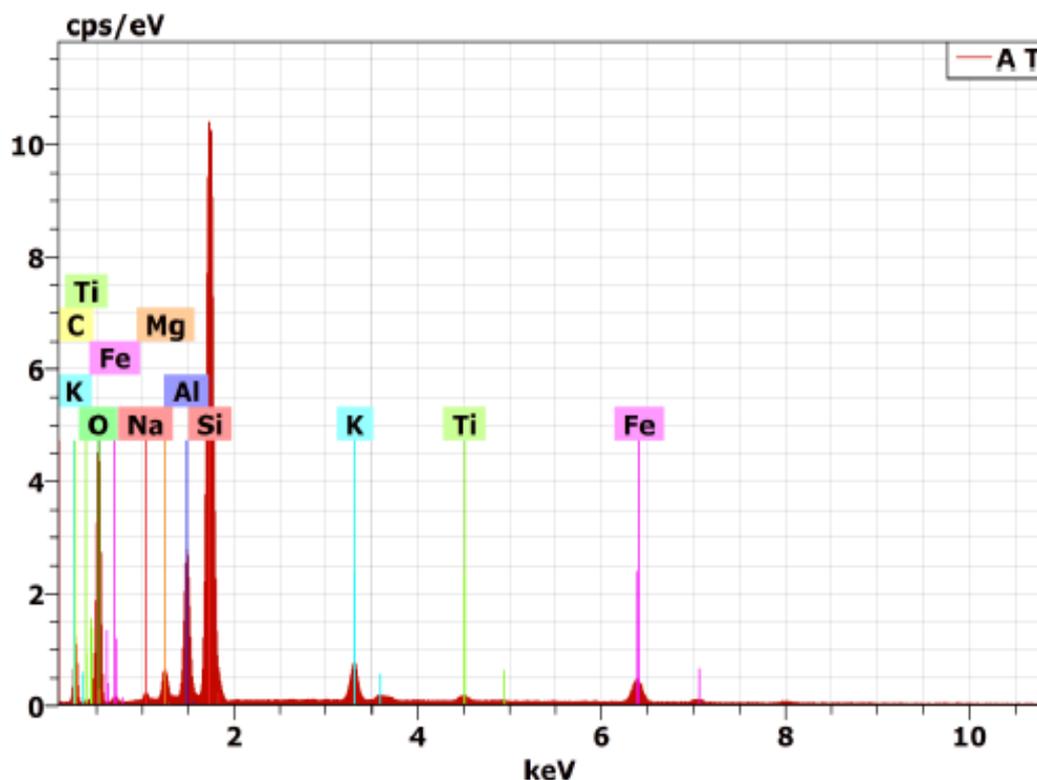


Figure 39 b :Le spectre EDX de l'argile traitée (TM)

Tableau 29: Pourcentage massique des éléments présents dans les argiles RM et TM

| Elements        | Composition(RM)  |                    | Composition <sup>TM</sup> |                    |
|-----------------|------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|
|                 | Nette<br>Wt. (%) | Normale<br>Wt. (%) | Nette<br>Wt. (%)          | Normale<br>Wt. (%) |
| Silicium (Si)   | 19,75            | 19,29              | 27,62                     | 17,89              |
| Oxygen (O)      | 47,95            | 46,81              | 75,90                     | 49,16              |
| Aluminium ( Al) | 7,56             | 7,39               | 7,60                      | 4,92               |
| Potassium (K)   | 3,68             | 3,59               | 1,90                      | 1,23               |
| Iron (Fe)       | 3,48             | 3,39               | 2,30                      | 1,49               |
| Carbon (C)      | 14,76            | 14,42              | 35,35                     | 22,89              |
| Magnesium (Mg)  | 1,29             | 1,26               | 2,24                      | 1,45               |
| Titanium (Ti)   | 0,39             | 0,39               | 0,45                      | 0,29               |
| Sodium (Na)     | nd               | nd                 | 1,05                      | 0,68               |
| Calcium (Ca)    | 3,56             | 3,47               | nd                        | nd                 |
| TotaleWt (%)    | 102,42           | 100,00             | 154,41                    | 100,00             |
| Erreur Wt (%)   | 2,42             |                    | 54,41                     |                    |

nd: no détecté.

### IV.13. Comportement thermique (ATD-ATG)

Afin d'étudier la stabilité thermique des phases d'argiles ainsi préparées, nous avons suivi la pyrolyse de ces argiles par ATD-ATG. L'appareil utilisé, décrit succinctement au chapitre III, est SETARAM-LABSYS evo TGA. Les échantillons ( $m=26,2$  mg), placés dans une nacelle, ont été soumis à un programme de température de 25 à 1000°C, sous un flux atmosphérique avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et les dérivées courbes d'analyse thermogravimétrique (DTG) (flux de chaleur (heat flow) et la perte de masse (TG) en fonction de la température des deux argiles étudiées ; brute (RM) et traitée (TM) sont respectivement présentées sur la **Figure 40 a-b**. Ceux-ci mettent en évidence les différentes étapes de la décomposition au cours du traitement thermique des argiles étudiées.

- Entre 40 et 200°C, il se produit une première étape de déshydratation relative au départ des eaux de surface et de l'eau contenue dans entre les feuillets de l'instratifié montmorillonite-illite. Une perte de masse de l'ordre de 1% associé à un premier pic DTG endothermique plus important à 100°C est probablement attribuée à la présence de couche smectite/illite en accord avec le travail Hajjaji et coll. [41]. Ces auteurs ont constaté que l'eau adsorbée d'argile gonflante comme la montmorillonite et la beidellite à proximité 140 °C.
- À partir de 250 °C, la déshydratation de l'eau faiblement liée au solide se poursuit avec l'apparition d'un seconde pic DTG faiblement endothermique à 270 °C. Ce pic coïncide vraisemblablement à des oxy-hydroxydes de fer et ou d'aluminium mal cristallisé (invisible aux DRX et IR-TF).
- Au-dessous de 300 °C, alors que la déshydratation n'est pas terminée, la décomposition du carbonate commence avec libération très rapide de CO<sub>2</sub>, associé à un pic DTG faiblement exothermique à 310 °C.
- A ces deux pics (endothermique à 270 °C et exothermique à 310 °C) correspond une perte de masse, de faible intensité (environ 0,25%) sur les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG).
- A 510°C, on observe un pic DTG endothermique large caractérisé par une perte de masse d'environ 3%. Ce phénomène correspond à la décomposition de la matière organique et la déshydroxylation des feuillets de l'instratifié I-M(eau structurale)[42, 43].
- Un pic endothermique intense, observée vers 670 °C, correspond à la décomposition de la phase carbonate (ou oxycarbonate), non visible sur le diagramme DRX et qui se décompose, vers 650 °C, en libérant du CO<sub>2</sub>.

- Au-delà de 700°C, nous notons une perte de masse moins importante relative au départ de l'eau lors des transformations structurales.

L'analyse de la décomposition des argiles (RM et TM) permet d'attribuer les différentes étapes observées sur le thermo gramme (flux de chaleur (heat flow) et la perte de masse (TG) en fonction de la température), sont également indiquées sur la **Figure 40 c-d**.

- La première étape de décomposition caractérisée par un pic endothermique très large vers 150 °C, correspond à une perte de masse de 4,5 %, due à l'évaporation d'eau physisorbée sur les surfaces externes des feuillets et dans les galeries interfoliaires, que l'on qualifie d'eau d'hydratation.
- A partir de 510°C, commence l'étape endothermique secondaire, correspondant à la libération d'eau formée par la condensation des groupements silanol (Si-OH), il s'agit de l'eau issue de la déshydroxylation des feuillets des feuillets de l'instratifié I-M. La perte de masse enregistrée dans le domaine de température qui s'étend de 500 à 650°C est de 6 % [44].

La dernière étape, vers 750 °C, une perte de masse moins importante associée à un pic endothermique traduit le départ de l'eau lors des transformations structurales.

les courbes TG (**Figure 40f**) et les dérivés courbes d'analyse thermogravimétrique (dTG) du support RM et TM(**Figure 40e**) sont également présentées.

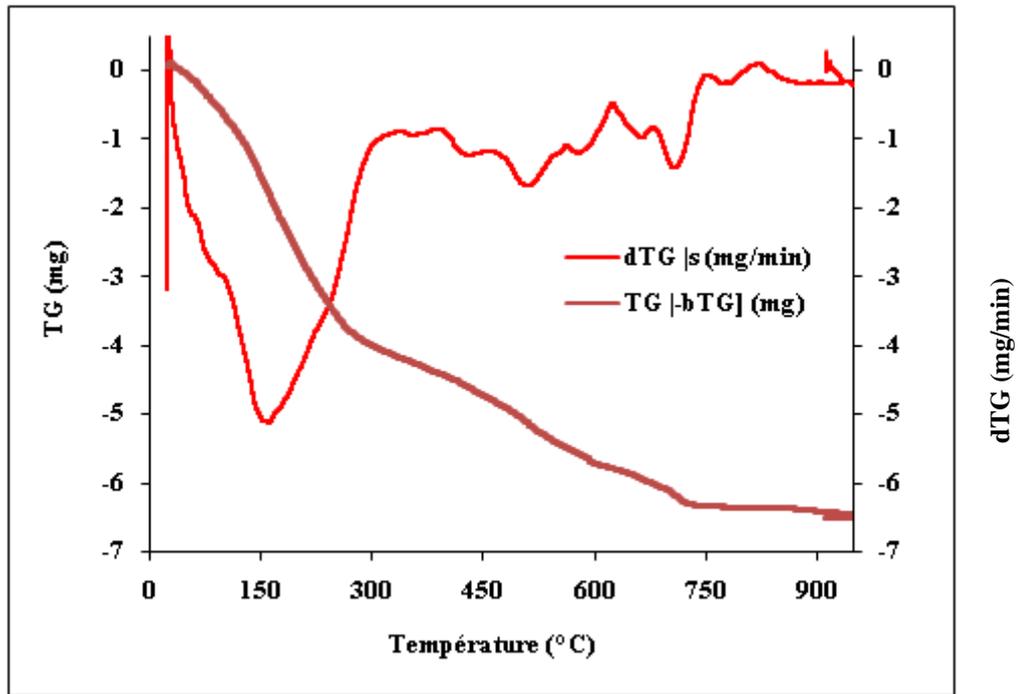


Figure 40a : Les courbes de perte de masse (TG) et les dérivés courbes d’analyse thermogravimétrique (dTG) du support RM.

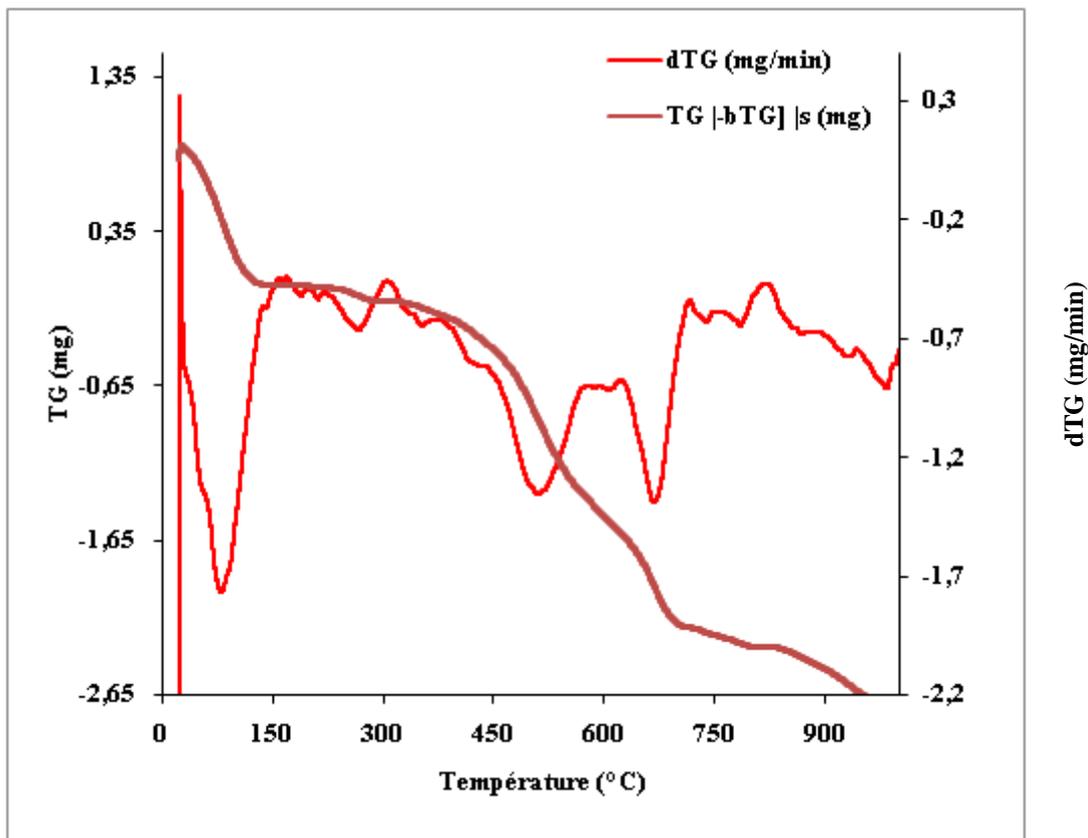


Figure 40b : Les courbes de perte de masse (TG) et les dérivés courbes d’analyse thermogravimétrique (dTG) du support TM.

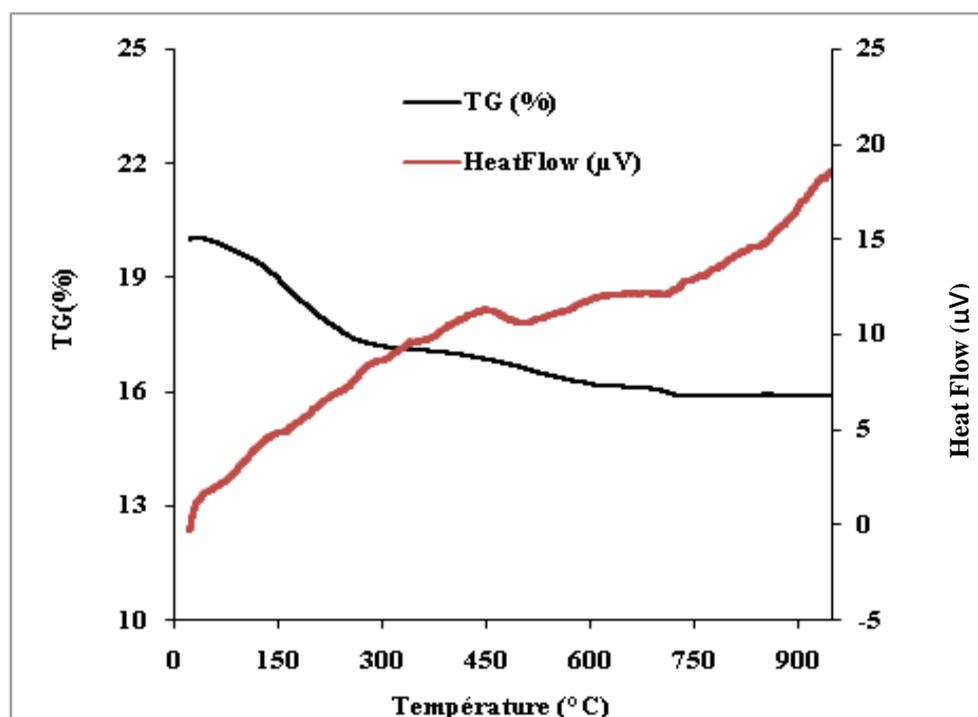


Figure 40c: Les courbes de perte de masse (TG) et flux de chaleur (heat flow) du support RM.

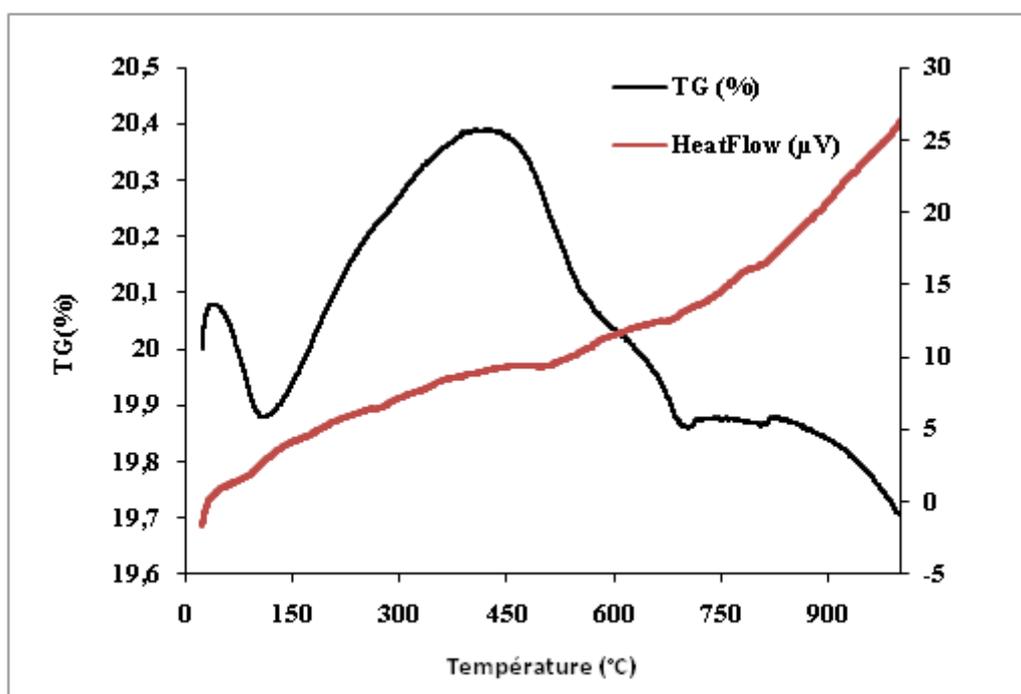


Figure 40d : Les courbes de perte de masse (TG) et flux de chaleur (heat flow) du support TM.

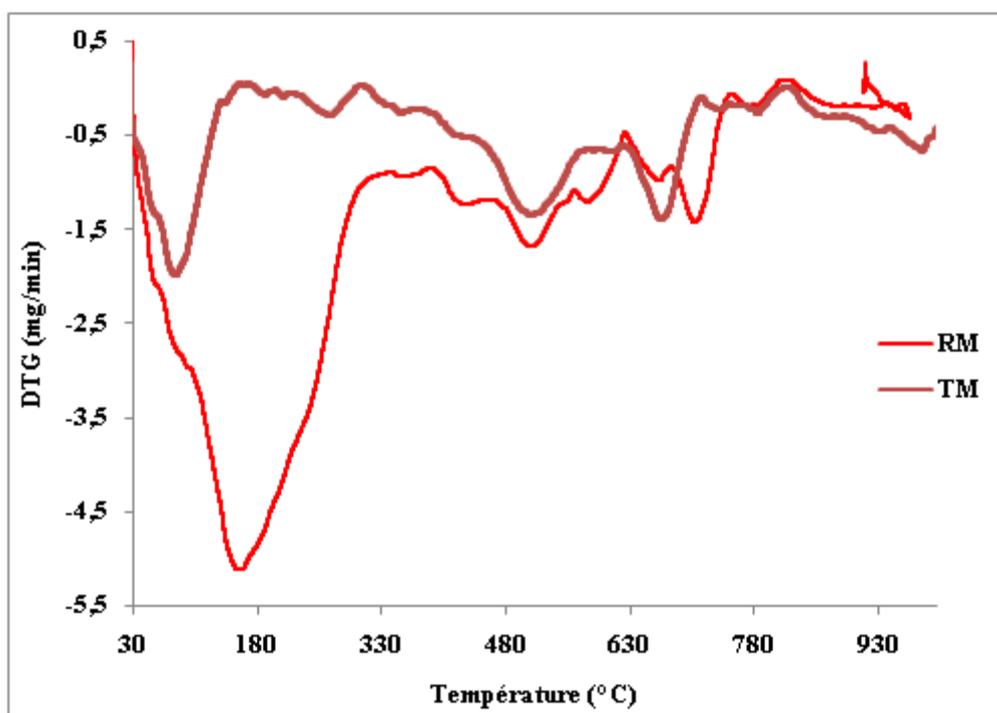


Figure 40e : Les dérivés courbes d'analyse thermogravimétrique (dTG) du support RM et TM.

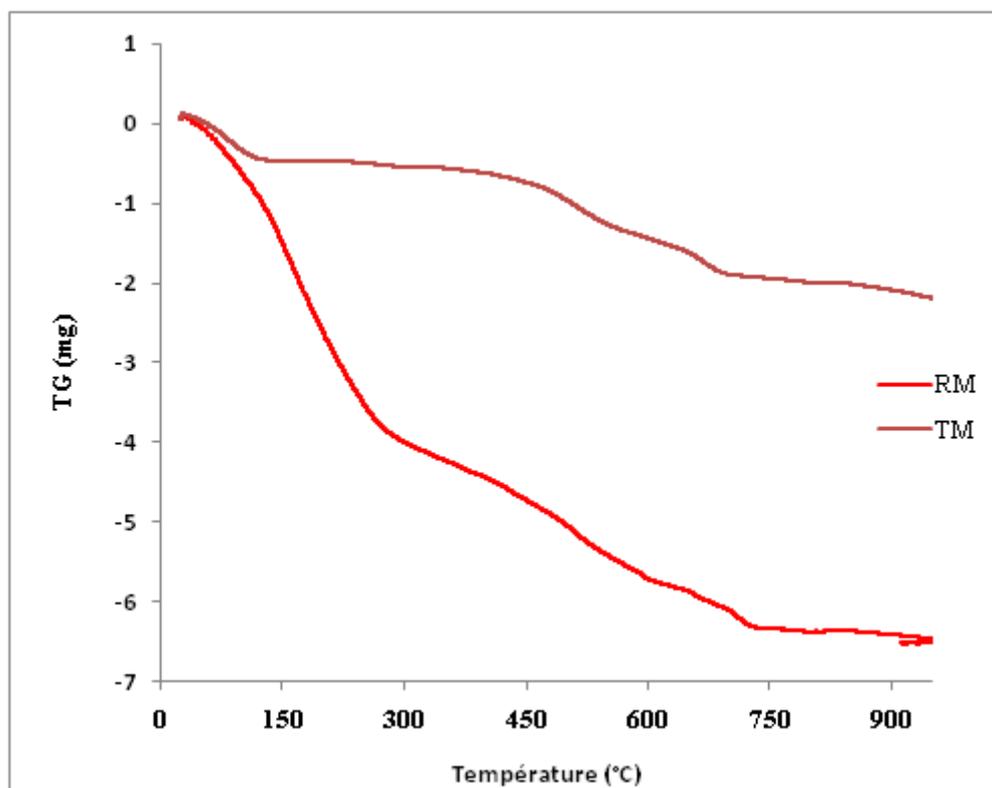


Figure 40f : Les courbes TG des supports RM et TM.

## B . Adsorption des métaux lourds

### IV.1. 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 de 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 0,90.

(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.

### IV.2. Préparation des solutions 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 les supports d'argiles explorés, brut et traité, 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 à chaque fois (Tableau 30) .

**Tableau 30** : Préparation des solutions des ions métalliques

| Solution mère (CuSO <sub>4</sub> )<br>0,5 g/L (Cu) | Concentration<br>C <sub>0</sub> (mg/L)<br>Pour un volume de<br>50 mL | Solution mère (ZnCl <sub>2</sub> )<br>0,5 g/L (Zn) | Concentration<br>C <sub>0</sub> (mg/L)<br>Pour un volume de<br>50 mL |
|--|--|--|--|
| Volume mL  |  | Volume mL  |  |
| 1  | 10   | 1  | 10   |
| 2  | 20   | 2  | 20   |
| 4  | 40   | 4  | 40   |
| 6  | 60   | 6  | 60   |
| 8  | 80   | 8  | 80   |
| 10   | 100  | 10   | 100  |

### IV.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 solutions fille de concentration bien déterminée, celles-ci sont par la suite analysées par spectroscopie UV- VISIBLE.

Les courbes d'étalonnages des ions métalliques ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles en métal.

### IV.4. 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.

La cinétique d'adsorption des ions métalliques  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  sur les supports argileux mis en jeu (RM et TM) a été étudié, en système batch, 0,1g d'échantillon de différentes argiles sont mis en suspension dans une solution de 40mL de métal ionique de concentration initiale de 10,16 mg/L (Cu (II)), et 9,04 mg/L (Zn (II)) et on ajuste le volume à 50 ml avec de l'eau distillée. Le pH de chaque solution a été ajusté à 5,7 en utilisant des solutions d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium. La série d'erlenmeyers de 100 ml fermés est agitée vigoureusement sur des plaques d'agitations magnétiques de 200 tr/min à température ambiante et pendant des temps de contact variant de 5 à 60 min. Les argiles sont ensuite séparées par centrifugation à 4000 tr/mn pendant 30 mn. Les concentrations en ions métalliques résiduels sont déterminées sur les surnageant par spectrophotomètre d'absorption atomique.

L'efficacité adsorptive de ces argiles (RM et TM), vis-à-vis de ces ions métalliques ( $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ ) est explorée en fonction de trois paramètres :

- Temps de contact (0-60 min),
- pH de solution (2,5-6,5) ;
- Concentration initiale en ions métalliques (10-100 mg/L)

#### Isotherme d'adsorption

Les essais d'isothermes d'adsorption des ions métalliques  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  sur le support argileux traité, TM a été étudié, ont été réalisés de la même manière que l'étude de la cinétique d'adsorption, tout en variant la concentration initiale en ions métallique de chaque métal (10-100 mg/L). Les autres conditions opératoires ont maintenues constantes: 0,1g de TM, un rapport solide/liquide=2 g/L, pH=5,7, température ambiante, agitation magnétique de 200 tr/min, centrifugation à 4000 tr/mn pendant 30 mn et pendant un temps de contact optimal. Les concentrations en ions métalliques

résiduels dans les surnageant sont déterminées par dosage par spectrophotomètre d'absorption atomique.

La quantité de substrat adsorbée exprimée en mg/g est donnée par la relation **Eq. (5)** :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (5)$$

- Où  $q_e$  Quantité de polluant par unité de masse de l'argile (mg/g) ;  
 $C_0$  Concentration initiale (mg/L) ;  
 $C_e$  Concentration résiduelles à l'équilibre (mg/L) ;  
 $V$  Volume de l'adsorbat (L) ;  
 $m$  Masse de l'adsorbant (g).

## IV.5. Modélisation des résultats de l'adsorption

### A Modélisation de la cinétique

Pour décrire les données expérimentales de la cinétique d'adsorption au cours du temps, la littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience, pour cela nous avons adopté les deux modèles de cinétique suivants :

- Modèle de pseudo-premier-ordre.
- Modèle de pseudo-second-ordre.

#### IV.5.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Le modèle pseudo-premier-ordre est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau adsorbant en fonction du temps. Ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable aux premières minutes (20-30 min) de l'adsorption. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées. Le modèle pseudo-premier-ordre est donné par l'expression **Eq. (6)**:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(C_e - C_t) \quad (6)$$

- où  $k_1$  Constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ) ;  
 $q_e$  Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g) ;  
 $q_t$  Quantité d'adsorbat à l'instant  $t$  (mg/g) ;  
 $t$  Temps de contact (min).

La linéarisation de l'équation de Lagergren est exprimée par l'équation **Eq. (7)[1]**.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (7)$$

Les valeurs de  $k_1$  et  $q_e$  peuvent être calculées à partir de la pente et de l'interception du tracé linéaire de la courbe  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , respectivement.

#### IV.5.2. Modèle cinétique de pseudo-second-ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface du matériau. Soixante-dix systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés sur de nombreux adsorbants de faibles coûts ont été recensés par **Ho et al.**[2]. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation, ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases :

- Une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs.
- Une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

Ce modèle est exprimé par l'équation différentielle suivante **Eq. (8)**[2] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

où  $k_2$  Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min);

$q_e$  Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g) ;

$q_t$  Quantité d'adsorbat à l'instant  $t$  (mg/g) ;

$t$  Temps de contact (min).

Après intégration de l'équation 4, on obtient **Eq. (9)**:

$$q_t = \left(1 - \frac{1}{K_2 q_e t + 1}\right) q_e \quad (9)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne **Eq. (10)**:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

Le tracé linéaire de la courbe  $t / q_t = f(t)$  donne une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/k_2 q_e^2$ .

Les constantes de vitesse de pseudo-second-ordre sont utilisées pour calculer la vitesse initiale d'adsorption selon l'équation suivante **Eq. (11)**:

$$V_i = K_2 q_e^2 \quad (11)$$

## B Modélisation thermodynamique de l'isotherme d'adsorption

Un grand nombre de modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide  $q_e$  et la concentration du soluté en solution  $C_e$  a été développé par différents chercheurs, la plupart de ces isothermes ont été d'abord proposées en phase gaz puis adaptées aux phénomènes en phase liquide. Nous avons présenté dans ce travail deux principaux modèles couramment utilisés dans la littérature.

- Modèle de **Langmuir** ;
- Modèle de **Freundlich**
- Modèle de **Dubinin – Radushkevich (D – R)**

### IV.5.3. Modèle de Langmuir

La théorie a été proposée en 1918. Langmuir [3] fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. C'est un modèle simple et largement utilisé et il est basé sur les hypothèses suivantes :

Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée ( $q_{max}$ ).

- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption mono-couche).
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes.
- Le nombre total de sites d'adsorption est constant indépendant de la température et du taux de recouvrement de la surface.
- On peut utiliser cette théorie à la physisorption.

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante **Eq. (11)**:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (12)$$

Où  $q_{max}$  Quantité d'adsorption maximale ( mg/g ) ;

$K_L$  Constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir ( l/mg).

- Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $K_L C_e$  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 **Eq. (13)** :

$$q_e = q_{max}K_L C_e \quad (13)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $K_L C_e$  devient largement supérieur à 1, ce qui implique que  $q_e$  tend vers  $q_{max}$ . La linéarisation de la fonction par passage à l'inverse donne Eq. (3) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{max}} \quad (14)$$

La droite ainsi représentée à une pente  $\frac{1}{q_{max} K_L}$  et une ordonnée à l'origine  $\frac{1}{q_{max}}$ .

Le modèle de l'isotherme de Langmuir peut être caractérisé par le rapport adimensionnel  $R_L$  (Eq. (15)) comme un paramètre d'équilibre indiquant si l'adsorption est d'autant plus favorable que ( $0 \leq R_L \leq 1$ ).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (15)$$

Ou  $C_0$  Concentration initiale du substrat (mg/L).

#### IV.5.4. Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich[4] est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent bien adapté pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée. Elle se présente sous forme empirique, Eq. (16), est:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (16)$$

Ou  $q_e$  Quantité d'adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;

$K_F$  et  $n$  Constantes de Freundlich dont la signification n'est pas immédiatement accessible ( $K_F$  dépend du nombre total de sites d'adsorption et  $n$  est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption).

Cette relation a été exploitée sous sa forme linéaire Eq. (17):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (17)$$

La représentation graphique de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  est une droite linéaire de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ .

La constante " $n$ " donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée, ( $0,5 < n < 1$ ), cette constante est très souvent remplacée par  $1/n$  (facteur d'hétérogénéité). Il faut noter que si  $n$  (ou  $1/n$ ) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire.

#### IV.5.5. L'isotherme Dubinin – Radushkevich (D – R)

L'isotherme D-R (Dubinin et Radushkevich)[5] est couramment utilisé pour évaluer l'énergie libre apparente de la porosité et examiner la spécification de l'adsorption. Il est exprimé sous la forme linéarisée par l'équation suivante [1], Eq. (18) :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (18)$$

où  $q_m$  Capacité théorique de saturation (mg/g) ;

$\varepsilon$  Potentiel de Polan  $\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$  ;

$\beta$  Constante liée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mg}^2 / \text{kJ}^2$ ) ;

$R$  Constante universelle de gaz parfait (8,314 J / mol K) ;

$T$  Température absolue (K).

Le tracé de  $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$  nous donne la droite linéaire de la pente  $\beta$ , et  $q_m$  est l'ordonnée à l'origine.  $E$  est l'énergie libre moyenne de l'adsorption  $E$  (kJ / mol) par molécule de l'adsorbat lors de son transfert à la surface du solide, et peut être déterminée par l'équation suivante ,Eq. (3), [6,7] .

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (19)$$

Le mécanisme de retrait se produit essentiellement via physique interaction lorsque  $E < 8 \text{ kJ / mol}$ , et par échange d'ions si  $8 \text{ kJ / mol} \leq E \leq 16 \text{ kJ / mol}$ . [8,9].

#### IV.6. Effet du temps de contact

En vue d'étudier l'impact du temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  sur les échantillons d'argiles pris en considération, brute (RM) et traitée (TM), nous avons mené une étude cinétique d'adsorption en système batch, à température ambiante.

L'évolution de la quantité adsorbée des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  sur les argiles RM et TM, respectivement, en fonction du temps de contact sont rapportés sur la **Figure 41** et les résultats expérimentaux correspondants sont repris dans les **Tableaux31**.

Ceux-ci montrent que le processus d'adsorption est fortement sensible au temps de contact. Les ions métalliques ont manifestées presque des affinités d'adsorption vis-à-vis des argiles mis en jeu, de même ordre de grandeur. L'évolution de la quantité fixée des ions métalliques par les argiles en fonction du temps de contact met en évidence la rapidité de phénomène d'adsorption suivi d'un maximum atteint au bout de 10 min avec plus de 95% des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  retenus, puis l'adsorption devient lente pour se stabiliser au court de 60 min. Les capacités de sorption des échantillons d'argile vis-à-vis des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont de l'ordre de 4,53 et 2,07 mg/g pour RM

et 3,45 et 2,15 mg/g pour TM, respectivement. L'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  est environ 2 fois supérieure à celle de  $\text{Zn}^{2+}$  pour RM et presque 1,5 fois supérieure à celle de  $\text{Zn}^{2+}$  pour TM, traduisant ainsi une affinité très élevée de ces argiles RM et TM vis-à-vis des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Plusieurs études confirment la rapidité et la nature physique des réactions d'adsorption de cuivre par les argiles[10,11].

Ainsi, sur la base des résultats cinétiques, le temps d'équilibre d'adsorption de 60 min a été choisi comme compromis entre la théorie et l'approche pratique.

Les valeurs, suffisamment élevées, des capacités de sorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  obtenues pour les argiles RM et TM au court des 10 min initiales du temps de contact peuvent être attribuées :

- (i) aux interactions électrostatiques entre l'ion métallique ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) et les charges des groupes aluminol (Al-O) et silanol (Si-O) existants sur la surface des supports argileux (RM et TM) ;
- (ii) A la contribution des minéraux carbonatés (dolomite et calcite), préalablement identifiés par les analyses FRX, IR-TF et minéralogique EDS des matrices d'argiles explorées via le processus de précipitation des ions métallique ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) sous forme des carbonates de cuivre ( $\text{CuCO}_3$ ) et de zinc ( $\text{ZnCO}_3$ )[12] ;
- (iii) Au processus d'échange ionique entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et les cations échangeables  $\text{Na}^+$  disponible dans l'espace interfoliaire.
- (iv) L'environnement acide favorise la libération d'ions  $\text{H}^+$  depuis le bord (plus actif) de la structure tout en provoquant une adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  sur les bords des supports argileux TM ou RM.

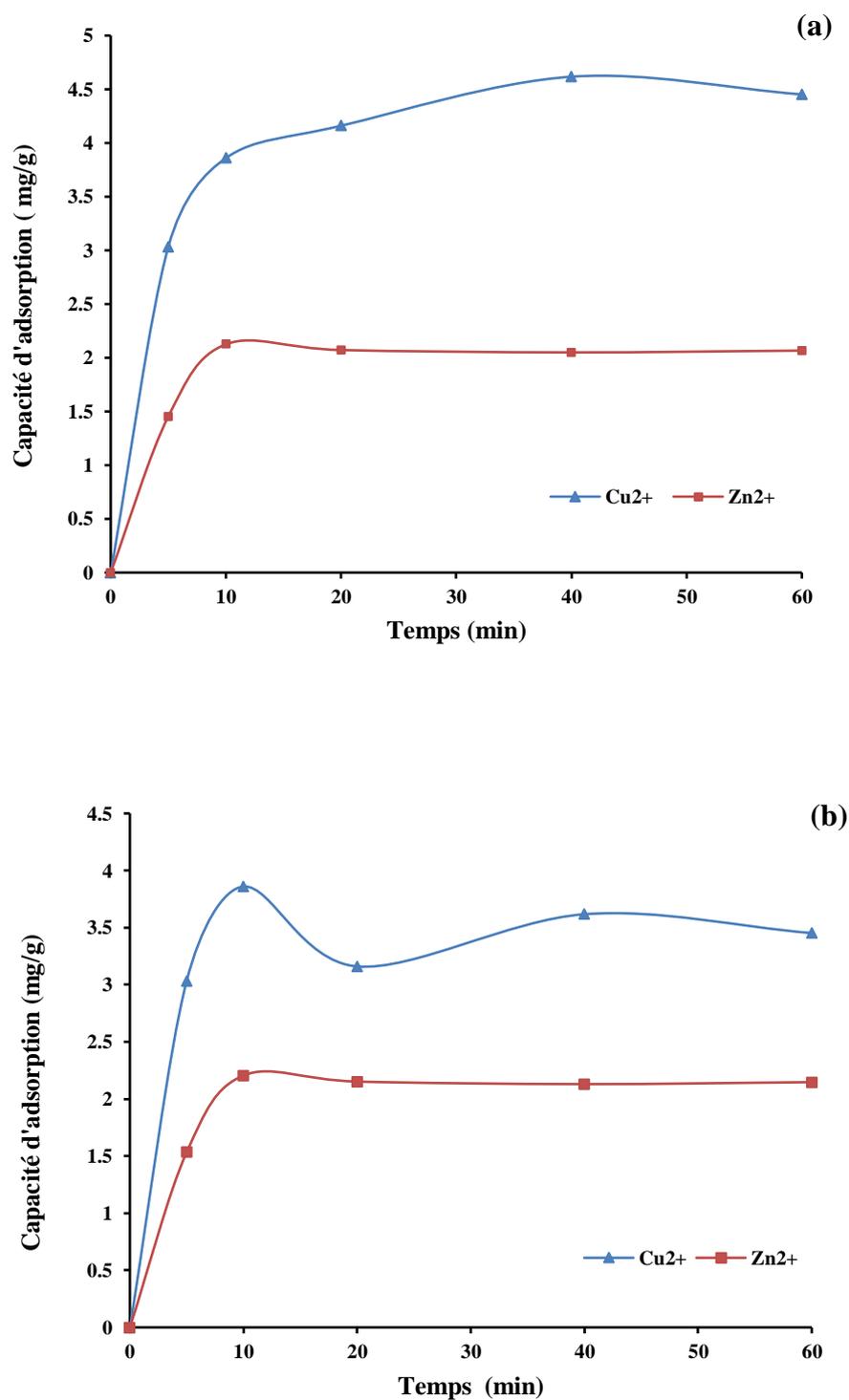
Les capacités de sorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur les supports argileux demeurent toutefois très faibles puisqu'ils ont induit la réduction de seulement 5% de ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  au-delà de 10 min du temps de contact ( $10 \text{ min} < t \leq 60 \text{ min}$ ), ce qui traduit :

- (i) la saturation des sites d'échanges actifs disponible sur la surface des supports RM et TM ;
- (ii) la suppression des minéraux carbonatés via le processus de précipitation :

Dans les mêmes conditions expérimentales, la différence de capacité de sorption observée pour le support RM (ou TM) vis-à-vis des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  peuvent avoir deux points de vue envisageables :

- (i) la présence d'I/M interstratifié de type S = 1 en concentration suffisamment élevée dans le TM par rapport à RM, réduit les sites d'échange actifs de surface des minéraux argileux.
- (ii) la taille moléculaire des ions métalliques (le rayon ionique de  $\text{Cu}^{2+}$  (72 pm) est inférieur à  $\text{Zn}^{2+}$  (74 pm)) permet éventuellement d'éliminer des quantités plus élevées d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  que

les ions  $Zn^{2+}$  et par conséquent une plus grande capacité d'adsorption de RM vis-à-vis l'ion  $Cu^{2+}$  via des interactions électrostatique et processus d'échange d'ions.



**Figure 41** : Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  par les argiles (a) RM et (b) TM

Les données expérimentales de l'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur les supports argileux RM et TM ont été analysées par les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ; et les paramètres cinétiques relatifs à ces deux modèles sont rassemblés dans le **Tableau 31**.

La linéarité des courbes du modèle du pseudo-second ordre  $t / Q_{\text{et}}$  en fonction de  $t$  ; (**Figure 42**) pour l'adsorption des ions métalliques sur les supports argileux, avec des coefficients de régression élevés ( $R^2 = 0,968-0,999$ ) suggèrent fortement que les processus de sorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur RM et TM sont bien ajustés de manière satisfaisante au modèle pseudo- seconde ordre. Des résultats semblables ont été rapportés sur l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  sur des adsorbants à base de l'argile[13] et sur des charbons actifs[14].

Les valeurs de la capacité de sorption déduites du modèle du pseudo second ordre sont très proches aux données expérimentales, indiquant que les processus d'adsorption sont contrôlés par un processus d'adsorption chimique[15]

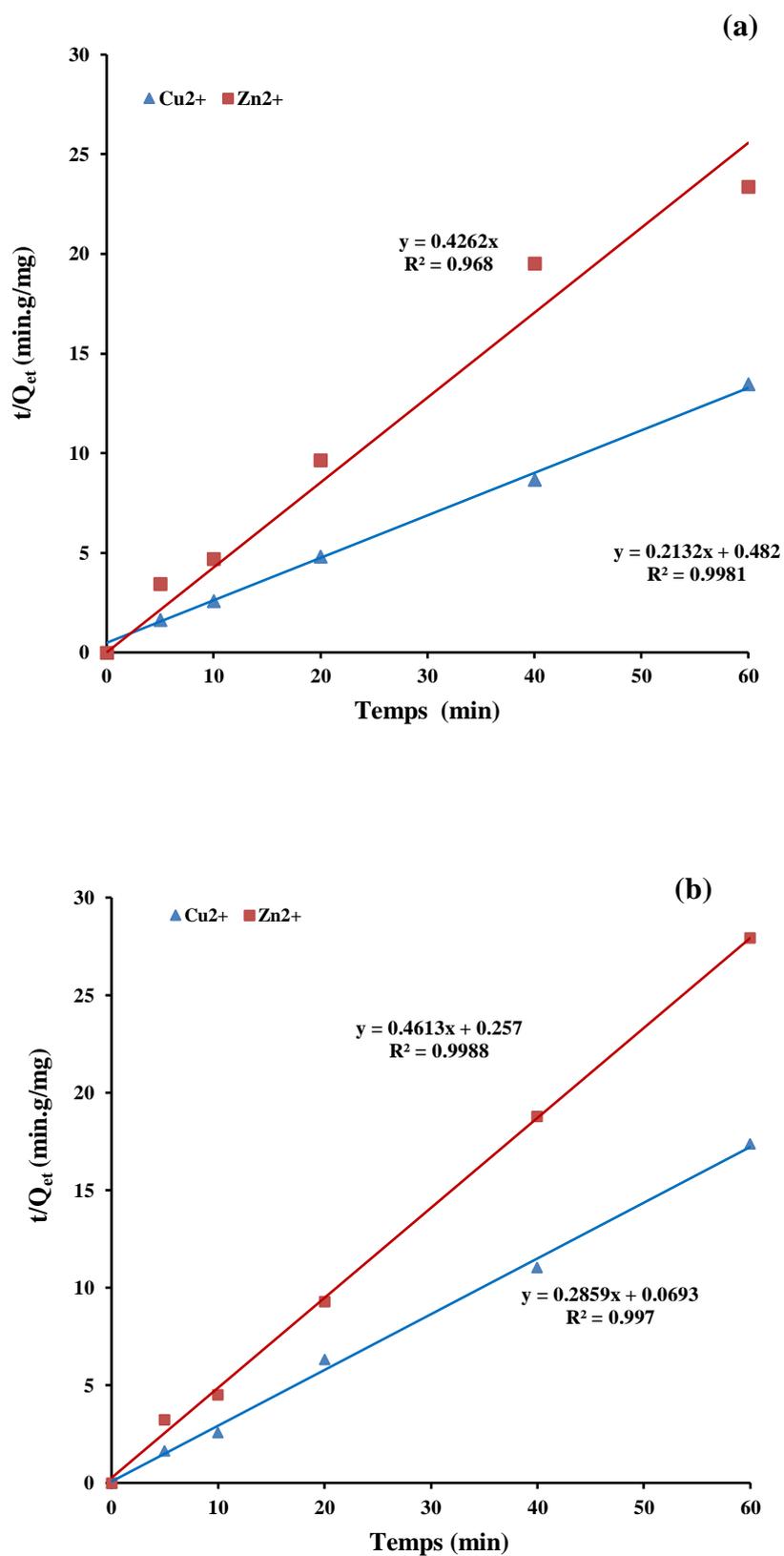
Les valeurs de la constante de vitesse  $K_2$  sont égales  $0,094 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et  $0,143 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ) pour RM ;  $1,185 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et  $0,834 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ) pour TM.

En revanche, les résultats expérimentaux de d'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur les supports argileux RM et TM ne coïncident pas avec le modèle cinétique du pseudo premier ordre. En effet, les coefficients de corrélation ( $R^2 < 0,758$ ) obtenus pour ce modèle sont très faible par rapport aux ceux du modèle du pseudo second ordre et les capacités de sorption des ions métalliques sont différentes aux valeurs expérimentales.

**Tableau 31** : Paramètres cinétiques du pseudo premier et second ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles RM et TM.

| Abbr. | Ions<br>Métalliques | Résultat                          | Modèle Pseudo-first-order  |                 |       | Modèle pseudo-second-order |                    |   |       |
|-------|---------------------|-----------------------------------|----------------------------|-----------------|-------|----------------------------|--------------------|---|-------|
|       |                     | Exp.<br>$q_{\text{ex}}$<br>(mg/g) | $q_{\text{cal}}$<br>(mg/g) | $k_1$<br>(1/mn) | $R^2$ | $q_{\text{cal}}$<br>(mg/g) | $k_2$<br>(g/mg.mn) | $h$<br>( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ |
| RM    | $\text{Cu}^{2+}$    | 4.53                              | 1.239                      | 0.043           | 0.758 | 4.69                       | 0.094              | 2.075   | 0.998 |
|       | $\text{Zn}^{2+}$    | 2.07                              | 1.136                      | 0.002           | 0.08  | 2.50                       | 0.143              | 0.897   | 0.968 |
| TM    | $\text{Cu}^{2+}$    | 3.45                              | 1.397                      | 0.001           | 0.002 | 3.49                       | 1.185              | 14.430  | 0.997 |
|       | $\text{Zn}^{2+}$    | 2.15                              | 1.433                      | 0.004           | 0.21  | 2.16                       | 0.834              | 3.891   | 0.999 |

abbr.: Abréviation      Exp. : Experimental



**Figure 42** : Le modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles (a) RM et (b) TM

### IV.7. Effet de la concentration initiale

La concentration initiale fournit une force d'entraînement importante pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse de toutes les molécules entre les phases aqueuses et les solides.

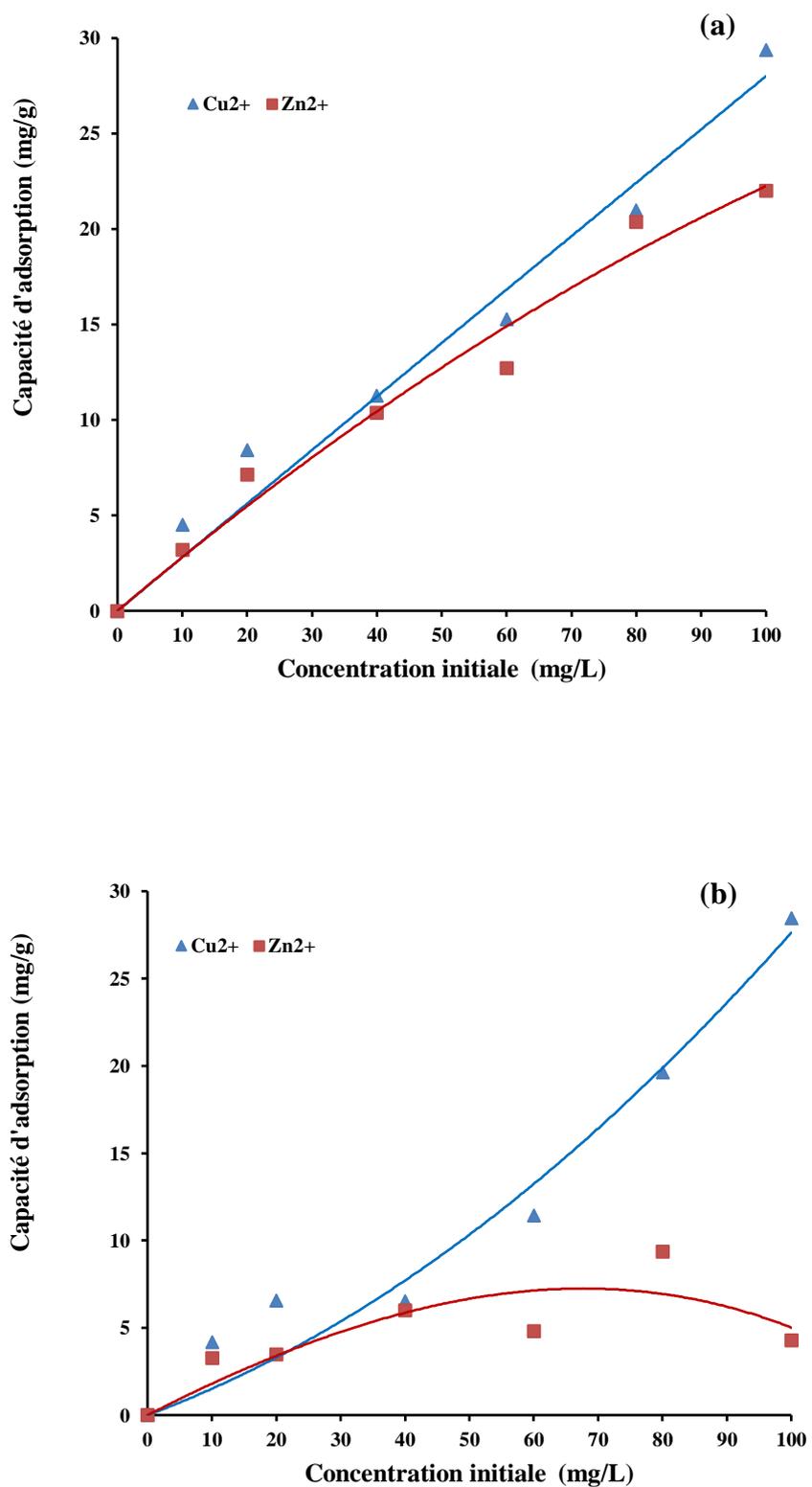
L'effet de la concentration initiale des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur la capacité de sorption des supports d'argiles RM et TM a été étudié dans l'intervalle des concentrations initiales (10-100 mg/L) avec un rapport solide/liquide=2 g/L, une température ambiante de 28 °C, pH de 5,7 et sous agitation magnétique de 200 tr/min pendant le temps d'équilibre de 60 min, tout en suivant l'évolution de la concentration résiduelle des ions métalliques dans les surnageant en fonction du temps de contact pour les différentes concentrations initiales.

L'évolution de la quantité adsorbée d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  sur les supports RM et TM en fonction du temps de contact pour les différentes concentrations initiales en ions métalliques sont rapportés sur les **Figures 43** et les résultats expérimentaux sont récapitulés dans les **Tableaux 32**. **D'après la Figures 43**, il ressort que la capacité de sorption RM et TM augmente linéairement avec l'accroissement des concentrations initiales en ions  $\text{Cu}^{2+}$  suggérant que la saturation n'a pas encore eu lieu pendant 60 min du temps de contact. Les supports argileux ont manifesté presque des affinités d'adsorption de même ordre de grandeur avec quantités d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  retenus de l'ordre de 29,37 et 28,47 mg/g pour RM et TM, respectivement.

Pour le même temps de contact optimal, une tendance quasi-similaire est observée pour l'adsorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sur l'argile RM avec un faible infléchissement de la courbe sans pour autant atteindre de palier de stabilisation[13, 16]. En effet, 22,00 mg /g d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  ont pu être retenus par RM au bout de 60 min.

Cependant, le processus de sorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à l'équilibre se comporte de manière différente pour le support TM et que la forme de la courbe représentée sur la **Figure 43** est typique des courbes de pseudo-saturation. Nous constatons que ions  $\text{Zn}^{2+}$  présentent une faible affinité d'adsorption pour TM mis en jeu dans la mesure où juste environ 6,10 mg /g en ions  $\text{Zn}^{2+}$  ont pu être éliminés.

L'augmentation de la capacité d'adsorption des supports RM et TM pour les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et d'une façon prononcée des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est vraisemblablement attribuée à l'occupation de sites actifs libres, inaccessibles à de faibles concentrations.



**Figure 43 :** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> par l'argile(a) RMet (b) TM

**Tableau32:** Résultats de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par l'argile RM et TM

|                        |              |       |        |        |        |        |        |
|------------------------|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| RM<br>$\text{Cu}^{2+}$ | $C_0$ (mg/l) | 10    | 20     | 40     | 60     | 80     | 100    |
|                        | $q_e$ (mg/g) | 4,52  | 8,405  | 11,255 | 15,275 | 20,97  | 29,375 |
|                        | $\eta$ (%)   | 90,41 | 84,055 | 56,275 | 50,91  | 52,42  | 58,75  |
| RM<br>$\text{Zn}^{2+}$ | $q_e$ (mg/g) | 3,188 | 7,137  | 10,365 | 12,715 | 20,365 | 22     |
|                        | $\eta$ (%)   | 63,77 | 71,37  | 51,825 | 42,383 | 50,912 | 44     |
| TM<br>$\text{Cu}^{2+}$ | $q_e$ (mg/g) | 4,19  | 6,547  | 6,51   | 11,42  | 19,63  | 28,47  |
|                        | $\eta$ (%)   | 83,81 | 65,47  | 32,55  | 38,083 | 49,075 | 56,94  |
| TM<br>$\text{Zn}^{2+}$ | $q_e$ (mg/g) | 3,266 | 3,465  | 6      | 4,79   | 9,35   | 4,275  |
|                        | $\eta$ (%)   | 65,33 | 34,65  | 30     | 15,96  | 23,375 | 8,55   |

#### IV.8. Effet de pH de solution

Le pH joue un rôle crucial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des ions métalliques sur les supports argileux. Cette dernière étant particulièrement défavorisée aux pH basique. L'étude de l'effet de pH de solution sur le pourcentage de sorption de l'argile traitée (support TM) a été réalisé dans la gamme de pH comprise entre 2,5 et 6,5 avec une concentration initiale de 0,1 mg/L ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et 8 mg/L ( $\text{Zn}^{2+}$ ), un rapport solide/liquide=2 g/L, une température ambiante de 28 °C et sous agitation magnétique de 200 tr/min pendant le temps d'équilibre de 60 min. Les résultats de l'effet de pH sur le processus d'adsorption ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par l'argile traitée, TM, pour différentes concentrations initiales en ions métalliques sont représentés sur la **Figures 44**.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences mettent en évidence que l'évolution du pourcentage de sorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur TM en fonction de pH de solution pour les différentes concentrations initiales en ions possède la forme des courbes de saturation.

Aux basses concentrations initiales d'ions métalliques ( $\leq 0,1$  mg/L), le processus de rétention des ions  $\text{Cu}^{2+}$  se manifeste différemment avec le pH de solution. En effet, le pourcentage de sorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur TM sont nettement supérieures pour les pH faibles (milieux acides) et particulièrement pour le pH= 4,5. Ce phénomène peut être s'expliquée par une grande affinité de support TM vis-à-vis de substrat  $\text{Cu}^{2+}$  et par une meilleure diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à travers les pores de ce matériau.

Aux concentrations initiales d'ions plus élevées ( $> 0,1$  mg/L), les taux adsorbés sont cependant relativement constants quel que soit le pH étudié traduisant un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

Toutefois, nous pouvons constater qu'aux acidités basses ( $\text{pH} < 4,5$ ), le mécanisme qui contrôle le comportement d'adsorption de support étudiée est la compétition des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  avec les protons  $\text{H}^+$  pour les sites d'échanges actifs disponible sur la surface de ce support argileux. Les cations hydroxylés ainsi formés par hydrolyse ont des liaisons plus fortes que les cations métalliques libres en condition fortement acide, le métal reste sous forme de cation libre et le pourcentage d'adsorption par un colloïde est faible.

Par ailleurs, le profil de l'adsorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sur TM est relativement comparable au voisinage des concentrations initiales d'ions métalliques et pH explorés. En fait, les courbes de rétention des ions  $\text{Zn}^{2+}$  peuvent se subdiviser en deux parties : la première partie du processus d'adsorption, aux basses concentrations initiales d'ions métalliques ( $\leq 6$  mg/L), correspondant à une phase inactive, où la capacité de rétention des ions  $\text{Zn}^{2+}$  évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible. Ce comportement est probablement dû à la réduction de la force motrice pour vaincre les résistances de transfert de masse de toutes les ions métalliques  $\text{Zn}^{2+}$  à l'interface phase aqueuse/support argileux.

Cependant, la deuxième partie du processus de rétention aux concentrations initiales d'ions métalliques plus élevées ( $>6$  mg/L) est marquée par, une phase de rétention des ions  $\text{Zn}^{2+}$  très rapide. Ceci peut être vraisemblablement assigné à la grande affinité d'adsorption de  $\text{Zn}^{2+}$  sur des sites facilement accessibles localisés sur les surfaces externes du support TM, suivie d'une diffusion moléculaire des ions  $\text{Zn}^{2+}$  vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, les espaces interfoliaires du support TM.

Les résultats montrent que le processus d'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sur le support argileux, TM se manifeste de manière différente.

Le profil d'adsorption du support TM vis-à-vis des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dépend fortement du pH. Lorsque le pH passe de 2,5 à 6,5, la quantité de protons  $\text{H}^+$  en solution décroît et la compétition entre protons  $\text{H}^+$  et ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  pour l'occupation des sites d'échange de surface devient moins forte. L'équilibre est déplacé en faveur de l'adsorption des cations métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ . Dans le même temps, le caractère négatif de la charge de surface s'accroît et attire plus fortement les cations métalliques via des forces d'attraction électrostatique. Le taux d'adsorption maximal est obtenu au alentour de 6,5. Selon Abollino et al.[17], à des  $\text{pH} > 6$ , l'amélioration de l'élimination des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est attribuée à la précipitation des oxydes de cuivre.

À mesure que le pH augmente et l'équilibre s'établit entre  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ , entre le pH 4,5 et 6,5, le mécanisme de base est un processus d'échange d'ions. Les ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  chargés positivement sont adsorbés à la surface de l'argile et donc le pourcentage d'ions éliminés augmente. Les cations situés dans les sites échangeables du support argileux sont remplacés par les ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  présents dans la solution aqueuse.

Inversement, nous constatons qu'aux acidités basses, les ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  sont en compétition avec les protons  $\text{H}^+$ . Selon Jiang et al.[18], Il y aura également compétition entre les ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  relégués par les sites octaédriques de l'argile en solution acide et ceci peut produire une modification des paramètres tels que le pH et la conductivité. En plus, les groupes Si-O- et Al-O- résultants sont plus protonés et ils sont moins disponibles pour former des complexes avec les ions du métal.

En revanche, le résultat obtenu montre que le pH n'a pas un effet sur la cinétique d'adsorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sur le support argileux mis en jeu (TM) pour l'ensemble de pH exploré. Les activités d'adsorption demeurent toutefois faibles puisqu'il a induit la réduction de seulement 36,75%, 35,5%, 36%, 37,87%, 39,25 % et 40,12 % pour le pH=2,5, 3,5, 4,5, 5,5, 6 et 6,5 respectivement. Puisque la diffusion des ions métalliques  $\text{Zn}^{2+}$  (le rayon ionique de  $\text{Zn}^{2+}$  (74 pm) est inférieur à  $\text{Cu}^{2+}$  (72 pm)) vers la couche limite entre le support TM et le substrat environnant décline avec l'augmentation de pH, le taux de transfert de masse externe des ions  $\text{Zn}^{2+}$  diminuerait et l'équilibre serait atteint plus lentement.

Des études similaires sur l'élimination des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Cd}^{2+}$  sur des argiles ont montré le même impact de pH [19,20].

#### IV.9. Isothermes d'adsorption

La distribution des ions métalliques à l'interface de support adsorbant/adsorbât solide/solution, lorsque le système est dans un état d'équilibre thermodynamique, est cruciale pour la détermination de la capacité d'adsorption des matériaux étudiés et l'identification de la nature du phénomène d'adsorption qui intervient pour les systèmes (support argileux (RM et TM)/ ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  .

Les courbes de la **Figure 45** sont, pour la température ambiante, des isothermes du type L de la classification de Giles [21]. Il est connu que les isothermes de type « L » suggèrent l'existence d'une affinité moyenne des supports argileux pour les ions métalliques, et qu'il ne s'établit pas de compétition importante entre ces ions et les molécules du solvant pour les centres actifs de la surface de cet adsorbant.

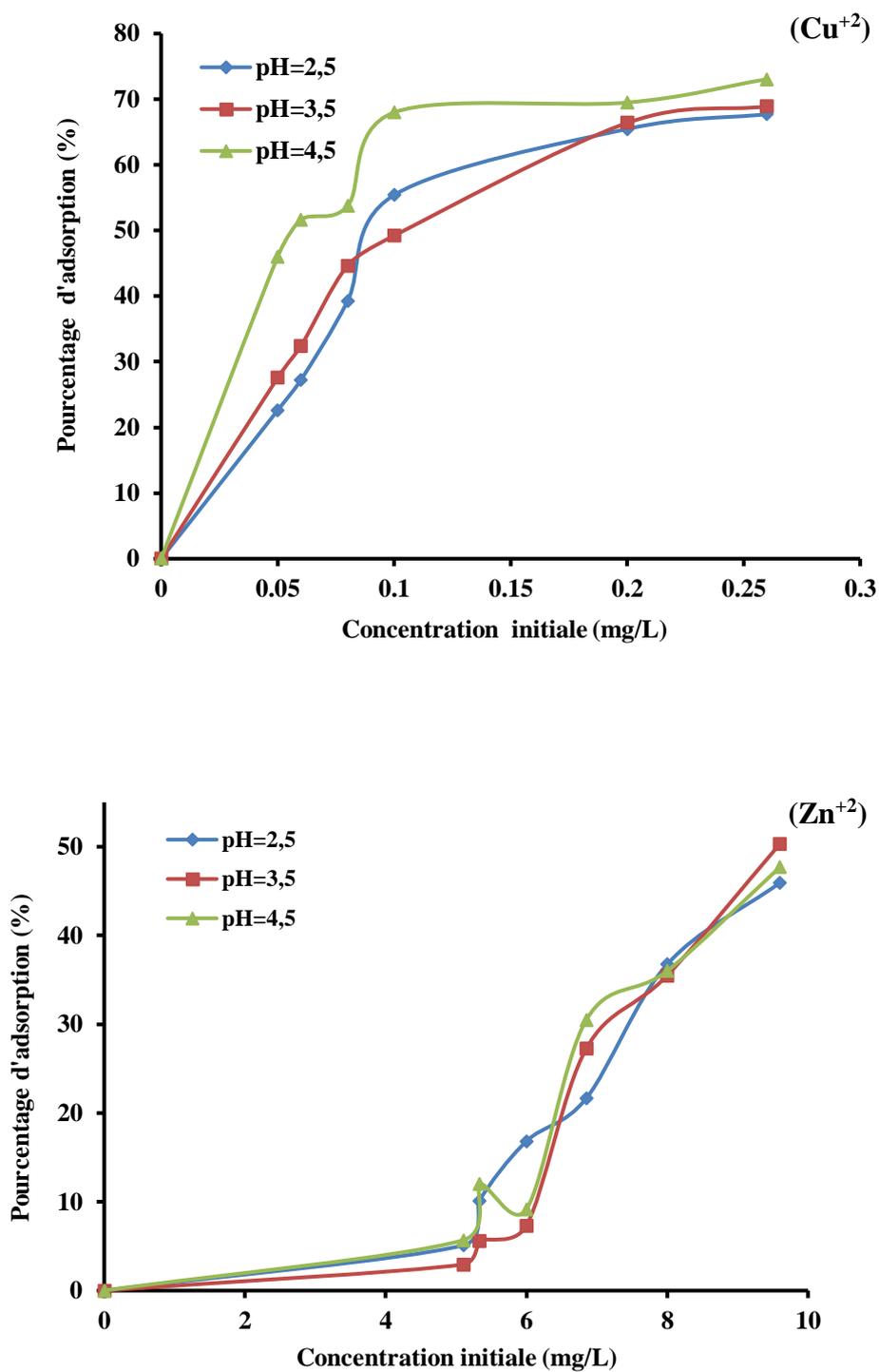
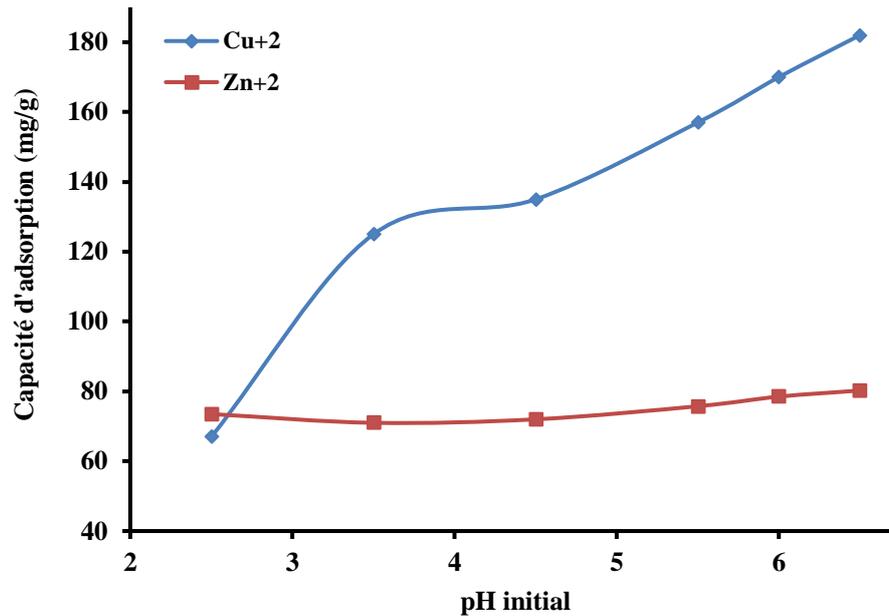


Figure 44 a : Effet du pH acide sur le pourcentage d'adsorption des ions (a)  $\text{Cu}^{2+}$  et (b)  $\text{Zn}^{2+}$  par l'argile TM



**Figure 44 b** : Effet de pH acide sur l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par l'argile traitée TM

L'isotherme, de forme convexe, est caractérisée par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration d'équilibre augmente, probablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau exploré.

On constate également que l'adsorption de ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  à l'équilibre se comporte de manière quasiment identique pour les deux supports argileux (RM et TM).

Aux faibles concentrations en ions métalliques ( $0 \text{ mg/L} < C_e < 10 \text{ mg/L}$ ), les capacités de sorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont très proches les unes des autres. Les valeurs des pseudo-plateaux de stabilisation ( $10 \text{ mg/L} < C_e \leq 60 \text{ mg/L}$ ) sont cependant divergentes et les capacités d'adsorption maximales ainsi obtenues sont respectivement de 20,98 et 22,00 mg/g pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$  en présence RM et de 11,42 et 6,13 mg/g pour les espèces  $\text{Zn}^{2+}$  sur le support TM.

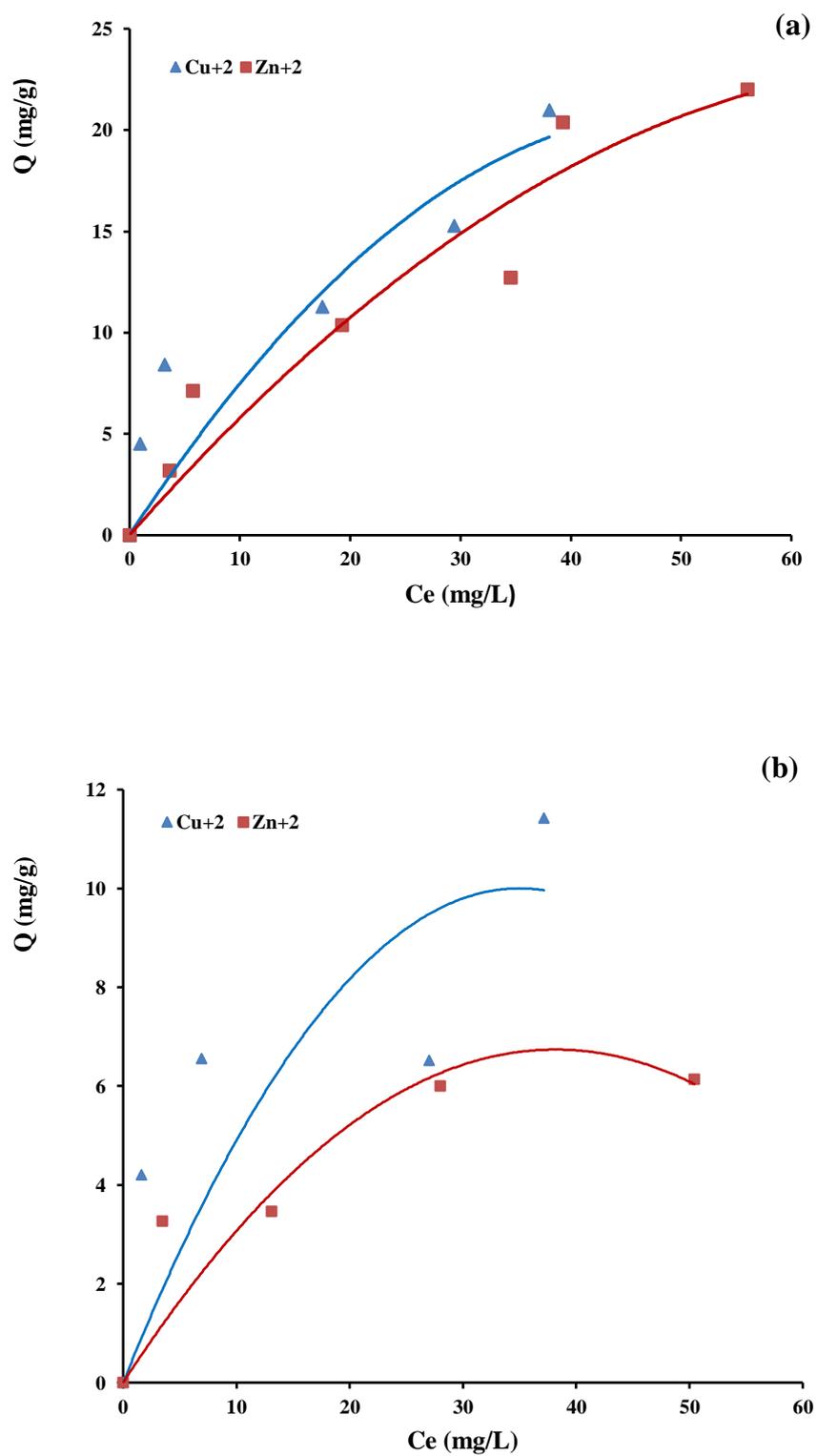


Figure 45 : Isothermes d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles (a) RM et (b) TM

Dans le but de déterminer la capacité de sorption des supports adsorbants (RM et TM) pour les ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  ainsi que les mécanismes de sorption mis en jeu, les résultats expérimentaux ont été ajustés aux modèles de Langmuir (éq 08), de Freundlich (éq 12), et de Dubinin – Radushkevich ; D – R (éq 14).

Les graphiques des représentations linéaires des isothermes Langmuir, de Freundlich et de Dubinin – Radushkevich (D – R) sont représentées sur la **Figure 46**. Les représentations linéaires des données expérimentales de ces processus d'adsorption nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et de Dubinin – Radushkevich (D – R) calculées par régression linéaire qui sont indiquées conjointement avec les coefficients de régression correspondants dans le **Tableau 33**.

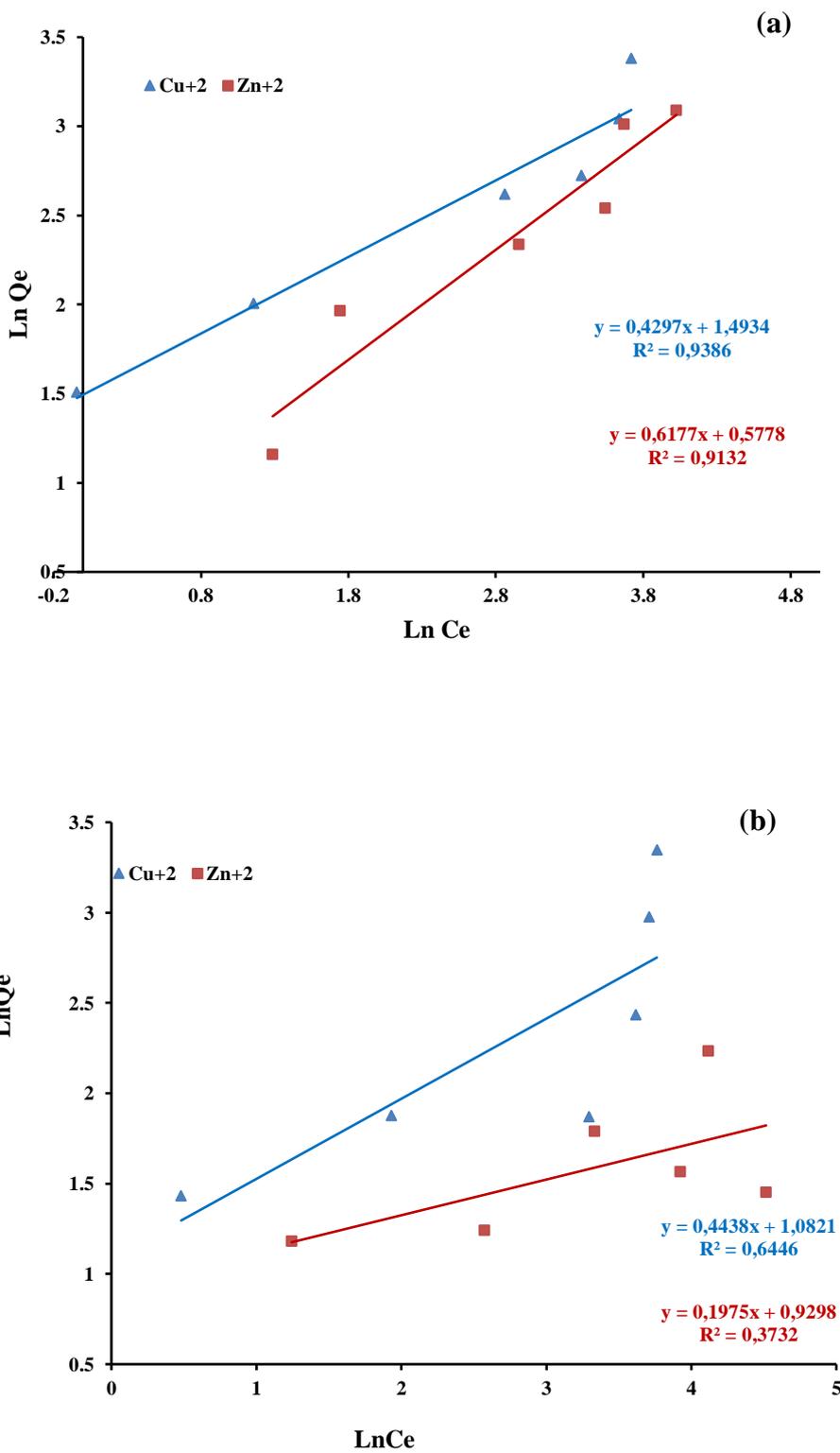
L'ajustement des données expérimentales de l'adsorption des ions métalliques aux isothermes de Langmuir, de Freundlich et de D-R, sous ses formes linéarisées, indiquent que le processus d'adsorption, des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les supports argileux (RM et TM), est mieux décrit par l'isotherme de D-R et d'une façon très favorable avec des coefficients de régression linéaire ( $R^2 = 0.794 - 0.981$ ) qui sont très significatifs [22,23].

En plus, l'énergie moyenne d'adsorption  $E$  (kJ / mol) ( $8 \text{ kJ / mol} \leq E \leq 16 \text{ kJ / mol}$ ), déduite de l'isotherme de D-R, suggère que le mécanisme de rétention s'est produit essentiellement via un échange d'ions et d'une façon très prononcée pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$  (12,909 KJ / mol) par rapport aux ions  $\text{Zn}^{2+}$  (11,18 KJ / mol). Ceci implique que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont plus actifs et dynamiques dans le processus d'adsorption, en particulier sur le support RM.

Par ailleurs, toutes les valeurs  $1/n$  sont comprises entre 0 et 1 ( $0 < 1/n < 1$ ), ce qui suggère que le processus l'adsorption est favorable pour l'ensemble des cas explorés.

Le facteur de séparation  $R_L$  est inférieur à 1, indique que l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les différents supports est un processus favorable.

On voit bien évidemment que les valeurs de la capacité d'adsorption maximale  $Q_m$  (mg / g) déduite des modèles de Langmuir et D- R, ne sont pas comparable sont inférieure aux résultats expérimentaux  $Q_{\text{exp}}$  (mg / g) [24,25].



**Figure 46 a :** Isothermes de Freundlich pour l'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> par les argiles  
 (a)RM et(b)TM

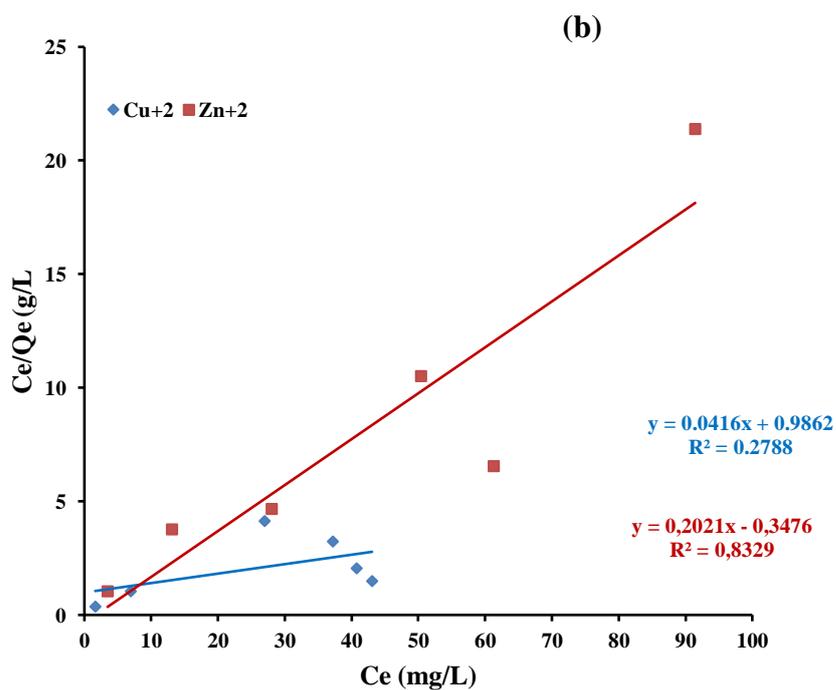
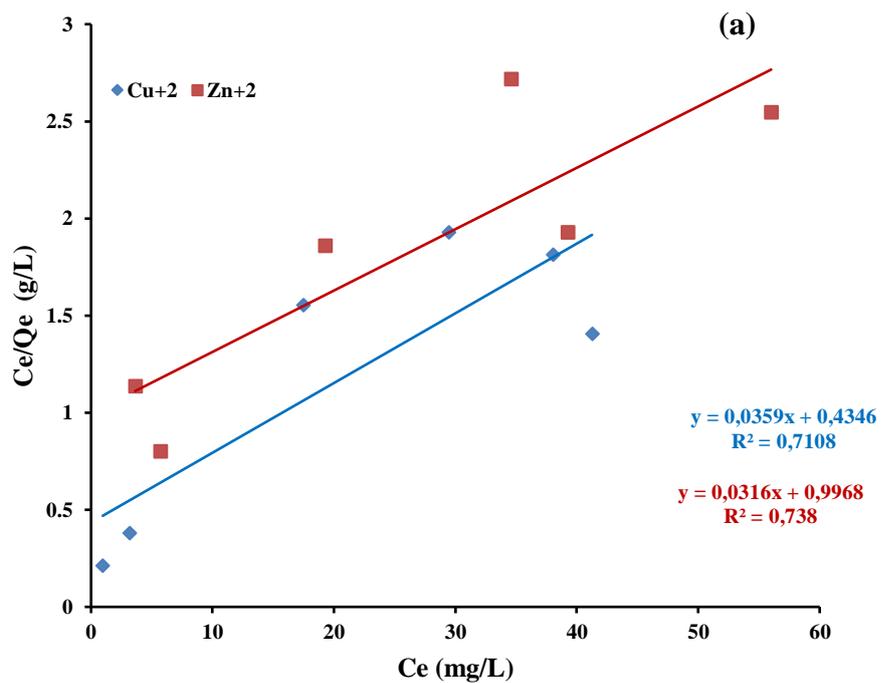
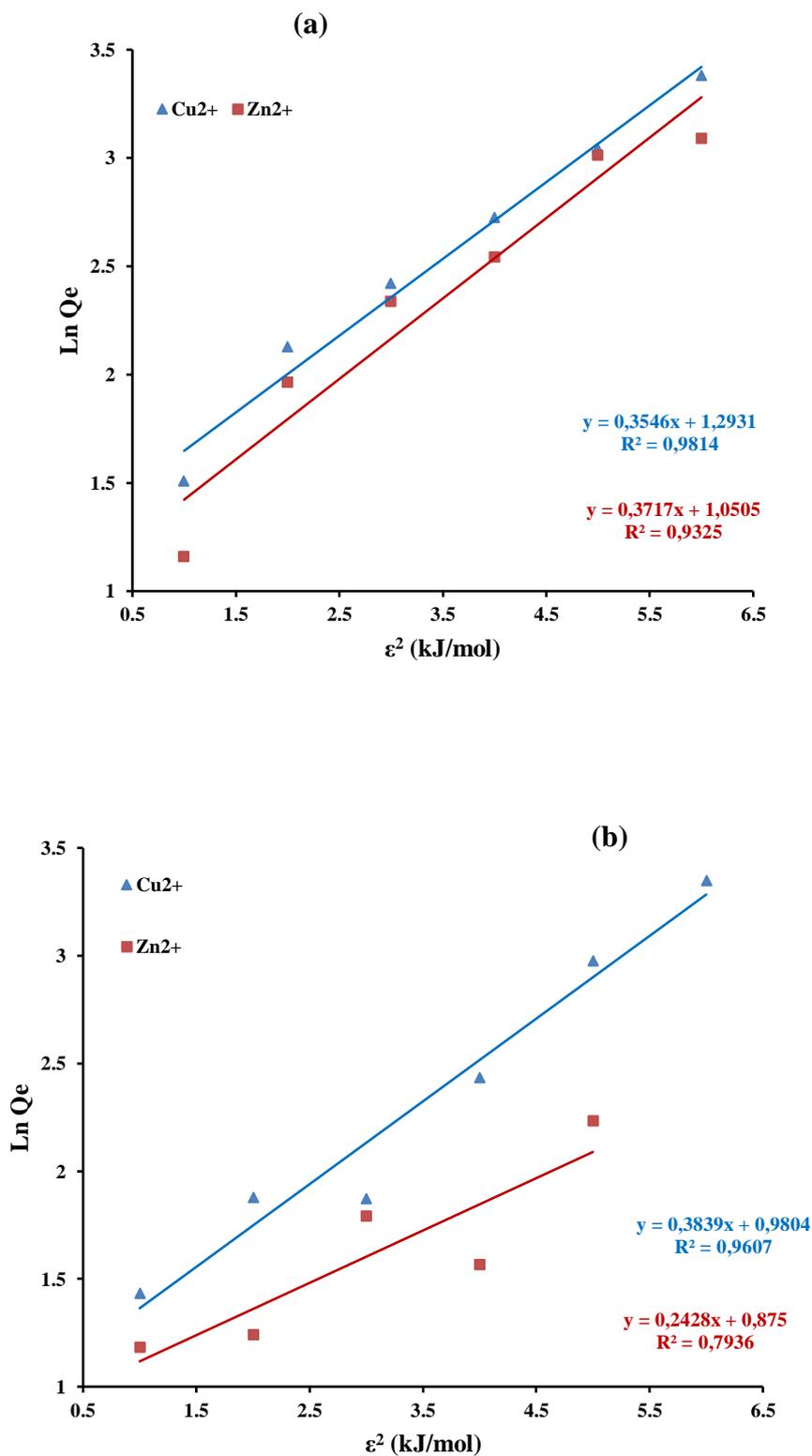


Figure 46 b : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles (a)RM et(b)TM



**Figure 46 c :** Isothermes de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour l'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> par les argiles (a) RM et (b) TM

**Tableau 33:** Paramètres des isothermes de Freundlich, de Langmuir et de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les argiles (a) RM et (b) TM

| Abbr.  | Résultats        |          | Modèle Freundlich |       |       | Modèle Langmuir |        |       |       | Modèle Dubinin-Radushkevich (D-R) |                                |          |       |
|--------|------------------|----------|-------------------|-------|-------|-----------------|--------|-------|-------|-----------------------------------|--------------------------------|----------|-------|
|        | Exp.             |          | $K_F$             | $1/n$ | $R^2$ | $Q_m$           | $K_L$  | $R_L$ | $R^2$ | $Q$                               | $B$                            | $E$      | $R^2$ |
| Argile | Ions             | $Q_{ex}$ | (L/g)             |       |       | (mg/g)          | (L/mg) |       |       | (mg/g)                            | ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ) | (kJ/mol) |       |
|        | Métalliques      | (mg/g)   |                   |       |       |                 |        |       |       |                                   |                                |          |       |
|        | $\text{Cu}^{2+}$ | 20.98    | 4.452             | 0.429 | 0.939 | 28.57           | 0.073  | 0.43  | 0.711 | 19.638                            | 0.003                          | 12.909   | 0.981 |
| RM     | $\text{Zn}^{2+}$ | 22.00    | 1.782             | 0.618 | 0.913 | 32.25           | 0.036  | 0.99  | 0.738 | 11.233                            | 0.004                          | 11.180   | 0.932 |
|        | $\text{Cu}^{2+}$ | 11.42    | 2.951             | 0.444 | 0.645 | 24.39           | 0.042  | 0.99  | 0.279 | 9.559                             | 0.004                          | 11.180   | 0.961 |
| TM     | $\text{Zn}^{2+}$ | 6.13     | 2.534             | 0.197 | 0.373 | 4.95            | 0.581  | 0.34  | 0.833 | 7.499                             | 0.002                          | 15.811   | 0.794 |

abbr. : Abréviation ;Exp. : Experimentale

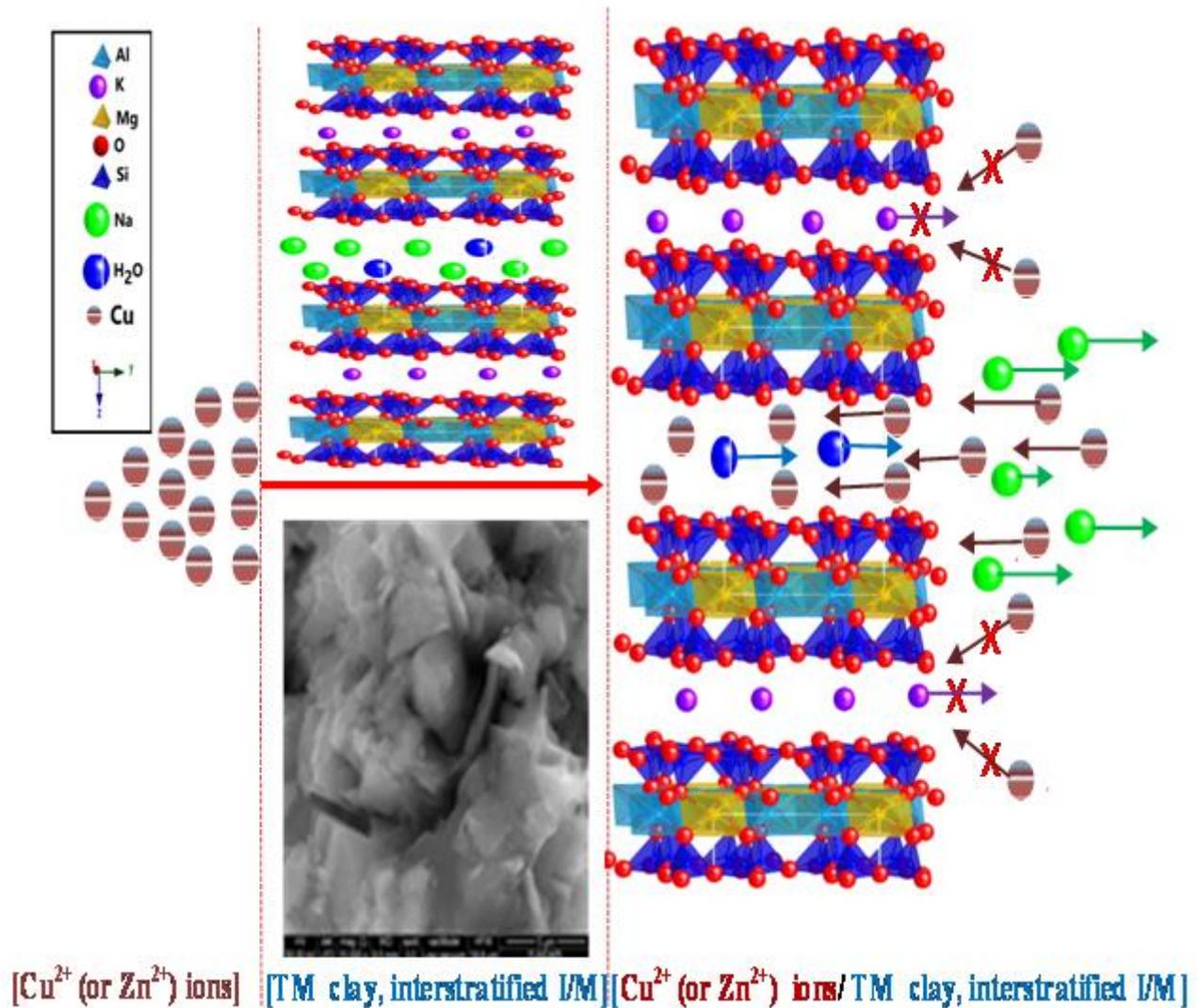
#### IV.10. Mécanismes d'adsorption potentiels

Dans l'illite / montmorillonite interstratifiée (I/M interstratifiée), l'illite et la montmorillonite sont toutes deux constituées de couches d'aluminosilicate alternant avec des couches intermédiaires. Dans les couches illites, les cations intercouches sont principalement des ions potassium ( $\text{K}^+$ ). Celles-ci ne sont pas hydratées, en raison de la façon dont elles sont «fixées» dans les cavités di trigonales sur les surfaces de la feuille tétraédrique. Du fait de la nature non hydratée de ses cations intercouches, il s'agit d'un minéral argileux non gonflant, contrairement à certaines montmorillonites.

Cependant, le cation intercouche dans les couches de montmorillonite, majoritairement sodium ( $\text{Na}^+$ ), a la capacité de s'hydrater. La formation de doubles couches diffuses par osmose entraîne un comportement de gonflement [26]. Les cations  $\text{Na}^+$  intercalaires échangeables (les rayons ioniques de l'ion  $\text{Na}^+$  sont de 97 pm) peuvent être échangés avec d'autres ions, des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  (les rayons ioniques de  $\text{Cu}^{2+}$  sont de 72 pm) ou  $\text{Zn}$  (les rayons ioniques de  $\text{Zn}^{2+}$  sont de 74 pm) dans nos dosages, relativement facilement via un mécanisme d'échange d'ions sans affecter la structure minérale de l'argile.

De plus, dans les environnements acides, la libération d'ions  $\text{H}^+$  depuis le bord (plus actif) de la structure provoque une adsorption de métal, à partir de matrices aqueuses, sur les bords d'échantillons TM ou RM pour des ions comme  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ .

La **Figure 47** montre le diagramme schématique du mécanisme d'échange d'ions d'ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  à la surface de sols argileux I/M interstratifiés TM ou RM.



**Figure 47** : Mécanisme d'échange ionique des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  par les argile Traitée TM.

#### IV.11. Comparaison avec d'autres études

Sur la base d'études pertinentes antérieures, la quantité de métaux lourds éliminés par divers matériaux argileux est très variable, comme le montre le **Tableau 34**.

Dans l'étude actuelle, les échantillons d'argile naturelle ont démontré une élimination significative des métaux par rapport aux formes traitées. Il était clair d'après les données de l'étude que l'efficacité de l'élimination dépendait des caractéristiques physico-chimiques de l'argile et du

métal. Les capacités calculées de Langmuir (RM et TM) étaient de 28,57 et 24,39 mg / g pour le cuivre, 32,25 et 4,95 mg / g pour le zinc. En général, l'élimination est restée plus ou moins constante dans le cas de RM et TM pour le cuivre et a diminué pour le zinc.

Tous ces résultats indiquent une efficacité d'élimination beaucoup plus élevée des échantillons d'argile présents que ceux montrés par Bhattacharyya et Gupta [27,28] qui ont examiné l'élimination des métaux par différents types d'argile. Nous avons constaté que les échantillons d'argile prélevés dans la région de Naima avaient une efficacité d'élimination supérieure à celle rapportée dans la littérature.

Il est donc possible de confirmer que les argiles de la région de Naima conviennent pour l'élimination des ions métalliques Cu (II) et Zn (II) d'une solution aqueuse [29-33].

**Tableau 34 :** Comparaison de la capacité d'adsorption avec celles d'études antérieures sur l'élimination des ions métalliques Cu (II) et Zn (II) d'une solution aqueuse [38]

| Metal ions       | Adsorbent       | $q_{max}$ (mg/g) | $K_L$ (l/mg) | pH  | Reference     |
|------------------|-----------------|------------------|--------------|-----|---------------|
| Cu <sup>2+</sup> | RM              | 28.57            | 0.073        | 5.7 | Present study |
|                  | TM              | 24.39            | 0.042        | 5.7 | Present study |
|                  | Kaolin          | 4.47             | 0.15         | 6   |               |
|                  | Bentonite       | 7.59             | 3.78         | 6   | [33]          |
|                  | Illitic clay    | 17.98            | 0.212        | 5.5 | [36]          |
|                  | Kaolinite       | 4.3              | 19.9         | 6   | [37]          |
|                  | Motmorillonite  | 25.5             | 43.7         | 6   |               |
| Zn <sup>2+</sup> | RM              | 32.25            | 0.036        | 5.7 | Present study |
|                  | TM              | 4.95             | 0.581        | 5.7 | Present study |
|                  | Bentonite       | 8.27             | 8.271        | 4   | [31]          |
|                  | Motmorillonite  | 13.26            | 13.269       | 3   | [35]          |
|                  | Clinoptilolites | 17.8             | 17.8         | -   | [32]          |

**Références bibliographiques**

- [1] **Saeid, Azizian.** (2004) . Kinetic models of sorption a theoretical analysis, *J. Colloid and InterfaceSci* 276: 47–52.
- [2] **Ho, Y. S. and McKay G.** ( 1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *ProcessBiochemistry*5 :451-465.
- [3] **Massechelein, W.J.** (1996). Processus unitaire du traitement de l'eau potable, *Edition. CER, Doc Sprliege.*
- [4] **Freundlich H.M.F.** (1926). Coloid and Capillary Chemistry, *Methuen, London, uk.*
- [5] **Dubinin, M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L.V.** (1947). Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors, *Zh. Fiz. Khim.*21:1351–1362.
- [6] **Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., Soylak, M.** (2007). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.*149: 283–291.
- [7] **Saltali, K., Sari, A., Aydın, M.** (2007). Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality. *J. Hazard. Mater.*141: 258–263
- [8] **Sarkar, B., Xi, Y., Megharaj, M., Krishnamurti, G.S.R., Naidu, R.** (2010).Synthesis and characterisation of novel organopalygorskites for removal of p-nitrophenol from aqueous solution: isothermal studies. *J. Colloid Interface Sci.* 350 : 295–304.
- [9] **Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C., Matsuda, H.** (2004) .Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite. *F-9, J. Colloid Interface Sci.* 279: 341–350.
- [10] **Siéwé, J.M., Woumfo, E.D., Djomgoue, P., Njopwouo, D.** (2015). Activation of clay surface sites of Bambouto's Andosol (Cameroon) with phosphate ions: Application for copper fixation in aqueous solution. *Applied Clay Science*,114 : 31–39.

- [11] **Youcef, L., Ouakouak, A., Achour, S.** (2011). Elimination de polluants minéraux et organiques des eaux par adsorption sur des eaux par adsorption sur une bentonitesodique. *Séminaire international sur les ressources en eau au Sahara*, 19-20 Janvier, Ouargla, Algérie.
- [12] **Ouakouak, A.K., Youcef, L.** (2016). Adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique. *Larhyss Journal*, 27: 39-61.
- [13] **Bhattacharyya, K.G. et Gupta S.S.**(2011). Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. *Desalination*, 272: 66–75.
- [14] **Ghaedi ,A.M., Ghaedi, M., Vafaei, A., Irvani, N., Keshavarz, M., Rad, M., Tyagi, I., Agarwal, S., GUPTA, V.K.** (2015). Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from Pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*, 206: 195–206.
- [15] **Zhou, Q., Wang, X., Liu, J., Zhang, L.** (2012). Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol–Gel method. *Chemical Engineering Journal*, 200-202:619–626.
- [16] **Tumin, N.D., Chuah, A.L., Zawani, Z., Rashid, S.A.,**(2008). Adsorption of copper from aqueous solution by elaisguineensis kernel activated carbon. *Journal of Engineering Science and Technology*, 2: 180 – 189.
- [17] **Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E.** (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Resources*, N° 37, pp. 1619-1627.
- [18] **Jiang, M., Jin, X., Lu, X., Chen, Z.** (2010). Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252: 33–39.
- [19] **Achour, S., Bouchemal, F., Youcef, L.** (2015), Inorganic pollutants in south Algeria waters and treatment options by adsorption onto clay, International. *Journal of Engineering Research in Africa (JERA)*, 13: 81-90.

- [20] Larakeb, M., Youcef, L., Achour, S., (2015). Effet de différents paramètres réactionnels sur l'élimination du zinc par adsorption sur la bentonite de Mostaghanem et sur le Kaolin, *Revue Courrier du Savoir (CSST)*, 19 :49-54.
- [21] Giles, C.H., Mac., Ewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of Solids, *Journal of the Chemical Society*, 3973–399.
- [22] Veli, S. et Alyuz, B., (2007). Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by Using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149: 226–233.
- [23] Bouhamed, F., Elouear, Z., Bouzid, J. (2012). Adsorptive removal of copper(II) from solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43: 741–749.
- [24] Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., Soylak, M. (2007). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, 149: 283–291.
- [25] Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C., Matsuda, H. (2004). Adsorption of trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279: 341–350.
- [26] Watanabe, T., (1981). Identification of Illite/Montmorillonite Interstratifications by X-Ray Powder Diffraction. *Journal of Mineral Society of Japan, Special Issue*, 97-114.
- [27] Sarkar, B., Xi, Y., Megharaj, M., Krishnamurti, G.S.R., Naidu, R. (2010). Synthesis and characterisation of novel organopolygorskites for removal of p-nitrophenol from aqueous solution: isothermal studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 350:295–304.
- [28] Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S. (2006). Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clay, *Colloids and Surfaces A*, 277:191–200.
- [29] Chaari, I., Fakhfakh, E., Chakroun, S., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Rocha, F., Jamoussi, F. (2008). Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay, *Journal of Hazardous Materials*, 156:545–551. doi: 10.11648/j.css.20170204.12

- [30] **Eloussaief, M., Benzina, M.** (2010). Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* . 178: 753–757.
- [31] **Kaya, A., HakanÖren, A.** (2005). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, *Journal of Hazardous Materials* , 125:183–189.
- [32] **Oruh, S.C.** (2008). The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites, Desalination, *Progress and Sustainable Energy*, 225:41–57.
- [33] **Ulmanu, M., Marañón, E., Fernández, Y., Castrillón, L., Anger, I., Dumitriu, D.** (2003). Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents, *Water Air and Soil Pollution*, 142: 357–373 .
- [34] **Murray, H.H.** (2007). Applied Clay Mineralogy: Occurrences. Processing and Application of Kaolins- Bentonites-Palygorskite-Sepiolite and Common Clays, *first edition*, p. 189. BOOK
- [35] **Lin, S.H., Juang, R.S.** (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *J. Hazard.Mater.*92 : 315–326.
- [36] **Eloussaief, M., Jarraya, I. Benzina, M.** (2009). Adsorption of copper ions on two clays from Tunisia: pH and temperature effects. *Appl. Clay Sci.* 46 : 409–413.
- [37] **Bhattacharyya, K.G.,Gupta, S.S.** (2008).Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite.a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 140: 114–131
- [38] **Ali Sdiri, a., TeruoHigashia., TamaoHattab., Fakher Jamoussic., Norio Tasea.**(2011). Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chem. Eng. J* ,doi:10.1016/j.cej.2011.05.015
- [39] **Petit, S., Robert, J-L., Decarreau, A., Besson, G., Grauby, O. andMarton.F.** (1995).Rapport des méthodes spectroscopiques à la caractérisation des phyllosilicates 2:1 Contribution of spectroscopicmethods to 2:1 claycharacterization.*Bull ContreRechExplor-Prod Elf Aquitaine* ,1: 119-147.

[40] **Farmer, .V.C.** (1974). The Infrared spectra of Minerals. Monograph 4, *Mineralogical Society, London, editor* .

[41] **Hajjaji et coll., M. Hajjaji, S., Kacim, A., Alami, A., El Bouadili, M., El Mountassir,** (2001). Chemical and mineralogical characterisation of a clay taken from the Moroccan meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue, *Appl. Clay Sci.* 20: 1–12.

[42] **Sdiri, A., Higashi, T., Hatta, T. Jamoussi, F., Tase, N.** (2010). Mineralogical and spectroscopic characterization, and potential environmental use of limestone from the Abiod formation, *Tunisia, Environ. Earth Sci.* 61:1275–1287.)

[43] **Felhi, M., Tlili, A., Gaied, M.E., Montacer, M.** (2008). Mineralogical study of kaolinitic clays from Sidi El Bader in the far north of Tunisia, *Appl. Clay Sci.* 39 :208–217.

[44] **TIZAOUI Khadidja** (2019). Elimination des métaux lourds par une argile Marneuse : Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains "CET de Saf-Saf " Thèse de doctorat en sciences, *l'Université Abou Bekr BELKAID, Tlemcen.*

## Conclusion générale et perspective

La compréhension des propriétés structurales et de surface des minéraux argileux est d'une importance fondamentale pour diverses entreprises scientifiques, tels que la géologie des sols et les sciences de l'environnement, ainsi que des matériaux avancés. La description de ces propriétés met en évidence la complexité et la très grande diversité des minéraux argileux; les substitutions, l'état d'empilement des feuillets et les impuretés sont susceptibles d'influencer les caractéristiques de surface. La plus importante de ces propriétés est la capacité de retenir les substances minérales et organiques avec lesquelles ces matériaux sont en contact.

L'objectif fondamental de ce présent travail était de mettre en œuvre une argile algérienne très abondante de la région de NAIMA, Wilaya de TIARET (Ouest Algérien), appartenant à la famille des argiles interstratifiées présentant des propriétés remarquables et susceptibles de conduire à des applications appropriées dans le domaine de traitement des eaux métallifères.

Deux supports argileux brut (RM) et traitée (TM) ont été préparés et caractérisés par les différentes techniques expérimentales ATD-TG, DRX, FRX, IR-TF, MEB-EDAX et par mesure de conductivité. La réactivité adsorptive, en système batch, des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par ces deux supports argileux a été explorée en fonction de trois paramètres expérimentaux clés: le temps de réaction, le pH de la solution, la concentration initiale de l'ion métallique choisi. Les modèles cinétiques et isothermiques basés sur des équations mathématiques sont appliqués pour ajuster les données expérimentales. Le mécanisme d'adsorption des deux ions métalliques sur les supports étudiés a été clairement explicité dans le cas du support traité (TM). Ce schéma méthodologique a conduit à plusieurs résultats suivants:

La caractérisation physico-chimique des différents sols argileux  $G_1$ ,  $G_2$  et  $G_3$  (humidité résiduelle, perte au feu, analyse granulométrique par la méthode à la pipette de robinson, caractéristiques physico-chimiques de l'extrait sol/ solution aqueuse et l'extrait sol/ solution de KCl, et bilan ionique) met en évidence **(i)** une structure hydratée des argiles existantes dans différents sols identifiée par l'humidité résiduelle, **(ii)** la perte au feu confirme la présence de quelques matières organique environ de 8 à 9%, **(iii)** l'analyse granulométrie, révèle l'absence de fraction de diamètre supérieur à 2 mm, **(iv)** le pourcentage des particules dont le

diamètre est inférieur à 80  $\mu\text{m}$  varie de 90 à 93 % tandis que la fraction argileuse pure ( $< 2\mu\text{m}$ ) passe de 34 à 42 %, (v) les essais des différents sites de prélèvement montrent la représentativité maximale, des particules argileuses dans le site de prélèvement G1, (vi) le sol de NAIMA est basique ( $7,5 < \text{pH} < 8,5$ ) entièrement dépourvu en calcaire, plus ou moins riche en élément (potassium, sodium), et en matière organique, (vii) la mesure de pH, de redox, conductivité électrique dans la solution du sol, pour les extraits (1/5, 1/10) montrent la présence des éléments tels que K, Na qui confèrent aux sols argileux ses propriétés échangeables, (viii) les sols ainsi explorés affichent un taux de K inférieur à celui Na, dans les sites échangeables, vraisemblablement attribué aux facteur de lessivage favorable et l'abondance des minéraux donneurs de K tels que micas, illite, et surtout microline, bien que ce dernier s'altère très peu.

L'analyse chimique par fluorescence (FRX) a révélé que les oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont les phases majeures des deux supports argileux. En outre, le support brut, RM contenait les oxydes CaO, MgO, MnO et  $\text{TiO}_2$ , en quantités manifestement mineures, avec d'autres cations métalliques, en fractions traces. Il ressort également que ces supports d'argiles présentent des teneurs élevées en  $\text{SiO}_2$  à tendance aluminique et les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont respectivement de 3,52 et 3,57 pour RM et TM, ce qui est probablement due à la présence de quartz, d'illite et d'autres silicates.

La surface du support brut, RM est marqué par des sites d'acide Brönsted et sa capacité d'échange cationique mesurée par la méthode du bleu de méthylène est assez significative de l'ordre 51 meq / 100 g.

La mesure de la conductivité électrique des deux supports (RM et TM) a mis en évidence des sensibilités différentes à la température. Une conductivité électrique significative ( $\sigma = 1,45 * 10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ) est observée pour TM, alors qu'une réponse importante ( $\sigma = 1,69 * 10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ) est enregistrée pour le support RM à des températures élevées ( $72^\circ \text{C} \leq T \leq 140^\circ \text{C}$ ). Une augmentation de la température peut entraîner un accroissement de la conductivité électrique de l'argile. La mobilité des contre-ions  $\text{Na}^+$  et des porteurs de charge sont supposées les principales forces motrices pour booster la conductivité électrique de l'argile TM. Toutefois, la diminution de la conductivité avec la température étant due à une plus faible proportion de ces ions dans la couche de Gouy et / ou à une diminution de leurs mobilités.

Les résultats issus de la caractérisation de DRX du support RM ont montré que la phase argileuse est constituée essentiellement de la montmorillonite, de l'illite-montmorillonite interstratifié et de la kaolinite associée à des impuretés (quartz, muscovite, chlorites, dolomite, calcite et quartz) avec des espacements basaux (7,20 Å et 3,58 Å) pour la kaolinite, 3,33 Å pour le quartz et assez important de 25,83 Å pour l'illite-montmorillonite interstratifiée. Tandis que pour le support sodique TM, une diminution de l'espacement basal jusqu'à 3,2 Å témoigne de l'efficacité du processus de purification opté. De plus, le rapport de l'illite-montmorillonite interstratifié exclusivement mesuré pour le support RM, par la méthode de calcul de Watanabe, suit un degré d'ordre maximum ( $S = 1$ ) avec 80 à 85% d'illite.

Des observations vibrationnelles par IRTF ont montré d'une part les bandes caractéristiques des minéraux présents dans nos supports RM et TM (smectites, kaolinite, mélanges illite-montmorillonite et quartz) et d'autre part des structures de carbonates notamment la calcite et la dolomite. En revanche, pour le support traité TM avec les ions de  $\text{Na}^+$ , la réduction de l'intensité des bandes caractérisant les vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux et la quasi-disparition des bandes 909,61 et 797,74  $\text{cm}^{-1}$  correspondants au quartz en raison de l'insertion des ions de sodium dans les galeries interfoliaires.

La caractérisation microstructurale par MEB effectuée sur divers supports a révélé que le support RM se présente sous forme d'amas d'agrégats fins et de plaquettes en forme des bâtonnets aux contours irréguliers, une morphologie rencontrée aussi bien pour des kaolinites mal cristallisées que pour des illites. Le support TM quant à lui exhibe des flocons lamellaires et une structure spongieuse, typique de montmorillonite de sodium.

Les résultats d'analyses par EDX indiquent que le support traité TM possède un pourcentage élevé d'oxygène (75,9%), suivi par le silicium (27,62%) et l'aluminium (7,60 %).

L'analyse thermique (ATG-TG) et les dérivés courbes d'analyse thermogravimétrique (DTG) ont montré des pertes en poids totales de 3% et 6% respectivement pour les phases RM et TM.

L'étude paramétrique du processus de rétention des ions métalliques  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  par les matrices argileuses ont permis de mettre en évidence une adsorption fortement sensible au temps de contact avec plus de 95% des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  retenus au bout de 10 min par

les matrices argileuses (4,53 et 2,07 mg/g pour RM et 3,45 et 2,15 mg/g pour TM, respectivement).

Les supports argileux ont manifesté presque des affinités d'adsorption de même ordre de grandeur, 29,37 et 28,47 mg/g d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont fixés sur RM et TM, respectivement. L'adsorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  a abouti, en revanche, à des résultats différents, selon le cation échangeable introduit entre le feuillet de l'argile et la nature même du métal. L'adsorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par la matrice RM (22,00 mg /g) est plus importante par rapport au support TM (6,10 mg /g).

Le profil d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par la matrice traitée TM est très sensible au pH. Cependant, pour l'ensemble de pH exploré, le paramètre de pH n'a aucun impact sur la cinétique d'adsorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par le support TM.

Les processus d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les supports RM et TM sont bien ajustés de manière satisfaisante au modèle pseudo- seconde ordre et la rétention est contrôlée par un processus d'adsorption chimique.

Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  ont plus d'affinité pour le support brut RM (20,98 et 22,00 mg/g respectivement) que pour le support traité TM (11,42 et 6,13 mg/g respectivement. Ceci marque l'hétérogénéité de la nature des sites récepteurs pour les espèces métalliques.

L'ajustement des résultats expérimentaux de l'adsorption des ions métalliques aux isothermes de Langmuir, de Freundlich et de D-R, sous ses formes linéarisées, indiquent que le processus d'adsorption, des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par les supports RM et TM, est mieux décrit par l'isotherme de Dubinin-Redushkevich (D-R) et d'une façon très favorable avec des coefficients de régression linéaire ( $R^2 = 0,794 - 0,981$ ) très significatifs. En outre, les énergies moyennes d'adsorption  $E$  (kJ / mol) déduites du modèle D-R sont indicatrice du type d'adsorption trouvées se situent entre 8 et 16 kJ / mol, suggère que le mécanisme de rétention s'est produit essentiellement via un d'échange d'ions et d'une façon très prononcée pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$  (12,909 KJ / mol) par rapport aux ions  $\text{Zn}^{2+}$  (11,18 KJ / mol).

La comparaison de l'affinité des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  vis-à-vis des supports étudiés RM et TM avec celle rapportée dans la littérature sur l'élimination des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  par les différents matériaux a été mise en évidence.

L'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  Mécanisme d'échange ionique des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  par l'argile Traitée TM.

L'argile de la région de Naima avait une efficacité d'élimination supérieure Enfin, cette étude représente une source importante d'informations sur les argiles locales prédominantes dans la région NAIMA.

Les résultats expérimentaux s'avèrent encourageants pour la poursuite de ce présent travail et ouvre certains nombre de perspectives pour une éventuelle amélioration et continuation de cette étude qui porte sur la nécessité de:

- ✓ Faire une étude sur la régénération des supports adsorbants en réacteur continu apparaît importante pour optimiser le cycle de vie des matériaux.
- ✓ Vérifier l'effet d'un mélange binaire de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  en solution aqueuse.
- ✓ Etudier la sorption d'autres cations métalliques ainsi que d'autres polluants organiques.
- ✓ Mettre en pratique ces résultats par l'investigation dans le traitement des effluents réels, la valorisation des eaux traitées pour l'industrie et l'irrigation.

# ANNEXES

## Annexe 1

Paramètres cristallographiques des matériaux : kaolinite- montmorillonite et montmorillonite)

| 29-1490                   | Quality: | Na <sub>0.3</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O   |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---------------------------|----------|--|----|-------|--------|-------|---|----|-------|--------|-------|---|----|-------|---|---|---|-------|-----|--|--|--|--------|----|--|--|--|--------|----|--|--|--|--------|-----|--|--|--|--------|-----|--|--|--|--------|----|--|--|--|--------|-----|--|--|--|--------|---|--|--|--|--------|----|--|--|--|--------|-----|--|--|--|--------|----|--|--|--|--------|---|--|--|--|--------|---|--|--|--|--------|---|--|--|--|--------|---|--|--|--|--------|----|--|--|--|--------|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|
| CAS Number:               |          | Sodium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate   |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Molecular Weight: 697.43  |          | Ref: Brindley, G., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1977)  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Volume[CD]:               |          |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Dx:                       | Dm:      |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Sys:                      |          |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| S.G.:                     |          |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Cell Parameters:          |          |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| a                         | b        |  | c  |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| α                         | β        |  | γ  |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| SS/FOM: F = ( , )         |          |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| I/Cor:                    |          |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Rad: CuKα                 |          |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Lambda: 1.5418            |          |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Filter: Ni                |          |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| d-sp: diffractometer      |          |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Mineral Name:             |          |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Kaolinite-montmorillonite |          |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |          | <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>9.302</td> <td>12b</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>35.921</td> <td>35</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>56.553</td> <td>8b</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>12.215</td> <td>100</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>38.800</td> <td>45b</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>59.597</td> <td>3b</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>20.590</td> <td>65b</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>41.383</td> <td>5</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>62.351</td> <td>25</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>25.063</td> <td>65b</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>45.545</td> <td>10</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>73.726</td> <td>5</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>27.946</td> <td>8</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>49.785</td> <td>4</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>77.027</td> <td>5</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>35.121</td> <td>35</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>55.114</td> <td>16b</td> <td></td> <td></td> <td></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 | 9.302 | 12b |  |  |  | 35.921 | 35 |  |  |  | 56.553 | 8b |  |  |  | 12.215 | 100 |  |  |  | 38.800 | 45b |  |  |  | 59.597 | 3b |  |  |  | 20.590 | 65b |  |  |  | 41.383 | 5 |  |  |  | 62.351 | 25 |  |  |  | 25.063 | 65b |  |  |  | 45.545 | 10 |  |  |  | 73.726 | 5 |  |  |  | 27.946 | 8 |  |  |  | 49.785 | 4 |  |  |  | 77.027 | 5 |  |  |  | 35.121 | 35 |  |  |  | 55.114 | 16b |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2θ                        | Int-f    | h  | k  | l     | 2θ     | Int-f | h | k  | l     | 2θ     | Int-f | h | k  | l     |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 9.302                     | 12b      |  |    |       | 35.921 | 35    |   |    |       | 56.553 | 8b    |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 12.215                    | 100      |  |    |       | 38.800 | 45b   |   |    |       | 59.597 | 3b    |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 20.590                    | 65b      |  |    |       | 41.383 | 5     |   |    |       | 62.351 | 25    |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 25.063                    | 65b      |  |    |       | 45.545 | 10    |   |    |       | 73.726 | 5     |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 27.946                    | 8        |  |    |       | 49.785 | 4     |   |    |       | 77.027 | 5     |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 35.121                    | 35       |  |    |       | 55.114 | 16b   |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |        |    |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |   |  |  |  |        |    |  |  |  |        |     |  |  |  |  |  |  |  |  |

| 29-1498                    | Quality: 0 | Na <sub>0.3</sub> (Al, Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> 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                          | b          |  | c  |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |   |   |   |        |   |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |
| α                          | β          |  | γ  |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |   |   |   |        |   |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |
| SS/FOM: F 5= 1 (0.088, 42) |            |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |   |   |   |        |   |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |
| I/Cor:                     |            |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |   |   |   |        |   |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |
| Rad: CuKα                  |            |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |   |   |   |        |   |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |
| Lambda: 1.5418             |            |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |   |   |   |        |   |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |
| Filter: Ni                 |            |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |   |   |   |        |   |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |
| d-sp: diffractometer       |            |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |   |   |   |        |   |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |
| Mineral Name:              |            |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |   |   |   |        |   |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |
| Montmorillonite-15A        |            |  |    |       |        |       |   |    |       |        |       |   |    |       |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |   |   |   |        |   |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |
|                            |            | <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     |   |   |   |       |     |  |  |  |        |    |   |   |   |        |   |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |

## Annexe 2

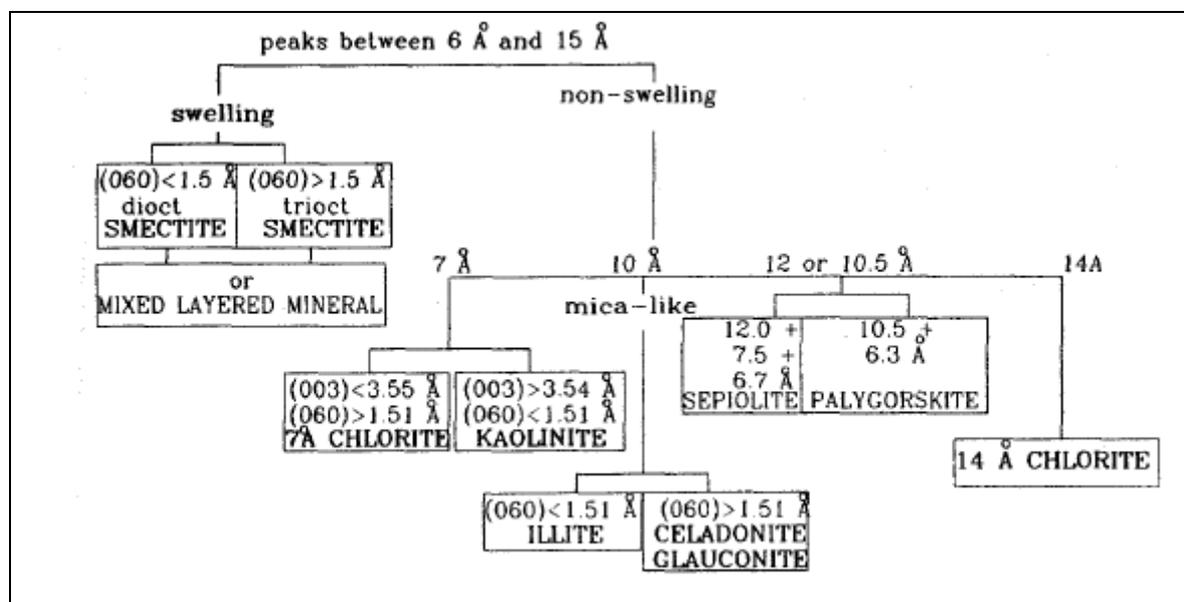
Paramètres cristallographiques des matériaux : montmorillonite hydraté et kaolinite

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

| 02-0105      (Deleted)<br>CAS Number:<br>Molecular Weight: 258.16<br>Volume[CD]: 326.69<br>Dx:            Dm: 2.280 | H <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub><br>Aluminum Silicate Hydrate<br>Ref: McVay, Thompson, J. Am. Ceram. Soc., 11, 832 (1928)   |    |       |   |        |       |    |       |   |        |       |    |       |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |  |  |  |  |  |
|---|--|----|-------|---|--------|-------|----|-------|---|--------|-------|----|-------|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|--|--|--|--|--|
| Sys: Anorthic<br>S.G.:<br>Cell Parameters:<br>a 5.14    b 8.93    c 7.37<br>α 91.13   β 105.0   γ 90.0              |  |    |       |   |        |       |    |       |   |        |       |    |       |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |  |  |  |  |  |
| SS/FOM: F30=2(0.043,298)<br>I/Cor:<br>Rad: MoKα<br>Lambda: 0.709<br>Filter:<br>d-sp:<br>Mineral Name:<br>Kaolinite  | <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">2θ</th> <th style="text-align: left;">Int-f</th> <th style="text-align: left;">h</th> <th style="text-align: left;">k</th> <th style="text-align: left;">l</th> <th style="text-align: left;">2θ</th> <th style="text-align: left;">Int-f</th> <th style="text-align: left;">h</th> <th style="text-align: left;">k</th> <th style="text-align: left;">l</th> <th style="text-align: left;">2θ</th> <th style="text-align: left;">Int-f</th> <th style="text-align: left;">h</th> <th style="text-align: left;">k</th> <th style="text-align: left;">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 |        |       |    |       |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |    |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |        |     |   |   |   |  |  |  |  |  |

### Annexe 3

#### 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, 1980)

## Annexe 4

### Effets des traitements sur la position des raies de diffraction

| 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;<br>1 hr, 60°C                             | Heating effect,<br>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 <sub>2</sub> O   | 10 Å (001) broad  | No change   | Dehydrates to 2H <sub>2</sub> O at 110°C   |
| Halloysite, 2H <sub>2</sub> 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  |