



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : D.../2013

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN-SCIENCES
SPECIALITE: MATERIAUX APPLIQUES A L'ENVIRONNEMENT

Par

KADI Samir

***Etude des propriétés structurale, texturale et application
d'une argile locale de type 1:1 traitée thermiquement.
Application à l'adsorption de Cd^{2+} et Pb^{2+}***

Soutenue le 26/10/2013 devant la commission d'examen :

Président :	M. BELHAKEM	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	M. HADJEL	Professeur	U. S. T. d'Oran
Examineur :	A.BENDRAOUA	Maître de conférences A	U. S. T. d'Oran
Examineur :	B. BESTANI	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	A. KHELIFA	Professeur	Université de Mostaganem

SOMMAIRE

CHAPITRE I

I.1 LES ARGILES	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Définitions	4
I.1.3. Familles de minéraux argileux	6
I.1.4. Transformation de la kaolinite traitée thermiquement	10
I.1.5. Ordre, désordre et cristallinité de la kaolinite	12
I.6. PROPRIETES DU CADMIUM	14
I.6.1. Généralités	14
I.6.2. Propriétés chimiques	14
I.6.3. Effet sur la santé	15
I.6.4. Impact sur l'environnement	16
I.7. PROPRIETES DU PLOMB	17
I.7.1. Introduction	17
I.7.2. Origine	17
I.7.3. Caractéristiques et propriétés du plomb	17
I.7.4. Caractéristique physico-chimique du plomb	18
I.7.5. Sources du plomb dans l'environnement	19
I.7.6. Utilisations industrielles	20
I.7.7. Devenir du Pb dans l'environnement	21
I.7.8. Toxicité du plomb	24
I.7.9. Règlements et recommandations	26
I.8. ADSORPTION	27
I.8.1. Généralités	27
I.8.2. Adsorption de gaz	27
I.8.3. Principe de la détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T	28
I.8.4. Appareil volumétrique Micromeritics 2100 E	29
I.8.5. Adsorption des liquides par les solides	31
I.9. METHODES DE CARACTERISATION I.9. METHODES DE	32
I.9.1. Analyse thermique	32
I.9.2. Diffraction aux rayons X pour les poudres	34
I.9.2.1. Généralités	34
I.9.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	36

I.9.4. Zétamétrie	41
I.9.5. Microscopie électronique à transmission	41
I.9.6. Spectroscopie d'absorption atomique	42
I.10. CONCLUSION	44

CHAPITRE II

II.1. INTRODUCTION	49
II.2. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE AVANT MODIFICATION	49
II.2.1. Provenance de l'argile de Djebel Debbagh	49
II.2.2. Composition chimique	50
II.2.3. Distribution granulométrique	51
II.2.4. Microscopie électronique à transmission	51
II.2.5. Propriétés électrocinétiques	53
II.2.6. Analyse thermique	55
II.3. TRAITEMENT THERMIQUE ET CARACTERISATION	58
II.3.1. Introduction	58
II.3.2. Protocole expérimental	58
II.3.3. Microscopie électronique à transmission	59
II.3.4. Diffraction des rayons X	61
II.3.5. Analyse FTIR	63
II.3.6. Potentiel zêta	65
II.3.7. Caractérisation texturale	66
II.3.7. Caractérisation texturale	66
II.3.8. Enthalpie libre de la phase adsorbée	73
II.3.9. Chaleur isostérique	74
II.4 CONCLUSION	76

CHAPITRE III

III.1. INTRODUCTION	81
III.2. RECUPERATION DE Cd ²⁺ OU Pb ²⁺	82
III.2.1. Conditions opératoires	82
III.3. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES	85
III.3.1. Effet du ratio solide/solution	85
III.3.2. Effet du pH	86
III.4. CINETIQUE D'ADSORPTION	87
III.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre	88
III.4.2. Modèle de pseudo-second ordre	91
III.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	94
III.4.4. Modèle de diffusion de Boyd	98
III.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION	100
III.6. AFFINITE D'ADSORPTION	105
III.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES	107
III.7.1. Généralités	107
III.7.2. Isotherme de Langmuir	107
III.7.3. Isotherme de Freundlich	111
III.7.4. Modèle de Redlich-Peterson	113
III.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	121
III.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	122
III.10. CONCLUSION	125

CHAPITRE IV

IV.1. INTRODUCTION	128
IV.2. RECUPERATION DE Cd ²⁺ et Pb ²⁺	129
IV.2.1. Conditions opératoires	129
IV.2.2. Choix du pH	129
IV.2.3. Conditions opératoires	131
IV.3. ETUDE CINETIQUE	132
IV.3.1. Cinétique d'adsorption	132
IV.3.2. Adsorptions relative et sélective	134
IV.3.3. Modèle de pseudo-premier ordre	137
IV.3.4. Modèle de pseudo-second ordre	138
IV.3.5. Modèle de diffusion intra-particulaire	140
IV.3.6. Modèle de diffusion de Boyd	143
IV.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION	144
IV.5 AFFINITE D'ADSORPTION	149
IV.6 DESCRIPTION DES ISOTHERMES	152
IV.6.1 Généralités	152
IV.6.2 Modèles de Langmuir prolongé	152
IV.6.3 Modèles de Langmuir et Redlich-Peterson	154
IV.7 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	156
IV.8 Conclusion	159

A la mémoire de ma grand-mère

A mes parents

A mon épouse

A mon fils

A mes sœurs et frères

A mes neveux et nièces

A tous les miens

A tous mes amis

En témoignage de mon affection

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaire (S.E.A.2.M, Université de Mostaganem), en collaboration avec le Laboratoire Géoscience Environnement Toulouse (GET, Université Paul Sabatier, Toulouse) et l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers IC2MP-UMR 7285 CNRS – Université de Poitiers.

Je remercie vivement mon directeur de thèse Monsieur Amine KHELIFA, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour avoir largement contribué, de par la qualité de ses conseils, de par ses encouragements constants, à l'aboutissement de ce travail.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude à Monsieur Jacques SCHOTT, Directeur de recherches au CNRS (Université de Toulouse), pour m'avoir accueilli au Laboratoire G.E.T., pour sa grande disponibilité ainsi que d'avoir mis à ma disposition l'équipement disponible dans ce Laboratoire.

Au cours de ce travail, nous avons été amené à collaborer avec l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP). Je souhaite remercier Madame Isabelle BATONNEAU-GENER, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers. Sans sa précieuse contribution, une partie des travaux présentés ici n'aurait pas été possible.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Mostefa BELHAKEM, Professeur à l'Université de Mostaganem, Directeur du Laboratoire S.E.A.2M., qui me fait l'honneur de présider ce jury, en dépit de ses nombreuses occupations.

Que Monsieur Mohamed HADJEL, Professeur à l'U.S.T. d'Oran, Monsieur Benaouda BESTANI, Professeur à l'Université de Mostaganem, et Monsieur Abdelaziz BENDRAOUA, Maître de Conférences A à l'U.S.T. d'Oran, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en me faisant l'honneur de le juger.

J'exprime également mes sincères remerciements, à Madame Kheira MAROUF-KHELIFA, Maître de Conférences A à l'Université de Mostaganem pour son aide et encouragements, à Monsieur Réda MAROUF, Maître de conférences A à l'Université de Mascara, pour son aide et suggestions et Madame Souhila BENDENIA, Maître de Conférences B à l'Université de Mostaganem pour sa disponibilité et encouragements.

CHAPITRE I

GENERALITES

I.1. ARGILES

I.1.1. Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom. A l'état de fines particules, les minéraux argileux sont les constituants de nombreuses formations géologiques et des sols particulièrement recherchés pour certains types de cultures. De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et Al_2O_3 , connaît un nouvel essor dans la construction, la céramique industrielle et artisanale, l'industrie pharmaceutique, la poterie et dans divers autres applications.

I.1.2. Définitions

I.1.2.1. Roches argileuses

Les argiles ou roches argileuses sont constitués d'un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines, souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Il existe un certain nombre de variétés d'argile telles que les argiles sableuses, calcaires ou marnes et les bitumeuses.

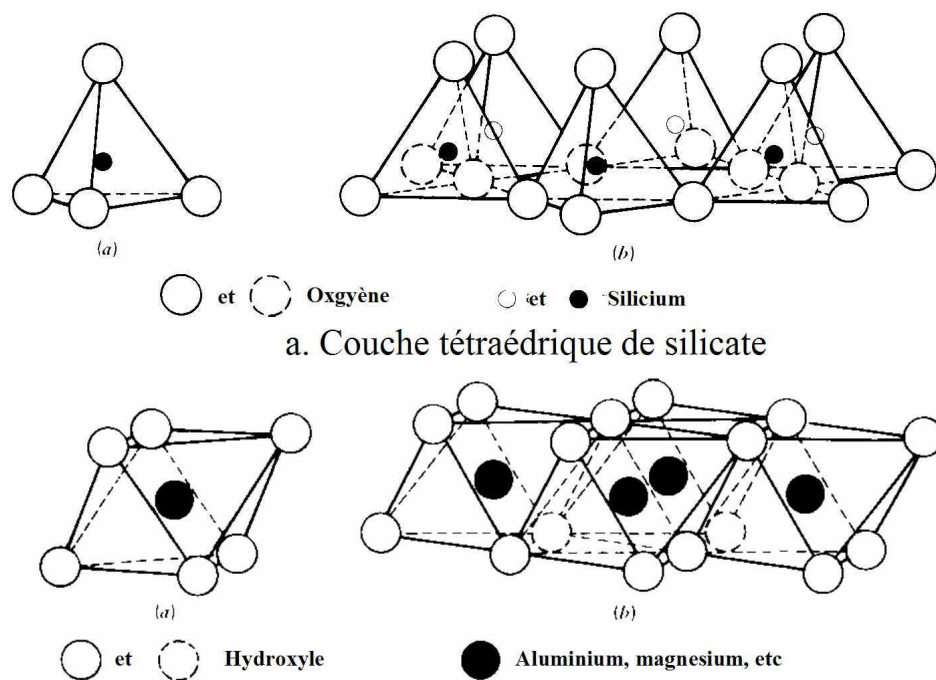
Le terme argile désigne aussi un domaine granulométrique comprenant une proportion élevée des particules minérales (plus de 50%) dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [1]. Ces deux critères communiquent au matériau ses propriétés principales: finesse, fragilité, plasticité, propriétés adsorbantes, durcissement à la cuisson. Il est donc indispensable de distinguer les constituants que sont les minéraux argileux de leur assemblage que sont les argiles.

I.1.2.2. Les minéraux argileux

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux

argileux appartiennent au groupe des phyllosilicates. Ces minéraux sont formés par un empilement de feuillets, eux même constitués d'un empilement de couches planes infinies, caractérisées par l'équidistance basale, d , laquelle est la somme des épaisseurs du feuillet et de l'interfeuillet. Le feuillet est constitué d'unités structurales tétraédriques et octaédriques, reliées par leurs sommets. La structure de base des phyllosilicates comme de tous les silicates est l'ion SiO_4 , où le silicium est tétra coordonné par rapport à l'oxygène. L'ion aluminium Al^{3+} peut être éventuellement tétra coordonné, jouant ainsi le même rôle que Si^{4+} ; mais Il est le plus souvent le centre d'un octaèdre et est alors hexa coordonné (figure I.1) [2].

Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physicochimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou d'adsorber en surface.



b. Arrangement octaédrique de la couche d'hydroxyde d'aluminium ou de magnésium

Figure I.1: Structures élémentaires des feuillets d'argile [3]

I.1.3. Familles de minéraux argileux

I.1.3.1. Classification

Selon les critères suivants, il est possible de distinguer les types de minéraux argileux phylliteux par [4]:

- Le nombre de couches d'octaèdres et de tétraèdres dans le feuillet élémentaire (une ou deux);
- L'équidistance entre deux feuillets dans les conditions naturelles;
- La variabilité de l'équidistance entre deux feuillets sous l'action de traitements variés.

I.1.3.2. Types de minéraux argileux [5]

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 interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite.

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

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement [6]

Type de feuillet	Nature du minéral	Formule générale	Caractère de la couche octaédrique	Substitution en couche octaédrique	Substitution en couche tétraédrique	Equidistance entre les couches
1/1	Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Di	Sans	Sans	Stable
	Halloysite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4+n}\text{H}_2\text{O}$	Di	Sans	Sans	Variable
	Dombassite	$\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{Al}_{2+x/3}\text{O}_5(\text{OH})_4$	Di	Avec	Sans	Stable
	Antigorite	$\text{Si}_2(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_5(\text{OH})_4$	Tri	Sans	--	Stable
	Berthiérite	$\text{Si}_{2-x}(\text{R}^{2+}_x)(\text{R}^{3+}_x\text{R}^{2+}_{3-x})\text{O}_5(\text{OH})_4$	Tri	Avec	--	Stable
2/1	Pyrophyllite	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Di	Sans	Sans	Stable
	Montmorillonite	$\text{Si}_4(\text{Al}_{2-x}\text{R}_{2+x})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x\text{nH}_2\text{O}$	Di	Sans	Avec	Variable
	Beidellite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$	Di	Avec	Sans	Variable
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{2+y/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_{x-y}$	Di	Avec	Avec	Variable
	Illite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$	Di	Avec	--	Stable
	Talc	$\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Tri	Sans	--	Stable
	Stévensite	$\text{Si}_4(\text{Mg}_{3-x}\text{R}^{2+}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$	Tri	Sans	Avec	Variable
	Saponite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$	Tri	Avec	--	Variable
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{3+}_y\text{R}^{2+}_{3-y})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_{x-y}$	Tri	Avec	Avec	Variable
Ledikite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$	Tri	Avec	--	Stable	
2/1/1	Chlorites vraies	$\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{R}^{3+}_x\text{R}^{2+}_{3-x})(\text{OH})_6$	Tri			Stable

I.1.3.3. Minéraux 1/1

Les minéraux 1/1 sont constitués de feuillets comprenant une couche octaédrique accolée à une couche tétraédrique. Le motif élémentaire peut être considéré comme un empilement de 3 plans anioniques X, Y et Z et de deux plans cationiques, selon la séquence suivante :

- un plan X d'atomes d'oxygène formant la base des tétraèdres SiO_4 ;
- un plan d'atomes de silicium ;

- un plan compact Y d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles (dits hydroxyles internes);
- un plan d'atomes d'aluminium ;
- un plan compact Z de groupements hydroxyles, dits hydroxyles externes.

Dans la couche tétraédrique (T), chaque tétraèdre SiO_4 est lié à trois tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième ion oxygène assure le lien avec le cation de la couche octaédrique. Cette dernière, qui résulte de l'empilement des deux plans anioniques Y et Z, définit trois sites octaédriques (A, B, C) non équivalents, qui se distinguent par la répartition des ions oxygène et des groupements hydroxyles apicaux (figure I.2). Dans la mesure où l'ion placé en coordination octaédrique est trivalent, l'un de ces sites reste inoccupé. La nature du site octaédrique A, B ou C vacant permet de différencier les minéraux de type 1/1. Ainsi, une kaolinite bien cristallisée a tous ses sites B vides, tandis que la dickite est caractérisée par une alternance de sites B et C inoccupés.

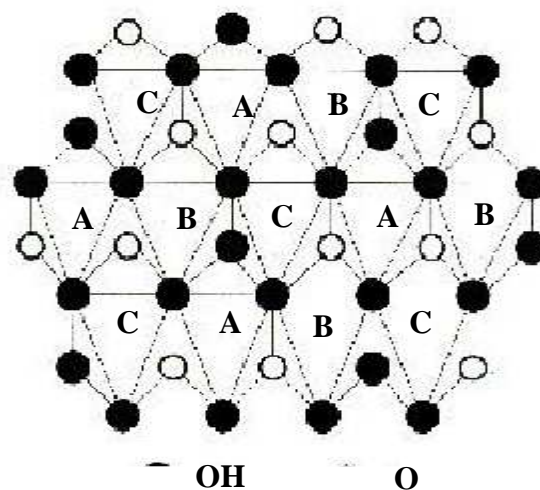


Figure I.2: Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1:1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques [7]

Les cristallites des minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement.

La kaolinite qui est un minéral de type 1:1, de formule chimique $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, constitue un exemple représentatif de ce type de minéraux (figure I.3). En l'absence de défauts, sa maille cristalline élémentaire, qui contient deux motifs, appartient au système triclinique et son groupe spatial est C_1 .

Les paramètres cristallographiques de la kaolinite sont :

$a = 0,5155 \text{ nm}$, $b = 0,8945 \text{ nm}$, $c = 0,7405 \text{ nm}$

$\alpha = 91,70^\circ$, $\beta = 104,86^\circ$, $\gamma = 89,82^\circ$

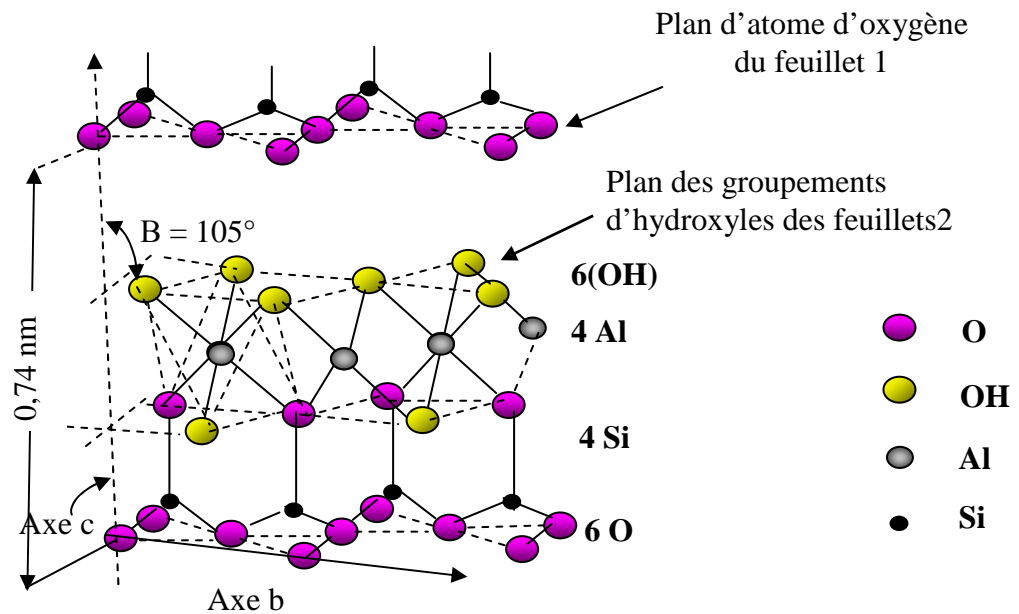


Figure I.3: Structure de la kaolinite

Le nom d'halloysite a été attribué en honneur du savant belge Omalius d'Hallo (1707-1789) ; c'est une variété hydratée de la kaolinite de formule chimique: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$, connue par ces cristaux enroulés sous forme de tube [19]. La contribution de leur feuillet est semblable à celle de la kaolinite, à l'exception que les feuillets d'halloysite sont séparés par une couche de molécules d'eau où peuvent prendre place également des ions ou des molécules organiques (Figure 1.4). Sa maille cristalline élémentaire appartient au système monoclinique et son groupe spatial est Cc. Ses paramètres cristallographiques sont : $a = 0,514 \text{ nm}$, $b = 0,89 \text{ nm}$, $c = 0,7214 \text{ nm}$, $\beta = 99,7^\circ$.

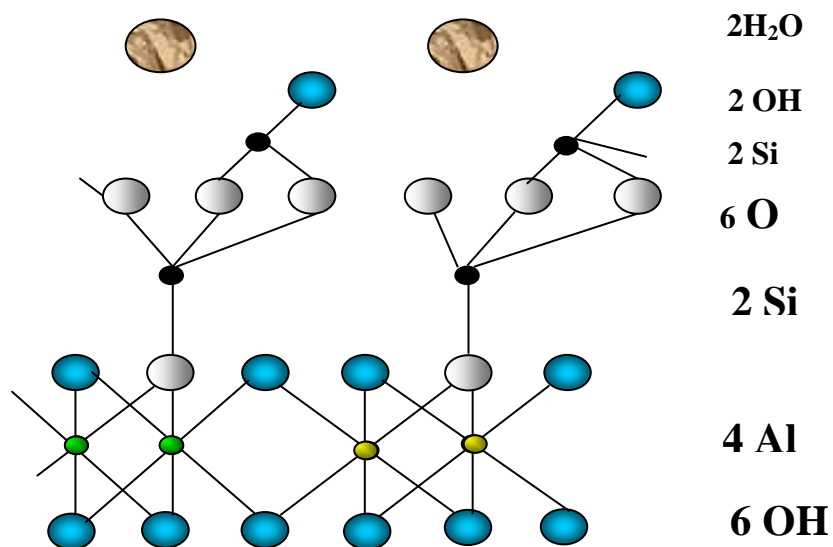


Figure I.4: Structure de l'halloysite d'après Edelman et Favejee

I.1.4. Transformation de la kaolinite traitée thermiquement

I.1.4.1. Phénomènes thermiques observés pendant le traitement thermique

La kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques, au cours d'un chauffage, observables sur une courbe d'analyse thermique différentielle (Figure I.5). Si les températures associées à ces différents événements sont bien connues, et admises de tous, il n'en est pas de même de la nature de certaines des transformations qui les accompagnent.

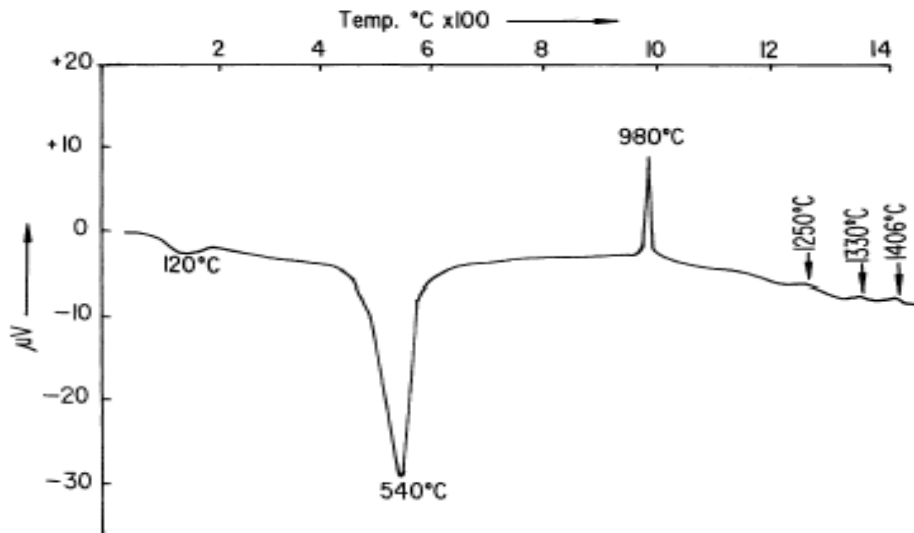


Figure I.5: Analyse thermique différentielle d'un kaolin (KGa-2)

Le pic endothermique observé entre 460 et 600 °C est caractéristique de la déshydroxylation de la kaolinite. Il s'agit du départ de l'eau de constitution, suivant un mécanisme de diffusion [8], [9] et de formation d'un matériau amorphe appelé métakaolin.

La transformation associée au pic exothermique observé au voisinage de 980 °C fait l'objet d'un certain nombre de controverses liées aussi bien à son mécanisme qu'à la composition chimique de l'éventuelle phase cristalline formée.

Le faible pic exothermique observé vers 1200-1250 °C est généralement attribué à la formation de mullite dite secondaire. La formation de cristobalite est responsable d'un troisième pic exothermique détecté vers 1350 °C.

I.1.4.2. Nature de la transformation observée vers 980 °C (Dualité spinelle –mullite)

La nature de la transformation exothermique du métakaolin, observée vers 980 °C, a fait, et fait encore, l'objet de nombreuses études. Un grand nombre de techniques ont été utilisées pour caractériser ce phénomène (diffraction des rayons X, résonance magnétique

nucléaire, microscopie électronique en transmission, spectroscopie infrarouge ...). Toutefois, l'état quasi amorphe du matériau dans ce domaine de température rend l'interprétation des résultats souvent délicate. Trois phénomènes différents ont été ainsi proposés, pour expliquer l'origine du phénomène exothermique :

- (i) formation d'une phase de structure spinelle et /ou nucléation de mullite [10-16] ;
- (ii) évolution de l'aluminium vers la coordinence VI, la plus stable [17], [18] ;
- (iii) extraction de silice amorphe [19].

Il s'agit en fait de trois aspects différents d'une même réalité. Ainsi, selon Gualtieri et al. [17], la kaolinite bien ordonnée conduirait à une ségrégation entre des zones riches en silice et des zones riches en alumine. Ces dernières seraient à l'origine d'une phase intermédiaire, de structure spinelle. Les matériaux très désordonnés conduiraient eux directement à la formation de mullite. Des vitesses de traitement thermique très faibles favoriseraient aussi la ségrégation au sein du métakaolin et la formation de la phase intermédiaire de structure spinelle. En revanche, lors d'une montée en température rapide, la ségrégation restant très limitée, la mullite pourrait se former directement. Selon ce schéma, le rapport entre les quantités de phases de structure spinelle et de mullite, formées pendant le phénomène exothermique, dépendrait de l'importance de la ségrégation au sein du métakaolin.

Les études réalisées sur d'autres produits, à base de silice et d'alumine, sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle la présence de zones enrichies, en alumine, favorise la formation de la phase de structure spinelle. En effet, Okada et Osaka [20] ont montré que la quantité de cette phase formée, à partir d'un xerogel $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, augmente avec la teneur en Al_2O_3 du produit de départ. En revanche, Lemaître et al [21] n'ont obtenu qu'une très faible quantité de phase de structure spinelle, à partir de pyrophyllite ($4\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$).

I.1.5. Ordre, désordre et cristallinité de la kaolinite

I.1.5.1. Désordre dans les plans (ab)

La kaolinite, comme la plupart des minéraux argileux, peut présenter de nombreux défauts cristallins. Elle existe dans la nature sous des formes allant des très bien cristallisées à très désordonnées.

Les diffractogrammes montrent l'influence du désordre, inhérent à la présence de défauts, sur la forme de certaines des raies de diffraction des rayons X, caractéristiques de la kaolinite. Dans la mesure où le comportement de la kaolinite est fortement dépendant de la

nature et de la quantité des défauts, plusieurs méthodes ont été proposées pour définir un paramètre représentatif de ce désordre cristallin. La plupart d'entre elles repose sur l'analyse de l'intensité, de la hauteur et/ou de la forme des pics de diffraction des bandes (hkl). Lorsque le désordre cristallin croît dans le plan (a,b), les raies constitutives de ces bandes deviennent plus larges et leur hauteur relative diminue. Elles peuvent même constituer des ensembles sans pics distincts. Le paramètre caractéristique de la concentration en défauts, le plus utilisé, est l'indice de cristallinité défini par Hinckley [32]. Cet indice, HI, est déterminé à partir des pics des bandes (02l) et (111), en utilisant l'expression :

$$HI = \frac{A + B}{A_t} \quad (I.1)$$

Où A et B sont, respectivement, les hauteurs des raies (110) et (111), définies par rapport au bruit de fond local des bandes (02l) et (111) ;

A_t : est la hauteur du pic (110), mesurée à partir du fond continu existant en dehors de ces bandes. Il a été prouvé qu'une relation existe entre l'évolution de cet indice de cristallinité et l'augmentation du nombre de défauts structuraux, présents dans le plan (a,b) de différentes kaolinites, dès lors que les diffractogrammes sont enregistrés sur le même appareil et dans les mêmes conditions [22].

I.1.5.2. Désordre selon l'axe c

La forme et la position des pics (00l), des diagrammes de diffraction des rayons X de la kaolinite, peuvent aussi être utilisées pour estimer le nombre de défauts d'empilement selon l'axe c. Ces réflexions étant sensibles à l'épaisseur des domaines cohérents, dans la direction [001], la largeur et la position des pics (00l), notamment (001) et (002), dépendent de la loi de distribution du nombre des feuillets.

Selon Tchoubar et al [23], la position de la raie (001) est d'autant plus décalée vers les petits angles que le nombre de défauts structuraux, présents au sein du minéral, est grand. La distance basale de la kaolinite (0,715 nm) augmente donc avec le nombre de défauts d'empilement. Amigo et al [24] ont constaté l'existence d'une corrélation entre la définition des bandes (02l) et (111) et la largeur à mi-hauteur des raies (001) et (002). Ils proposent même d'utiliser le critère de la largeur de ces raies, pour estimer le degré de cristallinité des kaolinites, suggérant ainsi l'existence d'une relation entre le désordre dans les couches et le nombre de défauts d'empilement.

Le nombre moyen L de feuillet, par domaine cohérent, peut être déterminé à partir de l'équation de Scherrer :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta d_{001} \cos 2\theta} \quad (I.2)$$

Où β est la largeur à mi-hauteur du pic (001), après correction de la contribution de l'appareillage, θ l'angle de diffraction, d_{001} la distance réticulaire caractéristique des plans (001), λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé et K une constante égale à 0,91. Il est d'usage de considérer que la kaolinite est bien cristallisée quand L est voisin de 75.

I.6. PROPRIETES DU CADMIUM

I.6.1. Généralités

Le cadmium est un métal blanc argenté, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air. Il a des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à 320,9 °C et bout à 767 °C. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique (densité) est de 8 650 kg/m³. Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. Les principaux composés du cadmium utilisés dans l'industrie sont l'oxyde (CdO), le sulfure (CdS), le chlorure (CdCl₂), le bromure (CdBr₂) et le sulfate (CdSO₄). La production du cadmium s'est considérablement amplifiée depuis la seconde guerre mondiale. Dans le monde occidental elle s'élevait à 15000 tonnes en 1990.

I.6.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. La masse molaire atomique du Cadmium (Cd) est de 112,4 g/mol [25].

Tableau I.4 : Les propriétés chimiques du Cadmium

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	8,7 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	767°C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0.154nm
Rayon ionique	0,097 nm (+2)
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Energie de première ionisation	866 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1622 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	0,402 V

I.6.3. Effet sur la santé

On peut trouver principalement le cadmium dans la croûte terrestre. Il est toujours présent en combinaison avec du zinc. Il est présent aussi dans l'industrie comme sous-produit inévitable de l'extraction du zinc, du plomb et du cuivre. On le trouve dans les pesticides et les engrais, il peut donc pénétrer dans l'environnement par le sol. L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter de façon importante les concentrations en cadmium du corps humains. On peut citer quelques exemples d'aliments riches en cadmium: le foie, les champignons, les moules, les mollusques, les crustacées, la poudre de cacao et les algues séchées. On est exposé à un niveau significativement plus élevé de cadmium lorsque des gens fument. Les fumées de tabac transportent le cadmium dans les poumons. Le sang le transporte à travers tout le reste du corps où il peut augmenter les effets du cadmium déjà présent du fait d'une alimentation riche en cadmium [26].

D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort. Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins. Le cadmium s'accumule dans les reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Cela entraîne l'excrétion de protéines

essentielles et de sucre hors de l'organisme et d'autres dommages aux reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps.

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont:

- Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants ;
- Fracture des os ;
- Echec de reproduction et même, probablement, infertilité ;
- Problèmes au système nerveux central ;
- Problèmes au niveau du système immunitaire ;
- Désordre psychologique ;
- Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer ;

I.6.4. Impact sur l'environnement

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées par an. Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche. Il est également libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans. Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines. Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Ces flux proviennent par exemple de la production de zinc, des engrais bio-industriels.

Du cadmium peut aussi être rejeté dans l'air lors de la combustion des déchets (ménagers) et lorsqu'on brûle des combustibles fossiles. Grâce à la mise en place de règle, peu de cadmium pénètre maintenant dans l'eau lors des rejets de déchets ou d'eaux usées provenant des particuliers ou des industries.

Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturels à base de phosphate. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium se retrouvent dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la production des fertilisants sont rejetés par les entreprises de production.

Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluer aussi bien les eaux de surface que les sols. Ce métal est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols conduisant ainsi à une augmentation de sa consommation par le biais de la nourriture. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Il s'accumule facilement dans leur organisme. Les vaches ont des quantités importantes de cadmium dans leurs reins de ce fait.

Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et ceci a des conséquences pour la structure du sol. Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol [27].

Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bio accumulé dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier entre les organismes aquatiques. Les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement que les organismes d'eau douce. Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression artérielle élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau.

I.7. PROPRIETES DU PLOMB

I.7.1. Introduction

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. Il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités telles que les procédés industriels et la combustion des déchets solides, y contribuent aussi. L'exposition à long terme à des niveaux de plomb relativement bas ou l'exposition à court terme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine [28].

I.7.2. Origine

Le plomb est un métal bleu grisâtre, se trouvant dans des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (galène) [29]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérosite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.

I.7.3. Caractéristiques et propriétés du plomb

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes. Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb

est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Les plus rencontrés, sont ceux de chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates [30]. Quand au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [31].

I.7.4. Caractéristique physico-chimique du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau II.1.

Tableau I.5: Caractéristiques physico-chimiques du plomb [32]

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	327°C
Température d'ébullition	1755°C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0,154nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f14 5d10 6s2 6p2
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) ; -1,5 V (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺)

I.7.4.1. Corrosion du plomb

La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsque le plomb est en contact avec de l'air humide, une fine couche d'oxyde de plomb (PbO) se forme à la surface du métal. En présence d'eau et d'oxygène, le plomb métallique est converti en hydroxyde de plomb (Pb(OH)₂).

I.7.4.2. Solubilité du plomb et de ses composés [33]

Le plomb élémentaire ne se dissout pas dans l'eau sous les conditions normales (20°C, et pression = 1 bar). Il se lie fréquemment au soufre sous forme de sulfure (S^{2-}), ou au phosphore sous forme de phosphate (PO_4^{3-}). Sous ces formes, le plomb est extrêmement insoluble, et est alors immobilisé dans l'environnement.

Le plomb résiste à l'acide sulfurique. En revanche, il se dissout rapidement dans l'acide nitrique et les acides organiques (acide acétique, aliments acides) de même que dans l'eau, surtout si cette dernière contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation.

I.7.4.3. Spéciation en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut se trouver soit sous forme d'ions libres (Pb^{+2}) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-8} M. Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres que sont le pH et le potentiel redox ainsi que par le type et la concentration de l'agent complexant présent dans la solution. A cause de son caractère basique, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins.

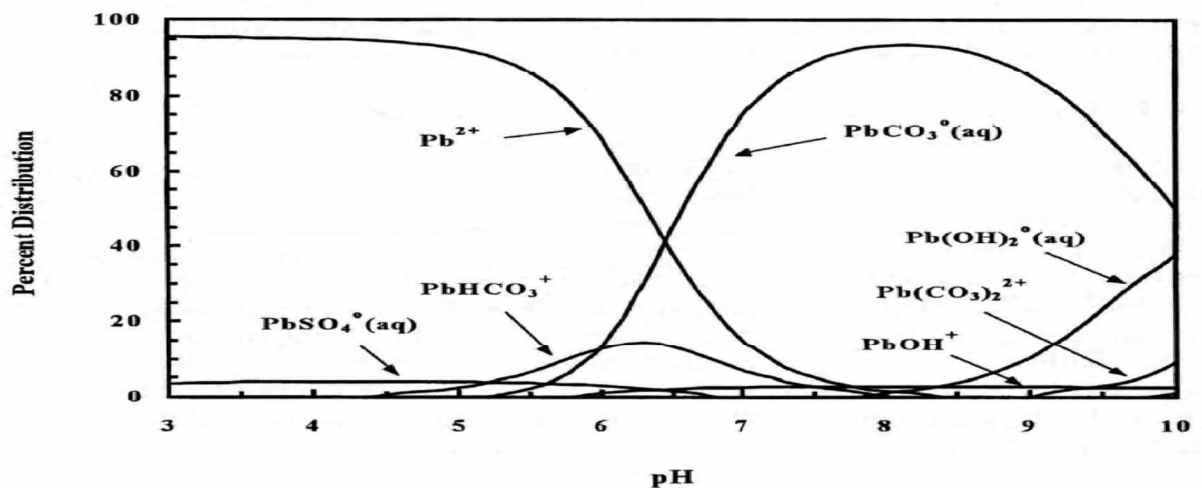


Figure I.6: Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH [34]

I.7.5. Sources du plomb dans l'environnement

I.7.5.1. Sources naturelles

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg. Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont estimées entre 540 et 6 000 tonnes/an [35]. D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol (contenant entre 50 et 75 mg de plomb par kg de sol) et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb. Mais généralement, ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées de plomb dans l'environnement.

Tableau I.6 : Émissions atmosphériques naturelles de plomb [36]

Sources	Emissions (en kt/an)
Érosion du sol	0,3 – 7,5
Particules marines	0 – 2,8
Volcans	0,5 – 6,0
Feux de forêts	0,1 – 3,8

I.7.5.2. Sources anthropiques

Les émissions du Pb sont généralement anthropiques. Ils proviennent de :

- Transport routier ;
- Industries de la métallurgie ;
- Raffineries ;
- Industries chimiques ;
- Activités minières;
- Déchets industriels et l'incinération des déchets.

I.7.6. Utilisations industrielles

La demande mondiale de plomb est passée de 4,5 Mt en 1970 à 6,7 Mt en 2003 [37]. Le plomb dispose de propriétés intéressantes, flexibilité, résistance à la corrosion et à certains rayonnements, densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés. Ainsi sa flexibilité et sa température de fusion peu élevée le rendent facile à travailler. Sa capacité de résistance à la corrosion le fait utiliser comme matériau étanche dans le bâtiment (feuilles de plomb pour les toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des acides (batteries

plomb-acide, production d'acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficace contre les radiations ou le bruit [38].

Les principales applications du plomb sont les suivantes :

- ◆ Batteries plomb-acide;
- ◆ Pigment et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et caoutchoucs);
- ◆ Plaminés et extrudés (feuilles de plomb), utilisés majoritairement dans le secteur de la construction, notamment pour les toits ;
- ◆ Munitions ;
- ◆ Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie électronique;
- ◆ Verres et céramiques
- ◆ Peintures ;
- ◆ Gaines de câbles.

I.7.7. Devenir du Pb dans l'environnement

I.7.7.1. Pollution atmosphérique par le plomb

Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale. Une fois déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux de surface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. Les particules de plomb peuvent être transportées sur des distances considérables dans l'atmosphère, parfois jusqu'à être déposées via les précipitations.

Le plomb transporté par l'air provient des effluents industriels et de l'utilisation des essences au plomb. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures,). Ces sels pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures [39]. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par les productions de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb. Dans l'atmosphère, le plomb inorganique est principalement sous forme particulaire. Les principales formes du plomb (inorganique) dans l'air sont des carbonates, des oxydes et des sulfates [39].

I.7.7.2. Contamination de l'eau par le plomb

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...).

Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux argileux, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH [40]. Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique.

Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppt [41].

I.7.7.3. Plomb dans les organismes aquatiques

Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés, ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions des phytoplanctons peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent. Le phytoplancton contient environ 5-10 ppm de plomb (masse sèche), les poissons d'eau douce environ 0,5-1000 ppb et les huîtres environ 500 ppb [42].

I.7.7.4. Plomb dans l'eau potable [43]

L'eau se charge de plomb au cours de son transport jusqu'au robinet du consommateur de plusieurs façons.

- La présence de canalisations en plomb. C'est le paramètre principal. Les canalisations en plomb ont été utilisées pour alimenter les villes en eau potable dès la période romaine
- D'autres matériaux sont susceptibles d'émettre dans l'eau des quantités significatives de plomb : les alliages de cuivre, qui comportent 5 % de plomb, l'acier galvanisé qui comporte 1 % de plomb, les soudures dites à l'étain, utilisées pour assembler les réseaux en cuivre et qui contiennent 60 % de plomb, et même le PVC stabilisé avec des sels de plomb. Plus l'eau reste longtemps dans les tuyaux, plus la concentration de plomb dans l'eau de robinet est élevée.

I.7.7.5. Plomb dans les sols

Dans les sols, la présence de plomb est naturelle (les teneurs naturelles des sols en plomb sont en moyenne de 32mg.kg^{-1} [44]). Elle résulte également des retombées atmosphériques et des rejets industriels tels que les fonderies et la pétrochimie.

Le plomb est lié aux phases solides du sol par adsorption, précipitation, formation de complexes ioniques ou chélates. Le plomb présente une forte réactivité vis à vis des oxydes de fer et de manganèse mais également vis à vis des phosphates et la matière organique [45].

La mobilité du plomb dans le sol est très faible, il a ainsi tendance à s'accumuler dans les horizons de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique et spécialement pour des sols ayant au moins 5 % de matière organique et un pH supérieur à 5 [46]. La formation de sulfure de plomb, forme très insoluble, explique également l'accumulation du plomb en surface des sols. Les facteurs affectant la mobilité et la biodisponibilité du plomb dans les sols sont donc :

- ◆ Le pH, en effet à pH acide ou neutre, les ions Pb^{2+} et $\text{Pb}(\text{OH})^+$ prédominent dans la solution du sol ; quand le pH augmente, ces formes sont remplacées par $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_3$ et $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$.
- ◆ La texture du sol (surtout la teneur en argile),
- ◆ La teneur en matière organique.

I.7.7.6. Bioaccumulation du plomb dans les végétaux

Le plomb est absorbé passivement par les racines et est rapidement immobilisé dans les vacuoles des cellules racinaires ou retenu par les parois des cellules de l'endoderme. Son accumulation depuis le sol est assez limitée [47]. La quantité de matière organique présente dans le sol et le pH du sol ont une certaine influence sur l'absorption du plomb par les plantes. L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance [48]. La voie aérienne est également une voie d'accumulation du plomb dans les plantes.

I.7.8. Toxicité du plomb

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse. Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut

nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et comportemental [49].

I.7.8.1. Voies d'exposition

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies [50] :

- ◆ Par inhalation de vapeur de plomb ou de poussières
- ◆ Par ingestion, qu'il s'agisse du plomb d'abord inhalé et ingéré à la suite des processus d'épuration pulmonaire, ou du plomb ingéré directement avec les aliments ou avec les poussières se trouvant sur les mains ou les objets portés à la bouche notamment chez le jeune enfant.
- ◆ Par voie cutanée, plus rarement

L'importance relative de ces différentes voies diffère selon qu'il s'agisse d'un enfant ou d'un adulte.

I.7.8.2. Sources d'exposition humaine au plomb

➤ **Alimentation**

L'ingestion d'aliments contenant du plomb est une voie d'exposition au plomb :

- ◆ Les plantes contaminées par déposition de poussières de plomb ou par le sol,
- ◆ Les produits d'origine animale,
- ◆ Les produits industriels contaminés lors de la production,
- ◆ La consommation d'eau de boisson issue des réseaux de distribution d'eau potable, chargée en plomb lors de son séjour dans des canalisations en plomb (conduite ou soudures).

Une étude de la santé [50] a montrée que les apports de plomb dus aux aliments varient:

- ◆ Entre 6 et 12 (g/j) pour les nourrissons,
- ◆ Entre 16 et 33 (g/j) pour les enfants,
- ◆ Entre 50 et 100 (g/j) pour les adultes.

➤ **Poussières**

L'inhalation de poussières fines émises dans l'atmosphère à partir de sources générant du plomb est une voie d'exposition au plomb. Les fumées de cigarettes contiennent également de très faibles quantités de plomb

➤ **Peintures**

Les peintures anciennes peuvent contenir de 5 à 40 % de plomb. L'ingestion d'écailles de peintures déposées par exemple sur le sol en habitat ou en extérieur constitue une voie d'exposition au plomb, et particulièrement pour les enfants. Les poussières de peintures peuvent également être inhalées dans les habitats.

➤ **Eau potable**

La quantité de plomb dans les sources naturelles d'approvisionnement en eau est très faible. Il reste que le plomb peut s'introduire dans le réseau d'approvisionnement en eau par les soudures au plomb de la plomberie, par les branchements d'alimentation faits de plomb ou les tuyaux en plomb des maisons. L'eau est responsable de 50 % des apports en plomb chez le nourrisson [49].

I.7.8.3 Principaux effets toxiques du plomb pour l'homme

I.7.8.3.1. Effets chez l'adulte [51]

Le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang.

➤ **Effets sur le système nerveux :**

Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès. En cas d'intoxication moins sévère, on a observé des troubles neurocomportementaux et une détérioration intellectuelle.

➤ **Effets sur la moelle osseuse et le sang :**

Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.

➤ **Cancer :**

Plusieurs études épidémiologiques ont tenté de mettre en évidence la cancérogénicité du plomb. L'administration de fortes doses de plomb a induit des cancers du rein chez les petits rongeurs. En revanche, il n'a pas été mis en évidence de surmortalité par cancer dans les populations exposées au plomb. Contenu de l'ensemble de ces études, le plomb est considéré comme une substance cancérigène possible pour l'homme [52].

➤ **Effets sur la reproduction :**

Stérilité, mortalité, morbidité post-natale et perturbation du système endocrinien.

I.7.8.3.2. Intoxication chez l'enfant [53]

Le risque d'intoxication saturnique est plus élevé chez les jeunes enfants, plus particulièrement de 1 à 3 ans :

L'absorption digestive des dérivés du plomb est plus importante que chez l'adulte : A exposition égale, l'organisme de l'enfant absorbe 50 % du plomb ingéré, tandis que la proportion chez l'adulte est seulement de 5 à 7 %. Les effets toxiques, à imprégnation égale, en particulier sur le système nerveux central en développement, sont plus importants et plus sévères. Le système nerveux central des enfants est particulièrement sensible à l'action toxique du plomb. Une encéphalopathie aiguë convulsivante apparaît généralement lorsque la plombémie est de l'ordre de 1.000 µg/l. Une exposition de courte durée à de fortes doses de plomb peut provoquer des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma ou même la mort.

I.7.9. Règlements et recommandations

La teneur en plomb de l'eau potable est réglementée depuis 1972 par l'OMS, qui avait alors recommandé une valeur moyenne de 50 µg/l. Cette recommandation a été reprise par une directive européenne en 1980, sous forme de « concentration maximale admissible » CMA. En 1993, l'OMS a recommandé une valeur guide de 10 µg/l pour le plomb dans les eaux d'alimentation. Cette valeur a été calculée en tenant compte du sous groupe de population le plus sensible c'est à dire les nourrissons afin de protéger tous les autres groupes d'âge. Cette valeur a été reprise dans la directive européenne 98/83 du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, qui fixe l'objectif de 10µg/l à l'horizon 2013.Ce seuil peut être atteint en fixant les nouvelles exigences de qualité de l'eau d'alimentation, pour abaisser la concentration de plomb dans l'eau à 25 µg/l au lieu de 50 µg/l actuellement.

I.8. ADSORPTION

I.8.1. Généralités

La surface spécifique, S_s , appelée aussi aire massique d'un matériau, comprend la surface géométrique externe ainsi que la surface interne, développée par le solide. Elle tient

compte de toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire et de la surface développée par les parois des pores, le tout rapporté à l'unité de masse.

La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application. La vitesse d'une réaction chimique varie, en effet, avec l'état de division des solides. Diverses techniques sont disponibles, afin de mesurer la surface spécifique. L'adsorption de gaz (c.-à-d., la condensation des molécules sur une surface minérale) détermine la superficie à partir du rapport entre la pression appliquée et le volume de gaz forcés dans le spécimen. Une autre technique est l'absorption des molécules de la solution sur une surface pleine [54].

I.8.2. Adsorption de gaz

L'examen au microscope électronique à balayage montre, en général, les imperfections de la surface et des pores. Toutefois, les domaines inférieurs à la résolution du microscope, tels que la structure interne des pores, leur forme et dimensions ainsi que leur contribution à la surface, demeurent inconnus. En enveloppant chaque particule de l'échantillon de poudre par un film adsorbé, la méthode de sorption de gaz permet d'atteindre ces pores et ces imperfections même au niveau atomique. C'est une méthode très puissante pour obtenir une information très détaillée sur la morphologie des surfaces. D'une certaine façon, l'adsorption de gaz a toujours lieu lorsqu'un solide propre est exposé à un gaz (ou vapeur). La quantité adsorbée sur une surface solide dépendra toujours de la température absolue, T , de la pression, P et du potentiel d'interaction entre la vapeur (adsorbât) et la surface (adsorbant).

I.8.3. Principe de la détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T

La surface spécifique d'un corps est le rapport entre l'aire de sa surface développée et sa masse. Elle est exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Elle peut être déterminée à partir de l'analyse de l'isotherme d'adsorption d'un gaz par le solide, en utilisant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Pour ce faire, les hypothèses suivantes doivent être vérifiées :

- ❖ la surface, énergiquement homogène, peut être recouverte de plusieurs couches de molécules adsorbées, pour une même pression d'équilibre;
- ❖ dans la couche adsorbée, les liaisons qui régissent l'adsorption sont du type van der Waals-London et les liaisons latérales sont négligeables;
- ❖ une couche supplémentaire ne peut se former avant que les couches précédentes ne soient complètes.

Dans ces conditions, la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad (I.3)$$

Où

V : est le volume du gaz adsorbé par gramme d'échantillon, à la pression relative $x = P/P_0$, ramené aux conditions normales de température et de pression;

V_m : est le volume de gaz, ramené aux conditions normales de température et de pression, nécessaire pour recouvrir, d'une couche monomoléculaire, toute la surface développée par gramme d'échantillon;

P : est la pression du gaz au-dessus de la surface;

P_0 : est la pression de référence, prise égale à la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température de l'adsorption;

C : est une constante, fonction de l'énergie molaire d'adsorption de la première couche et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'adsorbat.

I.8.4. Appareil volumétrique Micromeritics 2100 E

La caractérisation des échantillons traités, par adsorption d'azote, à 77 K, a été réalisée sur un appareil volumétrique: Micromeritics 2100 E. Cet appareil utilise la méthode manométrique. Celle-ci repose sur la mesure des pressions d'équilibre permettant le calcul, par bilan matière, des quantités absorbées par le solide étudié.

- Principe de fonctionnement

Ce type d'appareil comporte principalement (figure I.11):

- une partie introduction: elle comprend le manomètre relié au vide et aux arrivées de gaz. Le volume de l'ensemble est connu et sa température est maintenue constante;

- une partie adsorption: elle est constituée d'une cellule contenant l'échantillon, connectée à la partie introduction. Cette cellule est en grande partie dans une enceinte thermostatée à la température de travail, l'autre partie étant à la température ambiante.

De manière classique, on détermine, au préalable, le volume de cellule ou *volume mort*, par un étalonnage avec de l'hélium. Le volume mort représente le volume du porte échantillon non occupé par l'échantillon lui-même. L'adsorption de l'hélium à la surface de l'échantillon à basse température est considérée, en effet, comme négligeable.

Connaissant la pression dans chaque partie de l'appareil, l'application de l'équation d'état des gaz donne, à l'équilibre, le nombre de moles d'adsorbât en phase gazeuse. Pour tracer une isotherme d'adsorption, on pratique donc une suite d'introductions de gaz, dans la partie introduction, et détentes entre celle-ci et la cellule. La différence entre le nombre de moles en phase gazeuse avant et après détente est égale au nombre de moles adsorbées au cours de l'opération. Chaque introduction permet de déterminer un point de l'isotherme.

- Mesure de pression et thermostatisation

L'élément essentiel de l'appareil est l'instrument de mesure de la pression. Deux capteurs à membranes, de type capacitif (Datametrics) et de grande précision (0,1 % d'erreur sur la pleine échelle), sont utilisés. L'un couvre une gamme de pressions allant de 0 à 40 Torr et l'autre de 40 à 1000 Torr. Un dispositif électronique permet d'augmenter la résolution sur la partie basse de chacune de ces gammes ($P < 4$ Torr ou $40 < P < 400$ Torr).

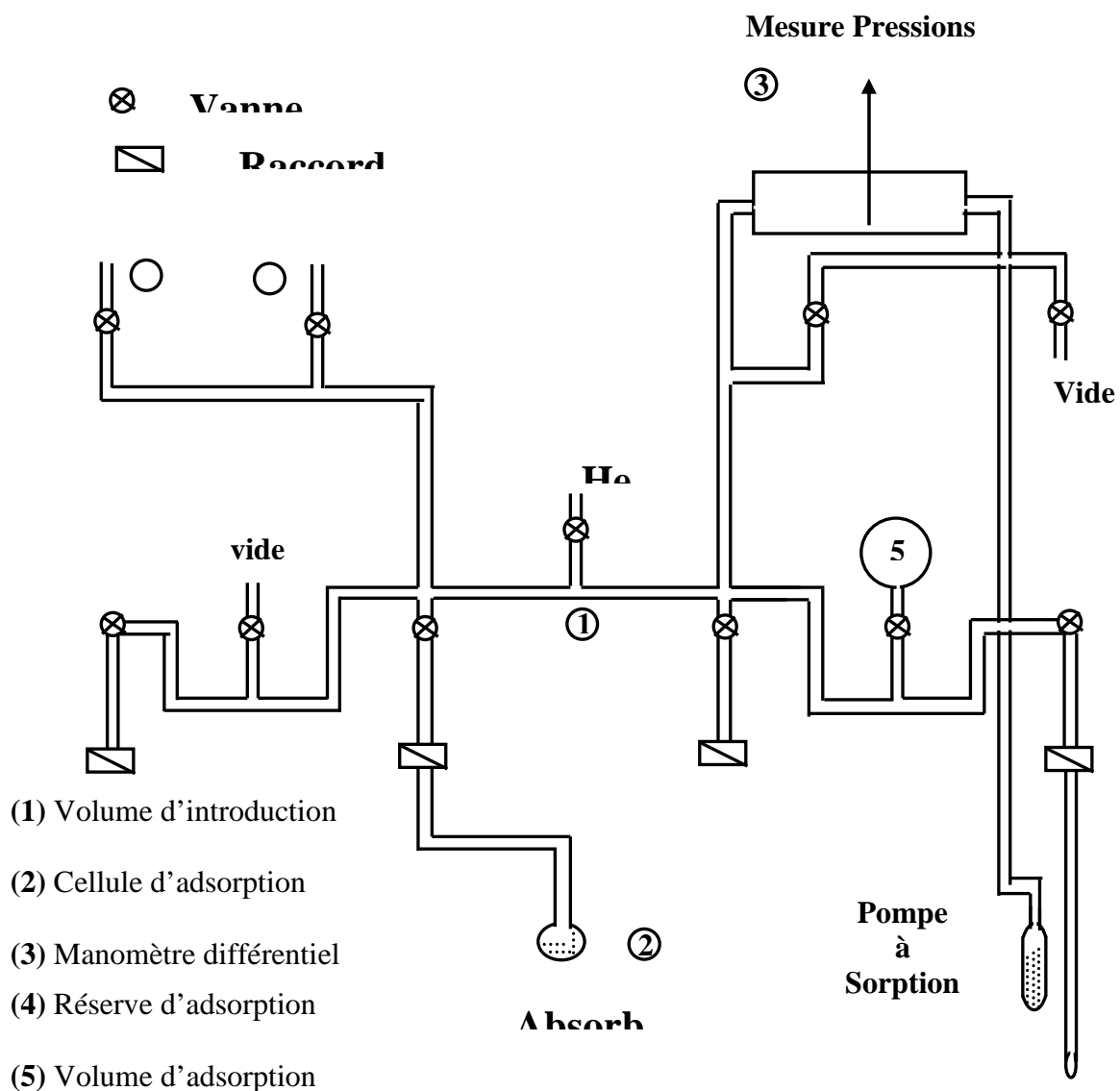


Figure I.7: Schéma de l'appareil d'adsorption 2100 E

En ce qui concerne la thermostatisation de la cellule d'adsorption, pour la caractérisation des échantillons, à 77 K, on utilise un vase de Dewar d'azote liquide. La température au sein de la cellule est mesurée de manière précise, à l'aide d'une sonde à thermistance.

I.8.5. Adsorption des liquides par les solides [55]

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle relative aux gaz ou aux vapeurs. Ceci est dû à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficile à interpréter, avec certitude, que l'adsorption en phase gazeuse. Parmi ces facteurs il y a:

a) Concentration :

Pour les faibles concentrations de produit dissous, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette équation ne s'applique plus à concentration élevée. Avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe fréquemment par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

b) Vitesse d'adsorption :

Alors que l'adsorption physique des gaz, ou des vapeurs, sur les adsorbants solides, est extrêmement rapide (la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage au travers d'une cartouche de masque à gaz ne dure qu'une fraction de seconde), l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption.

c) Nature de l'adsorbant :

Etant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a, en général, des caractéristiques différentes de celui agissant en phase gazeuse. Dans ce dernier cas, une grande capacité d'adsorption est liée à une surface interne très développée, et le diamètre des capillaires qui engendrent cette surface doit être juste suffisant pour permettre la pénétration des molécules dans ces capillaires.

Les adsorbants travaillant en phase liquide agissent tout d'abord par les surfaces externes, quant à leur surface interne, elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. La diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient plus lente dans les capillaires. De ce fait l'énergie d'adsorption de l'adsorbant est moins importante pour le travail en phase liquide que pour celui en phase gazeuse.

d) Nature du solvant :

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature du solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension interfaciale liquide-solide et, avec une approximation suffisante, par la tension superficielle du solvant dans l'air. Cette dernière est souvent utilisée, car on possède généralement peu de données sur la tension interfaciale liquide-solide.

e) Nature de l'adsorbat :

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant restera sensiblement le même, à partir des solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à un autre. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire. De même, moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire.

I.9. METHODES DE CARACTERISATION

I.9.1. Analyse thermique

Les analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) ont été réalisées en utilisant un équipement SETARAM Netzsch Sta 409C instruments (Germany) schématisé sur la Figure I.6. Le matériau de référence était de l'alumine calcinée. Environ 190 mg de l'halloysite a été chauffé dans un creuset en alumine avec une vitesse de chauffage de 17 °C / min, sous une atmosphère de N₂ de haute pureté.

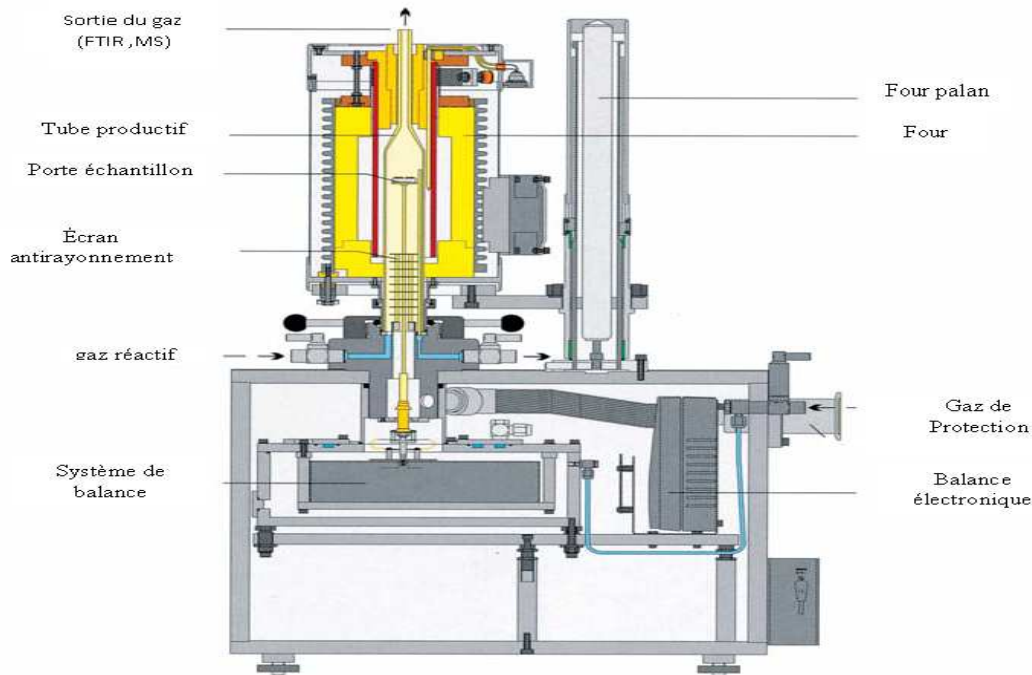


Figure I.8 : Schéma représentatif du SETARAM Netzsch Sta 409C instruments (Germany).

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. On enregistre, au cours d'un cycle thermique, la différence de température entre l'échantillon et 50 un matériau de référence chimiquement inerte. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon, fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement [56].

L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endo ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux ; seuls les phénomènes brutaux (non diffusifs) sont caractérisables. Les résultats des analyses ATD ne dépendent pas seulement de la nature minéralogique des constituants, ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs [57].

L'analyse thermogravimétrique (ATG), quant à elle, consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués. Les deux caractérisations sont effectuées simultanément dans le même appareil.

I.9.2. Diffraction aux rayons X pour les poudres

I.9.2.1. Généralités

Les rayons X sont particulièrement utilisés dans les domaines scientifiques, industriels et médicaux. Dans la recherche, l'étude de ce type de rayonnement a joué un rôle essentiel en physique théorique, en particulier dans le développement de la mécanique quantique. Ils ont permis aux physiciens de confirmer expérimentalement les théories de la cristallographie. Pratiquement, toutes les connaissances actuelles dans ce domaine ont été découvertes ou vérifiées par examen aux rayons X. Les éléments chimiques et leurs isotopes peuvent être identifiés par la spectrographie des rayons X, qui détermine les longueurs d'onde des raies caractéristiques de leurs spectres. Outre leurs applications dans le domaine de la recherche en physique, chimie, minéralogie, métallurgie et biologie, ils sont également utilisés dans l'industrie pour de nombreux processus de test.

I.9.2.2. Identification par diffraction des rayons X

La radiocristallographie est une excellente technique d'identification des espèces cristallines, parce qu'elle s'adresse à la structure des corps mais aussi eu égard aux précieux renseignements qu'elle peut fournir.

Comme on ne dispose pas toujours d'un cristal bien formé se prêtant à une étude complète par la méthode du cristal tournant, on est obligé de se contenter d'une poudre cristalline. Ce cas se présente le plus fréquemment dans l'utilisation de la radiocristallographie comme méthode d'analyse.

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. La figure (I.7) montre le montage le plus courant, celui de réflexion de Bragg Brentano [58].

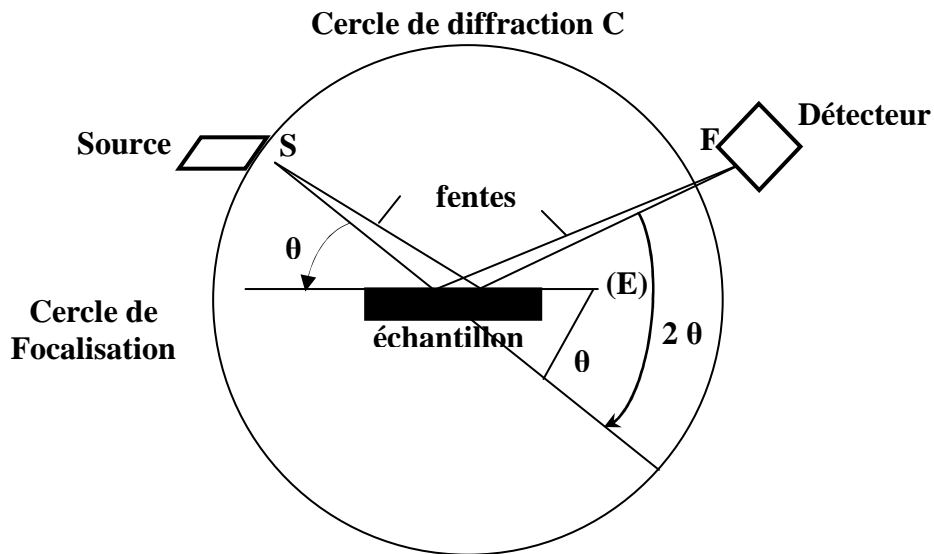


Figure I.9: Principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg Brentano

Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre (c) et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre (F) du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω . Pour un angle d'incidence nul S, f et C sont alignés. On réalise alors un balayage (θ , 2θ).

Lorsque l'angle d'incidence, θ , correspond à un angle de Bragg, pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité, **I**. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ , **I**). La longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement les angles θ en distance interréticulaire, en utilisant la loi de Bragg ci-dessous :

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (I.5)$$

I.9.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction X pour l'étude des matériaux mal cristallisés. Elle a surtout été utilisée dans la chimie organique entre son apparition à la fin du siècle dernier et la guerre mondiale. Pour l'observation des minéraux et des roches, son développement n'a commencé qu'à partir des années 1950 [59]. Les mesures sont en général, réalisées par transmission. Quels que soient leurs arrangements, les atomes, les ions et les électrons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Ils deviennent de véritables oscillateurs dont les fréquences propres sont variables selon la nature des types de liaisons. Irradiés, ces oscillateurs sont excités et lorsque la fréquence de rayonnement est égale à l'une des fréquences propres du système, il ya une absorption d'énergie électromagnétique. Les spectres IR constituent de véritables empreintes digitales de la matière. Dans les argiles, la molécule d'eau donc ion hydroxyles jouent un rôle important dans le degré d'organisation d'amorphisation de la matière de la matière, le repérage des bandes d'adsorption associées est fondamental. La spectrométrie infrarouge permet de reconstituer la nature chimique d'un produit minéral par identification de bandes d'adsorption présentes sur un spectre [60-62]. Cette méthode consiste à analyser une pastille constituée d'un mélange intime de poudre broyée et tamisée à 100 μ m et de bromure de potassium. Le mélange homogène est mis dans un moule et est pressé à quelques MPa. Les différents types de vibration dus à la spectroscopie IR sont présentés sur la figure I.9.

1) Déformation d'une liaison

Elongation d'une liaison

Vibration de valence - d'élongation -
(stretching)

ν 

Elongation de deux liaisons de même type

Vibration de valence - d'élongation -
(stretching) symétrique

ν_s 

Vibration de valence - d'élongation -
(stretching) antisymétrique

ν_{as} 

2) Déformation d'un angle

Vibration de déformation (bending)
est utilisée lorsque la structure du groupe
est simple sinon on utilise les no enclatures
suivantes :

Vibration de cisaillement dans le plan
(scissors)

δ 

Vibration de balancement hors du plan
(wagging)

γ 

Vibration de torsion hors du plan
(twisting)

ρ 

Vibration de rotation dans le plan
(rocking)

β 

3) Déformation d'un cycle

Respiration du cycle
(breathing)

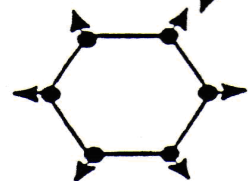


Figure I.10: Différents types de vibration d'après la spectroscopie IR

La théorie esquissée s'applique difficilement aux argiles car leur maille cristalline est à la fois trop complexe et contient trop de défauts. En conséquence, on étudie surtout le comportement de groupes fonctionnels considérés comme approximativement indépendants du squelette cristallin du minéral. Ces groupes sont en quelque sorte une « sonde spectroscopique infrarouge locale de la structure ». On utilise surtout les OH⁻ structuraux mais aussi des ions ou molécules présents dans l'espace interfoliaire. Par ailleurs, toutes les autres liaisons existantes dans la structure sont à l'origine de bandes d'absorption qui peuvent souvent être attribuées empiriquement, par comparaison.

D'une façon générale, les caractéristiques de vibrations des argiles sont séparées en deux groupes [63]. Le premier groupe correspond aux bandes de vibrations d'élongation des hydroxyles, -OH, entre 3750 et 3400 cm⁻¹. Le second groupe de vibrations est associé au réseau aluminosilicate, entre 1300 et 600 cm⁻¹. Ce dernier se décompose en mode d'élongations, entre 1300-1000 cm⁻¹, et en mode de déformations, entre 800-600 cm⁻¹. Nous avons représenté, dans le tableau I.10, les nombres d'ondes relatifs aux fréquences de vibration d'une halloysite traitée thermiquement à différentes températures [64].

Le diagramme correspondant à l'échantillon traité à 110 °C montre deux bandes centrées à 3695 et 3622 cm⁻¹, dues aux vibrations d'élongation des hydroxyles, -OH, caractéristiques des minéraux argileux de type kaolin [65]. La bande à 3695 cm⁻¹ est due aux groupes hydroxyles de la surface interne (Figure I.9.).

Des bandes à 3669 et 3652 cm⁻¹ ont également été attribuées à ce type de groupe [66,67]. La bande à 3622 cm⁻¹ appartient aux hydroxyles internes, situés dans le plan qui sépare les couches tétraédrique et octaédrique (Figure I.11.). Deux larges bandes situées entre 3523 et 3458 cm⁻¹ ont été attribuées aux -OH associés à H₂O [68].

D'après Pampuch et Blaszcak [69] et Stubican et Roy [69], les bandes à 1087 et 1034 cm⁻¹ sont dues à la vibration d'élongation antisymétrique des liaisons siloxanes, Si-O-Si. La bande à 911 cm⁻¹ est la conséquence d'une vibration de déformation de Al-O-H [69], tandis que les bandes à 798 et 751 cm⁻¹ ont été attribuées aux élongations des liaisons Si-O-Si et Al-O-Si, respectivement [70].

Tableau I.7: Nombre d'onde (cm^{-1}) de bandes IR d'une halloysite traitée thermiquement

110°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
3695	3696	3695			
	3663				
3622	3621	3623			
3523	3523				
3458	3460	3475	3460	3476	3460
1631	1631	1631	1641	1641	1640
1087	1087	1087	1087	1087	1095
1034	1045	1037			
911	912	912			
798	796	792	800	797	800
751	751	753			
675	685	688			
660	660	665	600	600	598
534	541	538			
468	468	468	456	467	468
433	435	435			

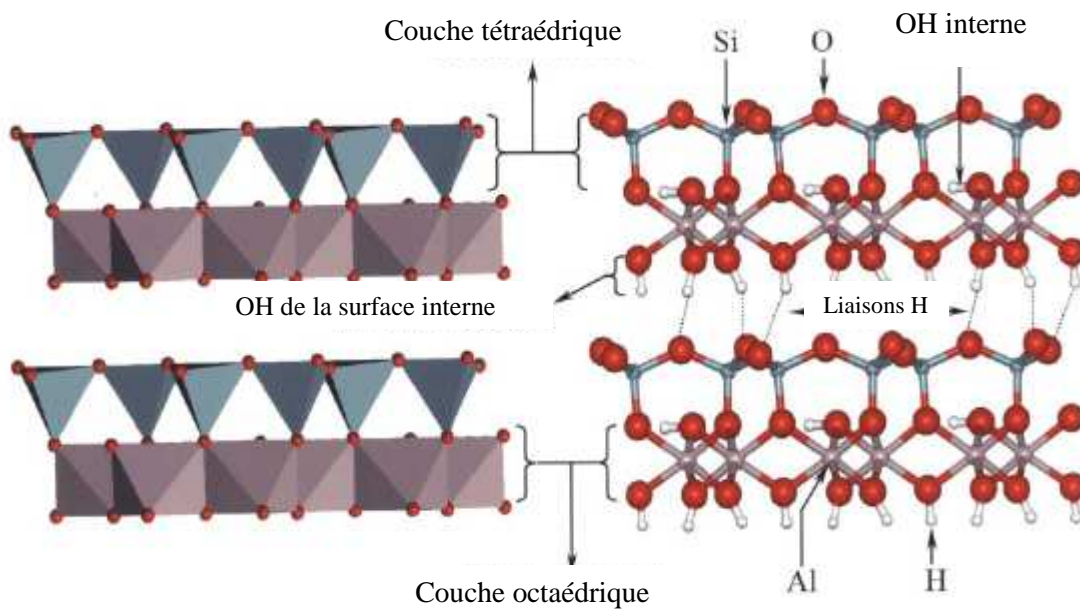


Figure I.11: Type de liaisons existant dans un minéral argileux de type 1 :1 [71]

- Dispositif utilisé

L'appareil utilisé est constitué principalement d'une source émettant un faisceau infrarouge, un interféromètre de Michelson (permettant de moduler les longueurs d'onde du faisceau) et d'un détecteur (Figure I.10.).

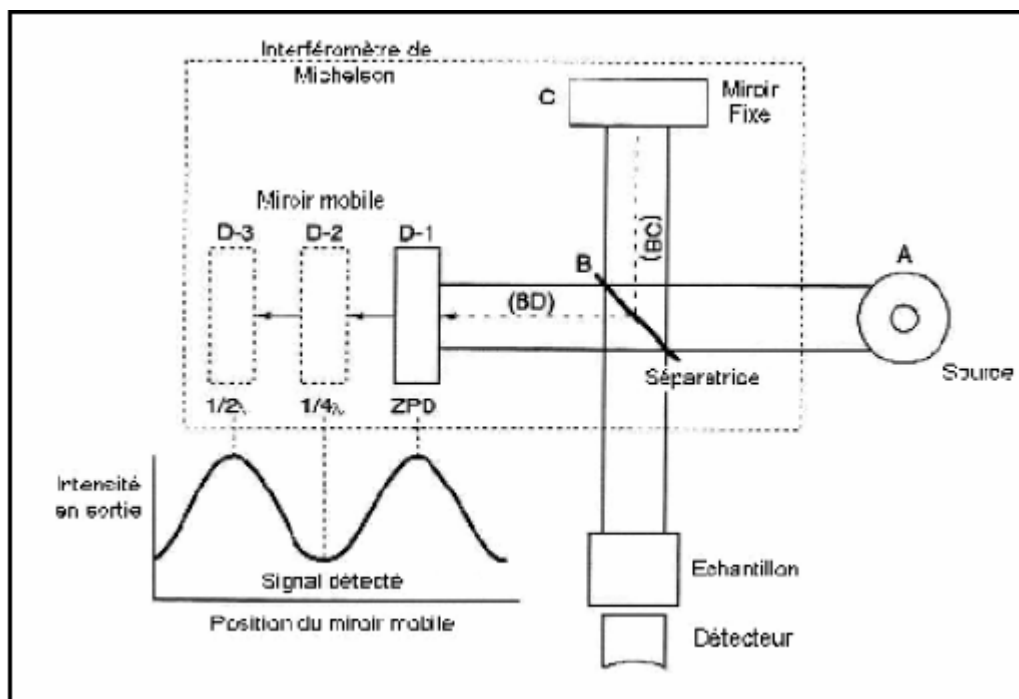


Figure I.12: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le principe consiste à envoyer un rayonnement infrarouge sur l'échantillon, qui va en absorber une partie. Ceci va entraîner une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi pour les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe. Les résultats sont présents sous forme d'un spectre infrarouge. Le domaine infrarouge étudié situé en nombre d'onde entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , est le domaine de vibration des molécules. Les bandes du spectre obtenu correspondent aux différents modes vibrationnels des groupements chimiques (élongations et déformations). Le spectre permet de déduire le type de groupement chimique (longueur d'onde) et leur concentration qui est liée à l'intensité de l'absorption. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en oeuvre, tout se fait sous pression atmosphérique. L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un Nexus NICOLET, de type ATR multi-réflexions, associé au logiciel EZ OMNIC.

I.9.4. Zétamétrie

1.9.4.1. Généralités

Le potentiel zêta (ξ) des particules d'argiles permet une estimation de la charge de surface portée par ceux-ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de composés organiques. Dans notre travail, le potentiel zêta a été mesuré en n utilisant un zétamètre de type Zetacad (CAD Instrumentation, France). Le zétamètre mesure le potentiel zêta de particules colloïdales en déterminant le taux auquel ces particules se déplacent dans un champ électrique connu. Les colloïdes sont placés dans une chambre d'électrophorèse constituée de deux compartiments d'électrode et d'une chambre de connexion. Une tension appliquée entre les deux électrodes produit un champ électrique uniforme dans la chambre de connexion et les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. La vitesse des particules est directement proportionnelle à la magnitude de la charge de la particule au plan de cisaillement ou potentiel zêta.

I.9.5. Microscopie électronique à transmission

I.9.5.1. Généralités

La microscopie électronique à transmission et ses techniques associées constituent aujourd'hui une méthode d'investigation directe de la microstructure jusqu'à l'échelle atomique. Elles permettent de recueillir des informations à caractère

- morphologiques: taille et forme de poudres ultrafines, présence d'hétérogénéités ou d'inclusions, existences de domaines (transitions amorphe/cristallin, orientations cristallines ou compositions chimiques différentes, domaines ferroélectriques ou magnétiques,...).
- cristallographique: identification de la structure cristalline (réseau de Bravais, paramètres de la maille, groupe spatial), analyse chimique à partir de l'identification cristallographique et de fichiers (ASTM/JCPDS, NBS), observation et identification de défauts cristallins (dislocations, maclage et fautes d'empilement, parois d'antiphase), précipitation et relations d'orientation interphases, vibrations du réseau (facteur de Debye-Waller et diffusion diffuse).
- chimique: analyse élémentaire quantitative par spectrométrie dispersive en énergie des rayons X de fluorescence (EDS1) et par spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis (EELS2), détermination de valence ou de types de liaisons atomiques par EELS,
- électronique: énergie des plasmons par EELS, cathodoluminescence
- électrique et magnétique par holographie électronique et microscopie de Lorentz

Plusieurs de ces informations peuvent être aussi obtenues par d'autres techniques plus globales telles que diffraction X et neutrons, analyse chimique classique (méthodes humides, spectrométrie d'émission ou d'absorption atomique,...), photoluminescence,...

Ces techniques seront souvent plus simples à mettre en œuvre et parfois quantitativement plus précises ou plus sensibles. La microscopie TEM s'en distingue par sa capacité à réaliser des observations ponctuelles et parfaitement localisées. L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un Jeol 2100 electron microscope (Japan).

I.9.6. Spectroscopie d'absorption atomique

1.9.6.1 Généralités

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

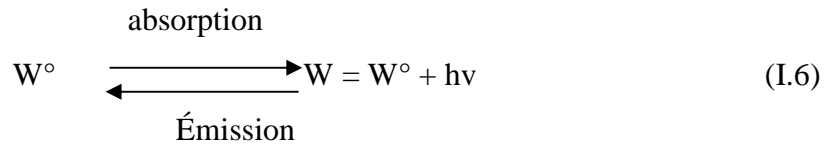
Les inconvénients majeurs de cette technique sont les suivants :

- nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique ;
- technique d'analyse destructrice ;
- domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux ;
- nécessité d'avoir des concentrations assez peu élevées ;
- nécessité de faire passer l'échantillon en solution.

1.9.6.2. Notions théoriques

1.9.6.2.1. Règle de Kirchhoff

"Un corps soumis à certaines conditions d'excitation, ne peut émettre que les radiations qu'il est susceptible d'absorber dans les mêmes conditions." Pratiquement, les seules raies qui puissent être absorbées sont celles qui, dans le processus d'émission, aboutissent au niveau d'énergie le plus bas (raies de résonance). Ainsi, un élément dispersé à l'état de vapeur atomique peut absorber le rayonnement caractéristique identique à celui qu'il émet lorsqu'il est soumis à une excitation énergétique : les électrons sont amenés au cours de l'absorption, à un niveau d'énergie supérieure (1).



C'est cette faculté d'absorption de l'énergie apportée par des photons de longueurs d'onde bien déterminées qui constitue le principe de base de la méthode d'absorption atomique.

1.9.6.3. Théorie

Soit une flamme à température fixe dans laquelle on vaporise une solution d'un sel métallique donné, il se produit un équilibre entre les atomes restant à l'état fondamental ($W^{\circ} = 0$), responsables des phénomènes d'absorption et ceux parvenant à l'état d'excitation d'énergie W_j .

Le nombre total d'atome dans la flamme est comme suit :

$$N = N^{\circ} + N_j \tag{I.7}$$

On constate que pour une température de flamme inférieure à 3000°C, la quasitotalité des atomes reste à l'état fondamental et $N_j \ll N^{\circ}$. De ce fait, la valeur de N° est sensiblement égale à celle de N , et la détermination de N° permet de connaître N , c'est à dire la concentration C de l'élément donné. Du point de vue expérimental, les raies d'absorption atomique sont enregistrables et mesurables par les procédés spectrophotométriques classiques.

Cependant, les largeurs des raies d'absorption sont trop étroites pour que l'on puisse mesurer convenablement l'intensité par rapport à un rayonnement incident continu. On est amené à utiliser des radiations incidentes monochromatiques ayant la fréquence de résonance de la raie d'absorption mesurée. Dans ces conditions, si on considère un rayonnement monochromatique

incident de même fréquence que la raie d'absorption mesurée et d'intensité I° , après avoir traversé une enceinte d'atome de concentration C et d'épaisseur l , l'intensité de cette radiation sera donnée par la relation suivante :

$$I = I^{\circ} \exp(-k.l.C) \tag{I.8}$$

k coefficient d'absorption atomique qui dépend des conditions auxquelles sont soumis les atomes absorbants : température, pression, champ électrique ainsi que la source d'émission en particulier de la longueur de la raie émise et de la transmission électronique.

Dans des conditions convenables, en utilisant une source d'émission donnant des raies fines dont la longueur est plus faible que celle des raies d'absorption mesurées, l'absorption est proportionnelle à l et à C .

$$\log I^{\circ}/I = k.l.C \quad (I.9)$$

Il suffit de tracer une courbe d'étalonnage à l'aide des solutions de concentrations connues du même élément, une simple interpolation permet de connaître C .

I.10. CONCLUSION

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations théoriques, nous avons présenté un certain nombre de résultats relatifs aux minéraux argileux, de façon générale, et ceux de type 1:1, en particulier. C'est ainsi que la structure du minéral halloysite et l'effet du traitement thermique sur ses propriétés ont été examinés de façon exhaustive. Par la suite, nous avons passé en revue les caractéristiques physicochimiques et toxicologiques du plomb et du cadmium, afin de justifier leur élimination par les solides halloysitiques.

La dernière partie a consisté à examiner les différentes techniques utilisées, afin de caractériser l'halloysite de Djebel Debbagh. C'est ainsi que nous avons présenté l'analyse thermique, DRX, FTIR, Zétamétrie, MET et absorption atomique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Beauchamp, Sédimentologie. (1989) CRDP Grenoble.
- [2] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p(1982).
- [3] R. Calvet , Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris, 2003.
- [4] C.N. Statterfield., heterogenous catalysis in practice ; cours dispensé au Massassuch et institut of technology, (1978).
- [5] M. Greanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable, 2004.
- [6] V.A. Drits, C. Tchoubar, X-ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application to microdivided silicates and carbons, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [7] A. Baron., A. Bernard., F.X. Deloye., J. Louvrier , J. Millet.,R. Sierra., I.Voïnovitch, L'analyse minéralogique des sols argileux. Ed Eyrolles, Paris (1971)
- [8] R. Pampuch , Proc. IXth Conf. Silicate Ind., Budapest, **143** (1968)
- [9] F.Toussaint., J.J.Fripiat., M.C Gastuche, J. Phys.Chem., **67**(1963), 26
- [10] M .Slaughter.,W.D. Keller., Am. Ceram. Soc.Bull., **38**(1959), 703
- [11] J. Lemaitre, M.Bulens,B.Delman., Proc. Int. Clay Conf., (1975), Edited by S. W. Bailey.Applied Publishing. Wilmette, IL 539-544 (1976)
- [12] B. Sonuparlak., M. Sarikaya, I.Aksay , J. Am. Ceram. Soc., **70**(1987), 837
- [13] K. Srikrishna, G. Thomas. R. Martinez, M.P Corral, S De Aza, J.S Moya., J. Mater. Sc., **25**(1990) 607
- [14] I.W.M. Brown, K.J.D Mackenzie, M.E .Bowden., R.H. Meinhold, J. Am. Ceram. Soc, **68**(1985), 298
- [15] K. Okada , N. Otsuka , J. Osaka, J. Am. Ceram. Soc., **69**(1986), 251
- [16] A. Gualtieri, M. Belloto, G. Artioli , S.M. Clark, Phys. Chem. Miner., **22**(1995), 215-
- [17] J.Sanz .,A. Madani., J.M Serratoso,J.S Moya, S Aza, J. Am. Ceram. Soc., **71**(1988), 418-
- [18] J.A. Pask, A.P. Tomsia., J. Am. Ceram. Soc, **74**(1991), 67
- [19] S. Lee, Y.J Kim, H.S Moon , J. Am. Ceram. Soc, **82**(1999), 2841.
- [20] K. Okada, N. Otsuka , J. Am. Ceram. Soc, **69**(1986), 652

- [21] J. Lemaitre, A.J. Léonard, B. Delmon, *Bull. Mineral*, **105**(1982), 501
- [22] D.N. Hinckley., *Proc. 11th Nat. Conf. on clays and clay miner.*, Ottawa(1962), 229
- [23] M. GArtioli, M. Belloto, A Guatieri, A. Pavese, *Clays Clay miner.*,**43**(1995), 438
- [24] B. Tchoubar, A. Plançon ,J.B. Brahim, C. Clinard,C. Sow, *Bull. minéralogie*, **105**(1982), 477.
- [25] A. Pichard, M. Bison, R. Diderich, B. Doomaert, G. Lacroix, J.P Lefevre, S. Leveque, H. Magaud, A. Morin, D. Oberon, G. Pepin, S. Tissot, 2003. Plomb et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, 90p.
- [26] C.Ricoux , B.Gasztowtt , 2005. Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition de forts consommateurs de produits de la pêche de rivières contaminées par des toxiques de l'environnement. In VS, 124p.
- [27] Lavoix M.P., 1978. Contribution à l'étude écotoxicologique du cadmium. Thèse pour le Doctorat Vétérinaire. Toulouse, 69 p.
- [28] R. Naseem, S.S Tahir, *Wat Res.*, 33(11) (2001) 3982–3986.
- [29] I. Bodek ,W. Lyman ,W. Reehl ,D. Rosenblatt, *Environmental Inorganic Chemistry Properties, Processes and Estimation Methods*.SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988).
- [30] A. Kabata, H. Pendias, *Trace elements in soils and plants*, C.R.C. Press. 2nd Ed. (1992).
- [31] C.N. Hewitt,MB. Rashed. *Exhaust. Appl. organoment. Chem*2(1988), p. 25-100.
- [32] *International chemical safety card. Lead chromate (VI)*. Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003, (1991).
- [33] R. Lauwerys, *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 3e édition, Masson, Paris. (1990).
- [34] K.M. Krupka, *Understanding variation in partition coefficient, kd, Values*. Environmental protection Agency. (1999).
- [35] AFNOR, *Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols*. Paris-La Défense, sept 1988.
- [36] D. Weiss, W. Shotyk, O. Kempf, *Archives of Atmospheric Lead Pollution*. Natur Wissenchaften. (1999).
- [37] K. Othmer, *Encyclopaedia of Chemical Technology*, 4e éd, vol. 15. New York, Wiley Interscience Publ., 1995, pp. 69-157.

- [38] A. Tukker, H. Buijst, L. V. Oers, E. Voet, Risks to health and the environment related to the Use of Lead in Products. TNO, report STB-01-39 (Final). (2001).
- [39] I. Thornton, R. Rautiu, M. Brush, Lead - The facts. IC Consultants Ltd. (2001).
- [40] M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. Llobet et J. L. Domingo. Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. 1995.
- [41] A. Pichard, Plomb et ses dérivés. Fiche INERIS-DRC-01-25590. ETSC Api/SD-N°code 257 Version2. Doc, p. 1-83. (2002).
- [42] N. Micak, Chem speciation bioavailability (2001), 121-128.
- [43] S. Desnoux, le plomb dans les réseaux de distribution d'eau potable. Mem. DUESS, DEP, univ. Picardie, Amiens, (1998). 52 p.
- [44] R.D. Harter, J. Am Soc, 47(1983).47-51.
- [45] L. Marcos, étude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de doctorat, université de Nantes., p. 281. (2001)
- [46] Morin. G, Am Mineralogist, 84(1999), 420-434.
- [47] G.P Cobb, K. Sands, M. Waters, B.G Wixson, E.D. King, Environ Toxicol Chem, 193 (2002), 600-607.
- [48] B. Alloway, heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional. 2nd Ed. (1995)
- [49] J. V. BRGM. Communication au colloque « Santé-Environnement, les risques cachés. 29 septembre 1999.
- [50] P.E Morrow, Coll, Environ. Res, 21(1980), pp. 373-384.
- [51] P. Levallois P. et al. « Lead exposure of children living in the Quebec City area », Trace Substances in Environmental Health XXIV. 308-314. (1991),
- [52] Centre international de recherche pour le cancer, 2002, overall evaluations of carcinogenicity to human.
- [53] Estimation de l'INSERM, surveillance de la population française vis à vis du risque saturnin, 1997
- [54] C.E. Chitour, interface des surfaces gaz solide et liquide solide, volume 2 (1984) APU, Algérie
- [55] R. Papin, Adsorption, technique d'ingénieur .J. 2730 . p 1-12
- [56] R. Bouaziz, A.P. Rollet, "L'analyse thermique : l'examen des processus chimiques (tome 2)", Ed. Gauthier-Villars, Paris (1972), p.227.
- [57] W.S. Kloss, "Differential thermal analysis". New York : Springer-Verlag (1974), p 185.
- [58] J. L. Martin, A. George, Caractérisation expérimentale des matériaux, (1998) 107-108, Presses polytechniques et universitaires romandes
- [59] C.A Jouene, traité des céramiques et matériaux minéraux, (1980) Paris, p 657.

- [60] J.D Russel, Infrared methods. In a handbooks of determinative methods in clay mineralogy: New York: M.J. Wilson(1987),p133-172.
- [61] J.R. Ferraro, the saldtler infrared spectra handbook of mineral and clay (1982), p 260
- [62] M.Avrarm, G.H.Maatex, spectroscopie infra roué, Dunod (1970) Paris, p 180
- [63] F.Del Rey – Bueno, J. Romero-Carballo, E. Villafranca-Sanchez, A. Garcia-Rodriguez ,E .M .Sebastian-pardo Materials Chemistry and physics , 21 (1989) 67-84.
- [64] H . Hayashi, K. Oinuma , Clay Sci,1 (6) (1963) 8.
- [65] C . A .Hess, V .R. Saunders, J . Phys Chem, 96 (1992) 4367.
- [66] D .R .Collins, C. R. A .Catlow,Acta Crystallogr., B47 (1991) 678.
- [67] Srasra, E ., F .Bergaya, J.J. Fripiat, Clays Clay Mineral, 42 (1994) 237-241.
- [68] R. Pampuch, K. Blaszcak, P. A. Nauk, O. Krakowie, P. K. Nauk, Tech Ceram,3 (1964) 5.
- [69] V. Stubican , R. Roy, Am. Mineral, 46 (1961) 32.
- [70] Z. Maksimovic, J. L. White, Proc. Int. Clay Conf., 1972 (1973) 61
- [71] D. L. Bish, Clay Mineral, 41 (1993) 738

CHAPITRE II

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DE L'HALLOYSITE TRAITEE THERMIQUEMENT

II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation physicochimique de l'halloysite de Djebel Debbagh (Guelma) et de ses différentes formes traitées thermiquement entre 200 et 1000 °C, par pas de 200 °C. Les solides obtenus, nommés H200, H400, H600, H800 et H1000 (H pour halloysite, le nombre pour la température de traitement en °C), ont été analysés par différentes techniques.

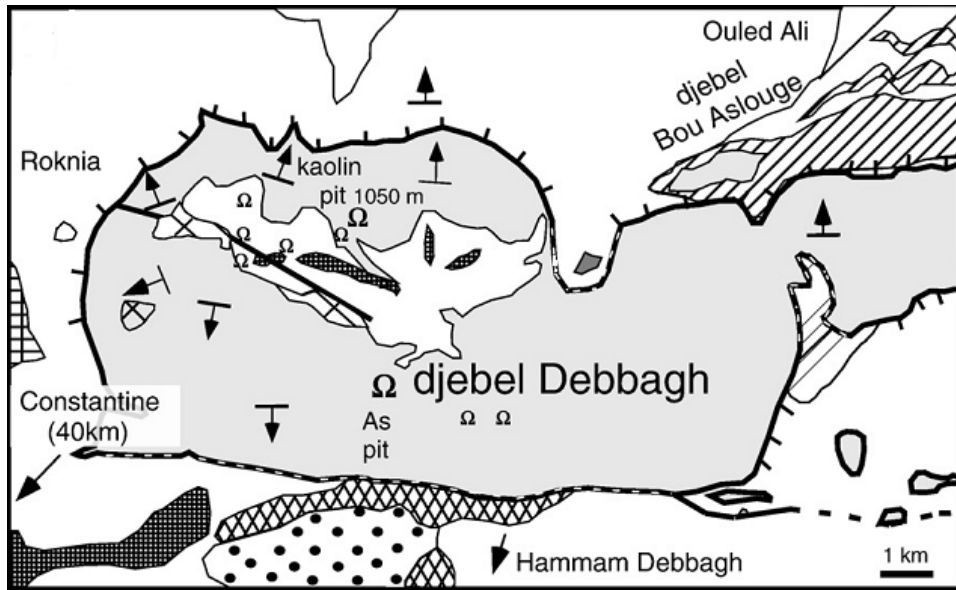
La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X. La morphologie des cristallites halloysitiques a été déterminée par microscopie électronique à transmission (MET). Grâce à l'ATG-ATD, nous avons pu suivre le comportement thermique de l'halloysite de référence. L'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier et texturale par adsorption d'azote, à 77 K, parachève l'étude physicochimique. A travers l'adsorption d'azote, l'analyse de l'allure des isothermes d'adsorption-désorption, le calcul de la surface spécifique par BET, le suivi de la distribution des pores par la méthode BJH et la détermination des grandeurs thermodynamiques, telles que l'énergie libre de Gibbs et l'enthalpie d'adsorption, ont été examinés.

II.2. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE AVANT MODIFICATION

II.2.1. Provenance de l'argile de Djebel Debbagh

Le gisement de Djebel Debbagh se trouve à 35 Km au nord-ouest de la ville de Guelma. L'altitude au-dessus de la mer varie de 700 à 1060 m. Le gisement est encaissé dans les cavités karstiques. Actuellement on connaît 74 cavités sur l'ensemble du gisement. Selon les caractéristiques physiques du minerai: couleur, composition et structure, il existe 3 types naturels: minerai veine, minerai détritique et le minerai halloysite.

La carte de la figure II.1 détaille les différents puits et cavités des kaolins de Djebel Debbagh [1]. L'unité de Djebel Debbagh ne possède pas une installation de traitement, la production des trois qualités de kaolins DD1, DD2 et DD3 s'effectue par un triage manuel.



Ω Puits et cavités riches en kaolins de Djebel Debbagh

Figure II.1: Localisation de kaolins de Djebel Debbagh

II.2.2. Composition chimique

Le DD3 (Djebel Debbagh gisement n°3) est une argile de type halloysite de couleur grise, onctueuse au toucher, utilisée essentiellement pour la fabrication de produits céramiques traditionnels et de briques réfractaires. Sa composition chimique, déterminée par fluorescence X, est représentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxyde

Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	P.F.*
Proportions (%)	46,34	37,96	0,05	0,83	0,08	0,02	0,02	1,25	13,45

*P. F. : Perte au feu

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de ce matériau. Le rapport massique SiO₂/Al₂O₃ est de 1,22, au lieu de 1,18, dans le cas d'une halloysite de référence, de formule: 2SiO₂.Al₂O₃. 2H₂O + nH₂O. Ce faible écart suggèrerait la présence de silice libre (quartz) dans ce produit.

La perte au feu est assez élevée. Elle est due à l'élimination de l'eau de constitution, à la décomposition de certains minéraux associés tels les carbonates et à la combustion des matières organiques.

II.2.3. Distribution granulométrique

La distribution granulométrique a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser de type Beckman Coulter LS 230. Le résultat est représenté sur la figure II.2.

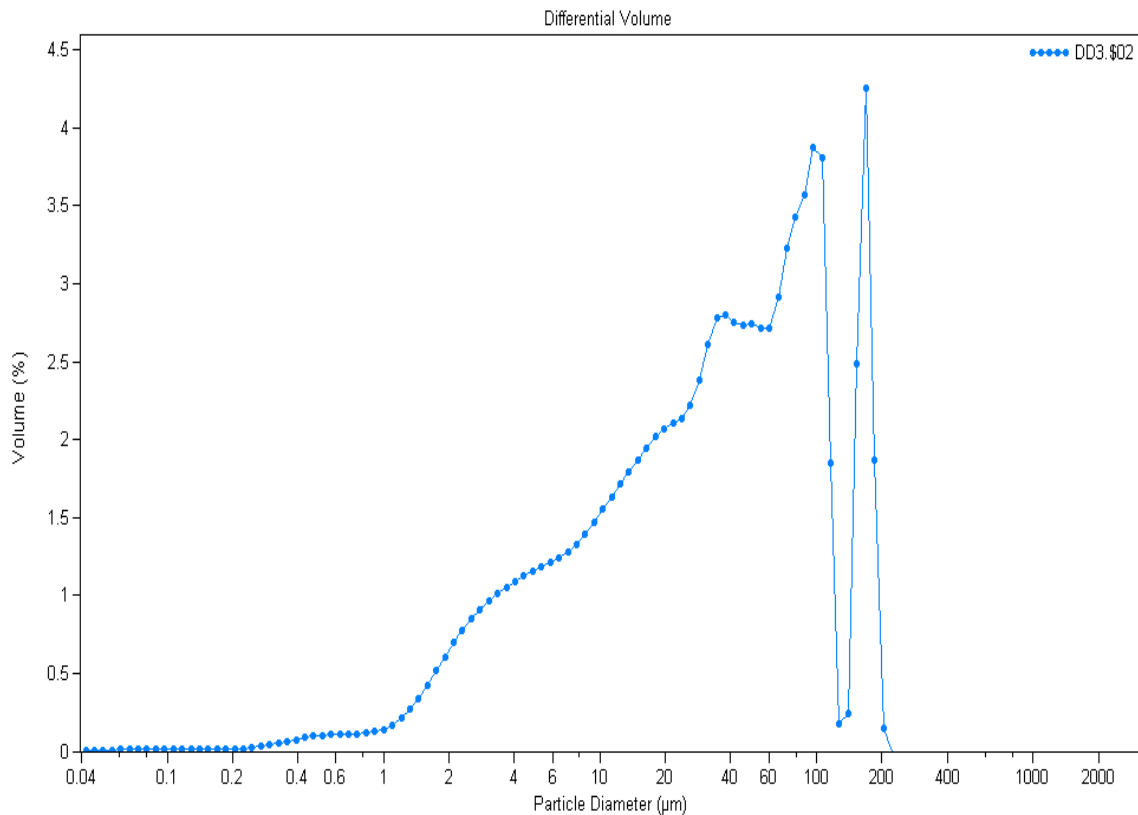


Figure II.2: Evolution de la distribution granulométrique de l'halloysite de référence

La distribution granulométrique de l'halloysite de référence montre une évolution en dent de scie. Nous observons deux épaulements suivis par deux pics distincts, ensuite par une chute abrupte. Cette dernière est relayée juste après par un pic bien distinct. Ceci prouve que la distribution granulométrique de ce matériau est hétérogène. Cette hétérogénéité s'expliquerait par le fait qu'on a affaire à une argile brute extraite à partir de gisements provenant de cavités karstiques [1].

II.2.4. Microscopie électronique à transmission

Les images MET ont été déterminées avec un microscope électronique Jeol 2100 (Japon). Un détecteur EDAX pour l'analyse de l'énergie des rayons X dispersive est rattaché au microscope. L'image MET de l'halloysite est présentée sur la figure II.3. Les particules du matériau de départ, H, mettent en évidence une forme cylindrique et une zone centrale transparente qui s'étend longitudinalement le long du cylindre, ce qui indique que les particules nanotubulaires sont creuses et ouvertes. Les particules sont de taille différente, à la

fois en diamètre et en longueur. Leur diamètre externe varie de 50 à plus de 100 nm, tandis que leur section interne est d'environ 10 nm. Ces tubes enroulés consistent en un certain nombre de couches aluminosilicates, incurvées et étroitement liées.

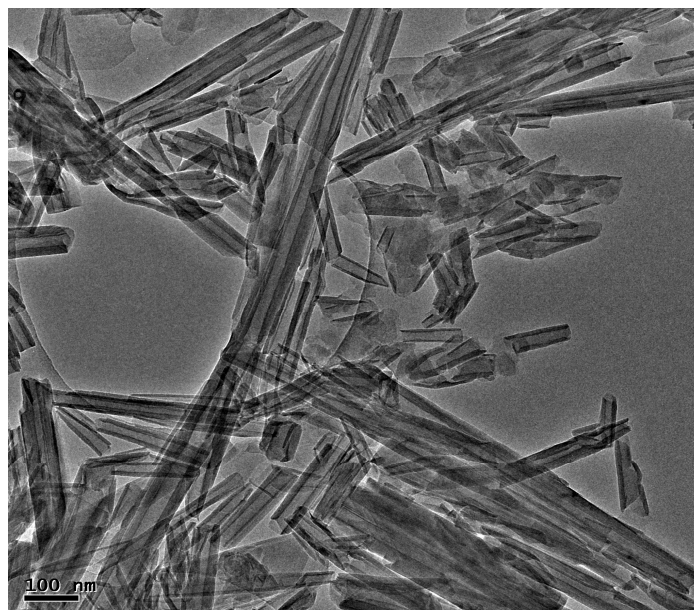


Figure II.3: Image de microscopie électronique à transmission de l'halloysite de référence

On retrouve 2 distances interréticulaires, une de 7,2 Å et l'autre de 4,4 Å. Ces dernières ont été observées, grâce au détecteur EDAX associé au microscope à transmission. La mise en évidence de ces distances est montrée sur la figure II.4.

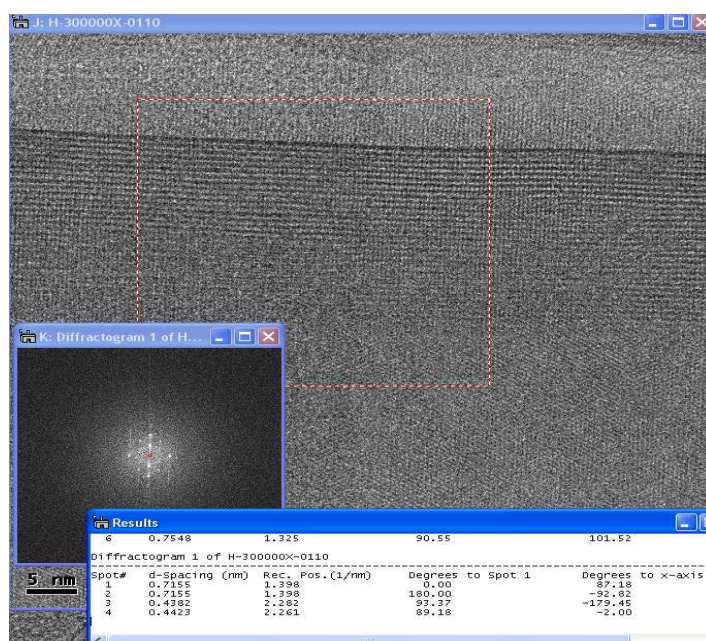


Figure II.4: Mise en évidence des distances interréticulaires via le dispositif EDAX

II.2.5. Propriétés électrocinétiques

La plupart des solides rencontrés dans les solutions naturelles présentent une charge de surface. Cette dernière doit être compensée par des ions de signe opposé. Ce processus de compensation de charges aura pour effet de modifier localement les concentrations ioniques en solution saline, par suite d'effets d'attraction-répulsion. Le potentiel zêta mesure l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules. Il donne une description détaillée du mécanisme de la dispersion et constitue un élément essentiel dans le contrôle de la dispersion électrostatique, laquelle est à l'origine de la stabilité des suspensions. L'instabilité peut se matérialiser par leur agglomération. La figure II.5 montre l'évolution du potentiel zêta de l'halloysite de Djebel Debbagh, mise en contact avec des solutions aqueuses à différents pH.

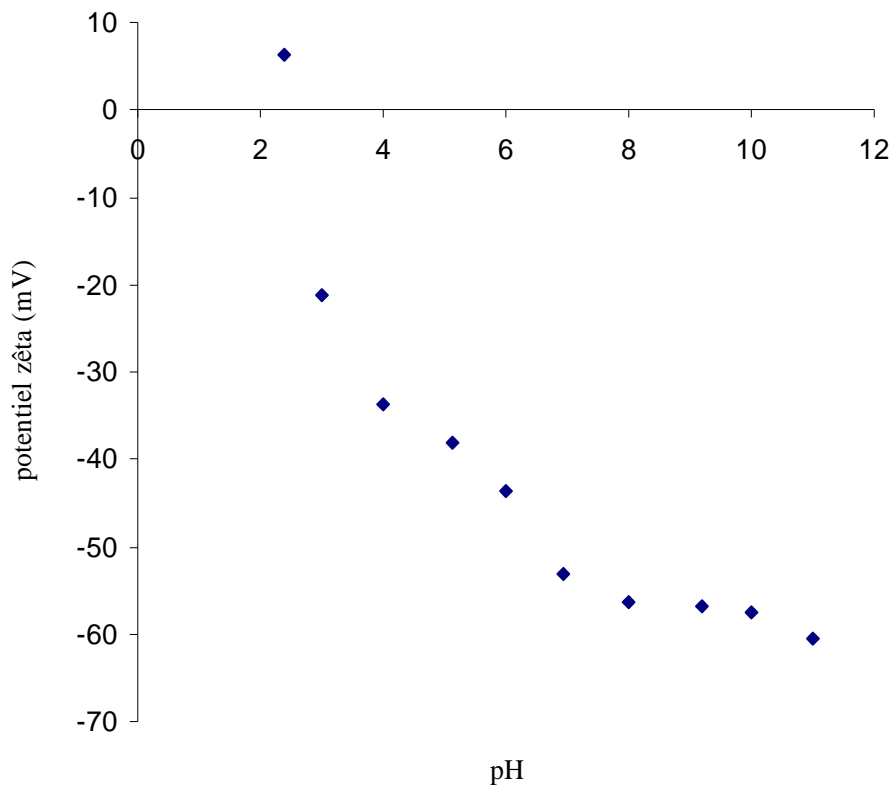


Figure II.5: Evolution du potentiel zêta de l'halloysite en fonction du pH

D'après la figure II.5, le potentiel zêta de l'halloysite varie considérablement en fonction du pH de la solution. A pH= 2,4, le potentiel est égal à 6,24 mV, tandis qu'à 11, il est de -60,49 mV. Par ailleurs, la charge de surface de ce minéral argileux est légèrement positive à très faible valeur de pH. Une telle évolution a déjà été reportée dans le cas d'une

halloysite provenant d'un gisement situé en Nouvelle-Zélande (Figure II.6.) [2], idem pour celle issue de Portugal [3].

Le point de charge nulle, noté PCN ou PZC (point of zero charge) de notre matériau est approximativement égal à 2,5. Il correspond au pH pour lequel la charge de surface est nulle, c'est-à-dire où Σ (charges positives) = Σ (charges négatives), et où il n'y a plus de répulsion électrique entre les différentes particules. Dans le cas de la mobilité électrophorétique, c'est-à-dire un PCN déterminé à partir de la courbe potentiel zêta = f(pH), il est plus approprié de le nommer point isoélectrique (IEP).

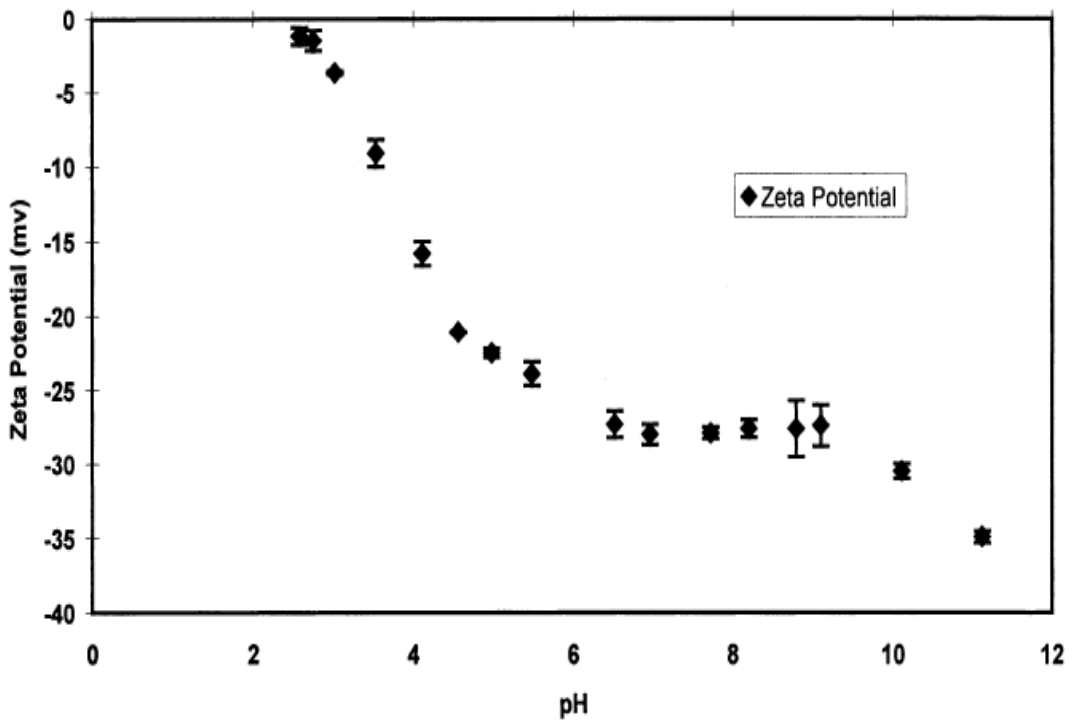


Figure II.6: Evolution du potentiel zêta de l'halloysite de Nouvelle-Zélande en fonction du pH

Sachant que l'IEP de DD3 est à peu près égal à 2,5, la charge de surface de l'halloysite devient négative au-delà de ce pH. Autrement dit les cations seront fortement adsorbés, au-delà de 2,5. Les valeurs de PZC trouvées dans la littérature scientifique ne sont pas les mêmes, mais varient selon l'origine de l'argile kaolinitique ainsi que la méthode de mesure. Des valeurs de 2 [2], < 2,4 [4], 2,8 [5], 4 [6] et 5,5-6 [7], ont été reportées.

La courbe de tendance est de forme logarithmique (Figure II.7). La même tendance a été trouvée dans le cas d'un kaolin qui est également une argile de type 1 :1, à l'instar de l'halloysite. Le tableau II.2. regroupe les paramètres de régression de ce type d'allure.

Tableau II.2: Paramètres de régression relatifs à la forme logarithmique

Minéral type 1 :1	Courbe de tendance	Coefficient de détermination (R ²)
Halloysite de Djebel Debbagh	$y = - 38,713 \text{ Ln}(x) + 27,122$	0,9117
Kaolin	$y = - 33,63 \text{ Ln}(x) + 23,96$	0,968

L'équation de potentiel en fonction du pH s'écrit:

$$\zeta = - 38,713 \text{ Ln pH} + 27,122 \quad (\text{II.1})$$

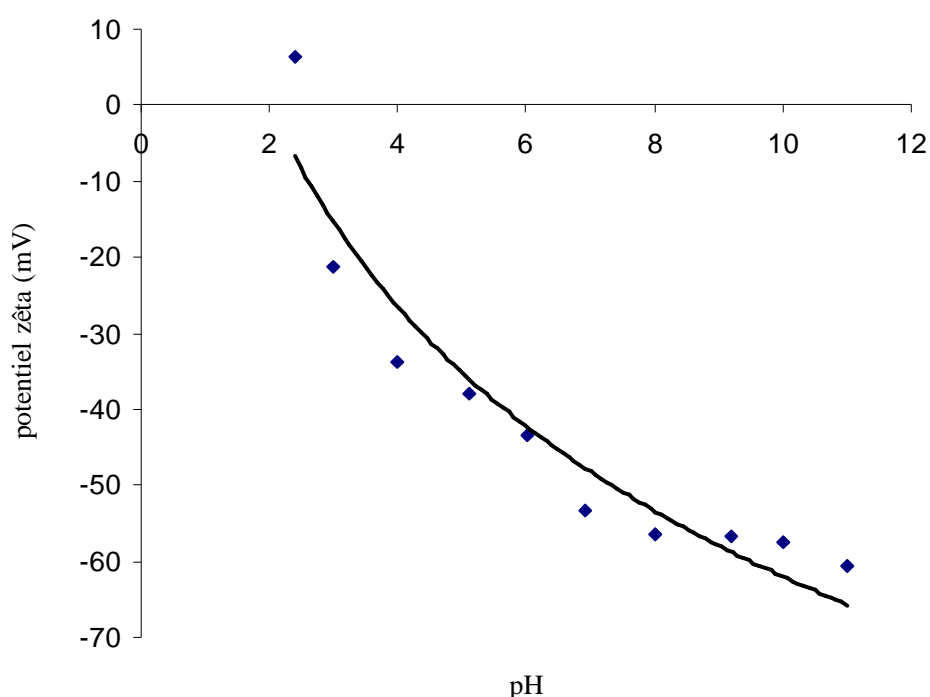


Figure II.7: Courbe de tendance de l'évolution du potentiel zêta

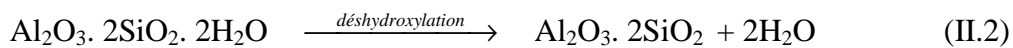
II.2.6. Analyse thermique

Les analyses thermodifférentielle, A.T.D., et thermogravimétrie, A.T.G., ont été réalisées sur l'appareil Netzsch STA 409 C instruments (Allemagne). L'expérience a été effectuée sous un flux d'azote, dans un intervalle compris entre la température ambiante et 1150 °C. 190 mg d'halloysite a été chauffée dans un creuset en alumine avec une vitesse de 17 °C/min. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets thermiques que peut produire une élévation de température sur notre argile.

Les courbes ATD-TG sont représentées sur la figure II.8. La courbe ATD se distingue par trois effets: (i) le premier pic endothermique, dans l'intervalle 50–240 °C, correspond à la

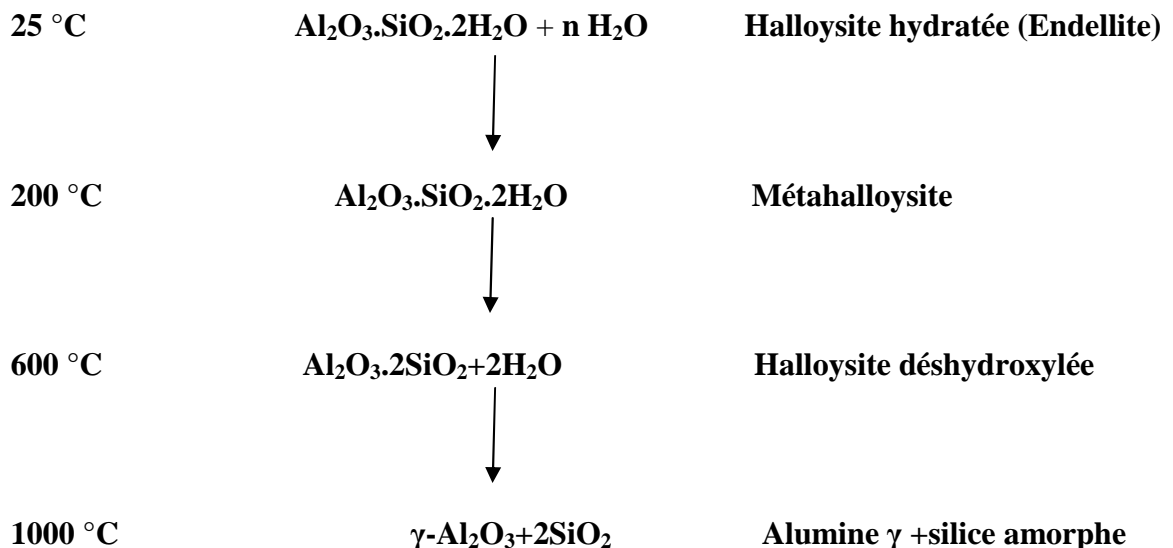
libération de l'eau adsorbée sur la surface des particules, (ii) la décomposition structurale de l'halloysite se produit à travers le second pic endothermique, entre 480 et 640 °C. Le pic centré autour de 580 °C pourrait être attribué à la déshydroxylation des groupes aluminols structuraux [8]; (iii) le pic exothermique à 993 °C s'expliquerait par la formation de la silice amorphe et de l'alumine γ [9].

La courbe thermogravimétrique, TG, révèle une perte de masse continue entre 25 et 1150 °C. La perte cumulée est 12,5%. Une pente abrupte a été obtenue, dans le domaine de déshydroxylation. Elle correspond à une perte de poids de 6,7%, entre 400 et 700 °C. Elle est due au départ des OH de la charpente halloysitique conduisant de ce fait à une nouvelle structure. La déshydroxylation de l'halloysite consiste en la réaction suivante:



Le calcul de la perte de masse théorique, à partir de la réaction II.2, aboutit à une valeur de 14%. La différence entre cette valeur et celle expérimentale, soit 6,7%, s'expliquerait en grande partie par la grande vitesse de chauffage utilisée (17 °C/min) ainsi qu'à une résistance de la structure à libérer la totalité des groupes hydroxyles.

L'action de la chaleur sur une halloysite peut être schématisée comme suit:



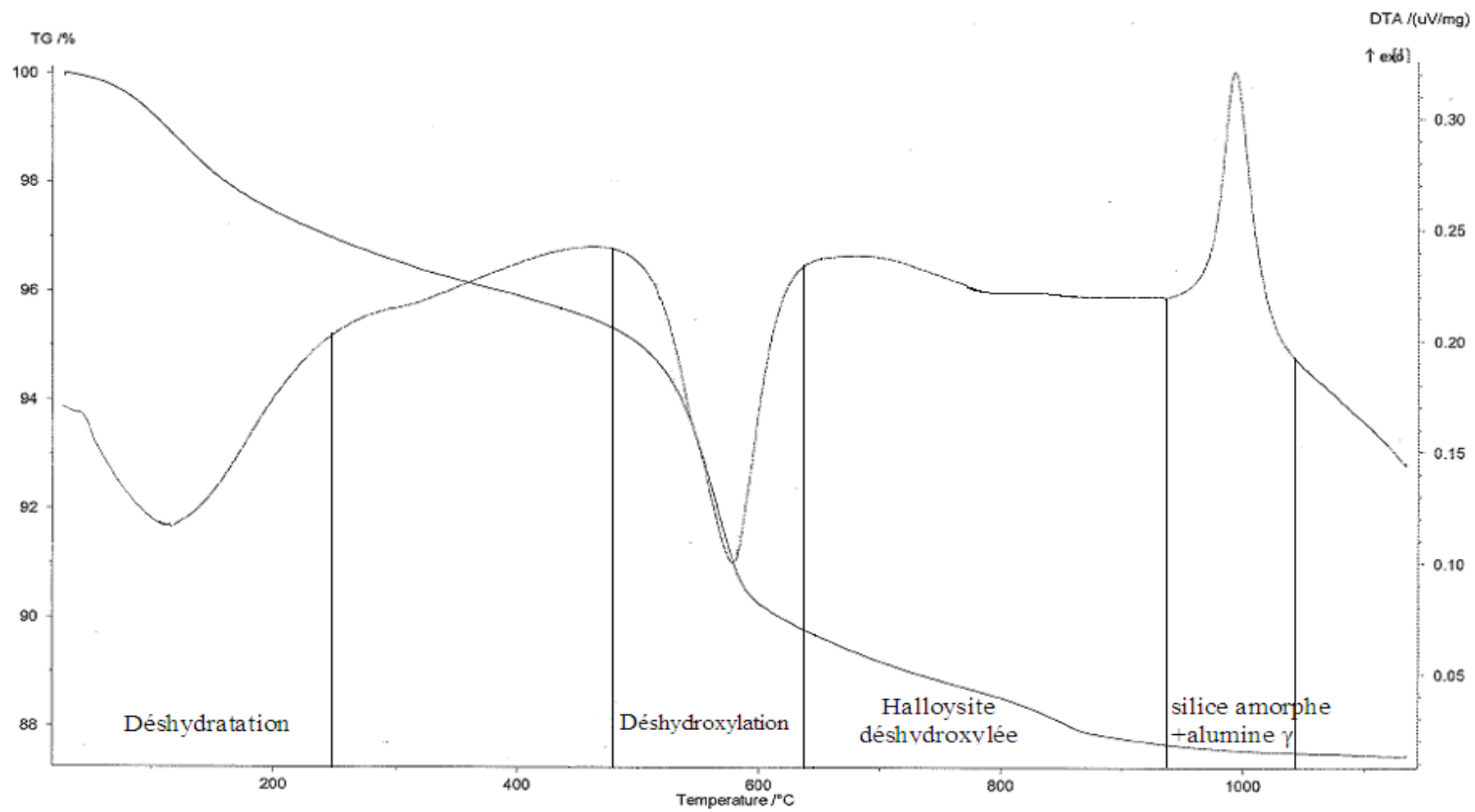


Figure II.8: Courbes TG et ATD de l'halloysite

II.3. TRAITEMENT THERMIQUE ET CARACTERISATION

II.3.1. Introduction

Sur la base des résultats du diagramme ci-dessus, nous remarquons que l'halloysite subit des transformations physicochimiques bien déterminées, aux températures 200, 600 et 1000 °C. En vue d'en savoir davantage, les températures 400 et 800 °C ont également été considérées, afin d'étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés structurale, morphologique, spectroscopique, électrocinétique et texturale, de notre matériau.

II.3.2. Protocole expérimental

L'halloysite a subi un traitement thermique à 200, 400, 600, 800 et 1000 °C. Pour cela, nous avons procédé comme suit: 15 g sont chauffés à une vitesse de 10 °C/min jusqu'à la température désirée. A cette dernière, l'échantillon est maintenu pendant 2 h. Il est bien établi que cette durée est amplement suffisante pour que la chaleur pénètre jusqu'à l'intérieur des particules [10=2,11=3]. Les échantillons ont été nommés H, H200, H400, H600, H800 et H1000. H a trait à l'halloysite, le nombre à celui de la température de traitement. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Conditions opératoires lors de la préparation des échantillons

Echantillons	Masse (g)	Vitesse de chauffage (°C/min)	Température (°C)	Maintien à T _{max} (h)	Perte au feu (%)
H200	15	10	200	2	16,6
H400	15	10	400	2	18,4
H600	15	10	600	2	25,2
H800	15	10	800	2	28,3
H1000	15	10	1000	2	28,8

Nous remarquons que la perte au feu augmente graduellement avec la température de traitement. Elle est due à l'élimination des eaux zéolithique et de constitution, à la décomposition de certains minéraux associés tels les carbonates, à la combustion des matières organiques ainsi qu'aux différents réarrangements cristallins, subis par notre matériau tout au long du traitement.

II.3.3. Microscopie électronique à transmission

Les images TEM de H600 et H1000 sont présentées sur la figure II.9. Des particules nanotubulaires ont également été observées pour H600 (Figure II.9a), à l'instar du matériau de départ. Ceci prouve qu'à 600 °C, le solide halloysitique conserve sa morphologie initiale. Leurs diamètres externes et internes varient de 30 à 180 nm et de 10 à 30 nm, respectivement. Une phase riche en Al, O et Mn a été observée par EDAX. Elle est constituée de plaquettes agglomérées dont le diamètre est de l'ordre de 10 nm. L'espace interfoliaire n'a pas pu être mis en évidence. Ceci est probablement dû au fait que les feuillets sont immédiatement détruits, sous l'effet du faisceau d'électrons.

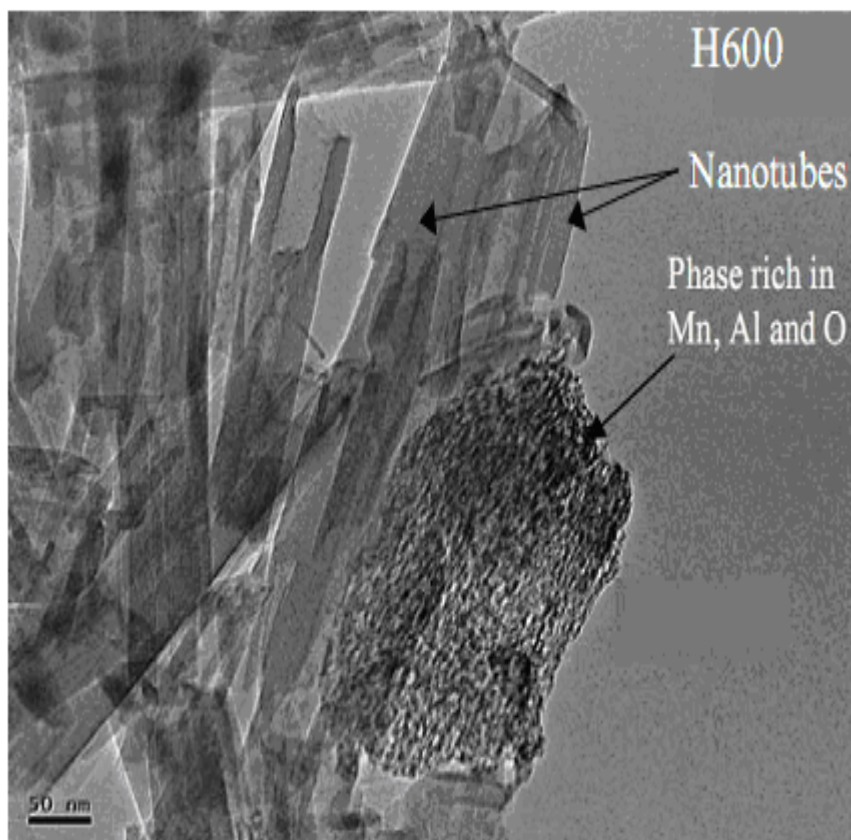


Figure II.9a: Image MET de H600

H1000 présente à la fois une morphologie tubulaire et une autre en plaquettes (Figure II.9b). Les nanotubes sont endommagés. Leur diamètre extérieur est d'environ 70 nm. Le phénomène de déshydroxylation suivi par la formation de SiO_2 amorphe et de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, à 1000 °C, altère la morphologie des solides halloysitiques. L'image MET de H1000 révèle également deux distances de feuillet, une de 3,6 Å et une autre de 4,2 Å (Figure II.9c).

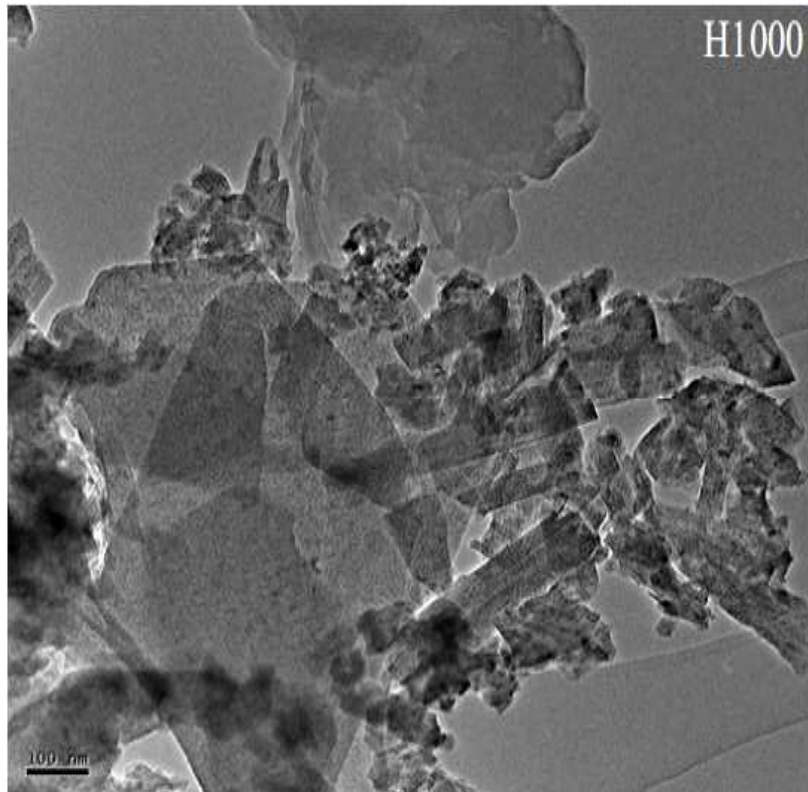


Figure II.9b: Image MET de H1000

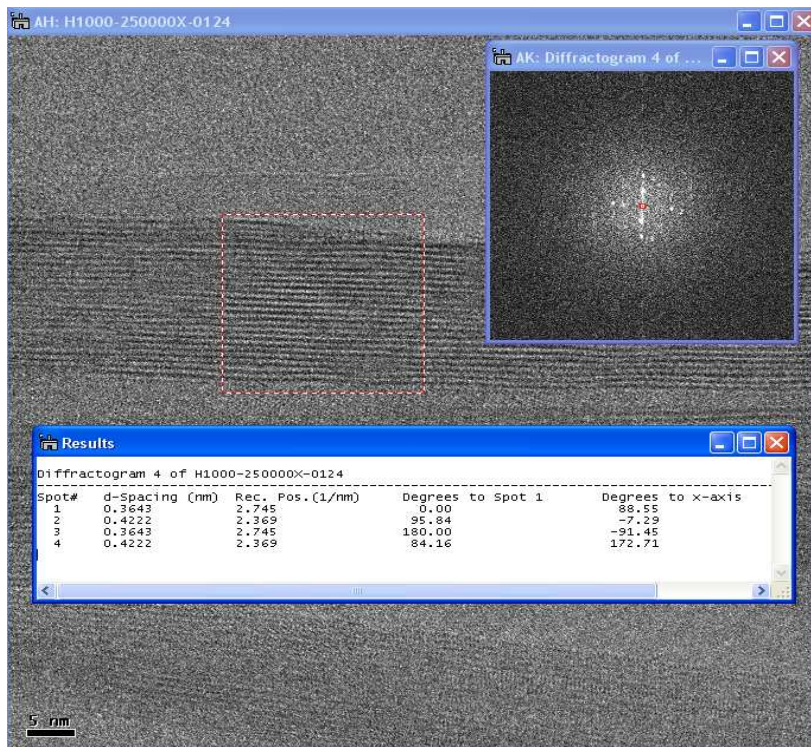


Figure II.9c: Mise en évidence des distances de feuillet pour H1000 via le dispositif EDAX

II.3.4. Diffraction des rayons X

L'identification minéralogique de l'halloysite de base et de ses formes traitées thermiquement à différentes températures, a été réalisée par diffraction de rayons X. L'appareil consiste en un diffractomètre de type Philips PW 1830, utilisant la radiation $\text{CoK}\alpha$, de longueur d'onde $\lambda = 0,1789$ nm, fonctionnant à 40 kV et 25 mA. Les données DRX ont été recueillies sur un intervalle de 2θ allant de 5 à 90° avec un pas de 0,03°.

Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure II.10. Le spectre DRX du matériau de départ, H, montre une réflexion basale, h, à 7,6 Å ($2\theta = 13,5^\circ$) et une autre, hh, de très faible intensité à 10 Å ($2\theta = 10,3^\circ$). Cette dernière indique que l'halloysite est partiellement hydratée. La réflexion de forte intensité, observée à 23,5°, correspondante à une distance interréticulaire de 4,4 Å, est caractéristique des halloysites de morphologie tubulaire; ce qui est en conformité avec les résultats obtenus par MET (Figure II.3). Il est en effet établi que des halloysites, ayant une morphologie tubulaire, se singularisent par une réflexion très intense à 4,4 Å, laquelle correspond généralement à une intensité relative de 100% [12]. Des réflexions de quartz (q) et de calcite (c), de faible intensité, ont été détectées, prouvant ainsi que ces deux minéraux sont présents à des taux faibles.

Le traitement thermique à 200 et 400 °C (H200 et H400, respectivement) ne provoque pas de changements de structure significatifs, à l'exception de l'augmentation de l'intensité des pics caractéristiques de l'halloysite. Cette augmentation peut être reliée à celle de la teneur relative d'halloysite dans le DD3, suite à l'élimination de l'eau liée physiquement. Ceci démontre, par ailleurs, que la structure cristalline de ce minéral argileux est stable jusqu'à 400 °C.

Pour les solides H600 et H800, aucun pic de diffraction distinct n'a pu être observé. Ceci révèle une structure mal organisée et une amorphisation progressive de la structure, due vraisemblablement à la libération des radicaux OH. Ces derniers, appartenant à la structure halloysitique, nécessitent des températures élevées pour rompre la liaison –OH.

A partir de ces substances amorphes, un processus de recristallisation se produit pour H1000. Il est matérialisé par l'apparition de plusieurs réflexions. Les pics en question ont été identifiés comme étant $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En parallèle à ces réflexions, la large bande observée dans la gamme 2θ , 5–18°, est probablement due à la formation de SiO_2 amorphe. En d'autres termes, le réarrangement de la structure de l'halloysite déshydroxylée résulte en la formation de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et SiO_2 amorphe. Toutes ces observations sont compatibles avec les résultats obtenus à partir de l'analyse thermique.

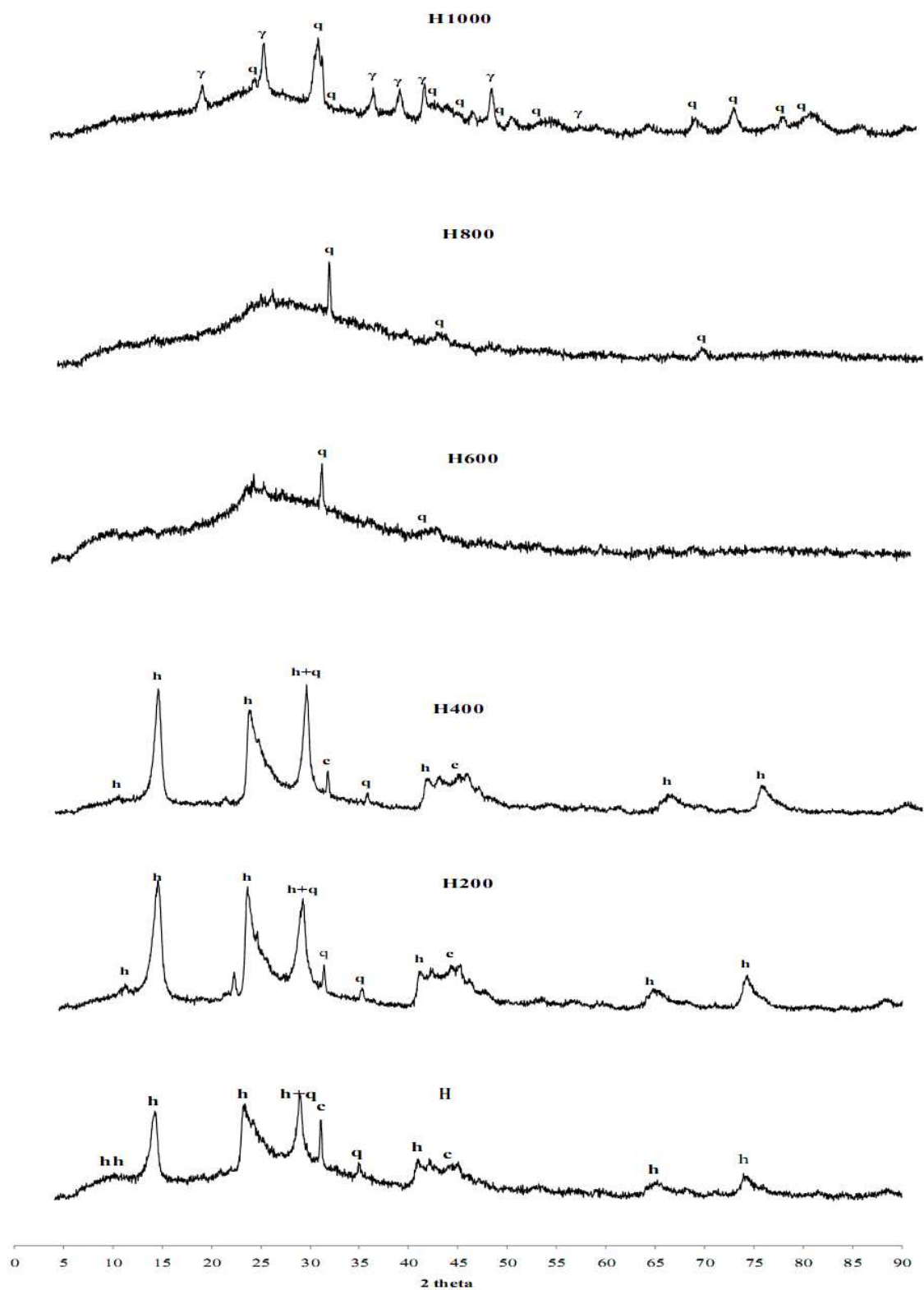


Figure II.10: Spectres DRX des solides halloysitiques traités thermiquement
 hh: halloysite hydratée; h: halloysite; γ : γ - Al_2O_3 ; c: calcite; q: quartz

II.3.5. Analyse FTIR

Les spectres IR ont été acquis à travers un spectromètre à transformée de fourier. L'appareil utilisé est un Nexus NICOLET, utilisant un accessoire ATR (Attenuated Total Reflection) multi-réflexions. L'échantillon dispersé sur un cristal à haut indice de réfraction, de type séléniure de zinc, est placé dans un compartiment où est purgé de l'air sec. Pour chaque spectre, enregistré en mode d'absorption, un total de 256 scans est obtenu. Les données sont collectées tous les 2 cm^{-1} , dans l'intervalle $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, et traitées par le logiciel EZ OMNIC.

Les spectres FTIR de l'ensemble de nos échantillons sont présentés sur la figure II.11. Le spectre de l'hallowysite met en évidence trois bandes dans la région $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$: à 3699 , 3674 et 3616 cm^{-1} . Cette région est particulièrement reliée aux vibrations d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles. Les bandes à 3699 et 3674 cm^{-1} sont attribuées aux --OH de la surface interne. La bande à 3616 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des hydroxyles internes [13]. L'eau interfoliaire est représentée par la bande à 3531 cm^{-1} . La bande à 1593 cm^{-1} est assignée aux vibrations de déformation (bending) de l'eau adsorbée [14], tandis que celle à 1124 cm^{-1} est due au mode stretching de Si-O apical. Les bandes entre 1000 et 400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Si-O-Si, Al-OH et OH. Les bandes observées à 2899 et 2337 cm^{-1} sont dues à la présence de calcite et de quartz, respectivement [15]. La présence de ces deux minéraux a aussi été mise en évidence par diffraction des rayons X. Ce résultat n'est pas étonnant, étant donné que la majorité des argiles contiennent la calcite et le quartz à l'état de traces [15].

Les spectres de H200 et H400 sont sensiblement similaires à celui de H, à l'exception de quelques singularités, entre autres, la disparition de la bande à 3531 cm^{-1} . Rappelons que cette dernière est relative à l'eau interfoliaire, laquelle est éliminée progressivement à partir de 100 °C . La bande à 1005 cm^{-1} (H) augmente en intensité et se déplace vers les hautes fréquences (1030 cm^{-1}), dans le cas de H200 et H400. Cette bande est la conséquence de la vibration d'élongation asymétrique de Si-O-Si.

L'absence de particularités des spectres de H600 et H800, associée à l'élargissement de la bande à 1092 cm^{-1} (1119 cm^{-1} pour H800) indique une amorphisation de la structure. Par ailleurs, la disparition des trois bandes de la région $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ confirme le phénomène de déshydroxylation.

A 1000 °C , l'apparition de nouvelles bandes implique la formation d'une nouvelle structure cristallisée, à partir de l'hallowysite déshydroxylée. Sur la base de la discussion

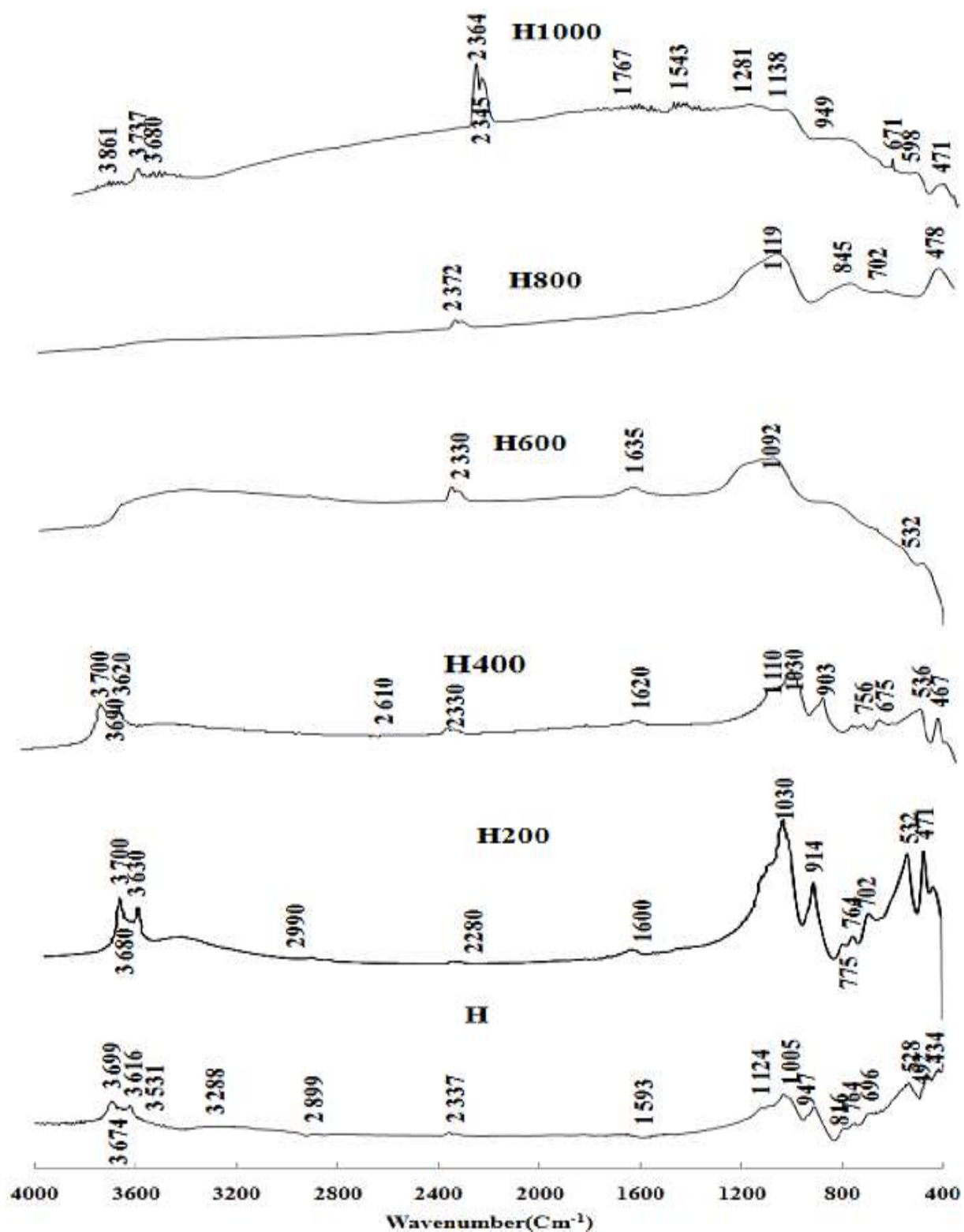


Figure II.11: Spectres FTIR des solides halloysitiques traités thermiquement

ci-dessus, il s'agit vraisemblablement de γ - Al_2O_3 . Sohlberg et al. [16] ont montré que γ -alumine possède une structure de type spinelle, dont le contenu est associé à la formule empirique $\text{H}_{3m}\text{Al}_{2-m}\text{O}_3$. Pour H1000, les trois bandes observées dans la région $3900\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la liaison hydrogène entre les divers groupes hydroxyles, disponibles dans γ -alumine.

II.3.6. Potentiel zêta

Lorsqu'on applique un champ électrique dans une suspension contenant des particules chargées, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, est défini à partir de considérations hydrodynamiques. Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zêta ou ζ . Ce dernier caractérise expérimentalement les propriétés de l'interface particules chargées-solution et est accessible par des mesures électrocinétiques.

Le principe de ces mesures repose sur la mobilité électrophorétique, μ , de particules chargées, en suspension dans un réservoir électrolytique. L'application d'un champ électrique entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée; c'est le phénomène d'électrophorèse. La mobilité des particules se définit comme le rapport entre la vitesse v de ces particules et le champ électrique E appliqué : $\mu = v/E$. Il existe par ailleurs une relation entre μ , le champ électrique et le potentiel zêta.

La mobilité électrophorétique a été déterminée pour les solides halloysitiques traités thermiquement à 200, 400, 600, 800 et 1000 °C, en utilisant un zétamètre de type Zetacad (CAD Instrumentation, France). La figure II.12 montre l'évolution de μ en fonction du pH de la solution. L'halloysite de Djebel Debbagh a un I.E.P. (point isoélectrique) égale à 2,5 (§.II.2.5.). C'est le point où le potentiel de surface s'annule. La charge de surface du solide est alors globalement neutralisée. Le traitement thermique dans l'intervalle 200–800 °C modifie peu cette valeur, dans la mesure où elle évolue dans une fourchette restreinte, soit $2,5 \pm 1$. L'étendue des valeurs change également peu dans la gamme des pH explorée, soit entre 4 et $10 \cdot 10^8 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$.

Le comportement de H1000 diffère complètement par rapport à celui des autres échantillons. En particulier, la mobilité des particules de H1000 varie considérablement en fonction du pH, à savoir de 26 à $-120 \cdot 10^8 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$. La neutralisation de la charge de surface se produit à un pH de 4,7, nettement supérieur à celui des autres solides. Ce comportement

s'expliquerait par la formation de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de silice. Une étude bibliographique montre que l'alumine a un I.E.P. de 8,5 [17,18], tandis que celui de silice est de 1,8 [19].

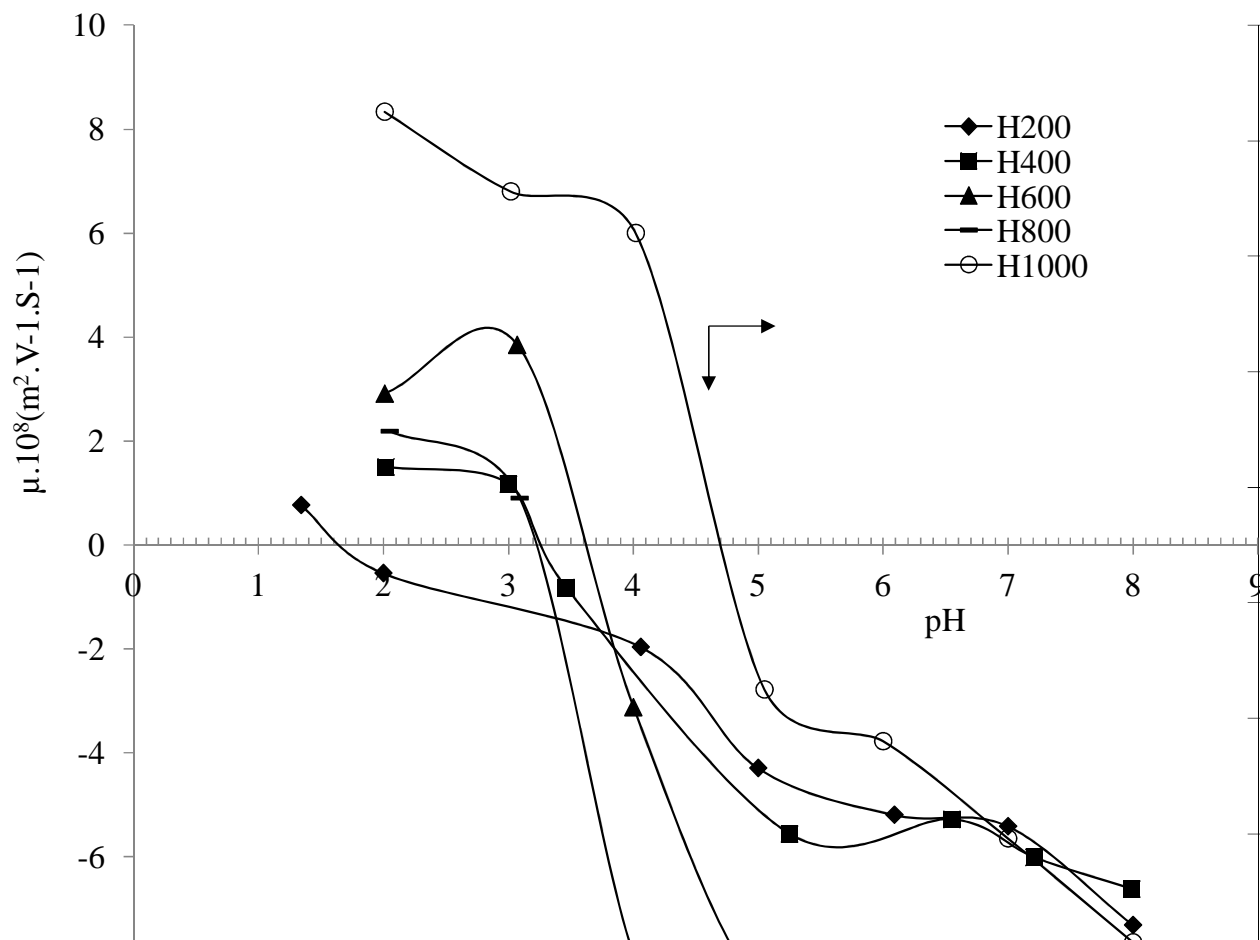


Figure II.12: Mobilité électrophorétique des solides halloysitiques traités thermiquement

II.3.7. Caractérisation texturale

II.3.7.1. Isothermes d'adsorption d'azote

L'adsorption d'azote a été effectuée à 77 K, en utilisant un appareil de mesure volumétrique, de type ASAP 2010, de la société Micromeritics (Norcross, GA, USA). Les isothermes sont représentées sur les figures II.13-14, en coordonnées volume adsorbé ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) = f (pression relative).

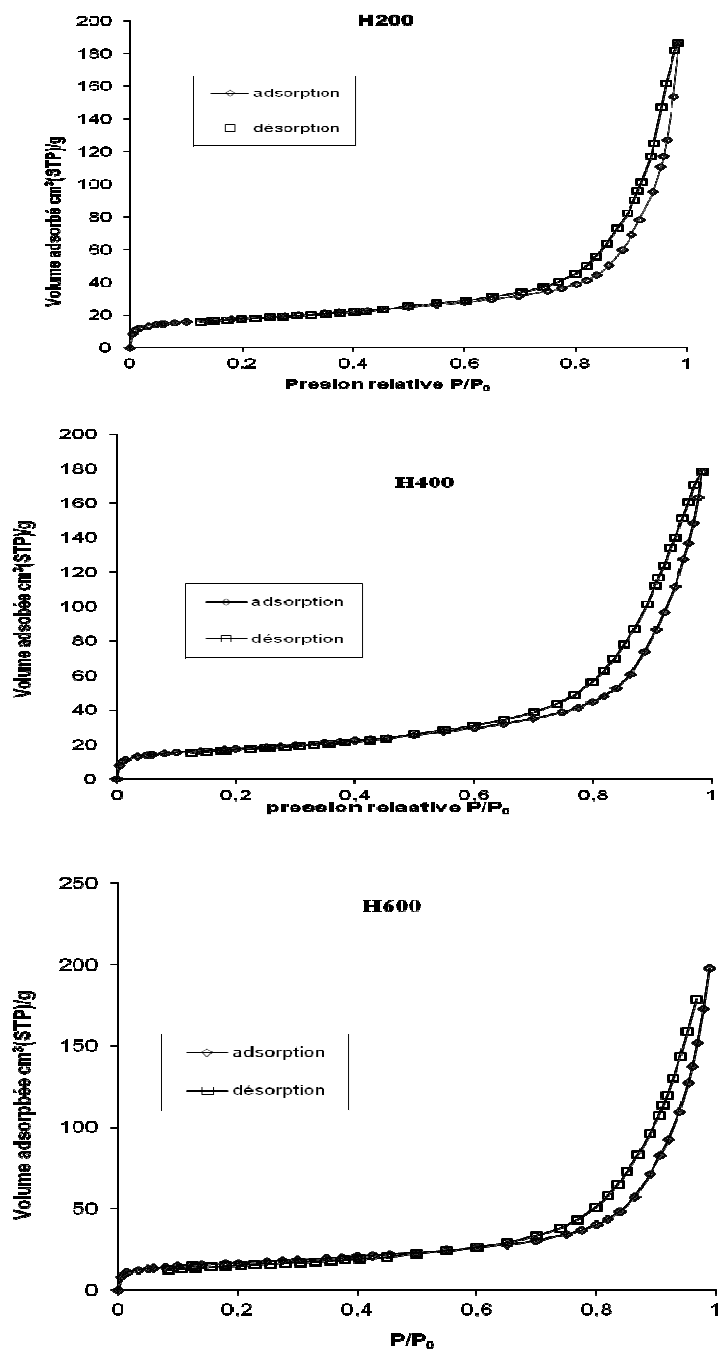


Figure II.13: Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ des solides traités à 200, 400 et 600 °C

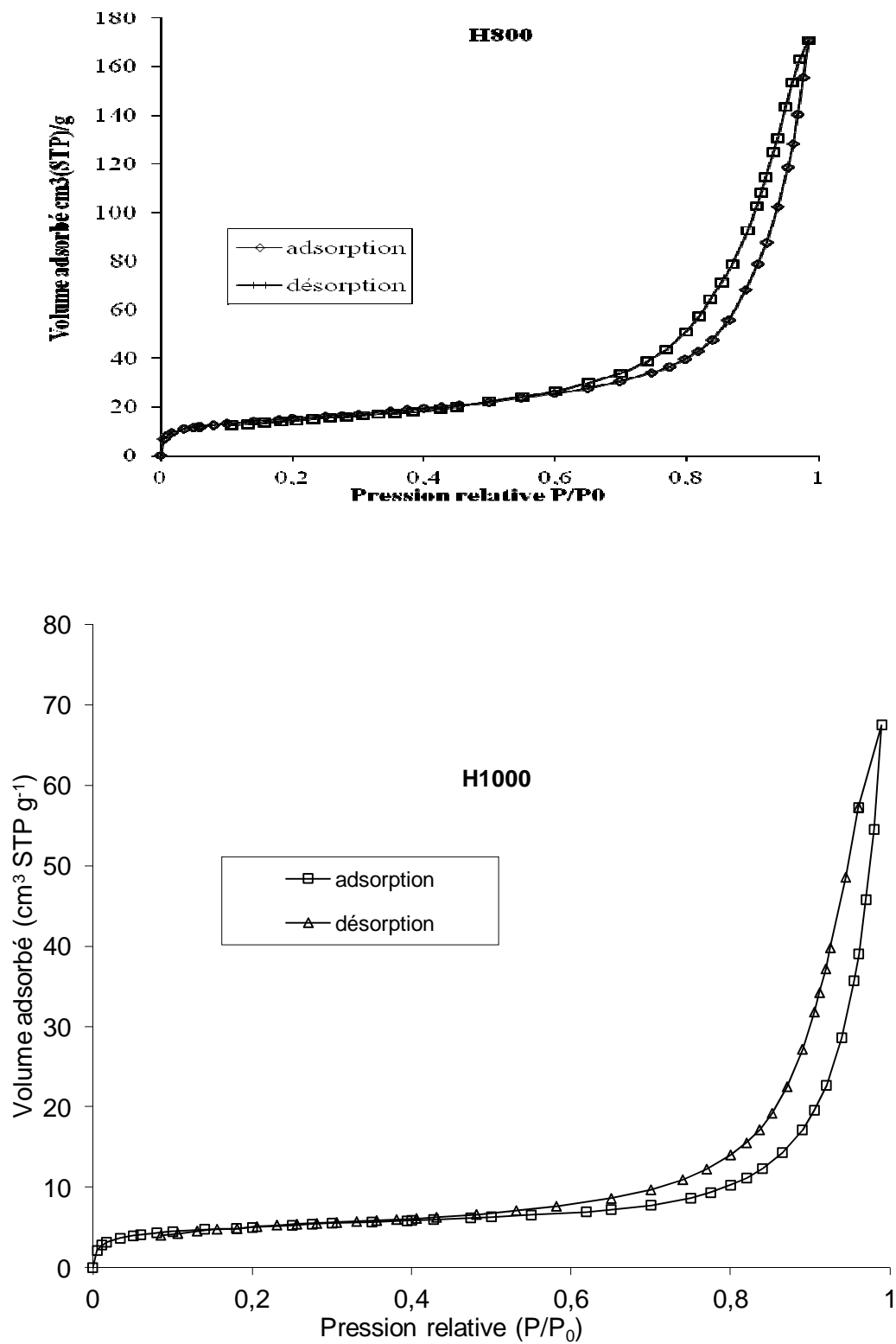


Figure II.14: Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des solides traités à 800 et 1000 °C

Pour les cinq isothermes d'adsorption-désorption, nous remarquons que la branche de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption. Les isothermes obtenues sont ainsi de type IV d'après la classification IUPAC [20]. De ce fait, les solides halloysitiques présentent une structure essentiellement mésoporeuse.

II.3.7.2. Aire spécifique

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbat-adsorbant). Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète. L'aire spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$SU = 0,269.Vm.S \quad (II.3)$$

avec :

SU: aire spécifique (m²/g)

Vm: volume de la monocouche (cm³ TPN/g)

S: surface occupée par une molécule (Å²)

La molécule d'azote occupe, à 77 K, une surface de 16,2 Å².

➤ Selon le modèle de Brunauer Emmet et Teller (B.E.T.)

Brunauer, Emmet et Teller développèrent l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{Vm.C} + \frac{(C - 1).P}{Vm.C.P_s} \quad (II.4)$$

où :

V : quantité d'adsorbat fixée à la pression P exprimée en cm³ TPN par gramme

P_s : pression de vapeur saturée du gaz

V_m : capacité de la monocouche

C : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche, E₁, et de liquéfaction,

E_L :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (II.5)$$

L'équation II.4 représente l'isotherme d'adsorption, selon B.E.T., qui présente le plus souvent une partie linéaire, pour des pressions relatives, P/P_s , comprises entre 0,05 et 0,30. L'aire spécifique des différents échantillons est calculée à l'aide de l'équation proposée par Brunauer Emmet et Teller (B.E.T). On applique cette formule en traçant $P/V(P_s-P)$ en fonction de P/P_s . On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B.

L'aire spécifique d'après B.E.T., S_{BET} , est obtenue par la formule ci-dessous:

$$S_{BET} = \frac{0,2687 \cdot S}{(A + B)} \quad (II.6)$$

Nous avons regroupé dans le tableau II.4 les résultats de S_{BET} ainsi que ceux d'un certain nombre de caractéristiques texturales, entre autres, le volume total des pores, le volume des micropores et l'aire de la surface externe, déterminés par la méthode de Harkins–Jura [21], appelée aussi méthode t. Cette dernière est particulièrement intéressante pour discriminer dans les volumes d'azote adsorbés la part correspondant à l'adsorption à l'intérieur des micropores. La méthode t a été appliquée avec succès dans le cas des argiles de type 1 :1 traitées thermiquement et chimiquement [22]. Le volume des mésopores et la distribution de la taille des pores ont été calculés à partir de la branche de désorption, en utilisant l'équation de Kelvin et la méthode BJH.

Tableau II.4: Paramètres texturaux des halloysites modifiées

Echantillon	Surface spécifique S_{BET} (m^2g^{-1})	Surface externe S_{ext} (m^2g^{-1})	Surface interne S_{int} (m^2g^{-1})	Volume total V_{total} (cm^3g^{-1})	Volume des micropores V_{micro} (cm^3g^{-1})	Volume des mésopores V_{meso} (cm^3g^{-1})	Volume des mésopores .100 Volume total (%)
H200	63,0	50,1	12,9	0,288	0,006	0,282	97,9
H400	62,7	54,8	7,9	0,276	0,003	0,273	98,9
H600	60,5	48,9	11,6	0,273	0,005	0,268	98,2
H800	54,0	49,5	4,5	0,265	0,002	0,263	99,2
H1000	17,8	9,6	8,2	0,089	0,004	0,085	95,5

La surface spécifique demeure plus ou moins constante, jusqu'à 800 °C. Au-delà, elle chute considérablement atteignant 17,8 m²/g pour H1000. Quelque soit l'échantillon, les aires de la surface externe sont plus grandes que celles de la surface interne, tandis que les volumes de micropores sont négligeables. Le volume total est principalement représenté par des mésopores. A titre d'illustration, ils constituent, pour H800, 99% du volume total. La valeur la plus basse du volume total des pores a été trouvée pour H1000. Le solide issu d'halloysite calcinée à 1000 °C consiste en des gains d'alumine et de silice amorphe. Par calcination du kaolin (même famille que l'halloysite) à environ 950 °C, Okada et al. [23] ont obtenu une microtexture se composant de grains très fins, constitués de spinelles d'alumine γ précipitant dans une matrice de silice amorphe. Une telle microtexture expliquerait la densification de la structure de H1000.

II.3.7.3. Caractérisation par la méthode BJH

La distribution de la taille des pores a été déterminée par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H.) qui est appliquée dans le cas des solides mésoporeux, à l'instar des solides halloysitiques. Les résultats sont illustrés sur les figures II.15-16.

Le diagramme de H200 montre un large pic dont le maximum se situe à 6,9 nm. Ceci confirme à nouveau le caractère mésoporeux de l'halloysite. La distribution est multimodale. Chaque mode correspond à un maximum de la courbe. L'intensité de ces maximas est inégalement répartie. La courbe H200 présente trois modes bien distincts, centrés autour de rayons de pores de 6,9, 14,3 et 19,8 nm.

Les courbes de H400, H600 et H800 sont presque identiques. La taille des pores est moins bien segmentée, les pics obtenus sont moins distincts. Ceci prouve que le traitement thermique de 400 à 800 °C conduit à la formation d'une porosité irrégulière, hétérogène, à l'intérieur de la matrice halloysitique. Les pores de H1000 ont montré la plus forte distribution comportant les trois modes. Les tailles des pores étaient 10,2, 12,3 et 16,1 nm.

H1000 présente une distribution plus étroite comparativement à H200, à l'intérieur 10,2-16,1 nm contre 6,9-19,8 nm, respectivement. Ceci pourrait être expliqué par la microtexture uniforme formée à 1000 °C (alumine γ + silice amorphe) [24], comme développé tout au long de ce chapitre.

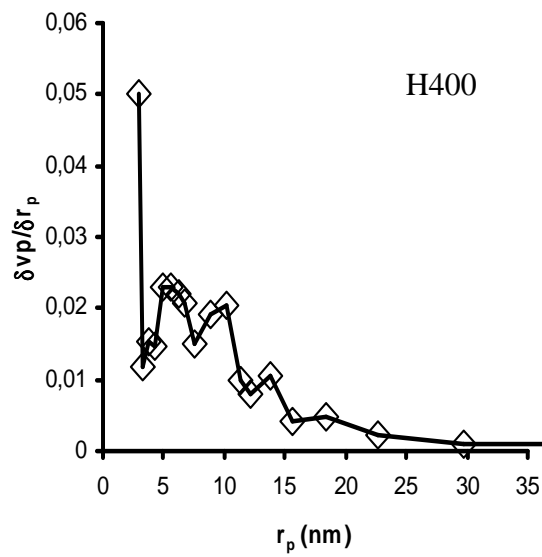
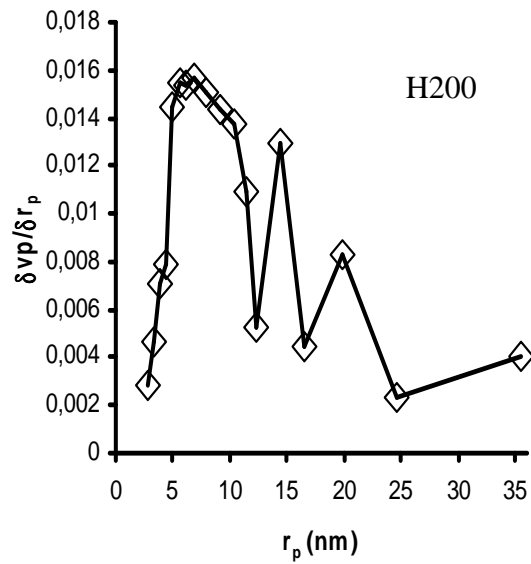


Figure II.15: Distribution de la taille des pores des solides traités à 200 et 400 °C

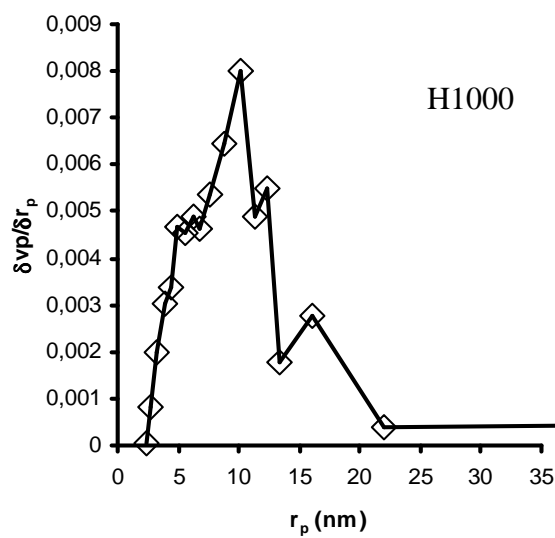
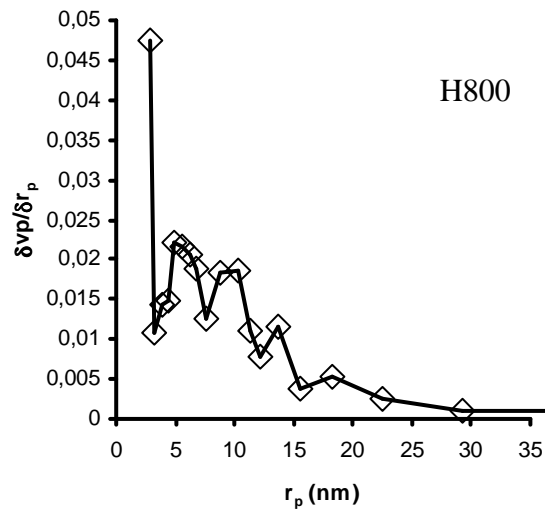
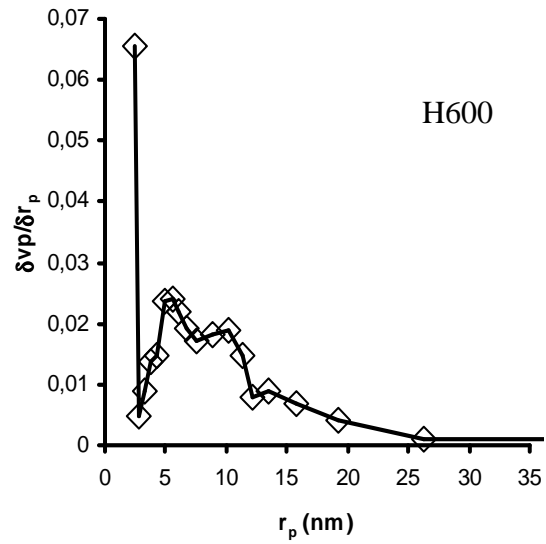


Figure II.16: Distribution de la taille des pores des solides traités à 600, 800 et 1000 °C

II.3.8. Enthalpie libre de la phase adsorbée

La mesure quantitative de l'affinité peut être représentée par la décroissance du potentiel chimique, au fur et à mesure qu'un gaz est transféré, de façon réversible et isotherme, de la phase gazeuse, sous une pression standard P_0 , vers une quantité infinie du mélange adsorbat – adsorbant, sous une pression d'équilibre P . En supposant que la phase gazeuse se comporte comme un gaz idéal, la variation du potentiel chimique est calculée par la formule suivante:

$$\Delta G = \Delta \mu = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.7})$$

Les courbes représentant la variation de $-\Delta G$ en fonction de la quantité de N_2 adsorbée, permettent de suivre l'évolution de l'affinité en fonction de la température de traitement (Figure II.17).

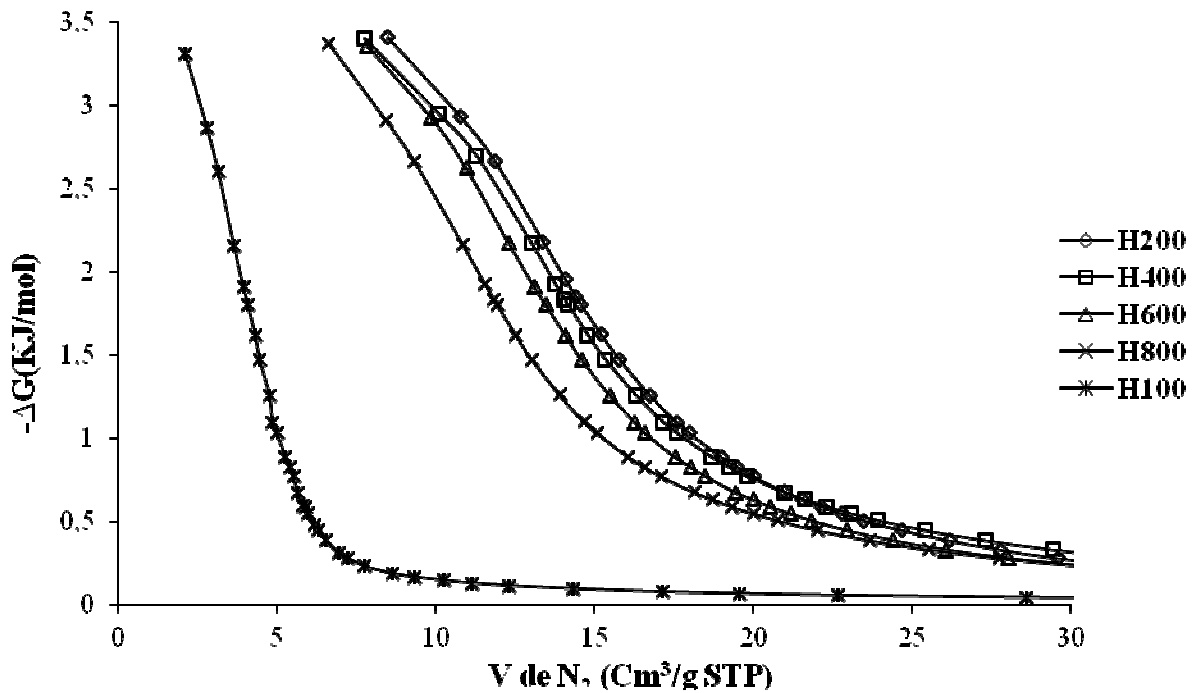


Figure II.17: Evolution de l'enthalpie libre des solides halloysitiques

L'halloysite traitée à 200 °C a la plus grande affinité d'adsorption de N₂. On constate qu'au fur et à mesure que la température de traitement augmente, l'affinité d'adsorption d'azote diminue. Pour l'ensemble de la gamme de températures explorées, l'affinité évolue selon la séquence suivante:

$$H200 > H400 > H600 > H800 \gg H1000.$$

Un grand écart est à signaler entre le solide traité à 1000 °C et le reste des échantillons. Ceci est dû, comme mentionné auparavant, aux profondes modifications, structurales et texturales, subies par H1000.

II.3.9. Chaleur isostérique

La chaleur isostérique d'adsorption, Q_{st} , est la quantité de chaleur développée lors de l'adsorption d'une mole d'azote par gramme de matériau. Elle est calculée par la relation de Clausius-Clapeyron, où $\Delta H_{ads} = -Q_{st}$:

$$\left(\frac{\partial \ln Ce}{\partial T} \right)_{Q_e} = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (II.8)$$

Expérimentalement et d'après l'équation de Dubinin-Radushkevich [21]:

$$\ln V = - \left(\frac{RT}{\beta E_o} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{P_s}{P} \right) + \ln V_o \quad (II.9)$$

On trace la courbe $\ln V$ en fonction de $\ln^2(P_s/P)$. La courbe présente une partie linéaire.

On détermine la valeur de βE_o à partir de la pente, $a = - \left(\frac{RT}{\beta E_o} \right)^2$, puis on déduit la quantité de chaleur, Q_{st} , de telle façon que :

$$Q_{st} = \beta E_o + \Delta H_L \quad (II.10)$$

avec :

ΔH_L : Enthalpie de liquéfaction de l'azote ($\Delta H_L = 5,58$ kJ/mol à 77 K)

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5: Chaleur isostérique d'adsorption de N₂ d'après l'équation de D.R.

Echantillon	Equation linéaire	Q _{st} (kJ/mol)	Coefficient de détermination (R ²)
H200	Y = -79,828 X + 5,0046	5,652	0,8455
H400	Y = -72,482X + 5,0845	5,655	0,9222
H600	Y = -83,625 X + 5,1257	5,650	0,8936
H800	Y = -77,752X+ 5,0356	5,653	0,9180
H1000	Y = -150,112X +4,0524	5,632	0,8244

La chaleur isostérique reste relativement constante, quelque soit le solide halloysitique considéré et est égale à peu près à la chaleur de liquéfaction d'azote. L'interaction site d'adsorption-adsorbat n'est vraisemblablement pas affectée par le traitement thermique.

II.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés physicochimiques d'une halloysite traitée entre 200 et 1000 °C, par palier de 200 °C. Au préalable, une caractérisation du matériau de départ a été réalisée.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de l'argile de Djebel Debbagh. L'analyse granulométrique déterminée par diffraction laser a mis en évidence une distribution hétérogène. La morphologie et la taille des cristallites ont été révélées grâce à un microscope électronique à transmission associé à un détecteur EDAX. L'image MET de l'halloysite montre des particules nanotubulaires creuses et ouvertes. Leur diamètre externe varie de 50 à plus de 100 nm, tandis que leur section interne est d'environ 10 nm. On retrouve 2 distances interréticulaires, une de 7,2 Å et l'autre de 4,4 Å. Le potentiel zêta varie considérablement en fonction du pH de la solution. La courbe de tendance est de forme logarithmique avec un point isoélectrique à peu près égal à 2,5.

Le traitement thermique consiste en une série de transformations chimiques, à l'état solide, dans l'intervalle des températures explorées. L'analyse thermique montre que la

décomposition se déroule en trois étapes: la libération de l'eau adsorbée sur la surface des particules, dans l'intervalle 50–240 °C, la déshydroxylation des groupes aluminols structuraux, entre 480 et 640 °C, et un processus de recristallisation à environ 1000 °C. Les solides halloysitiques conservent la morphologie nanotubulaire jusqu'à 600 °C. A 1000 °C, les nanotubes ont été endommagés. La structure cristalline de l'halloysite est stable jusqu'à 400 °C. Une structure mal organisée et une amorphisation progressive de la structure ont été obtenus entre 600 et 800 °C, due vraisemblablement à la libération des groupements OH. Les spectres FTIR de H600 et H800 confirment cette amorphisation. A partir de ces substances amorphes, un processus de réarrangement se produit, à 1000 °C. Il est matérialisé par la formation d'alumine γ et SiO₂ amorphe. L'analyse FTIR révèle la présence de trois bandes, dans la région 3900–3600 cm⁻¹, correspondant à la liaison hydrogène entre les divers groupes hydroxyles, disponibles dans l'alumine. Le traitement thermique dans l'intervalle 200–800 °C modifie peu la valeur du point isoélectrique, dans la mesure où elle évolue dans une fourchette restreinte, soit $2,5 \pm 1$. La mobilité électrophorétique des particules de H1000 varie considérablement en fonction du pH, à savoir de 26.10^8 à -120.10^8 m².V⁻¹.S⁻¹. La neutralisation de la charge de surface se produit à un pH de 4,7, nettement supérieur à celui des autres solides.

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂, à 77 K, sont de type IV d'après la classification IUPAC. De ce fait les solides halloysitiques présentent une structure mésoporeuse. La surface spécifique diminue considérablement, passant de 63 m²/g pour H200 à 17,8 m²/g pour H1000. Quelle que soit l'échantillon, le volume total est principalement représenté par des mésopores, tandis que la distribution des pores de taille est multimodale. Le traitement thermique de 400 à 800 °C conduit à la formation d'une porosité irrégulière, hétérogène, à l'intérieur de la matrice halloysitique. L'affinité d'adsorption diminue au fur et à mesure que la température du traitement augmente, cette diminution est notable pour H1000. L'affinité évolue selon la séquence suivante:



BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Durand-Delga, Mise au point sur la structure du N-E de la Berbérie. Bulletin Service Carte Géologique. Algérie 39 (1969) 89–131.
- [2] S.R. Levis, P.B. Deasy, International journal of Pharmaceutic 243 (2002) 125.
- [3] G. Tari, I. Bobos, C.S.F. Gomes, J. M. F. Ferreira, Journal of Colloid Interface Sci. 210 (1999) 360.
- [4] M. Alkan, O. Demirbas, M. Dogan, Microporous Mesoporous Materials 83 (2005) 51.
- [5] C. Appel, L.Q. Ma, R.D. Rhue, E. Kennelley, Geoderma 113 (2003) 77.
- [6] Y. Hu, H. Jiang, D. Wang, Minerals Engineering 16 (2003) 1221.
- [7] I. Heidmann, I. Christl, C. Leu, R. Kretzschmar, J. Colloid Interface Sci. 282 (2005) 270.
- [8] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, Phys. Chem. C 112 (2008) 15742–15751.
- [9] G. Qiu, T. Jiang, G. Li, X. Fan, Z. Huang, Scand. J. Metall. 33 (2004) 121–128.
- [10] S. Mellouk, S. Cherifi, M. Sassi, K. Marouf-Khelifa, A. Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa, Appl. Clay Sci. 44 (2009) 230–236.
- [11] R. Marouf, N. Khelifa, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, J. Colloid Interface Sci. 297 (2006) 45–53.
- [12] S.Y. Lee, S.J. Kim, Appl. Clay Sci. 22 (2002) 55.
- [13] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Kloprogge, J. Colloid Interface Sci. 226 (2000) 318–327.
- [14] R.L. Frost, J. Kristof, G.N. Paroz, J.T. Kloprogge, J. Colloid Interface Sci. 208 (1998) 216–225.
- [15] M.J. Wilson, Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods, Chapman & Hall, Londres, 1995.
- [16] K. Sohlberg, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides, J. Am. Ceram. Soc. 121 (1999) 7493–7500.
- [17] K. T. Valsaraj, P. M. Jiam, R. R. Kommalapati, J. S. Smith, Sep. Purif. Technol. 13(1998)137-145.

- [18] A. S. Gawade, A. K. Vanjara, M.R. Sawant. *Sep. Purif .Technol.*41 (2005) 65—71
- [19] M. Kosmuski, E.Maczka, W.Janusz,J.B.Rosenholm, *J. Colloid Interface Sci.* 250 (2002) 99-103
- [20] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* 57(4) (1985) 603.
- [21] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [22] C. Volzone, J. Ortiga, *Applied Clay Science* 32 (2006) 87–93.
- [23] K. Okada, H. Kawashima, Y. Saito, S. Hayashi, A. Yasumori, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1241–1244.
- [24] Y. Saito, T. Motohashi, S. Hayashi, A. Yasumori, K. Okada, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1615–1621.

CHAPITRE III

RECUPERATION DU CADMIUM (II) OU DU PLOMB (II)

(ADSORPTION SINGLE)

III.1. INTRODUCTION

Les métaux lourds, tels que le plomb et le cadmium, sont très utilisés dans de nombreuses industries, néanmoins, ces matériaux sont préjudiciables à l'environnement en raison de leur caractère non biodégradable et persistant. Leur toxicité est accentuée grâce à leur accumulation dans les tissus vivants et à la bioamplification conséquente dans la chaîne alimentaire [1]. Le plomb est disponible dans l'air et l'eau à partir d'une multitude de sources [2], telles que les fonderies, batterie au plomb, carburant, industrie du papier, industrie des munitions...

Les effets toxiques de Pb sur les systèmes nerveux, cardiovasculaire, de circulation sanguine, sur les organes vitaux comme le cerveau et les reins, sur le développement limité du quotient intellectuel (QI)... ont fait l'objet de nombreuses investigations [3]. A titre d'illustration, l'intoxication au plomb, encore appelée saturnisme, résulte de l'accumulation de ce dernier dans les tissus humains, à la suite de l'exposition répétée aux objets ou aux aliments contenant ce métal. La présence du plomb dans l'organisme humain engendre d'énormes problèmes de santé (maux de tête, douleurs abdominales, troubles visuelles...) qui peuvent conduire à une anémie ou une paralysie voire la mort chez les enfants.

Les effets toxiques du cadmium ont reçu autant d'attention que ceux du plomb. Ses sources dans l'environnement sont placage des métaux, fonderie, industries minières, fabrication des batteries au nickel, engrais phosphatés, industries des peintures, des pigments et alliages... [4]. L'intoxication par le cadmium, accentuée en cas de carence en calcium, conduit à une atteinte des poumons, du foie et des reins, des lésions osseuses, le cancer et l'hypertension, sans oublier le redoutable itai-itai [5].

Différentes techniques ont été employées pour éliminer les métaux lourds, telles que la précipitation électrochimique, échange ionique, phytoextraction, ultrafiltration, séparation membranaire, électroflottation. Chacune de ces méthodes recèle des insuffisances. Un inconvénient majeur de la précipitation est la production de boues [6,7]. L'échange ionique est considéré comme étant une meilleure alternative, mais coûteuse économiquement. L'adsorption demeure l'un des procédés les plus utilisés pour éliminer ces polluants, car elle est facile à mettre en œuvre et peu onéreuse.

De nombreuses études ont été menées sur l'emploi des argiles en tant qu'adsorbant afin d'éliminer des ions métalliques à partir de phases aqueuses. Citons à titre d'exemple, Zn (II) par la bentonite naturelle [8] et illite [9], Mn (II), Co (II), Ni (II) et Cu (II) par du kaolin brute [10], Co (II) par la sépiolite [11]... Des argiles modifiées ont également été utilisées: bentonite échangé avec Na⁺ pour Cr (III), Ni (II), Zn (II), Cu (II) et Cd (II) [12], montmorillonite modifiée par des tensioactifs pour Cu (II) et Zn (II) [13]...

Le but de ce chapitre est d'examiner la possibilité d'utiliser des halloysites traitées thermiquement à différentes températures, en vue de récupérer le cadmium ou le plomb, à partir de phases aqueuses. Différents paramètres sont considérés, tels que le pH de la solution, le ratio solide/solution, le temps, la concentration et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption ainsi qu'une étude thermodynamique.

III.2. RECUPERATION DE Cd²⁺ OU Pb²⁺

III.2.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 0,05 g de matériau sont mélangés avec 25 mL de solution de nitrate de cadmium (Cd(NO₃)₂ .4H₂O) ou nitrate de plomb (Pb(NO₃)₂), à pH= 6,5 et 6, respectivement, et à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est ± 0,5 K. L'équilibre est atteint au bout de 2 heures. Par la suite, le mélange est filtré. La quantité d'ions cadmium ou plomb adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale.

Ces différents paramètres ont été pris suite à une optimisation du pH, du ratio solide/solution et du temps de contact. Les tableaux III.1 et III.2 regroupent l'ensemble des conditions opératoires pour le plomb et le cadmium, respectivement.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante:

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{III.1})$$

où C_i: Concentration initiale des ions M²⁺ (mg/L)

C_e: Concentration des ions M²⁺ à l'équilibre (mg/L)

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t, respectivement, soit

$$Q_t = (C_i - C_t) \cdot V / M \quad (\text{III.2})$$

avec:

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

Tableau III.1: conditions opératoires considérées pour l'adsorption du cadmium

1 / Ratio solide/solution				
Temps de Contact (h)	Concentration $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)		Température (°C)
2	40	2 4 6 8 10		25
2 / pH				
Temps De contact (h)	Concentration de l'adsorbant (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	40	2	2 3,5 5 6,5 8	25
3 / Cinétique				
Temps de Contact (mn)	Concentration de l'adsorbant (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
3	40	2	6,5	25
5				
10				
20				
40				
60				
120				
4 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbant (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	10 20 40 60 100 200	2	6,5	25 40 55
Les adsorbants sont : H200, H400, H600, H800 et H1000 (halloysite traitée thermiquement à 200, 400, 600, 800 et 1000°C respectivement)				

Tableau III.2: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption du plomb

1 / Ratio solide/solution				
Temps de Contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)		Température (°C)
2	40	2 4 6 8 10		25
2 /pH				
Temps De contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	40	2	2 3,5 5 6	25
3 / Cinétique				
Temps de Contact (mn)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
3	40	2	6	25
5				
10				
20				
40				
60				
120				
4 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	10 20 40 60 100 200	2	6	25 40 55
Les adsorbants sont : H200, H400, H600, H800 et H1000 (halloysite traitée thermiquement à 200, 400, 600, 800 et 1000°C respectivement)				

III.3. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES

III.3.1. Effet du ratio solide/solution

L'influence du ratio solide/solution sur la capacité de récupération est illustrée sur la figure III.1.

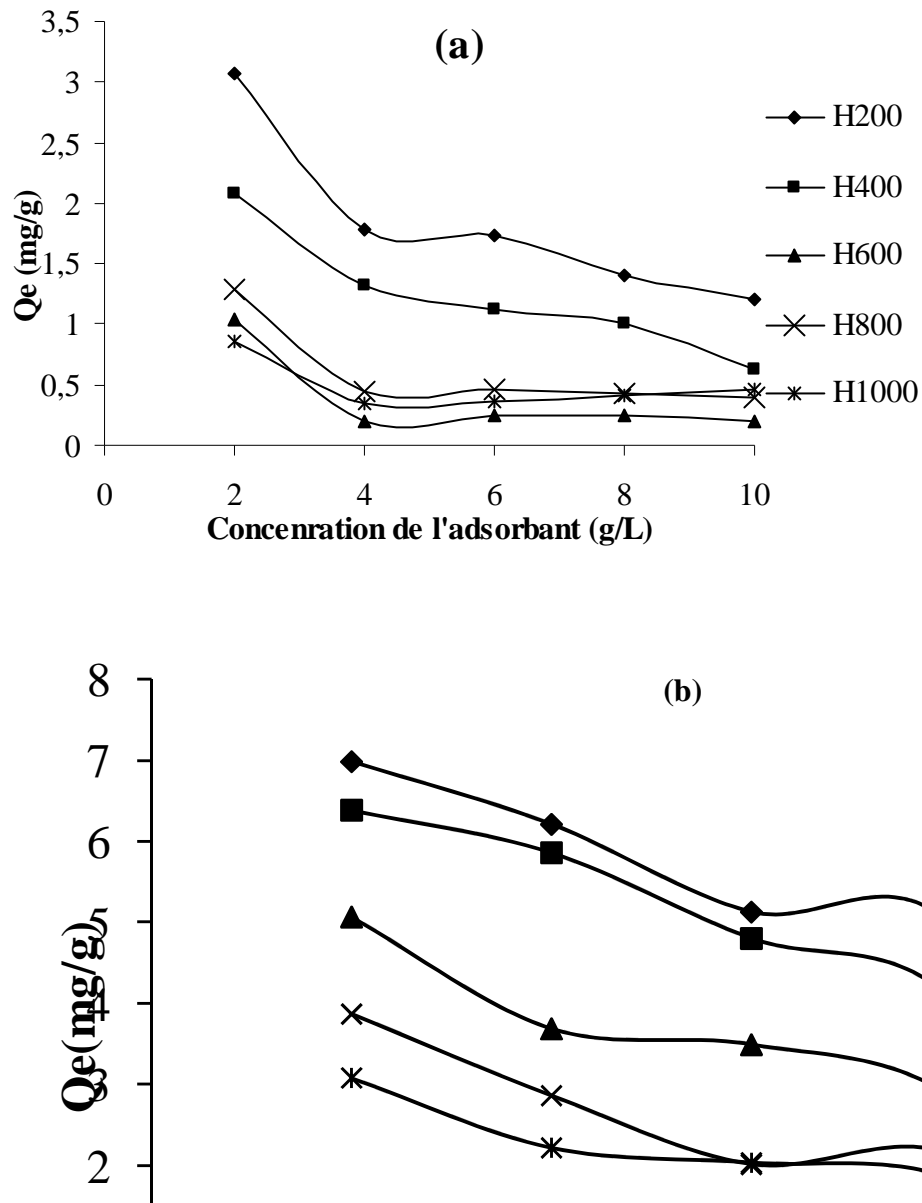


Figure III.1: Effet de la concentration solide/liquide sur la quantité adsorbée par l'halloysites traitées thermiquement : (a): cadmium ; (b): plomb

Nous constatons que la quantité adsorbée diminue au fur et à mesure que le ratio augmente. Ce résultat est en accord avec la bibliographie [14]. Le maximum est obtenu pour un ratio de 2 g/L pour les deux polluant. Ce dernier sera pris en considération pour la suite des travaux.

III.3.2. Effet du pH

La capacité de fixation du cadmium ou du plomb par les différents solides halloysitiques a été étudiée sur une gamme de pH allant de 2 à 8 pour le cadmium et de 2 à 6 pour le plomb. Les figures III.2 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par chaque matériau en fonction du pH de la solution.

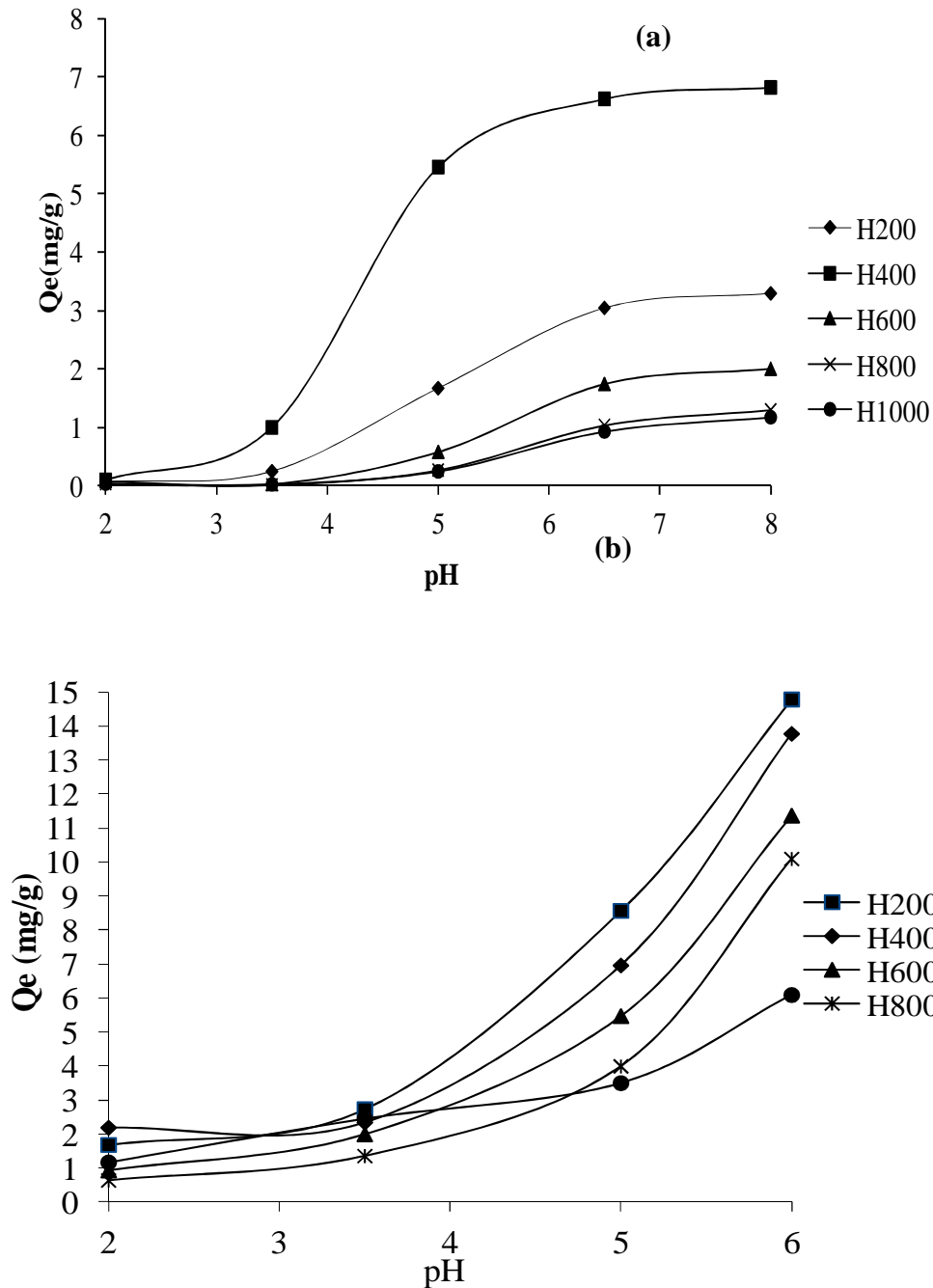


Figure III.2: Effet du pH sur la quantité du plomb adsorbée par les halloysites modifiées : (a): cadmium ; (b): plomb

La capacité de rétention est favorisée par l'augmentation du pH. Quelque soit le pH, la quantité adsorbée par les différents solides suit les séquences suivantes:

Pour le cadmium :

$$H400 > H200 > H600 > H800 > H1000$$

Pour le plomb :

$$H200 > H600 > H600 > H800 > H1000$$

Pour la suite de l'expérimentation, nous avons ajusté le pH des solutions à 6,5 et 6 pour l'adsorption du cadmium et du plomb respectivement.

III.4. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption, exprimée en terme de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [15]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbant et de l'interaction adsorbant-adsorbant [16].

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur les figures III.3 et III.4.

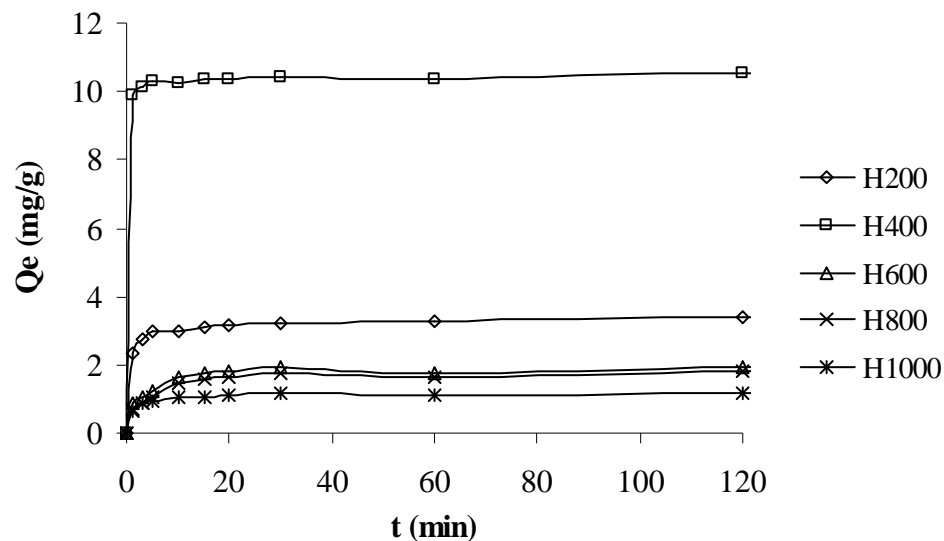


Figure III.3: Cinétique d'élimination des ions Cd^{2+} par les différents solides, Conditions expérimentales: $T=25^{\circ}C$, $pH = 6,5$, $[Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]_0 = 40$ mg/L, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 50 mg.

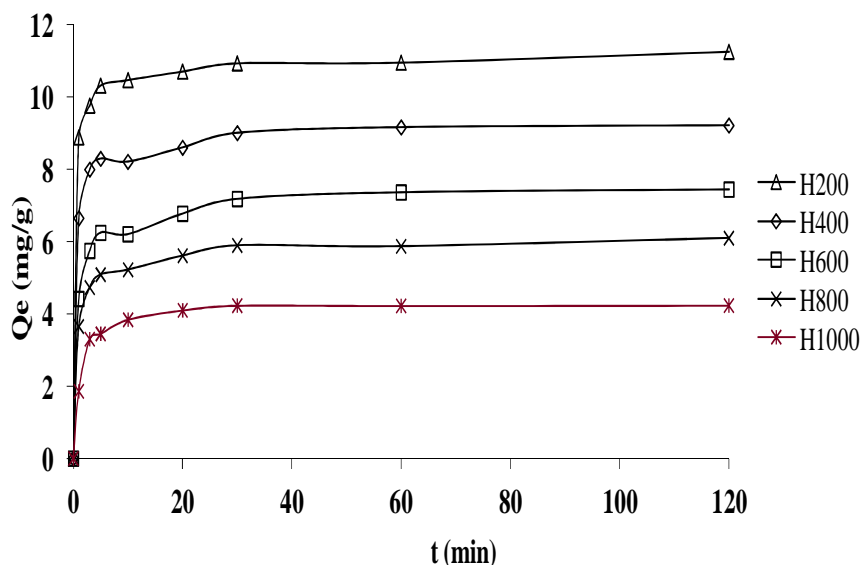


Figure III.4: Cinétique d'élimination des ions Pb^{2+} par les différents solides, Conditions expérimentales: $T=25^{\circ}C$, $pH = 6$, $[Pb(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]_0 = 40 \text{ mg/L}$, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 50 mg.

L'adsorption du cadmium et du plomb est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue d'une heure de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation de métaux lourds tels que le cuivre, le zinc, le plomb, le cadmium par les argiles, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [17, 18].

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption des polluants, plusieurs modèles cinétiques sont mis à contribution.

III.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [19] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , soit:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (III.3)$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation III.2 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \quad (III.4)$$

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : Temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-k_1/2,303$. L'application du modèle est illustrée sur le figure III.5.

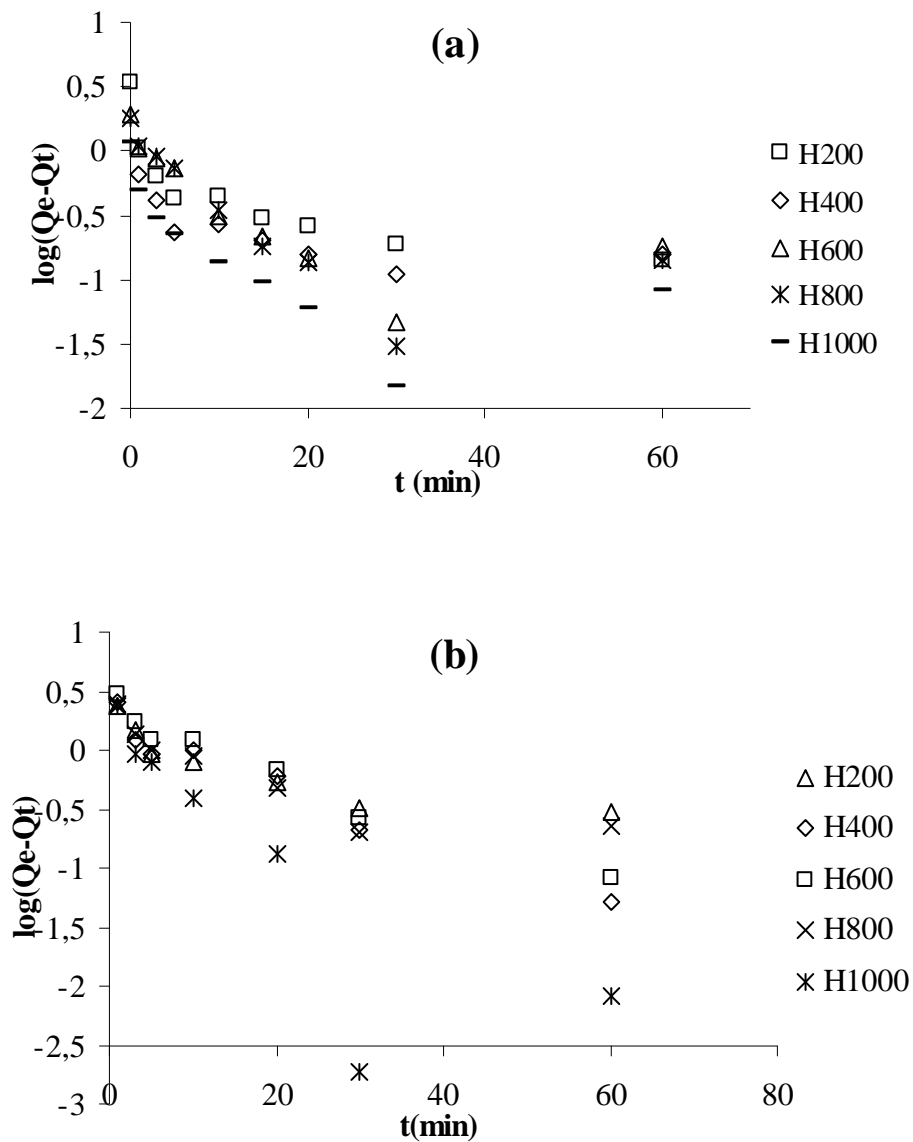


Figure III.5 : Application du modèle pseudo-ordre 1 à l'adsorption (a): cadmium; (b): plomb

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats car au lieu de droites nous obtenons des courbes. Les paramètres de linéarisation déterminés à partir de ces courbes sont regroupés dans les tableaux III.3 et III.4

Tableau III.3: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre pour le cadmium

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	$Q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	$Q_{\text{ecal}}(\text{mg/g})$	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2
H200	3,394	0, 845	0,0385	0,5856
H400	10,540	0,667	0,0387	0,2905
H600	2,305	0,712	0,0421	0 ,4683
H800	1,787	0,709	0,0475	0,4963
H1000	1,165	0,296	0,0426	0,4129

Tableau III.4: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	$Q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	$Q_{\text{ecal}}(\text{mg/g})$	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2
H200	11,252	1,33	0,0059	0,7290
H400	9,210	1,726	0,0114	0,9522
H600	7,441	2,093	0,0108	0,9540
H800	6,097	1,364	0,0072	0,7441
H1000	4,111	1,732	0,0025	0,4099

Les valeurs sur les tableaux confirment la non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{exp} , et calculées, Q_{ecal} . En plus le coefficient de détermination est très faible.

III.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [20] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{III.5})$$

En intégrant l'équation III.4 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{III.6})$$

où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

La vitesse initiale d'adsorption, h , à $t \rightarrow 0$ est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{III.7})$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t (figure III.6). Les paramètres de linéarisation sont présentés dans les tableaux III.5 et III.6.

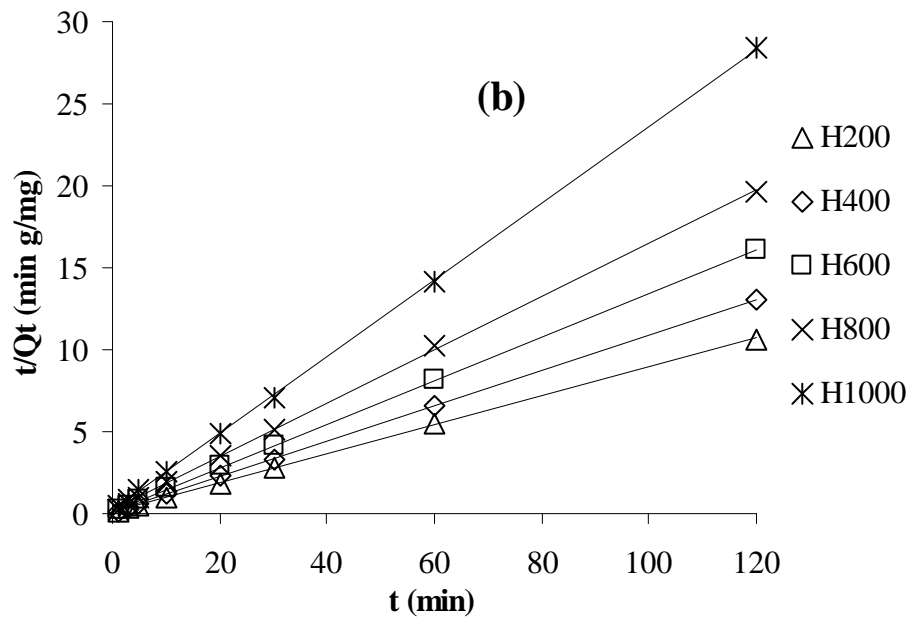
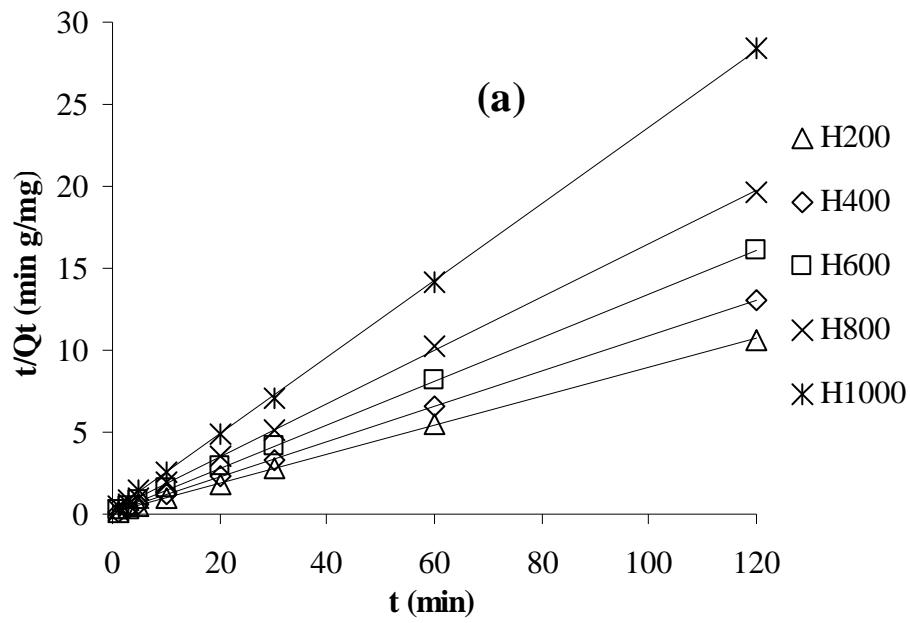


Figure III.6 : Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption
(a): cadmium; (b): plomb

Tableau III.5: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour le cadmium

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
H200	3,39	3,39	3,19	0,2768	0,9996
H400	10,54	10,53	50,75	0,4681	1
H600	1,95	1,96	0,86	0,2228	0,9969
H800	1,78	1,80	0,84	0,2591	0,9963
H1000	1,16	1,16	1,08	0,7996	0,9989

Tableau III.6: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour le plomb

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
H200	11,25	11,26	15,65	0,1236	0,9998
H400	09,21	9,27	11,15	0,1303	0,9999
H600	07,44	7,52	5,54	0,0982	0,9998
H800	06,10	6,13	4,62	0,1242	0,9997
H1000	04,11	4,15	6,96	0,4120	0,9998

Les résultats montrent que l'adsorption du cadmium et du plomb suivent parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , tendent vers 1. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption.

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h , le solide H400 adsorbe très rapidement le cadmium. Cette vitesse est respectivement 37,04 et plus de 14 fois plus grande, comparativement à H200 et à H400. Tandis que les vitesses d'adsorption du plomb par H200 et H400 sont presque identiques. Ces deux matériaux pourraient ainsi se révéler très efficace

quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à grande échelle. Le temps de contact est, en effet, un paramètre primordial dans tout procédé industriel.

III.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes:

- transport dans la solution;
- diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [21] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [22] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{III.8})$$

Où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du cadmium et du plomb sont représentés sur la figure III.7 et dans les tableaux III.7 et III.8 respectivement.

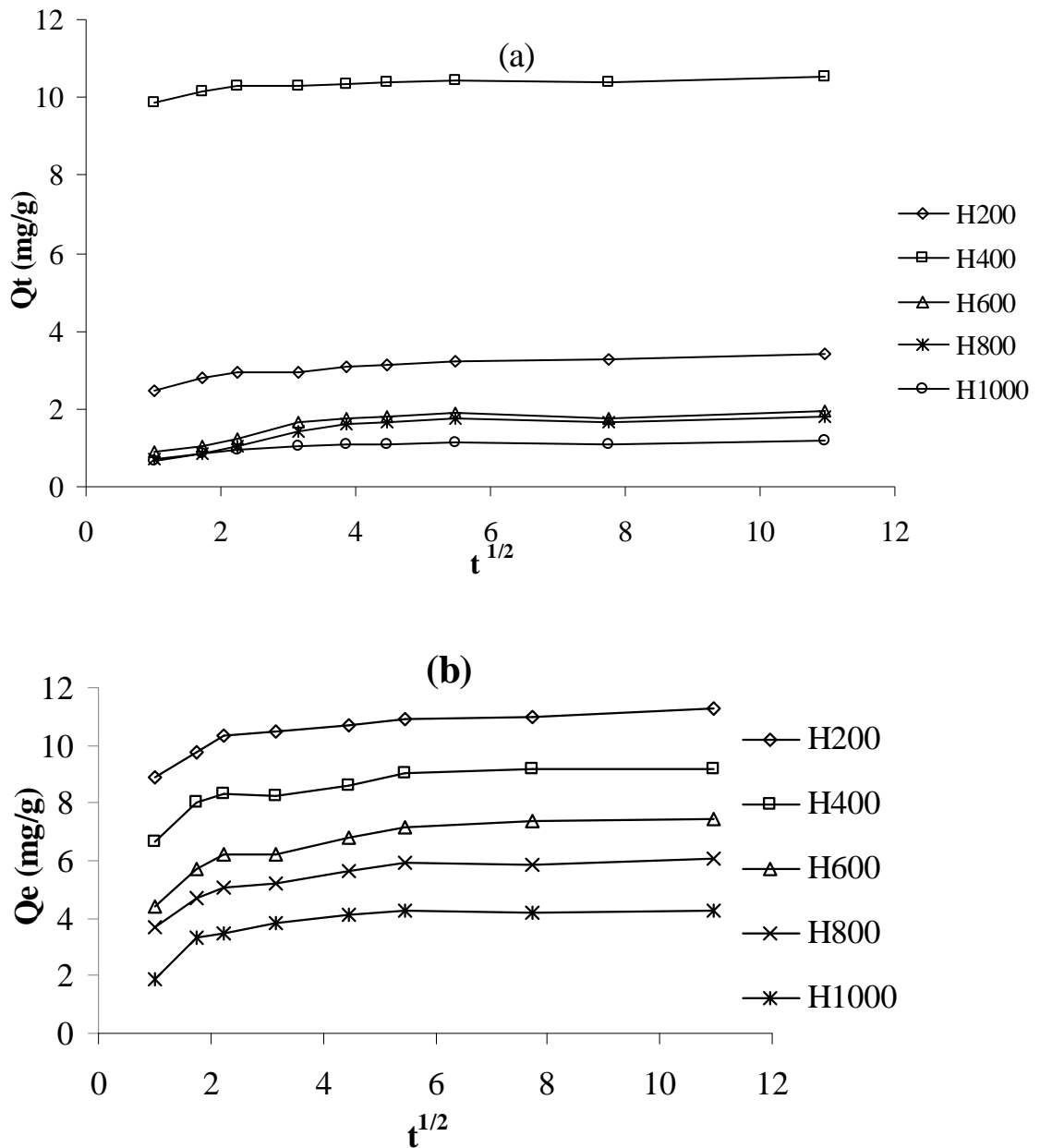


Figure III.7: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption (a): cadmium; (b): plomb

Les tracés de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution. Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans les tableaux III.7 et III.8 sont $> 0,98$. Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite.

Les valeurs de k_{id} évoluent selon les séquences :

Pour le cadmium H600 > H800 > H200 > H400 > H1000

Pour le plomb H600 > H400 > H800 > H200 > H1000

Ceci peut être attribué à une combinaison entre les différents paramètres physiques, tels que la dimension des particules, la surface spécifique et la taille des pores [23].

Tableau III.7: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le cadmium

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	Q_{exp} (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
H200	3,36	0,0654	2,84	0,9996
H400	10,54	0,0545	10,13	0,9905
H600	1,95	0,1067	1,32	0,9967
H800	1,78	0,0957	1,23	0,9902
H1000	1,16	0,0503	0,88	0,9906

Tableau III.8: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le plomb

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	Q_{exp} (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
H200	11,25	0,1991	9,83	0,9943
H400	09,21	0,3413	7,11	0,9924
H600	07,44	0,4215	4,87	0,9997
H800	06,10	0,2911	4,30	0,9998
H1000	04,11	0,1702	3,313	0,9867

L'échantillon H200 ayant des grandes surfaces spécifiques (63,2 m²/g) et un nombre de pores importants, comparativement à H1000 (17,81 m²/g), favorise la diffusion intra-particulaire ($K_{\text{id}}=0,0654$) des ions du cadmium et celle des ions du plomb ($K_{\text{id}}=0,1991$) à l'intérieur de ses pores.

L'épaisseur de la couche limite, l , décroît avec l'augmentation de la température traitement pour l'ensemble des échantillons et cela pour les ions du cadmium et du plomb, à l'exception de l'échantillon H400 qui présente l'épaisseur le plus grand de la couche limite et cela pour les ions du cadmium.

L'épaisseur de la couche limite, l , croît selon les séquences suivantes :

Pour le cadmium H400 > H200 > H600 > H800 > H1000

Pour le plomb H200 > H400 > H600 > H800 > H1000

L'augmentation de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique d'adsorption. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. A l'instar

de la diffusion externe, d'autres mécanismes, tels que l'échange d'ions, pourrait intervenir [24].

III.4.4. Modèle de diffusion de Boyd

Pour déterminer la vitesse réelle contrôlant les étapes d'adsorption, les résultats expérimentaux sont analysés en appliquant le modèle de Boyd [25]:

$$F = 1 - (6 / \pi^2) \text{Exp} (- B_t) \quad (\text{III.9})$$

Où F: Fraction de soluté adsorbée au temps de contact t.

B_t : Fonction mathématique de F donnée par :

$$F = Q_t / Q_e \quad (\text{III.10})$$

Q_t et Q_e sont respectivement les quantités adsorbées au temps t et à l'équilibre, exprimées en mg/g. La substitution de (III.10) dans (III.9) donne:

$$B_t = - 0,4977 - \text{Ln} [1 - (Q_t / Q_e)] \quad (\text{III.11})$$

Les valeurs de B_t sont calculées pour chaque F. Lorsque le modèle de Boyd s'applique, le tracé de B_t en fonction du temps conduit à une droite affine. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption dépend essentiellement du transfert externe. L'application de ce modèle est présentée sur la figure III.8, les paramètres cinétiques étant représentés dans les tableaux III.9 et III.10.

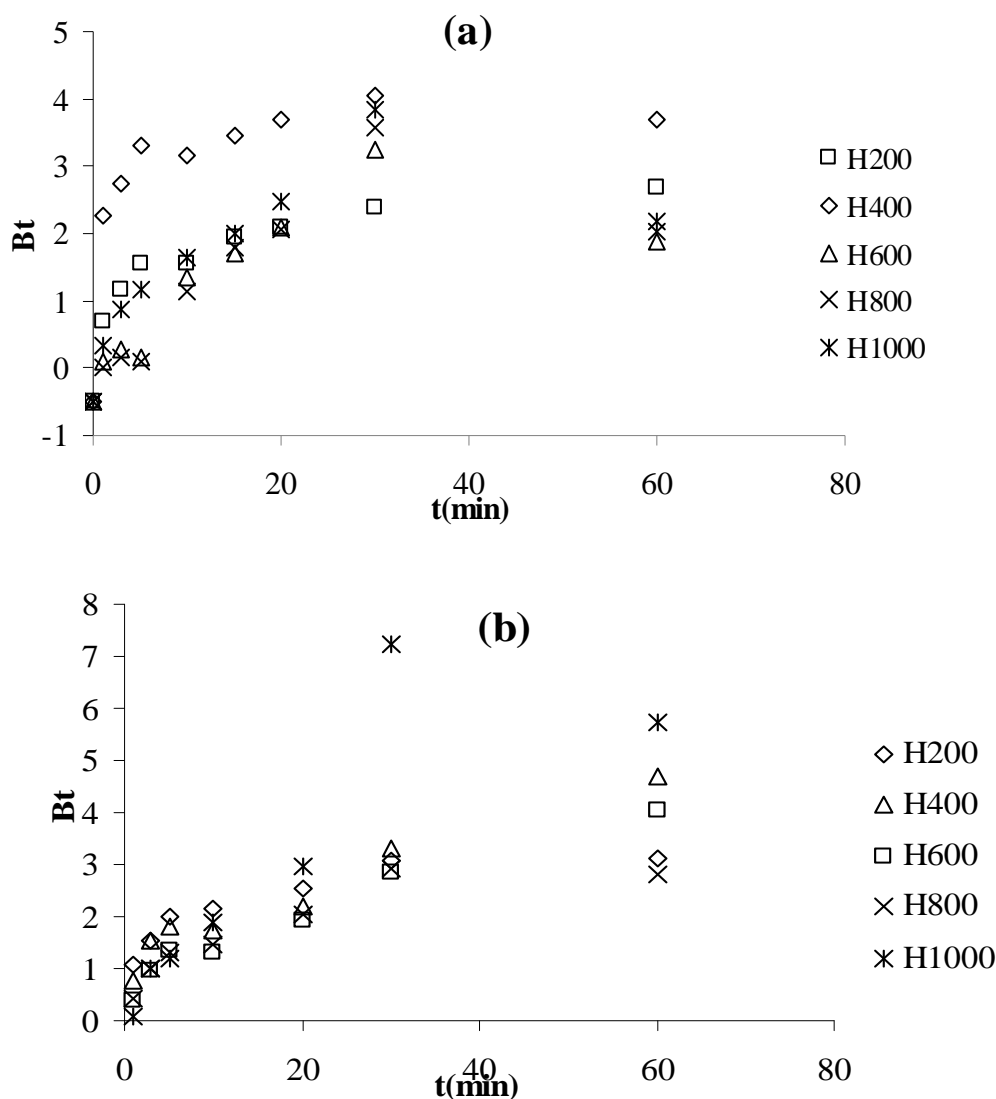


Figure III.9: Application du modèle de diffusion de Boyd à l'adsorption du cadmium : (a) et du plomb : (b)

La linéarité de la fonction $B_t = f(t)$ fournit des informations utiles pour distinguer entre les transferts externe et interne, dans la limitation de la vitesse d'adsorption [26]. Un tracé linéaire montre que le processus d'adsorption est régi par la diffusion dans la couche limite [27]. Les courbes obtenues (figure III.9) montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas de la rétention du cadmium ou du plomb par les halloysites modifiées. En conséquence, le phénomène d'adsorption n'est pas essentiellement limité par le transfert externe.

Tableau III.9: Paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd pour le cadmium

Adsorbant	Diffusion de Boyd			
	Q _{ecal} (mg/g)	K _s	Ordonnée à l'origine	R ²
H200	2,45	0,027	0,449	0,965
H400	42,88	0,043	3,261	0,635
H600	3,28	0,369	0,689	0,417
H800	2,97	0,043	0,590	0,445
H1000	3,94	0,043	0,874	0,423

Tableau III.10: Paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd pour le plomb

Adsorbant	Diffusion de Boyd			
	Q _{ecal} (mg/g)	K _s	Ordonnée à l'origine	R ²
H200	8,45	0,032	1,636	0,729
H400	5,33	0,060	1,177	0,952
H600	3,55	0,057	0,771	0,954
H800	4,47	0,038	0,999	0,744
H1000	3,44	0,109	0,745	0,719

D'après les résultats des tableaux III.9 et III.10, nous remarquons que les quantités adsorbées calculées sont très éloignées de celles trouvées expérimentales. Par ailleurs, les valeurs du coefficients de détermination sont faibles, ce qui confirme la non validité du modèle.

III.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du cadmium ou du plomb à 25 °C, 40 °C et 50 °C, par les halloysites brute et traitée thermiquement, sont représentées sur les figures III.10 et III.11, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité d'ions de cadmium ou celle des ions du plomb restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 2 h a été considéré pour la suite des travaux. Conxita Lao et al. [28] ont montré que la rétention du cadmium ou du plomb par la leonardite augmente jusqu'à 120 min, par la suite, toute évolution devient insignifiante.

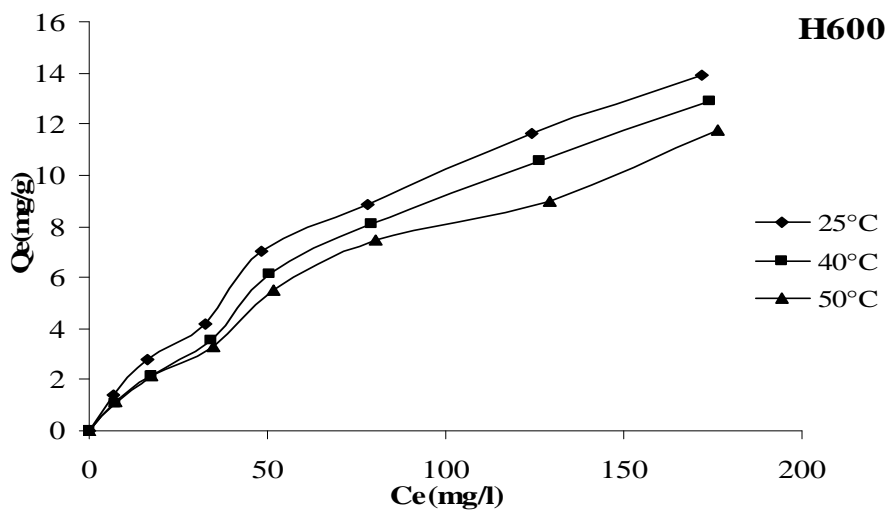
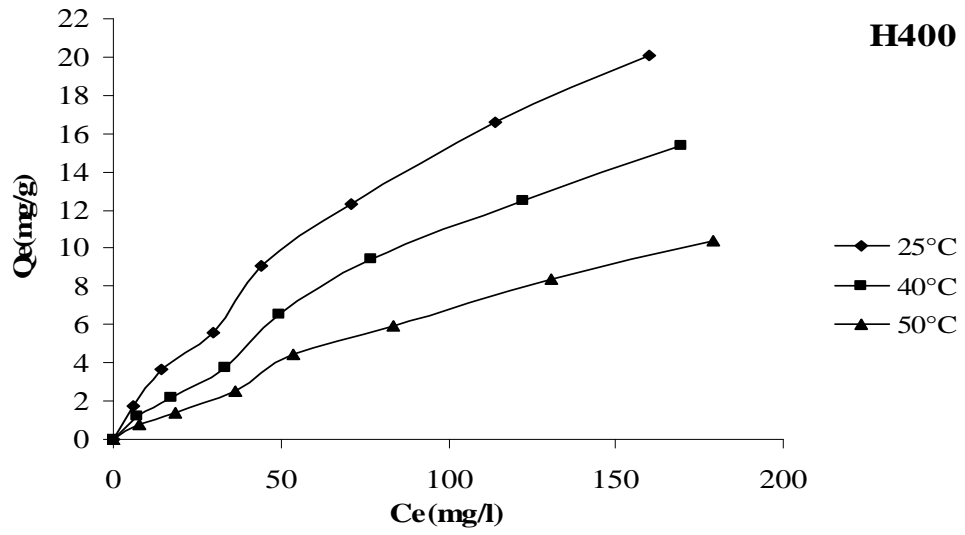
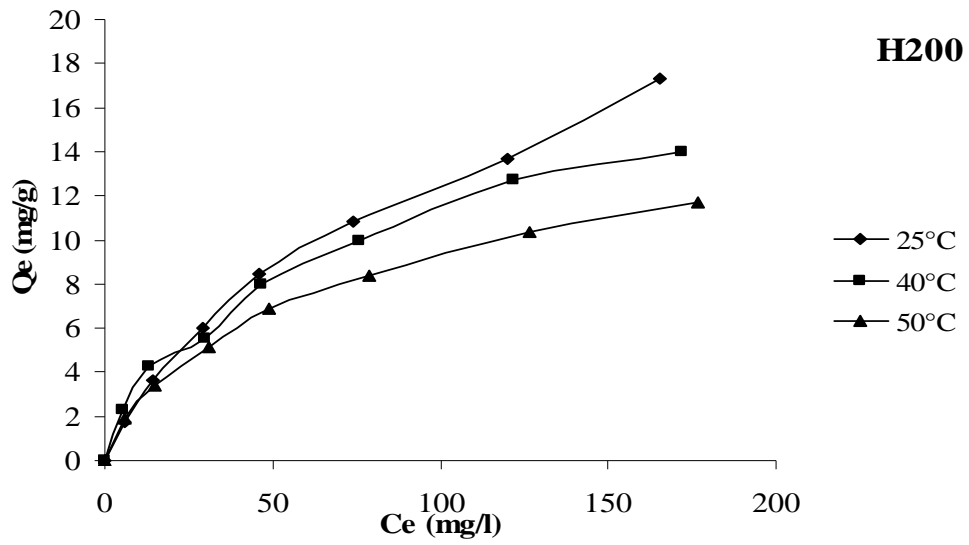


Figure III.10: Isothermes d'adsorption des ions cadmium par les halloysites traitées thermiquement à 200, 400 et 600 °C

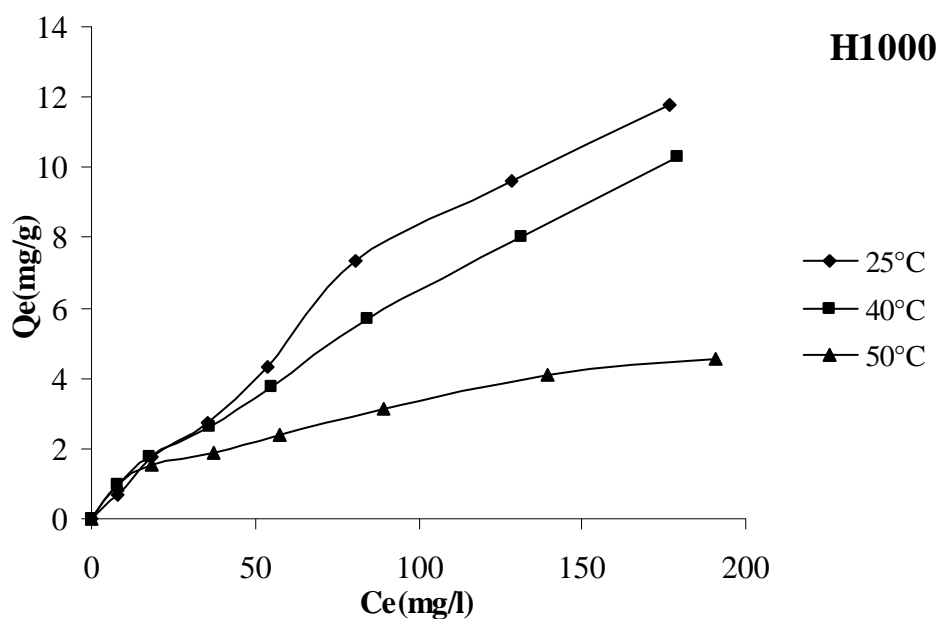
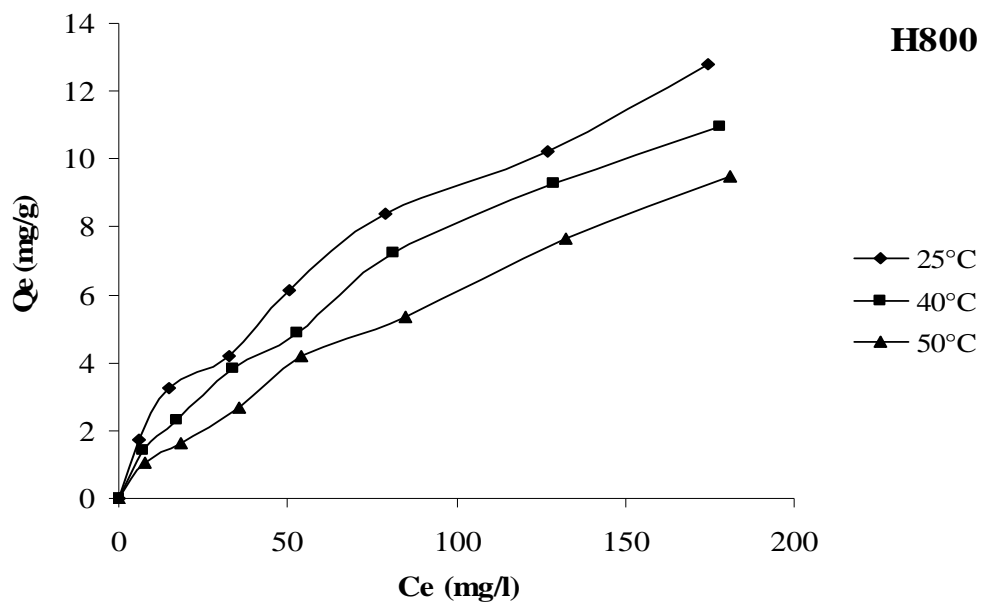


Figure III.11: Isothermes d'adsorption des ions cadmium par les halloysites traitées thermiquement à 800 et 1000 °C

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes d'adsorption du cadmium mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. A titre d'exemple, H200 adsorbe 17,3 mg/g et 11,68 mg/g à, respectivement, 25°C et 50°C. Une

température élevée réduit ainsi considérablement l'efficacité de nos adsorbants vis-à-vis l'adsorption du cadmium. T. Sheela et al. [29] ont étudié l'effet de la température sur l'équilibre de l'adsorption des cations Cd^{2+} par des nanoparticules d'oxyde de zinc. Ils ont montré que le cadmium manifeste également une préférence pour la phase aqueuse plutôt que pour le matériau, lorsque la température augmente. Tandis que les isothermes d'adsorption du plomb (figures III.12-13) mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée entre 25 et 40°C suivi d'une augmentation de cette dernière à 50°C mais cette augmentation est toujours inférieure à celle observée à 25°C. Ces résultats sont en accord avec les travaux de S. S. Gupta et al [30] qui ont étudié l'immobilisation des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} par une kaolinite et une montmorillonite. Ils ont montré que le plomb et le nickel manifeste une diminution de la quantité adsorbée entre 30 et 40°C.

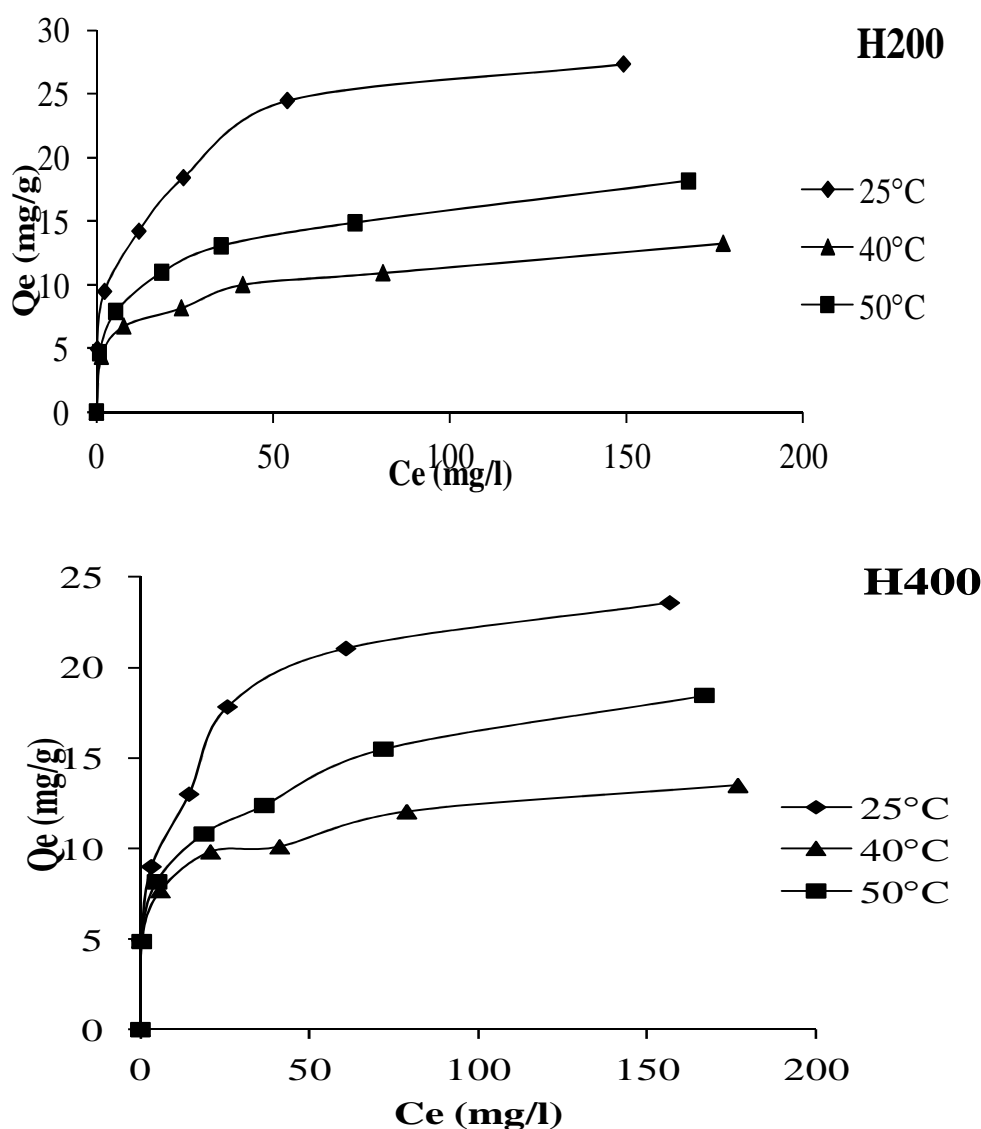


Figure III.12: Isothermes d'adsorption des ions plomb par les halloysites traitées thermiquement à 200 et 400 °C

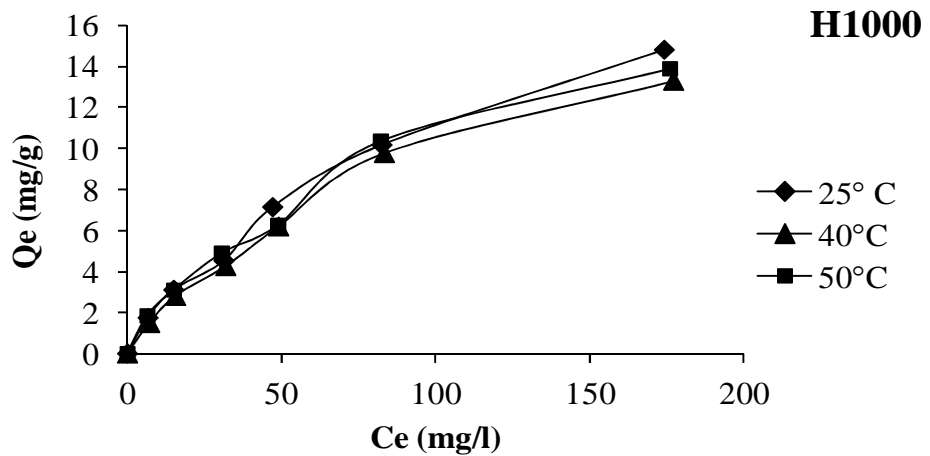
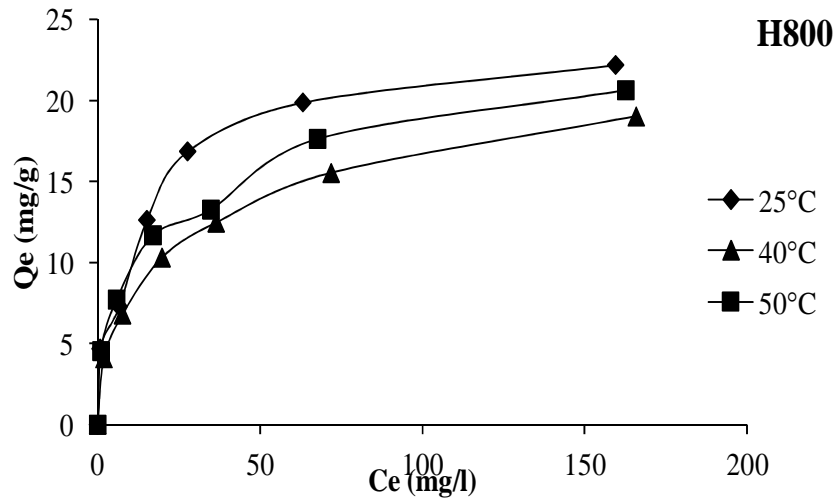
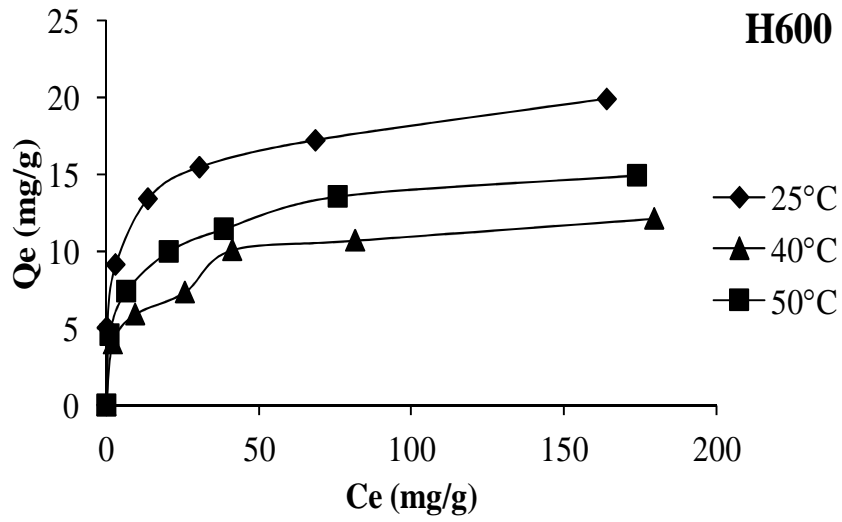


Figure III.13: Isothermes d'adsorption des ions plomb par les halloysites traitées thermiquement à 600, 800 et 1000 °C

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [31] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

III.6. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité de cadmium ou du plomb adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différentes halloysites, mesurée à 25°C, est représentée sur les figures III.14 et III.15.

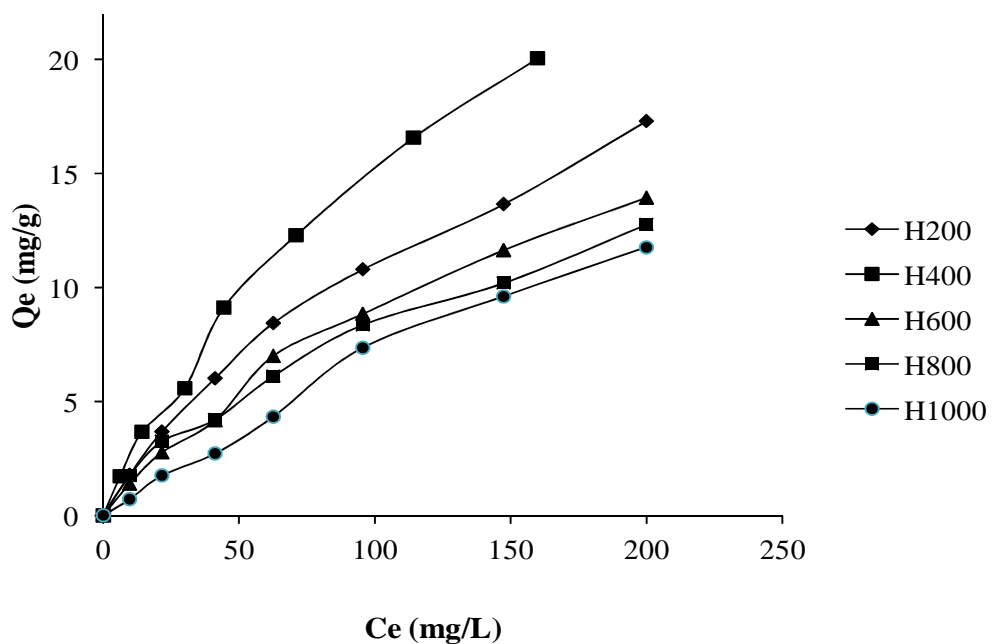


Figure III.14: Affinité d'adsorption du Cd^{2+} par l'halloysite traitée, Conditions expérimentale $T=25^\circ\text{C}$, $t=120$ min, $\text{pH}=6,5$, volume de solution = 25 mL, quantité d'adsorbant = 50 mg.

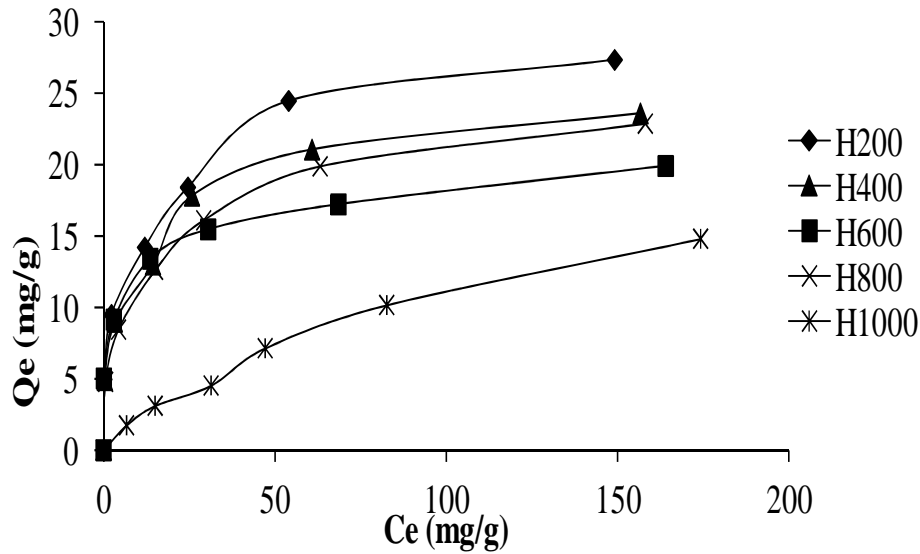


Figure III.15: Affinité d'adsorption du Pb^{2+} par l'halloysite traitée, Conditions expérimentales: $T=25^{\circ}C$, $t=120min$, $pH=6,5$, volume de solution = 25mL, quantité d'adsorbant = 50mg.

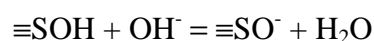
Nous remarquons que H400 (halloysite traitée à $400^{\circ}C$) présente la plus grande affinité, tandis que H1000 (halloysite traitée à $1000^{\circ}C$) manifeste la plus petite capacité de fixation du cadmium (figure III.14). En revanche, la plus grande capacité d'adsorption du plomb (figure III.15) est attribuée à l'échantillon H200 (halloysite traitée à $200^{\circ}C$), tandis que le solide H1000 présente la plus petite capacité de fixation. Les séquences suivies sont:

-Pour le cadmium H400 > H200 > H600 > H800 > H1000

- Pour le plomb H200 > H400 > H800 > H600 > H1000

Cette séquence est globalement en accord avec l'évolution de la surface spécifique, sachant que H200 et H400 ont des aires spécifiques proches.

Comme il a été mentionné dans le chapitre II, les points isoélectriques, IEP, de l'halloysite de Djebel Debagh traitées thermiquement est approximativement compris entre 1,6 et 4,1. De ce fait, la surface de cette argile traitée thermiquement se charge positivement à $pH < 4,1$ et négativement à $pH > 4,1$. L'adsorption de Cd^{2+} et de Pb^{2+} étant réalisées à $pH=6,5$ et 6 respectivement, la surface du matériau se charge négativement selon la réaction [32]:



En d'autres termes, le processus d'adsorption s'expliquerait par des considérations électrostatiques. Cette interaction serait du type attraction électrostatique entre les cations Cd^{2+} ou Pb^{2+} et les groupements SO^{-} associés à la surface de l'halloysite.

III.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

III.7.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous commencerons par examiner ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales. Nous allons aussi recourir à l'équation de Redlich-Peterson, un modèle mathématique à trois paramètres qui prend en considération les propriétés de surface du matériau. Ces paramètres sont ajustés par régression non linéaire.

III.7.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III.13})$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{III.14})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les principaux résultats figurent dans les tableaux III.11 et III.12.

Tableau III.11: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour le cadmium

Echantillon	T (°C)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	E.R.M
H200	25	26,04	0,010	0,972	4,23
	40	17,57	0,020	0,969	8,50
	50	1,47	0,195	0,988	4,37
H400	25	37,31	0,007	0,942	4,92
	40	41,49	0,020	0,969	6,34
	50	30,67	0,030	0,779	5,61
H600	25	23,70	0,008	0,950	5,28
	40	26,95	0,005	0,923	4,97
	50	20,88	0,007	0,907	6,07
H800	25	17,33	0,013	0,925	10,25
	40	16,81	0,010	0,930	4,97
	50	17,24	0,060	0,848	5,99
H1000	25	51,28	0,005	0,574	7,08
	40	20,28	0,005	0,825	9,49
	55	5,77	0,016	0,944	10,13

Tableau III.12: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour le plomb

Echantillon	T (°C)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	E.R.M
H200	25	28,49	0,130	0,993	25,89
	40	13,70	0,087	0,989	19,59
	50	21,88	0,081	0,990	20,23
H400	25	24,45	0,134	0,995	21,85
	40	13,76	0,138	0,994	22,34
	50	19,12	0,092	0,986	25,50
H600	25	20,20	0,174	0,995	23,86
	40	12,76	0,086	0,994	13,59
	50	15,48	0,117	0,996	16,34
H800	25	23,82	0,103	0,995	19,43
	40	20,49	0,059	0,994	13,82
	50	21,83	0,077	0,996	17,97
H1000	25	23,04	0,010	0,993	27,47
	40	21,51	0,009	0,962	6,96
	50	20,33	0,012	0,943	12,06

Nous remarquons que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du cadmium ou du plomb, car dans beaucoup de cas le coefficient de détermination, R^2 , ne dépasse pas 0,98.

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (\text{III.15})$$

C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- Défavorable pour $R_L > 1$
- Linéaire pour $R_L = 1$
- Irréversible pour $R_L = 0$
- Favorable pour $0 < R_L < 1$

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale du cadmium et du plomb, à 25 °C et à un pH de 6 et 6,5 respectivement, sont représentées sur les figures III.16 et III.17 respectivement. Pour tous les échantillons, les valeurs de R_L sont inférieures à 1. Ceci montre que l'adsorption du cadmium ou du plomb par les halloysites traitées thermiquement est un processus favorable.

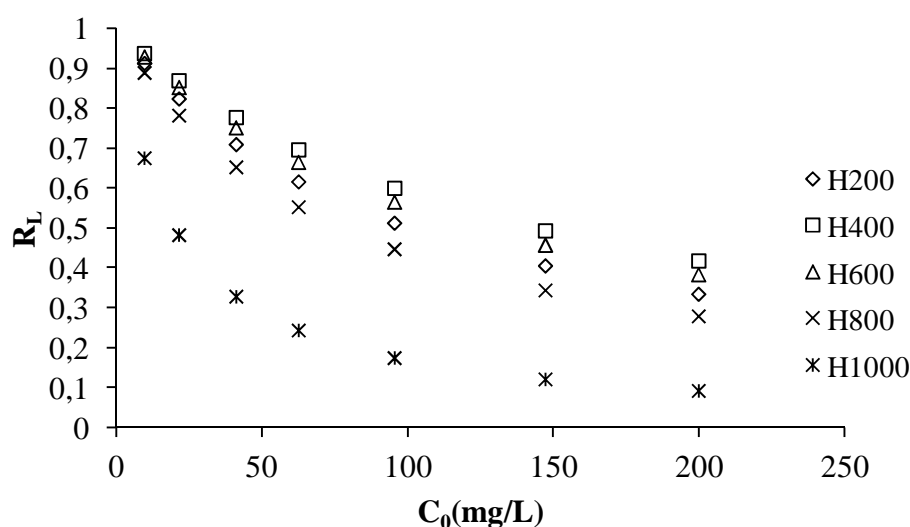


Figure III.16: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale du cadmium

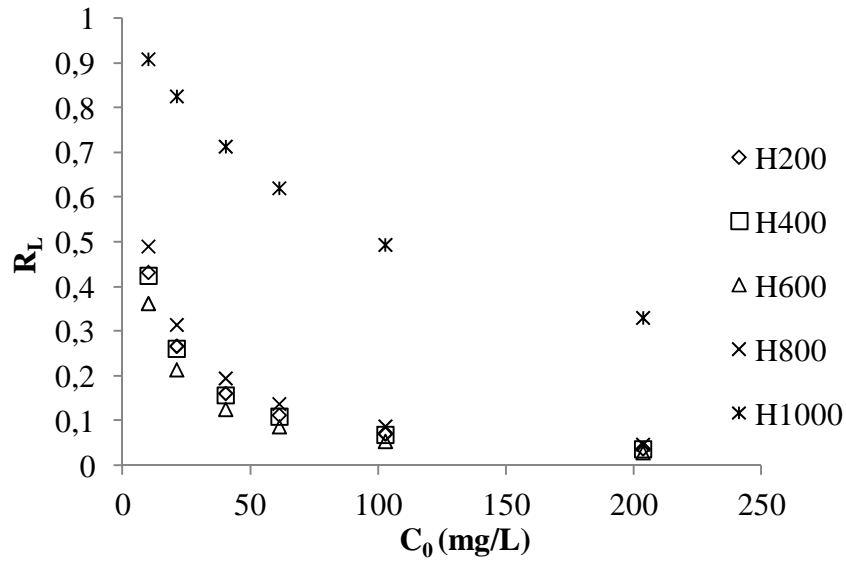


Figure III.17: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale du plomb

III.7.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien que empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.16})$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de C_e est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation

relatives aux isothermes d'adsorption du cadmium ou du plomb sont représentés dans les tableaux III.13 et III.14 respectivement.

Tableau III.13: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour le cadmium

Echantillon	T (°C)	K_F	n	R^2	E.R.M
H200	25	0,583	1,484	0,991	5,84
	40	1,024	1,926	0,990	5,67
	50	1,296	1,849	0,990	4,65
H400	25	0,454	1,313	0,992	6,61
	40	0,215	1,182	0,990	8,23
	50	0,129	1,171	0,991	7,44
H600	25	0,358	1,376	0,990	6,61
	40	0,277	1,250	0,990	7,32
	50	0,259	1,344	0,990	7,17
H800	25	0,606	1,700	0,992	5,04
	40	0,390	1,543	0,996	3,61
	50	0,277	1,399	0,991	5,49
H1000	25	0,108	1,080	0,991	7,35
	40	0,199	1,318	0,991	4,68
	50	0,359	2,075	0,991	4,23

D'après le tableau III.13, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère bien meilleur, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet $\geq 0,990$. Ce modèle a déjà été appliqué avec succès pour décrire l'adsorption des ions du cadmium par une polyaniline revêtu sur la sciure [33]. Par contre ce modèle ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du plomb (voir tableau III.14) Le coefficient de détermination est en effet $\geq 0,433$

Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption, à travers le paramètre K_F , diminue à 25°C selon la séquence: H800 > H200 > H400 > H600 > H1000 pour le système l'halloysite traitée thermiquement- cadmium et suivant l'ordre: H200 > H800 > H400 > H1000, pour le système l'halloysite traitée thermiquement-plomb. La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température pour l'ensemble des matériaux et pour les deux systèmes sauf pour l'halloysite traitée à 1000°C où la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température.

Tableau III.14: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour le plomb

Echantillon	T (°C)	K_F	N	R^2	E.R.M
H200	25	7,383	3,606	0,992	4,43
	40	4,121	4,417	0,994	2,48
	50	5,006	3,873	0,995	2,92
H400	25	6,639	3,781	0,992	5,12
	40	5,852	6,250	0,994	218
	50	5,745	4,462	0,996	2,45
H600	25	7,711	5,195	0,995	2,93
	40	3,318	3,931	0,995	4,48
	50	4,719	4,227	0,991	3,38
H800	25	5,666	3,434	0,992	15,38
	40	3,353	2,827	0,992	4,20
	50	4,550	3,241	0,992	4,04
H1000	25	0,494	0,873	0,992	30,54
	40	0,497	2,221	0,990	6,85
	50	0,568	1,587	0,992	4,15

Le coefficient n varie avec la température. Sachant qu'il caractérise l'intensité de l'adsorption, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites, distribués à l'intérieur de l'adsorbant halloysitique. Quelque soit l'échantillon considéré, le paramètre n est supérieur à l'unité; ce qui est le signe d'une adsorption favorable.

L'adsorption de métaux lourds par des matériaux poreux inorganiques, à partir de phase aqueuse, dépend de la nature de l'adsorbant et notamment du degré d'irrégularité de sa surface, en plus des conditions de traitement. L'adsorption n'est, par ailleurs, pas toujours un processus simple, car différentes interactions peuvent être à l'origine de l'association d'un produit chimique (adsorbat) à un solide (adsorbant). Ces interactions peuvent être électrostatiques, de type Van der Waals, liaison hydrogène, polaire, échange ionique... Le phénomène d'adsorption pour ce type de système est donc très complexe. Les modèles à deux paramètres à ajuster, tels que ceux de Langmuir et de Freundlich, ne seraient pas en mesure d'expliquer les relations d'équilibre. Pour cette raison, nous avons fait appel au modèle de Redlich-Peterson, afin de décrire les isothermes expérimentales.

III.7.4. Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson est représenté par la formule suivante:

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e M}{1 + (K_{RP} C_e)^\beta} \quad (\text{III.16})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

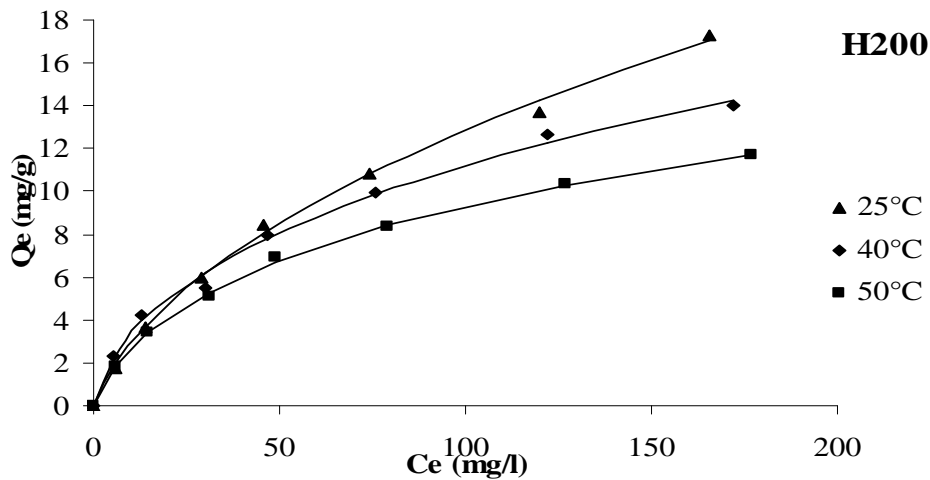
C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

K_{RP} : Constante d'équilibre relative au modèle de Redlich-Peterson (L/mg).

β : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

M : Quantité adsorbée maximale (mg/g).

L'ajustement des paramètres K_{RP} , β et M , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience. Les figures III.18-21, montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Redlich-Peterson.



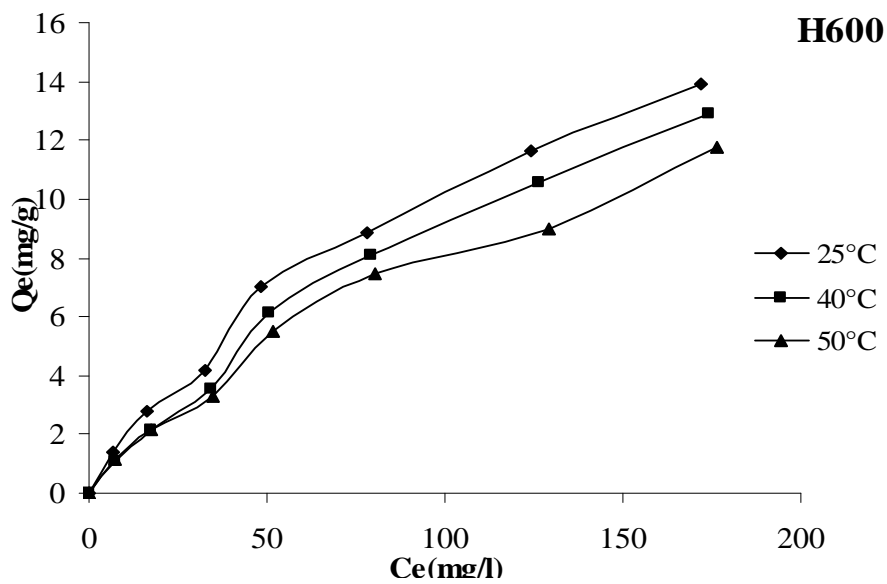
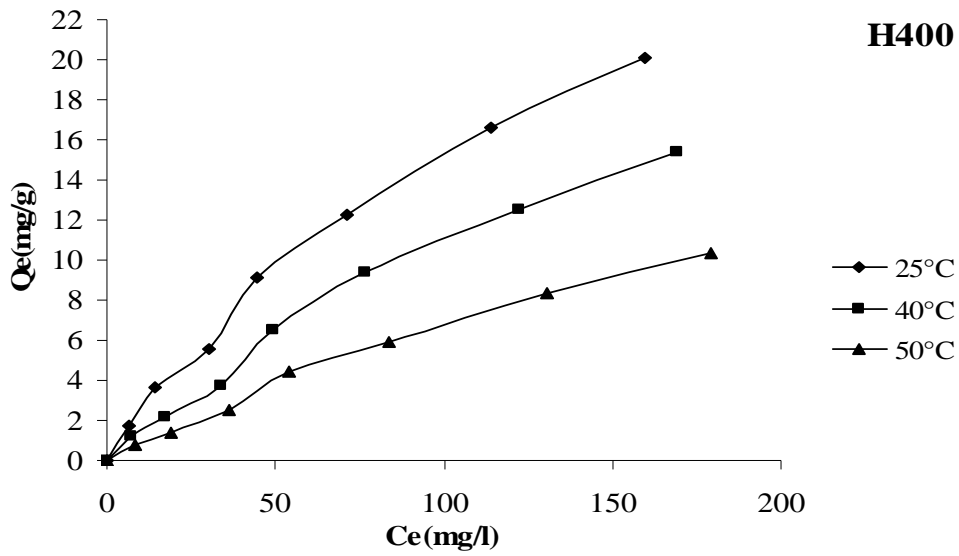


Figure III.18 : Isothermes du modèle de Redlich-Peterson(—) et données expérimentales (. . .) appliqué aux halloysites traitées thermiquement à 200, 400 et 600 °C, pour le cadmium. Conditions expérimentales: pH = 6,5 volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 50 mg.

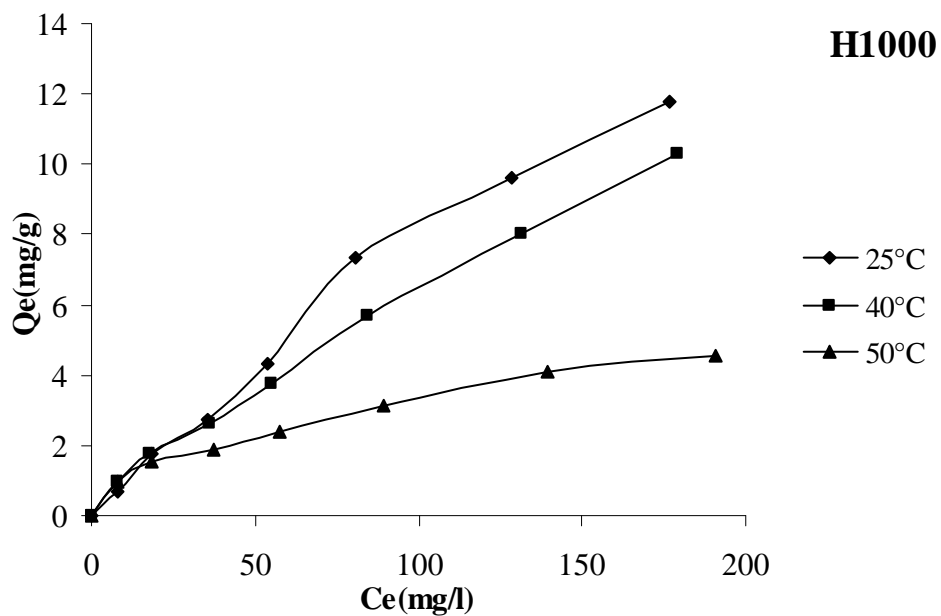
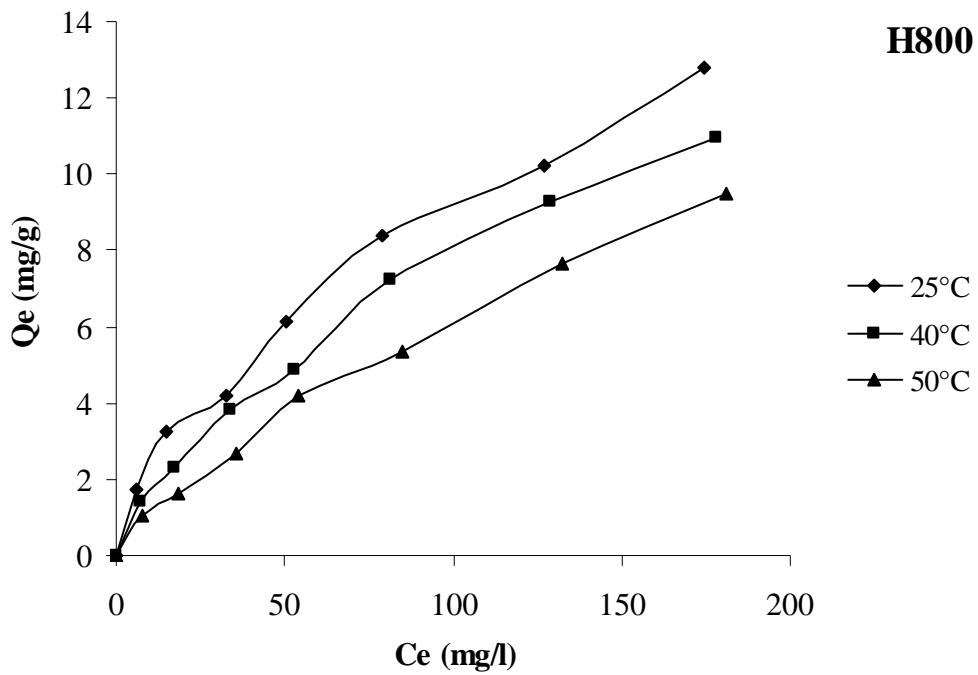


Figure III.19 : Isothermes du modèle de Redlich-Peterson(—) et données expérimentales(. .) appliqué aux halloysites traitées thermiquement à 800 et 1000 °C, pour le cadmium. Conditions expérimentales: pH = 6,5 volume de solution = 20mL, masse d'adsorbant = 50mg.

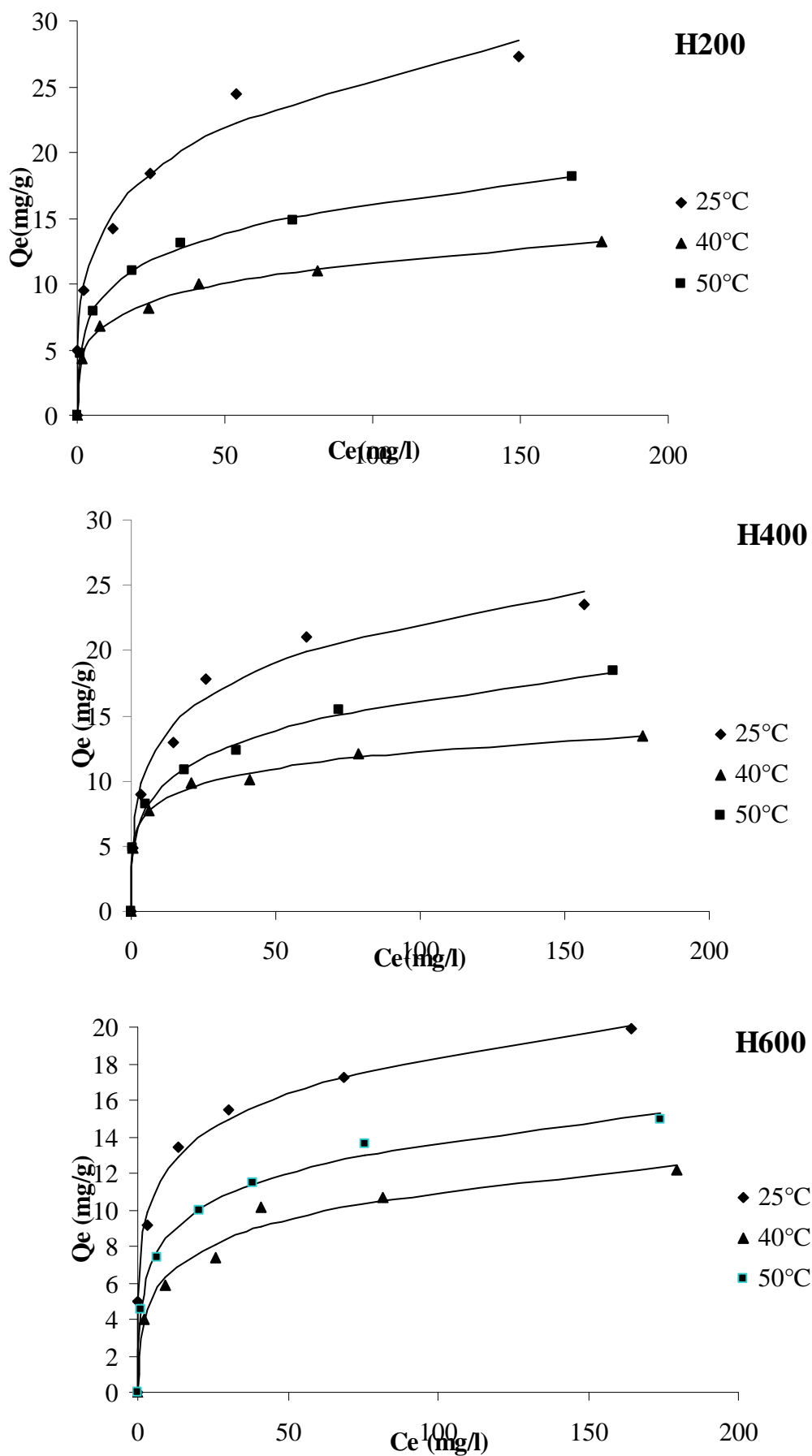


Figure III.20 : Isothermes du modèle de Redlich-Peterson(—)et données expérimentales(. . .) appliqué aux halloysites traitées thermiquement à 200, 400 et 600 °C, pour le plomb. Conditions expérimentales: pH = 6, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 50 mg.

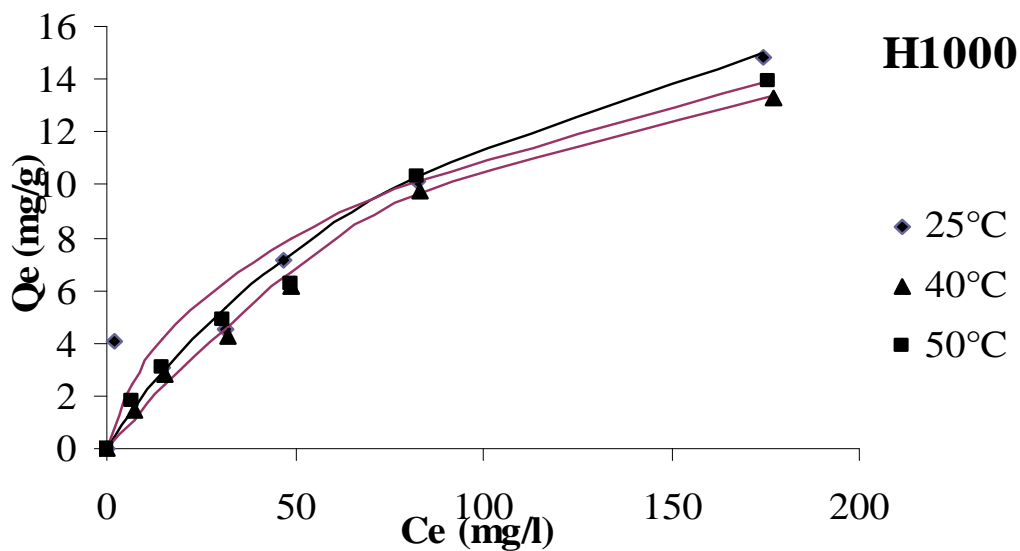
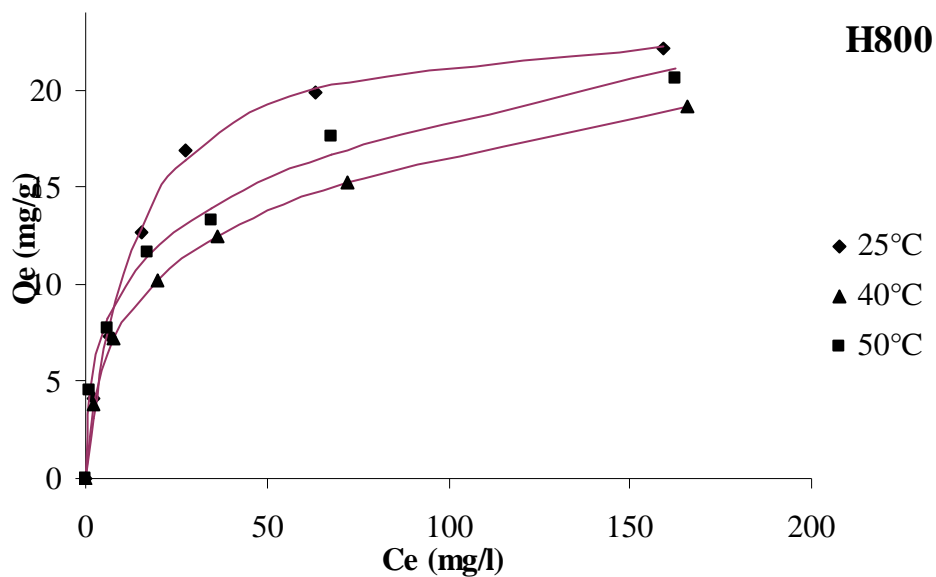


Figure III.21 : Isothermes du modèle de Redlich-Peterson(—)et données expérimentales(. . .) appliqué aux halloysites traitées thermiquement à 800 et 1000 °C, pour le plomb. Conditions expérimentales: pH = 6, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 50 mg.

Les paramètres K_{RP} , β et M relatifs aux isothermes d'adsorption du cadmium et plomb ajustées par régression non linéaire, sont rapportés dans les tableaux III.15 et III.16.

Tableau III.15: Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de Cd^{2+}

Echantillon	T (°C)	$Q_{exp}(mg/g)$	M (mg/g)	β	K_{RP} (L/mg)	R^2	ERM (%)
H200	25	17,302	7,662	0,575	0,067	0,997	3,11
	40	13,978	3,776	0,618	0,243	0,992	4,74
		11,685	7,004	0,725	0,065	0,999	1,77
H400	25	20,062	38,515	0,926	0,007	0,997	5,56
	40	15,359	34,778	1,703	0,004	0,996	7,10
		10,387	15,134	0,442	0,009	0,995	7,40
H600	25	13,940	22,624	0,875	0,009	0,994	5,60
	40	12,878	27,493	1,182	0,005	0,995	5,46
		11,743	17,756	0,744	0,009	0,989	6,87
H800	25	12,771	0,163	0,437	13,784	0,993	4,33
	40	10,967	4,717	0,531	0,059	0,996	4,96
		9,476	0,104	0,309	4,507	0,997	5,99
H1000	25	11,755	14,422	0,391	0,011	0,988	11,88
	40	10,301	11,102	0,366	0,012	0,998	7,03
		4,548	0,332	0,540	1,726	0,990	5,55

Tableau III.16: Paramètres ajustés estimés par régression non-linéaire pour l'adsorption de Pb^{2+}

Echantillon	T (°C)	$Q_{exp}(mg/g)$	M (mg/g)	β	K_{RP} (L/mg)	R^2	ERM (%)
H200	25	27,340	3,952	0,758	23,800	0,979	4,75
	40	15,613	1,989	0,783	34,318	0,993	2,15
	50	18,775	3,766	0,779	7,491	0,999	1,27
							22,03
H400	25	23,578	4,888	0,780	9,951	0,973	7,55
	40	13,480	1,561	0,838	3358,676	0,991	2,23
	50	18,457	0,943	0,766	1908,889	0,995	2,85
H600	25	17,899	3,440	0,823	131,782	0,993	2,89
	40	12,134	3,901	0,798	1,820	0,959	6,07
	50	14,946	4,498	0,813	4,082	0,993	2,42
H800	25	22,192	25,024	1,015	0,070	0,994	6,64
	40	19,607	5,564	0,746	0,870	0,997	2,86
	50	20,630	3,993	0,742	4,010	0,990	4,32
H1000	25	14,807	22,913	0,910	0,010	0,995	8,02
	40	13,289	26,398	1,456	0,006	0,995	9,48
	50	13,881	6,390	0,685	0,103	0,992	9,51

A partir des valeurs du coefficient de détermination, R^2 , nous pouvons affirmer que l'équation de Redlich-Peterson décrit très convenablement les isothermes d'adsorption de cadmium (II) par les halloysites modifiées. Quelque soit la température considérée, R^2 est $\geq 0,990$ (Tableau III.15).

Les résultats présentés dans le tableau III.16 montre que le modèle Redlich-Peterson décrit globalement l'ensemble des isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du

plomb à l'exception de quelques échantillons. Ceci est en accord avec les travaux de J. Peric et al concernant l'adsorption du plomb par une zéolithe [34].

Pour exprimer l'effet de la température sur l'évolution de la constante d'équilibre, nous avons examiné le paramètre K_{RP} . Ce dernier, qui traduit en réalité la capacité de fixation, diminue avec l'augmentation de la température d'adsorption. La même évolution a été observée avec les isothermes expérimentales. A 25°C, pour les halloysites traitées thermiquement-cadmium, les valeurs de K_{RP} décroissent dans l'ordre H800 > H1000 > H600 > H400 > H200, soit dans le sens inverse que la surface spécifique. A cette même température, pour les halloysites traitées thermiquement-plomb, les valeurs de K_{RP} décroissent dans l'ordre H400 > H800 > H600 > H200 > H1000. De ce fait, la variation de la taille des pores n'affecte pas la mobilité et l'adsorption du cadmium ni celle du plomb.

Le facteur d'hétérogénéité, β , dépend des propriétés de surface, du degré de cristallinité et de la distribution des sites actifs. Pour tous les solides étudiés et quelle que soit la température, la valeur de ce paramètre est inférieure à 1, à l'exception des échantillons H400 et H600 à 40°C dans le cas du cadmium. Ce résultat est le signe d'une adsorption favorable [36]. A 25°C, la valeur de β diminue avec l'augmentation de température de traitement de l'halloysite. H1000 ayant la plus faible valeur se révèle, dès lors, un matériau énergétiquement hétérogène. L'hétérogénéité pourrait être due à plusieurs facteurs parmi lesquels figure la formation d'une nouvelle phase cristalline associée à une silice amorphe, les défauts cristallographiques, les traces d'impuretés, etc. En revanche, dans le cas du plomb, les valeurs du paramètre β sont toutes égales à 1,1 ou 0,96 sauf pour le solide H1000 dont β est égal à 5,5. Pour le même échantillon, l'évolution de ce paramètre suit la séquence suivante : 25 > 50 > 40°C.

La quantité maximale adsorbée, M , décroît à mesure que la température augmente, ce qui confirme de nouveau le caractère physique de l'adsorption. A l'exception de quelques échantillons, M est supérieur à la quantité maximale expérimentale obtenue. Une telle observation est évidente, étant donné que dans le cas de l'expérimentation, on s'est limité à un intervalle de concentrations, ce qui n'est pas le cas d'un modèle théorique.

En fin, l'erreur commise lors de l'ajustement des données expérimentales par le modèle à trois paramètres est acceptable. Dans la plupart des cas, cette dernière est inférieure à 10% et ce pour les deux polluants.

III.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Afin de situer notre adsorbant par rapport aux autres, nous avons reporté les quantités maximales du cadmium ou du plomb adsorbées par un de nos solides halloysitiques ainsi que celles relatives à d'autres adsorbants. Les valeurs sont regroupées dans les tableaux III.17 et III.18.

Tableau III.17: Capacités de fixation de Cd(II) par différents adsorbants d'après la littérature.

Adsorbants	Q _m (mg/g)	Référence
Boues de haut fourneau	06,74	[36]
Lignite	0,9	[37]
Déchets de l'industrie du thé	11,29	[38]
Piliers de bentonite	45	[39]
Anthracite oxydé	28	[40]
H400	20,06	Cette étude

Tableau III.18: Capacités de fixation de Pb(II) par différents adsorbants d'après la littérature.

Adsorbants	Q _m (mg/g)	Référence
Sciure	21,05	[41]
Argile Turque argile (Celtek)	18,08	[42]
Montmorillonite	31,05	[43]
Kaolinite modifiée	23,10	[44]
Bentonite Turque (MTA)	16,66	[45]
H200	27,34	Cette étude

Les résultats montrent que H200 et H400 présentent d'excellentes capacités d'adsorption du cadmium et du plomb respectivement, car elles sont très supérieures à la majorité d'adsorbants, tels que les sous-produits, charbon actif, matériaux minéraux et autres. Ces matériaux pourraient de ce fait se révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à l'échelle industrielle.

III.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'entropie, ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [46,47] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{III.17})$$

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : Entropie (Joule/mole K)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{III.18})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.19})$$

A partir des figures III.22 a,b, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation. Les tableaux III.19 et III.20 regroupent les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas des halloysites modifiées par traitement thermique.

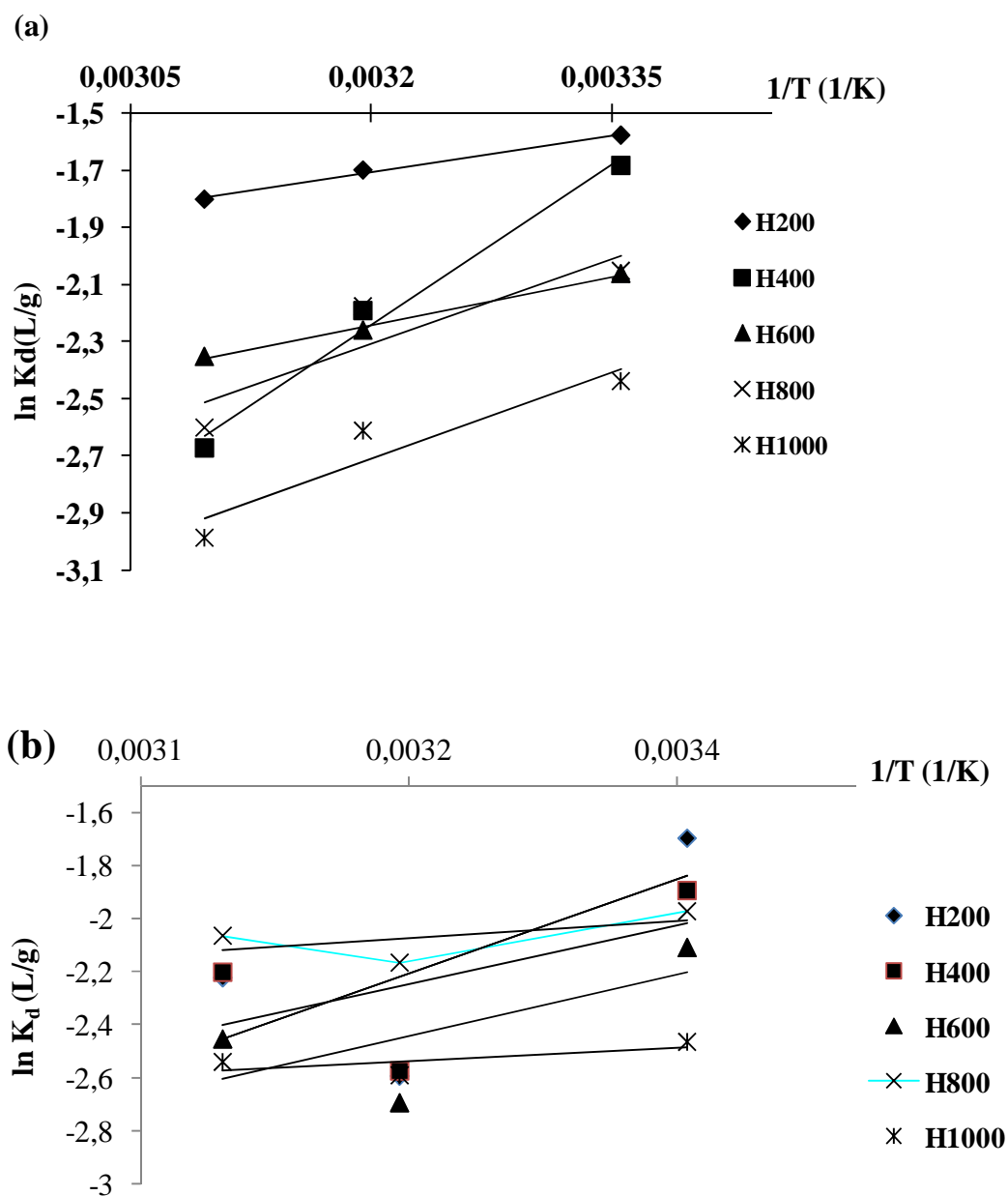


Figure III. 17: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, (a) : cadmium et (b) : plomb

Tableau III.19: Grandeurs thermodynamiques pour le cadmium

Echantillon	$\Delta H(\text{kJ/mole})$	$\Delta S(\text{kJ/mole.K})$	$\Delta G(\text{kJ/mole})$			
			25°C	40°C	50°C	R ²
H200	-7,093	-0,037	3,898	4,451	4,82	0,993
H400	-3114,491	-0,118	4,106	5,88	7,063	0,986
H600	-9,377	-0,049	5,119	5,849	6,336	0,995
H800	-16,495	-0,072	4,951	6,03	6,75	0,816
H1000	-30,474	-0,124	6,409	8,266	9,504	0,747

Tableau III.20: Grandeurs thermodynamiques pour le plomb

Echantillon	$\Delta H(\text{kJ/mole})$	$\Delta S(\text{kJ/mole.K})$	$\Delta G(\text{kJ/mole})$			
			25°C	40°C	50°C	R ²
H200	-26,096	-0,088	0,094	1,413	2,292	0,474
H400	-16,298	-0,056	0,484	1,329	1,892	0,324
H600	-26,496	-0,091	0,532	1,892	2,799	0,345
H800	-22,840	-0,093	4,852	6,245	7,173	0,350
H1000	2,574	-0,008	4,883	4,999	5,076	0,489

Les valeurs obtenues sont assez fiables, car les coefficients de détermination sont convenables. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [48]. Les valeurs positives de l'énergie libre, ΔG , impliquent la non spontanéité du processus de physisorption. L'énergie libre augmente avec la température, ce qui a pour conséquence d'accentuer le caractère non spontané du processus de fixation de cadmium(II) ou du plomb(II) et de réduire la quantité adsorbée. Les valeurs négatives de ΔH et ΔS , sauf pour

H1000 lors de l'adsorption de Pb, indiquent que l'adsorption serait spontanée à faibles températures [49]. Elles montrent également la nature exothermique du processus d'adsorption. La fixation du cadmium ou du plomb sur la surface des halloysites modifiées aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné ($\Delta S < 0$).

III.10. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons traité de la récupération de cadmium (II) ou du plomb (II) par des halloysites modifiées thermiquement. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un ratio solide/solution: 2g/L, pH de la solution: 6,5 pour le cadmium et 6 pour le plomb, temps de contact à l'équilibre: 2 h.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, cinq modèles cinétiques ont été mis à contribution, soient les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et diffusion de Boyd. L'étude cinétique montre que la fixation des deux polluants suit parfaitement le modèle de pseudo-ordre 2. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion intra-particulaire contribue également. L'épaisseur de la couche limite, l , décroît globalement avec l'augmentation de la température de traitement, de sorte que l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique devient secondaire. De type L d'après la classification de Giles et al., les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique.

Pour les halloysites traitées thermiquement, le cadmium s'adsorbe selon la séquence:

$$H400 > H200 > H600 > H800 > H1000$$

L'adsorption du plomb, par les halloysites traitées thermiquement, suit la séquence :

$$H200 > H400 > H800 > H600 > H1000$$

Les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé la nature physique, exothermique et non spontanée du processus de fixation de cadmium(II) ou de plomb (II). La rétention sur la surface des halloysites modifiées aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.K. An, B.Y. Park, D.S. Kim, *Water. Res.* 35(2001) 3551–3556.
- [2] ATSDR, 1999 a. Toxicological profile for lead, US Department of Health and Human Services, Public Health Services (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Atlanta, GA.
- [3] P.E. Marino, A. Franzblau, R. Lilis, *Arch. Environ. Health.* 44(1989) 140–145.
- [4] A. Kadirvelu, C. Namasivayam, C, *Adv. Environ. Res.* 7(2003) 471–478.
- [5] ATSDR, 1999 b, Toxicological profile for cadmium, US Department of Health and Human Services, Public Health Services (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Atlanta, GA.
- [6] A. Demirbas, *J. Hazard Mater.* 157 (2008) 220–229
- [7] T.W. Chang, M.K. Wang, C. Lin, *Water. Air. Soil. Pollut.* 138(2002) 199–209.
- [8] A. Mellah, S. Chegrouche, *Water. Res.* 31(1997) 621–629.
- [9] J.C. Echeverria, E. Churio, J. Garrido, *Clays. Clay. Miner.* 50(2002) 614–623.
- [10] O. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. Guzel, *Water Res.* 37(2003), 948–952.
- [11] M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M.S. Celik, *Water Res.* 37(2003), 224–232.
- [12] E. A. Ayuso, A. G. Sanchez, *Clays Clay Miner.* 51(2003), 475–480.
- [13] S.H Lin, R.S Juang, *J. Hazard. Mater. B* 92(2002) 315–326.
- [14] V. Chantawong, N.W. Harvey, V.N. Bashkin, *Water. Air. Soil. Pollut.* 148 (2003) 111-125.
- [15] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Water. S.A.*, 29 (2003) 147.
- [16] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
- [17] A.R. Dincer, Y. Gunes, N. Karakaya, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 529.
- [18] Z. Yaneva, B. Koumanova, *J. Colloid. Interface. Sci.* 293 (2006) 303.
- [19] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar.* 24 (1898) 1-39.
- [20] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [21] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya, *J. Colloid. Interface. Sci.* 268 (2003) 28-32.
- [22] W.J. Weber, J.C. Morris, *J. sanitary Eng. Division* 89 (1963) 31-60.
- [23] S.J. Allen, G. McKay, K.Y.H. Khader, *Environ. Pollut.* 56 (1989) 39-50.
- [24] G. McKay, M.S. Otterburn, J.A. Aga, *Water. Air. Soil. Pollut.* 36 (1987) 381-390.
- [25] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, *Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2336- 2848.

- [26] M. Sankar, G. Sekaran, S. Sadulla, T. Ramasami, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 337.
- [27] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Appl. Clay.Sci.* 43 (2009) 465-472.
- [28] C. Lao, Z. Zeledón, X. Gamisans, M Solé, *Sep. Sci. Technol.* 45(2005) 79–85.
- [29] T. Sheela , Y. A. Nayaka, R. Viswanatha, *Powder Technol.* 217(2012) 163–170.
- [30] S. S. Gupta, K. G. Bhattacharyya, *J. Colloid Interface Sci* (2007). 411–424
- [31] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
- [32] M. Alkan, B. Kalay, M. Dogan, O. Demirbas, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 867-876.
- [33] M.S. Mansour, M.E. Ossman, H.A. Farag, *Desalination.* 272(2011)301–305
- [34] J. Peric, M. Trgo, N. Vukojevic Medvidovic, *Water. Res.* 38 (2004) 1893–1899.
- [35]Z. Aksu, E. Kabasakal, *Sep. Purif. Technol.* 35 (2004) 223.
- [36] A. L´opez-Delgado, C. P´erez, F.A. L´opez, *Water Res.* 32 (1998) 989.
- [37] C. Arpa, E. Basyilmaz, S. Bektas, O. Genc, Y. Yurum, *Fuel Process.Technol.* 68 (2000) 111.
- [38] S. Cay, A. Uyanik, A. Ozasik, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 273.
- [39] W. Matthes, F.T. Madsen, G. Kahr, *Clays. Clay. Miner.* 47 (1999) 617.
- [40] N. Petrov, T. Budinova, I. Khavesov, *Carbon.* 30 (1992) 79.
- [41] Q. Li, J. Zhai, W. Zhang, M. Wang, J. Zhou, *J. Hazard. Mater. B* 141 (2007) 163–167.
- [42] A. Sarı, M. Tuzen, M. Soylak, *J. Hazard. Mater. B*, in press.
- [43] S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, *Appl. Clay Sci.* 30 (2005) 199–208.
- [44] G. Bereket, A.Z. Aroguz, M.Z. Ozel , *J. Colloid. Interface. Sci.* 187 (1997) 338–343.
- [45]M.A. F.Garcia, J. R.Utrilla, I. B.Toledo, *Carbon.* 28(1990) 545.
- [46] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751.
- [47] A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong, *J. Colloid. Interface. Sci.* 291 (2005) 588.
- [48]M. J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Onichester, Ellis Horwood.Ltd,1981.
- [49] W. L. Masterton, C.N. Hurley, *Chemistry: Principles and Reactions*, fifth ed.Brooks ,

CHAPITRE IV

RECUPERATION DU CADMIUM ET DU PLOMB

(ADSORPTION COMPETITIVE)

IV.1. INTRODUCTION

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants [1]. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [2]. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car ils ne sont pas biodégradables [3] et ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physicochimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement différent [4].

L'extraction de ces ions métalliques des eaux usées est devenue un défi pour les chercheurs. Au fil des ans, différentes techniques ont été employées pour les éliminer. Les méthodes conventionnelles qui ont été utilisées comprennent l'échange d'ions, l'osmose inverse, le traitement électrochimique...

Ces techniques classiques peuvent réduire les ions métalliques mais ne semblent pas être très efficaces à cause de limitations dans la gamme de pH, entre autres, ainsi que le coût élevé des matériaux [5]. L'adsorption constitue une solution très intéressante, en raison de sa grande efficacité et la facilité de sa mise en oeuvre. En outre, il n'y a pas de formation de boues qui pourrait augmenter le coût opérationnel. Elle présente également l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et, ainsi, apporter des réponses aux exigences réglementaires quant à la protection de l'environnement.

La plupart des études se sont intéressées à l'élimination de métaux lourds single, soit un polluant par solution. Ce cas de figure est quelque peu inenvisageable dans la nature. La plupart des systèmes sont générés par des polluants multicomposants [6] [7]. L'étude des systèmes à plusieurs composants suscite de ce fait un intérêt grandissant. Dans ce contexte, ce chapitre s'inscrit dans la continuité du précédent dans lequel nous avons étudié les différents paramètres influençant l'adsorption du cadmium ou du plomb. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption compétitive du cadmium et du plomb. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, thermodynamique et une détermination des isothermes théoriques.

IV.2. RECUPERATION DE Cd²⁺ et Pb²⁺

IV.2.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 0,05 g de matériau sont mélangés avec 25 mL de solution du mélange binaire, équimolaire, de nitrate de cadmium (Cd(NO₃)₂.4H₂O) et nitrate de plomb Pb(NO₃)₂, à pH= 6 et à la concentration désirée. Le tableau IV.1 regroupe les quantités utilisées.

Tableau IV.1 : Quantités de Cd²⁺ et Pb²⁺ nécessaires pour chaque mélange équimolaire.

Concentration du mélange (mg/l)	Quantité de Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O (mg)	Quantité de Pb(NO ₃) ₂ (mg)
10	09,65	07,48
20	19,30	20,71
40	38,60	41,45
60	57,89	62,18
100	96,49	103,62
200	199,99	207,25

La fluctuation de températures dans le bain est ± 0,5 K. L'équilibre est atteint au bout de 2 heures. Par la suite, le mélange est filtré. Les concentrations de cadmium et plomb sont déterminées par absorption atomique à flammes (FAAS), à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer série 400 (USA). Pour cela, nous avons considéré les conditions suivantes:

Cd :

- gamme étalons de 0,5 à 5 ppm
- Lampe réglée à 4 mA pour donner environ 47 d'énergie.

Pb :

- gamme étalons de 2 à 20 ppm
- Lampe EDL réglée à 450 mA pour donner environ 72 d'énergie.

IV.2.2. Choix du pH

Dans le cas de l'adsorption compétitive de Cd²⁺ et Pb²⁺, nous avons opté pour un pH de 6, à cause de leur spéciation aqueuse. En effet, ces deux métaux se présentent sous différentes espèces en fonction du pH. Nous avons représenté à titre d'illustration les différentes formes sous lesquelles se présentent le cadmium et le plomb [8].

Les figures IV.1 et IV.2 montrent l'évolution du pourcentage de spéciation aqueuse du cadmium et du plomb en single et dans un système multiple. Pour le cadmium, on remarque que le pH n'a pas d'influence sur le pourcentage d'ions Cd^{2+} . Quelque soit le système choisi, le cadmium se trouve exclusivement sous forme de Cd^{2+} jusqu'à un pH de 8,5. Pour le plomb, ce n'est plus le cas. Le pH influence considérablement la spéciation. Au-delà de 6, une nette diminution du pourcentage de Pb^{2+} se manifeste. Son comportement diffère quelque peu selon qu'il soit seul ou en présence d'autres métaux. A titre d'exemple, à pH de 8,5 et en étant seul, 58% de plomb se trouve sous forme de PbOH^+ . Cette proportion grimpe jusqu'à 75% en présence d'autres métaux lourds. Ces résultats justifient le pH de 6 utilisé dans notre cas.

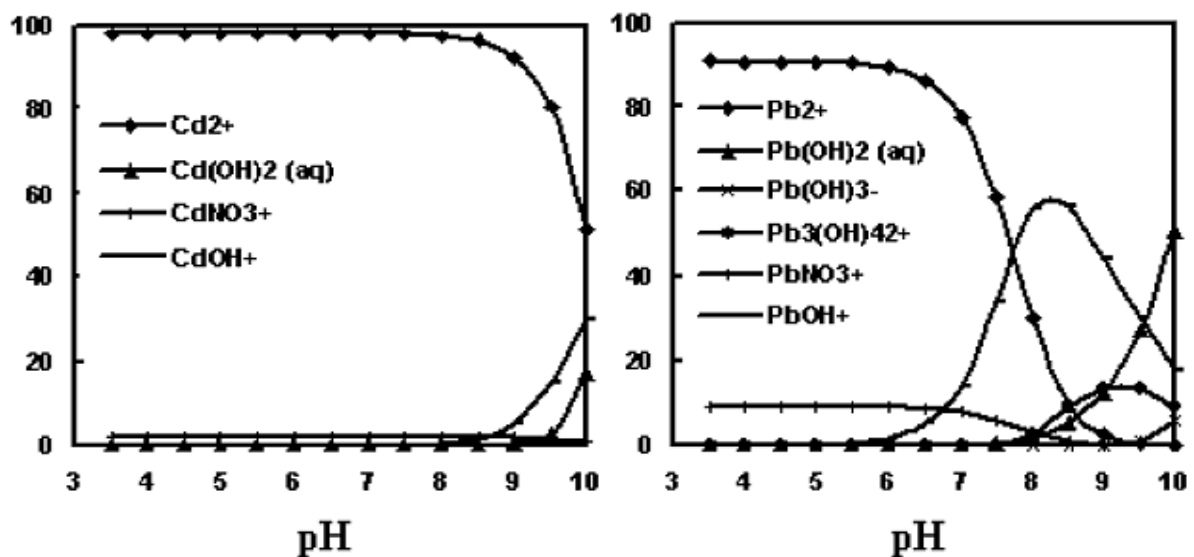


Figure IV.1 : Spéciation aqueuse du cadmium et du plomb seuls en fonction du pH

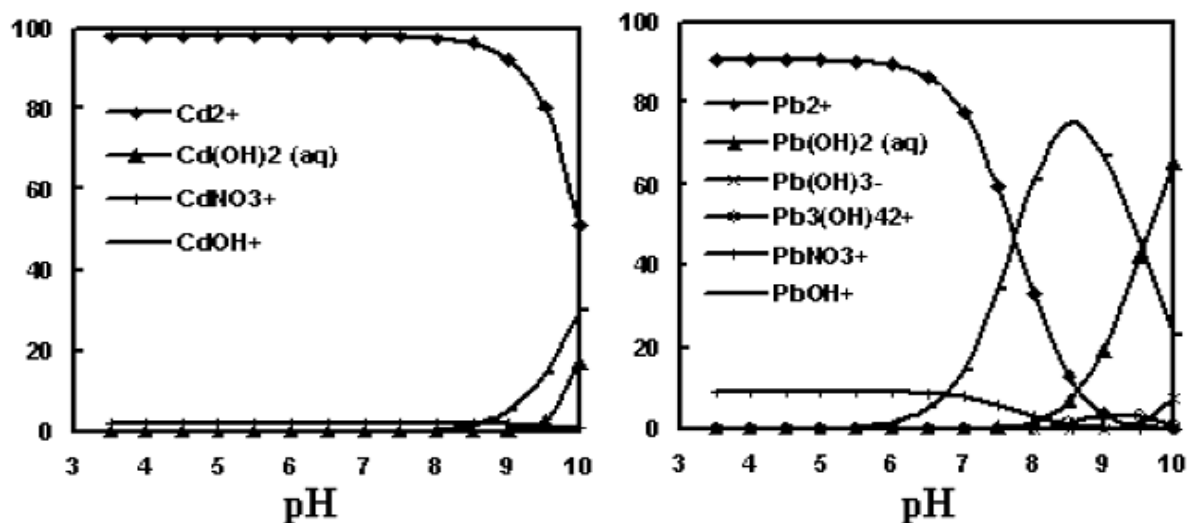


Figure IV.2: Spéciation aqueuse du cadmium et du plomb en présence d'autres métaux lourds et en fonction du pH

IV.2.3. Conditions opératoires

Le tableau IV.2 regroupe les conditions opératoires utilisées pour fixer à la fois Cd²⁺ et Pb²⁺.

Tableau IV.2: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption du cadmium et plomb.

1 / Cinétique				
Temps de Contact (mn)	Concentration du mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
3	40	2	6	25
5				
10				
20				
40				
60				
120				
2 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (h)	Concentration du mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	10	2	6	25
	20			
	40			
	60			
	100			
	200			
Les adsorbants sont : H200, H400, H600, H800 et H1000 (halloysites traitées thermiquement à 200, 400, 600, 800 et 1000 °C, respectivement)				

IV.3. ETUDE CINETIQUE

IV.3.1. Cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps nécessaire pour l'équilibre d'adsorption, nous avons fait varier le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant dans l'intervalle 1-120 min à pH=6. La concentration initiale du mélange Cd(II)-Pb(II) est fixée à 40 mg/l. Celle d'argile dans la suspension est 2 g/L. Les cinétiques d'élimination des métaux lourds, en binaire et single, sont représentées sur les figures IV.3-5.

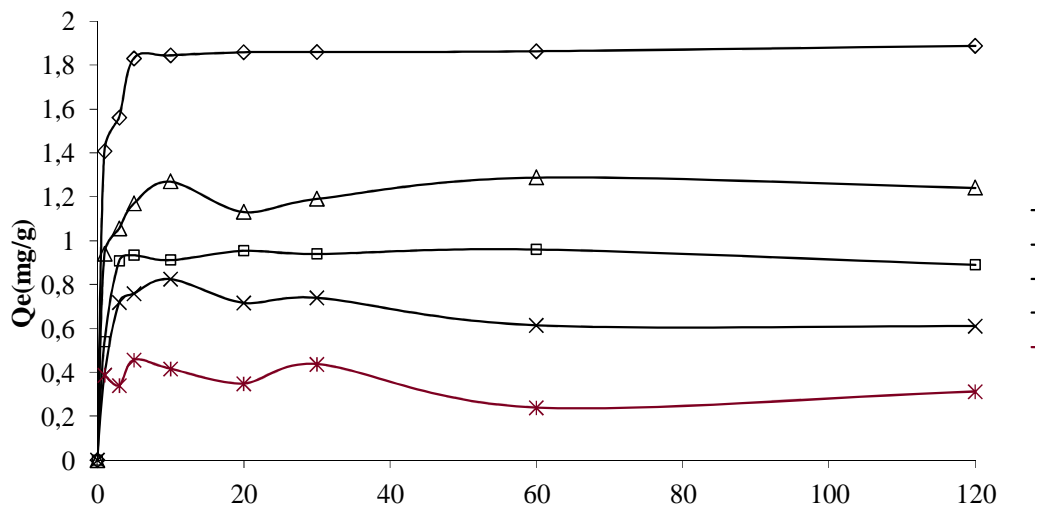


Figure IV.3: Cinétiques d'élimination de Cd²⁺ dans le mélange binaire par les argiles modifiées. Conditions expérimentales: T= 25 °C, pH= 6, [Pb²⁺]_o+ [Cd²⁺]_o = 40mg/L, Volume solution V=20mL, masse d'adsorbant = 50mg.

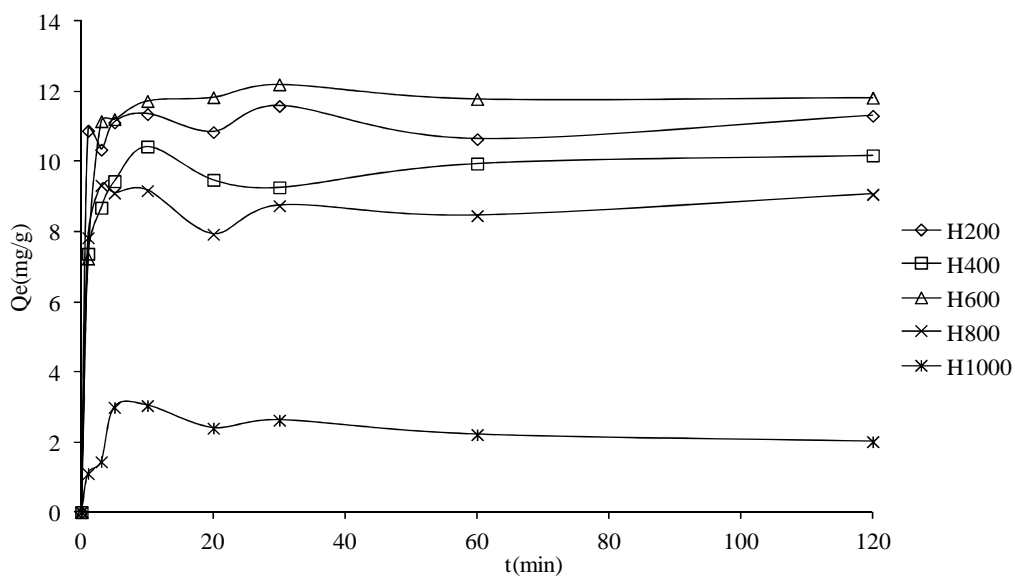


Figure IV.4: Cinétiques d'élimination de Pb²⁺ dans le mélange binaire par les argiles modifiées. Conditions expérimentales: T= 25 °C, pH= 6, [Pb²⁺]_o+ [Cd²⁺]_o = 40mg/L, Volume solution V=20mL, masse d'adsorbant= 50mg.

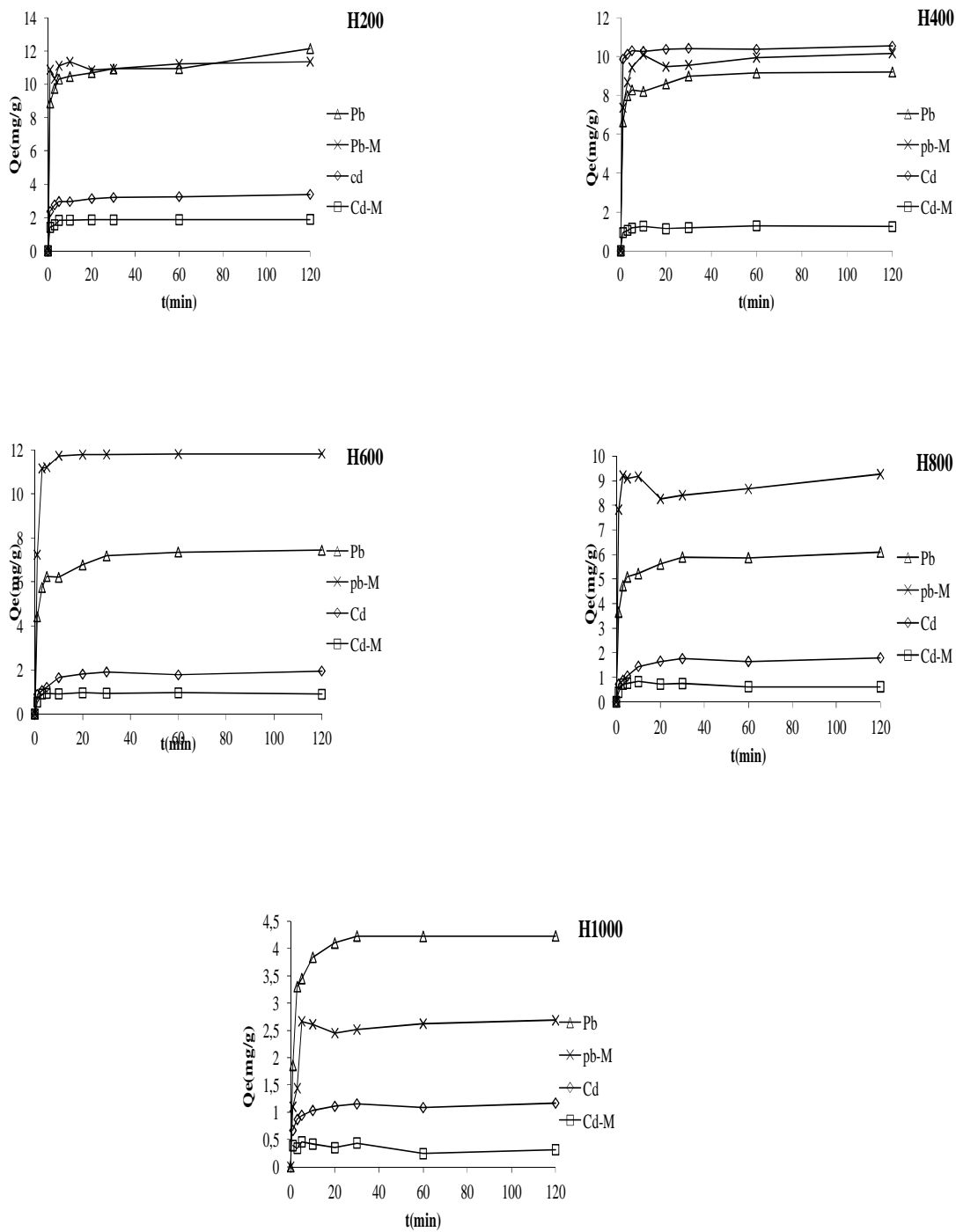


Figure IV.5: Cinétiques d'élimination des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} seuls et dans le mélange binaire.

L'évolution de la quantité adsorbée du cadmium et du plomb, dans le système binaire, (figures IV.3 et IV.4, respectivement) est très rapide au cours des dix premières minutes, pour

l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue d'une heure de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation de métaux lourds tels que le cuivre, le zinc, le plomb et le cadmium par les argiles, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [9] [10].

Nous constatons d'après la figure IV.5 une nette diminution des quantités de Cd^{2+} adsorbées dans le mélange Cd-Pb, par comparaison à celles fixées lorsque le cadmium était seul en solution et, cela, pour l'ensemble de nos échantillons. Par contre le plomb s'adsorbe mieux dans le système Cd-Pb, quelque soit le solide halloysitique.

IV.3.2. Adsorptions relative et sélective

L'adsorption relative dans un système binaire est obtenue en utilisant l'équation suivante [11]:

$$A_r = \frac{[Q_t]_B}{[Q_t]_S} \quad (IV.1)$$

Avec :

$[Q]_B$: quantité adsorbée dans le système binaire à l'instant t

$[Q]_S$: quantité adsorbée dans le système single au même instant t

L'adsorption sélective dans le système binaire est défini par:

$$S = \frac{(A_r)_{Pb}}{(A_r)_{Cd}} \quad (IV.2)$$

Avec :

$(A_r)_{Pb}$: Adsorption relative de Pb

$(A_r)_{Cd}$: Adsorption relative de Cd

L'évolution de l'adsorption relative de cadmium (Ar-Cd) et du plomb (Ar-Pb) ainsi que la sélectivité dans le système binaire, en fonction du temps, sont présentées sur les figures IV.6–8.

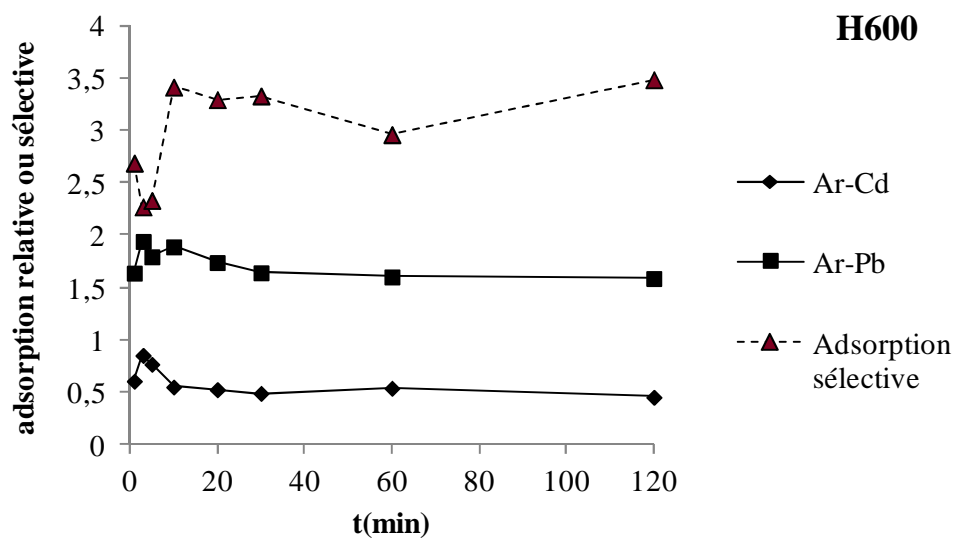
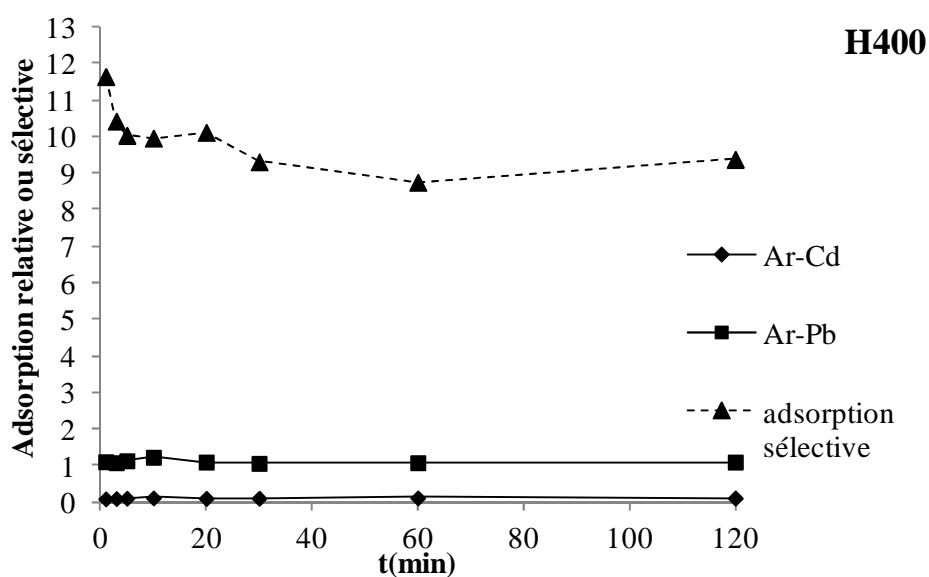
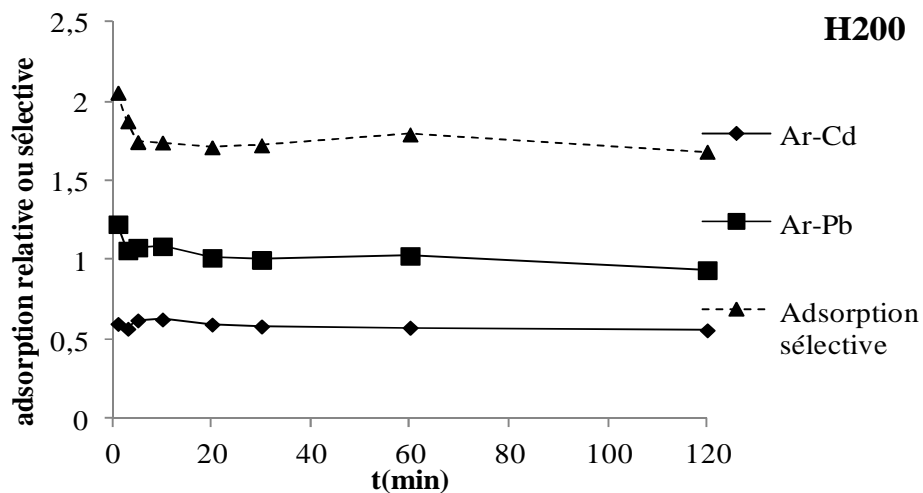


Figure IV.6: Evolution de l'adsorption relative et de la sélectivité, en fonction du temps, pour les argiles traitées à 200, 400 et 600 °C

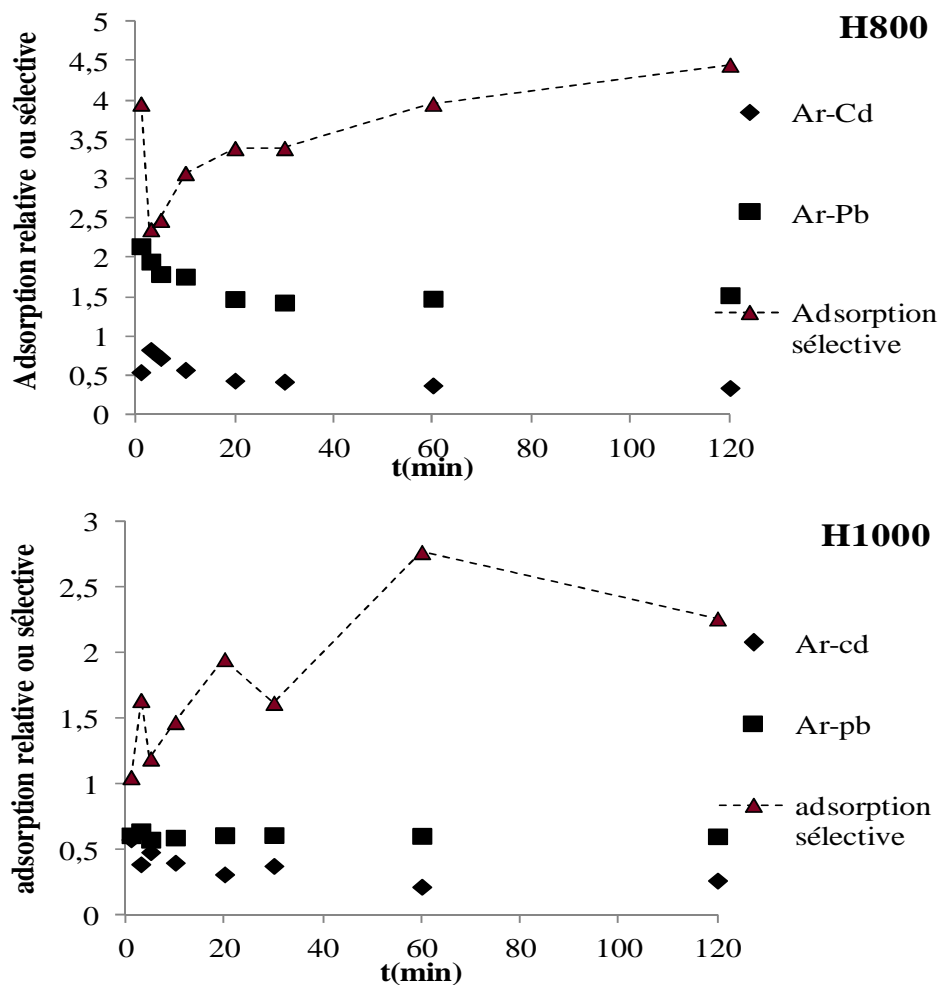


Figure IV.7: Evolution de l'adsorption relative et de la sélectivité, en fonction du temps, pour les argiles traitées à 800 et 1000 °C

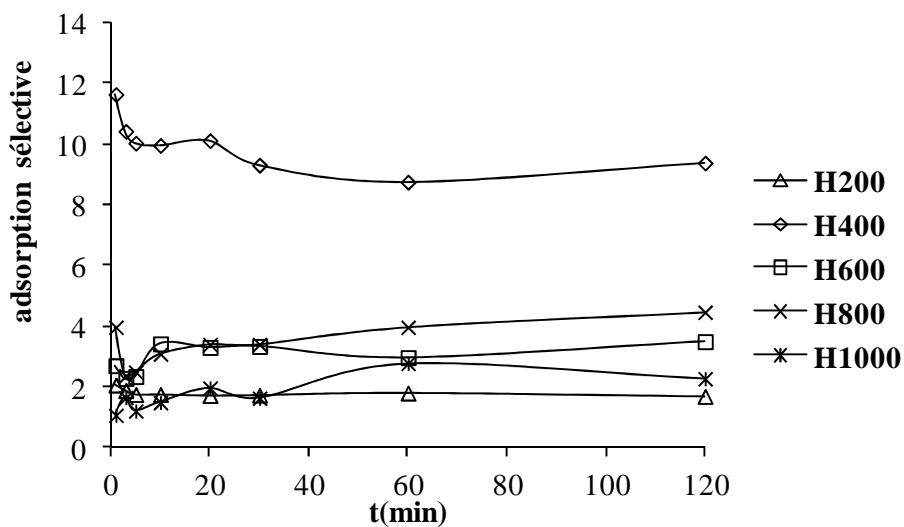


Figure IV.8: Evolution de la sélectivité, en fonction du temps, pour l'ensemble des matériaux

Comme on peut le voir sur les figures IV.6-7, la variation de l'adsorption relative de cadmium, Ar-Cd, pour l'ensemble de nos matériaux, est négligeable pendant tout le processus de fixation, tandis que celle du plomb, Ar-Pb, diminue progressivement. Ces résultats indiquent que la présence de ce dernier a peu d'influence sur le processus dynamique de rétention de cadmium. Cependant, le processus relatif aux ions Pb^{2+} est affecté par la présence de Cd^{2+} .

Les sélectivités de H200 et H400 mettent en évidence une tendance à la baisse et tendent vers les valeurs de 1,7 et 9,5, respectivement. Ceci indique que les solides traités à 200 et 400 °C ont une affinité plus élevée pour le plomb dans le système binaire et donnent la priorité à ce métal lourd, au début du processus de rétention [12]. Nous constatons globalement une augmentation de la sélectivité de H600, H800 et H1000 au fur et à mesure que le temps avance. Ceci s'explique par le fait que ces solides présentent une affinité plus grande pour le plomb et cela durant toute l'étude cinétique.

La figure IV.8 montre que H400 manifeste nettement sa préférence pour Pb^{2+} par rapport à Cd^{2+} . Cette sélectivité est au moins le double comparativement aux autres échantillons. A titre d'illustration, elle est 5,6 fois plus grande que celle de H200. H400 pourrait de ce fait se révéler très efficace dans le cas où une fixation préférentielle de Pb^{2+} est recherchée. Le temps de contact est, par ailleurs, un paramètre primordial dans tout procédé industriel. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène de rétention de ces métaux lourds, plusieurs modèles cinétiques ont été mis à contribution.

IV.3.3. Modèle de pseudo-premier ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, le modèle de pseudo-premier ordre a été utilisé (§.III.4.1.). Les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Tableau IV.3: Paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre pour le cadmium dans le mélange binaire Cd-Pb.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	$Q_{exp}(mg/g)$	$Q_{cal}(mg/g)$	$K_1(min^{-1})$	R^2
H200	1,89	0,145	0,145	0,4667
H400	1,30	0,215	0,0444	0,5822
H600	0,96	0,091	0,0576	0,6524
H800	0,85	0,104	0,0078	0,0297
H1000	0,46	0,059	0,0157	0,1190

Tableau IV.4: Paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre pour le plomb dans le mélange binaire Cd-Pb.

Adsorbant	Modèle de <u>pseudo-premier ordre</u>			
	<u>Q_{exp}</u> (mg/g)	<u>Q_{ecal}</u> (mg/g)	<u>K₁</u> (min ⁻¹)	R ²
H200	11,36	0,271	0,0088	0,0138
H400	10,17	0,893	0,0242	0,1720
H600	11,82	0,074	0,0804	0,6821
H800	9,27	0,233	0,0223	0,1333
H1000	2,69	0,310	0,0279	0,1354

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats, car au lieu de droites nous obtenons des courbes (figures non montrées). Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{exp} , et calculées, Q_{ecal} (Tableaux IV.3 et IV.4). L'évolution du coefficient de détermination confirme également la non validité de ce modèle.

IV.3.4. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo second-ordre a été également utilisé (§.III.4.2.). Les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.5 et IV.6, les figures sur IV.9 et IV.10.

Tableau IV.5: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour le cadmium dans le mélange binaire.

Adsorbant	Modèle de <u>pseudo-second ordre</u>				
	Q _{exp} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	h(mg/g.min)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
H200	1,89	1,89	5,50	1,5425	1
H400	1,30	1,30	1,31	0,7668	0,9992
H600	0,96	0,97	2,46	2,6351	0,9999
H800	0,85	0,84	0,58	0,8108	0,9982
H1000	0,46	0,47	0,29	1,3380	0,9970

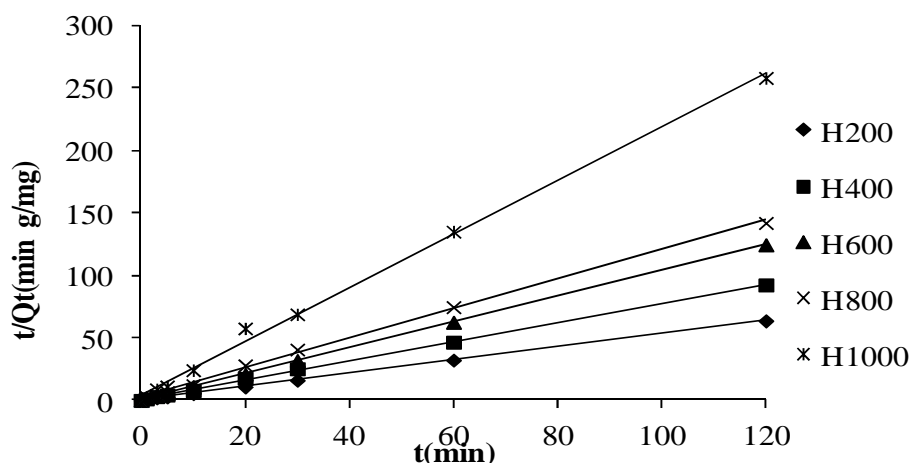


Figure IV.9: Application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption de Cd^{2+} dans le système binaire par les halloysites traitées thermiquement. Conditions expérimentales: $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Pb}^{2+}]_0, [\text{Cd}^{2+}]_0 = 40\text{mg/L}$, volume de solution = 20mL, masse d'adsorbant = 50mg.

Tableau IV.6: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour le plomb dans le mélange binaire.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	$Q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	$Q_{\text{ecal}}(\text{mg/g})$	$h(\text{mg/g}\cdot\text{min})$	$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	R^2
H200	11,36	11,36	31,95	0,2474	0,9999
H400	10,17	10,17	15,24	0,1473	0,9999
H600	11,82	11,85	54,95	0,3914	1
H800	9,27	9,19	10,73	0,1270	0,9984
H1000	2,69	2,70	2,15	0,2949	0,9994

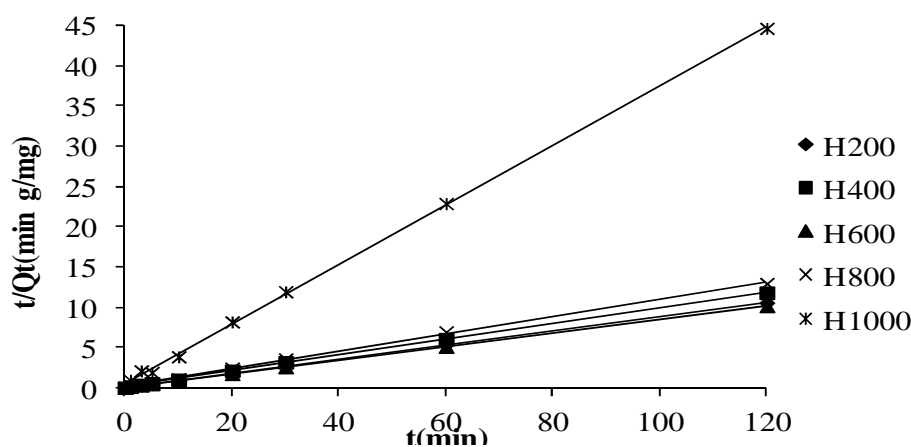


Figure IV.10: Application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption de Pb^{2+} dans le système binaire par les halloysites traitées thermiquement. Conditions expérimentales: $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Pb}^{2+}]_0, [\text{Cd}^{2+}]_0 = 40\text{mg/L}$, volume de solution = 20mL, masse d'adsorbant = 50mg.

Les résultats montrent que l'adsorption du cadmium et du plomb dans le système binaire suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , tendent vers 1. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit, par ailleurs, d'une physisorption quoique la contribution d'une chimisorption n'est pas à écarter [13].

En considérant la vitesse initiale, h , le solide H200 adsorbe très rapidement le cadmium dans le système binaire. Cette vitesse est respectivement 9,5 et plus de 19,0 fois plus grande, comparativement à H800 et H1000, tandis que la vitesse de fixation de Pb^{2+} par H600 est 5,1 et 25,6 fois plus élevée que celle de H800 et H1000, respectivement.

IV.3.5. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire (§.III.4.3.) pour l'adsorption du cadmium et du plomb, dans le système binaire, sont illustrés sur les figures IV.11 et IV.12, tandis que les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.7 et IV.8, respectivement.

Les coefficients de détermination relatifs à la diffusion intra-particulaire (Tableaux IV.7 et IV.8) sont $> 0,98$. Ils confirment, de ce fait, la validité de ce modèle. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite.

Les valeurs de k_{id} , dans le cas du système binaire, évoluent selon les séquences:

Pour le cadmium H400 > H1000 > H800 > H600 > H200.

Pour le plomb H1000 > H800 > H400 > H200 > H600.

Ces séquences quelque peu injustifiables s'expliqueraient vraisemblablement par la conjugaison d'un certain nombre de paramètres physicochimiques, tels que la dimension des particules, la surface spécifique, la taille des pores... [14].

L'épaisseur de la couche limite, l , décroît selon les séquences suivantes:

Pour le cadmium H200 > H600 > H400 > H1000 > H800

Pour le plomb H600 > H200 > H400 > H800 > H1000

Tableau IV.7: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le cadmium dans le système binaire.

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	$Q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	$k_{\text{id}}(\text{mg/g min}^{1/2})$	$l (\text{mg/g})$	R^2
H200	1,89	0,0014	1,85	0,9963
H400	1,30	0,0472	0,93	0,9935
H600	0,96	0,0019	0,95	1
H800	0,85	0,0257	0,25	0,9990
H1000	0,46	0,0275	0,59	0,9975

Tableau IV.8: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le plomb dans le système binaire.

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	$Q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	$k_{\text{id}}(\text{mg/g min}^{1/2})$	$l (\text{mg/g})$	R^2
H200	11,36	0,1210	10,29	0,9901
H400	10,17	0,1455	8,81	0,9866
H600	11,82	0,008	11,74	0,9999
H800	9,27	0,9942	7,73	0,9942
H1000	2,69	2,227	0,052	0,9867

A l'exception de H1000, les valeurs de l'épaisseur de la couche limite, l , sont nettement plus élevées dans le cas de Pb^{2+} . A titre d'exemple, pour H600, elles sont égales à 11,74 et 0,95 pour Pb^{2+} et Cd^{2+} , respectivement, soit un ratio de 12,4. Ce dernier atteint 30,9, dans le cas de H800. L'augmentation de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption, a fortiori pour Pb^{2+} . D'autres mécanismes, à l'instar de la diffusion externe, pourraient intervenir.

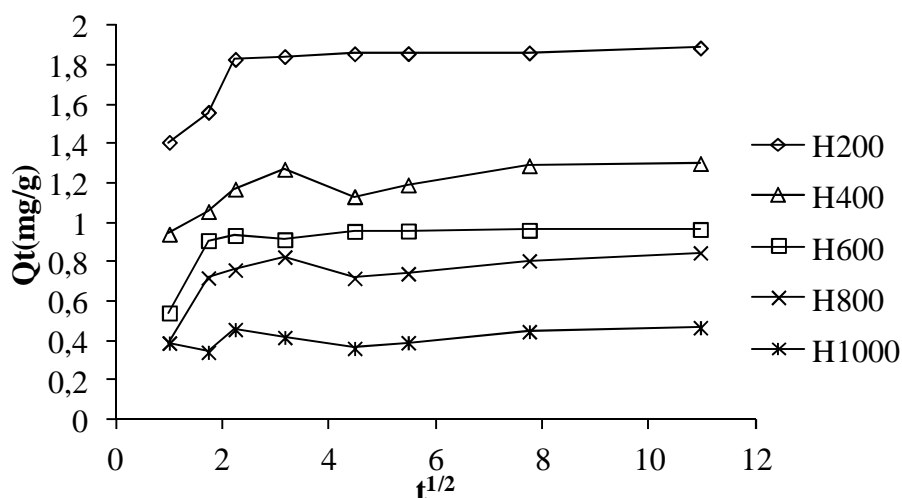


Figure IV.11: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de Cd^{2+} par les halloysites traitées thermiquement, dans le système binaire. Conditions expérimentales: $T=25\text{ }^{\circ}C$, $pH = 6$, $[Cd^{2+}]_o + [Pb^{2+}]_o = 40\text{mg/L}$, volume de solution = 20mL, masse d'adsorbant = 50mg.

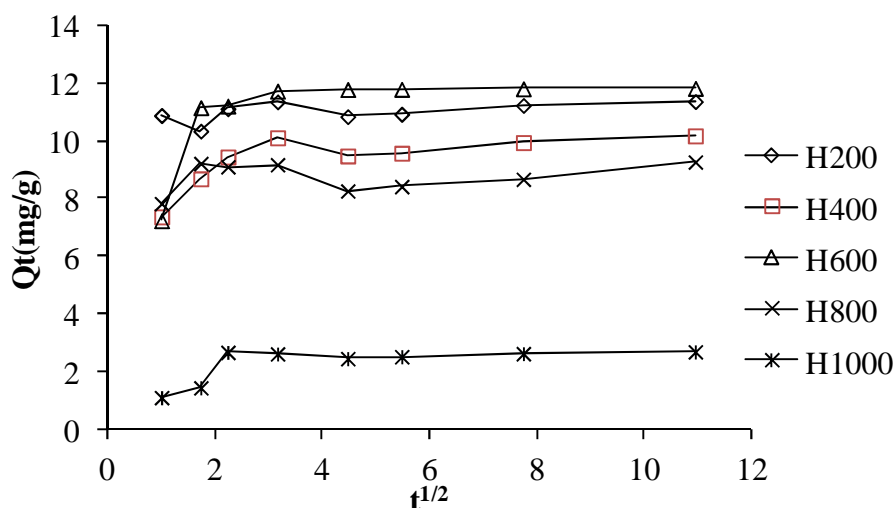


Figure IV.12: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de Pb^{2+} par les halloysites traitées thermiquement, dans le système binaire. Conditions expérimentales: $T=25\text{ }^{\circ}C$, $pH = 6$, $[Cd^{2+}]_o + [Pb^{2+}]_o = 40\text{mg/L}$, volume de solution = 20mL, masse d'adsorbant = 50mg.

IV.3.6. Modèle de diffusion de Boyd

Les résultats du modèle de diffusion de Boyd (§.III.4.4) sont représentés dans les tableaux IV.9 et IV.10, pour le cadmium et plomb, respectivement.

Tableau IV.9: Paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd pour le cadmium dans le système binaire.

Adsorbant	Diffusion de Boyd			
	Q _{ecal} (mg/g)	K _s	Ordonnée à l'origine	R ²
H200	7,53	0,053	1,521	0,4612
H400	4,12	0,054	0,917	0,5797
H600	6,40	0,070	1,358	0,6179
H800	4,27	0,030	0,955	0,2617
H1000	5,07	0,027	0,126	0,2076

Tableau IV.10: Paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd pour le plomb dans le système binaire.

Adsorbant	Diffusion de Boyd			
	Q _{ecal} (mg/g)	K _s	Ordonnée à l'origine	R ²
H200	18,92	0,029	2,443	0,0897
H400	6,79	0,037	1,417	0,2545
H600	8,83	0,095	1,658	0,6575
H800	2,90	-0,002	2,402	0,007
H1000	5,46	0,040	1,200	0,216

La linéarité de la fonction $B_t = f(t)$ (§.III.4.4) fournit des informations utiles pour distinguer entre les transferts externe et interne, dans la limitation de la vitesse d'adsorption [15]. Un tracé linéaire montre que le processus d'adsorption est régi par la diffusion dans la couche limite [16]. Nos résultats montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas de la rétention du cadmium et du plomb par les halloysites modifiées. Ceci montre que l'adsorption n'est pas essentiellement limitée par le transfert externe.

IV.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de Cd^{2+} et Pb^{2+} à 25, 40 et 50 °C, sont représentées sur les figures IV.13-16. Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes du cadmium mis en présence avec le plomb, sont inintéressantes, la quantité adsorbée ne dépassant pas 4 mg/g. Celles de plomb évoluent selon la séquence: 25 > 50 > 40 °C. La plus grande quantité adsorbée est obtenue à 25 °C, bien qu'il y ait une inversion entre 40 et 50 °C. Ceci montre que le processus mis en jeu est fondamentalement exothermique. Une température élevée réduit ainsi l'efficacité de nos adsorbants vis-à-vis de ces métaux lourds.

Les isothermes ont été classées par Giles et al. [17] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associée à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont globalement de type L (Langmuir). Ce dernier se singularise par une pente décroissante et une absence d'interaction entre les molécules adsorbées, au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau.

A l'exception de H200, les isothermes de Pb^{2+} à 25 °C, dans le mélange binaire, présentent une branche presque verticale. La quantité de Pb^{2+} adsorbée devient prépondérante au détriment de celle de Cd^{2+} . Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'allure de ces courbes est de type H (haute affinité), selon Giles et al. [17]. La fixation préférentielle de plomb dans le système binaire corrobore les résultats obtenus avec les systèmes monocomposants.

L'augmentation significative de la rétention de Pb^{2+} vis-à-vis de Cd^{2+} est valable quelque soit le solide halloysitique. A titre d'illustration, l'affinité de H200 pour Pb passe de 27,34 mg/g (en single) à 45,50 mg/g dans le système binaire, soit un rapport de 1,7. En contrepartie, l'adsorption de cadmium chute drastiquement, de 17,30 à 3,47 mg/g. Ceci prouve que Pb^{2+} inhibe significativement la rétention de Cd^{2+} . Des résultats similaires ont été trouvés par Qin Fei et al. [90], lors de l'adsorption compétitive du plomb, du cuivre et du cadmium par une tourbe [18].

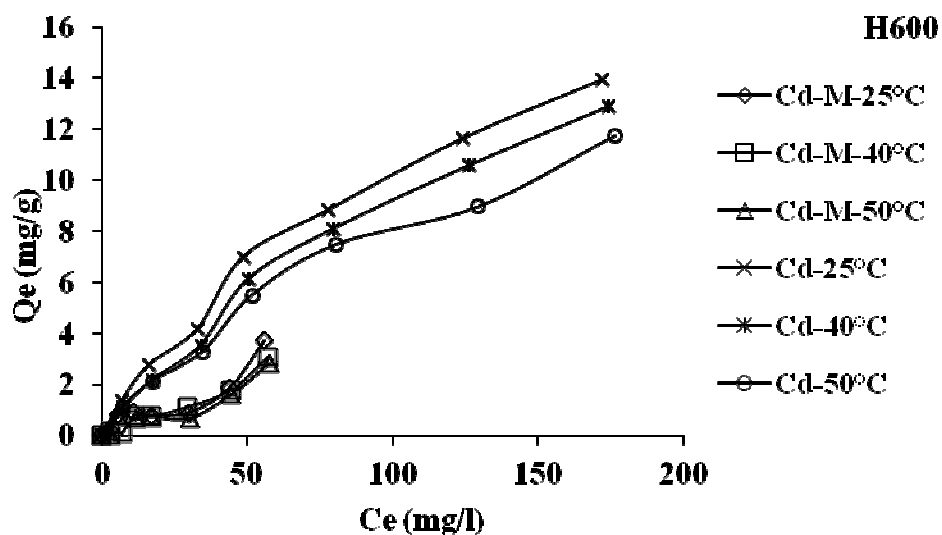
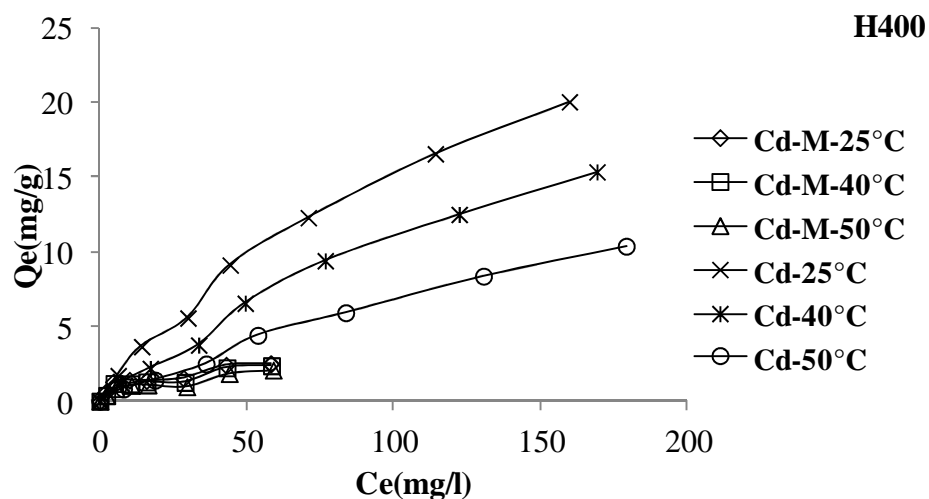
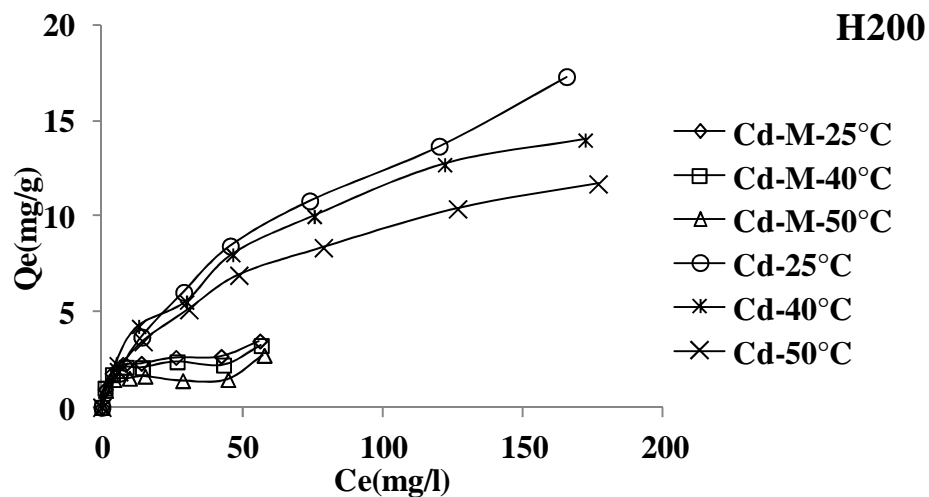


Figure IV.13: Isothermes d'adsorption des ions cadmium seul et en présence du plomb par les halloysites traitées thermiquement à 200,400 et 600°C

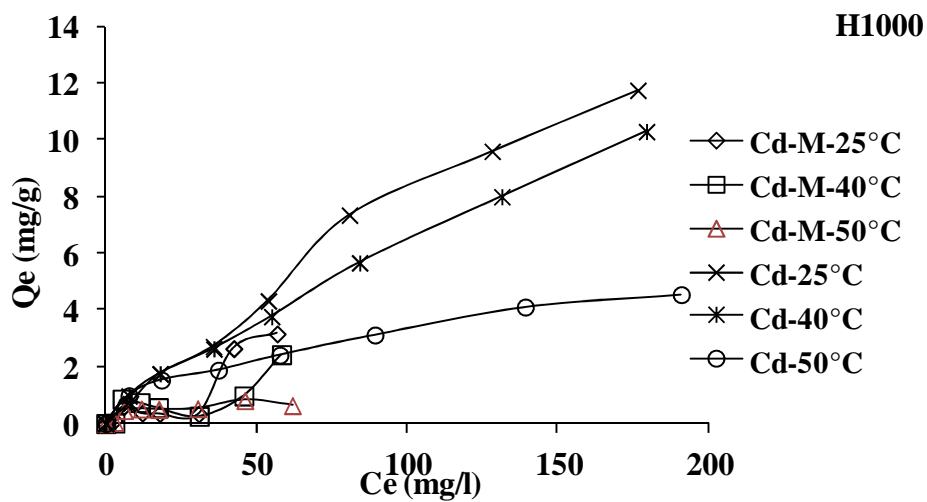
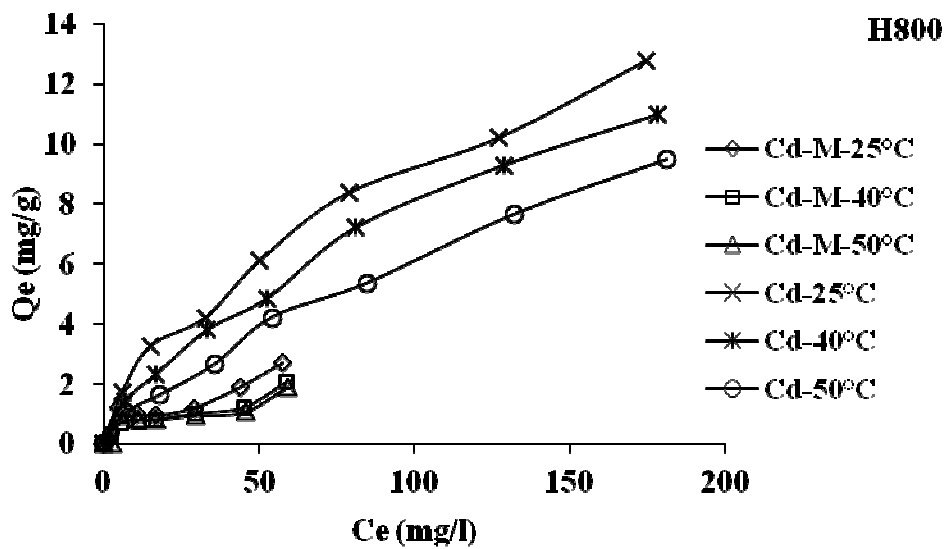


Figure IV.14: Isothermes d'adsorption des ions cadmium seul et en présence du plomb par les halloysites traitées thermiquement à 800 et 1000°C

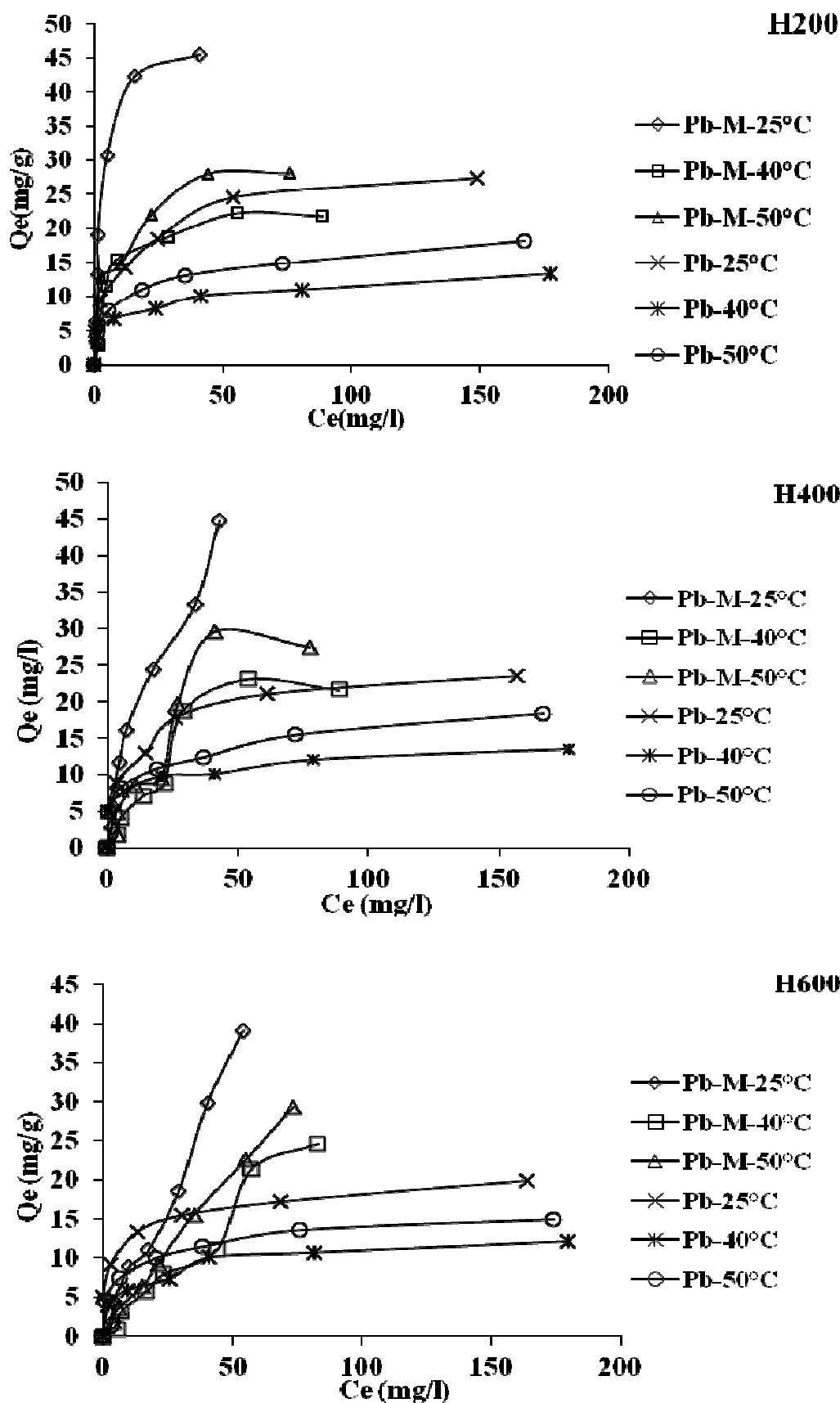


Figure IV.15: Isothermes d'adsorption des ions du plomb seul et en présence du cadmium par les halloysites traitées thermiquement à 200, 400 et 600°C

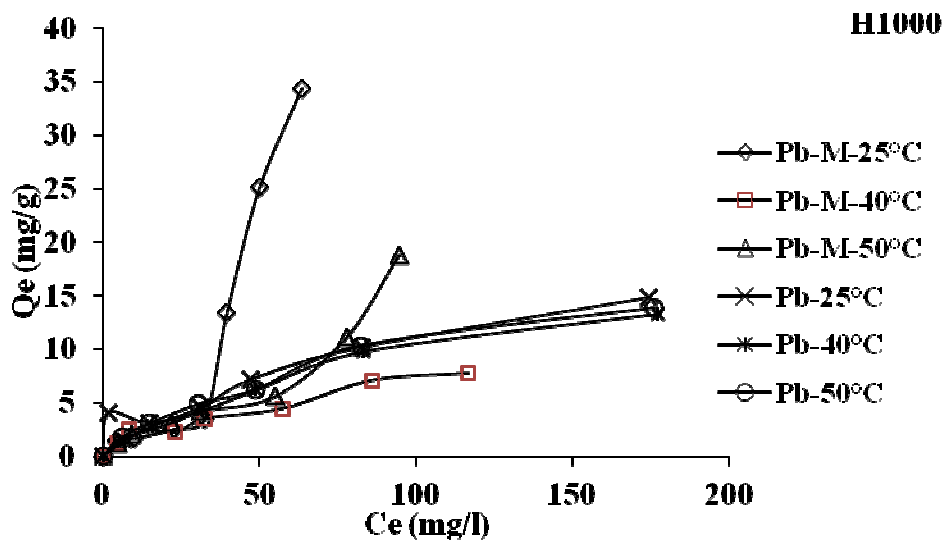
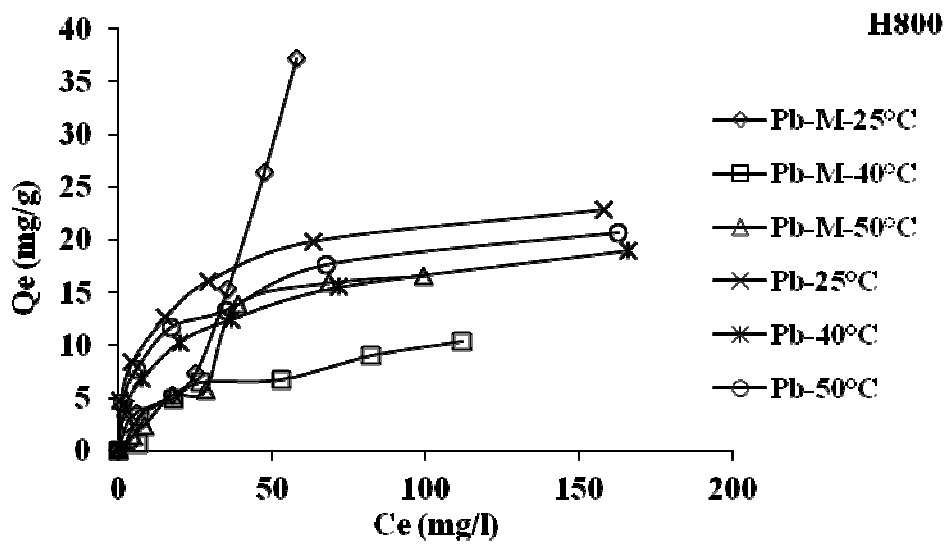


Figure IV.16: Isothermes d'adsorption des ions du plomb seul et en présence du cadmium par les halloysites traitées thermiquement à 800 et 1000°C

IV.5. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité adsorbée par les échantillons dans le système binaire, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différents solides, mesurée à 25°C, est représentée sur la figure IV.17.

Nous remarquons que H200 (halloysite traitée à 200 °C) présente la plus grande affinité vis-à-vis de Pb^{2+} , tandis que H1000 (halloysite traitée à 1000 °C) manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est la suivante:

$$H200 > H400 > H600 > H800 > H1000$$

Cette séquence est en accord avec l'évolution de la surface spécifique ainsi qu'avec le volume des mésopores (§II.3.7.2, Tableau II.4).

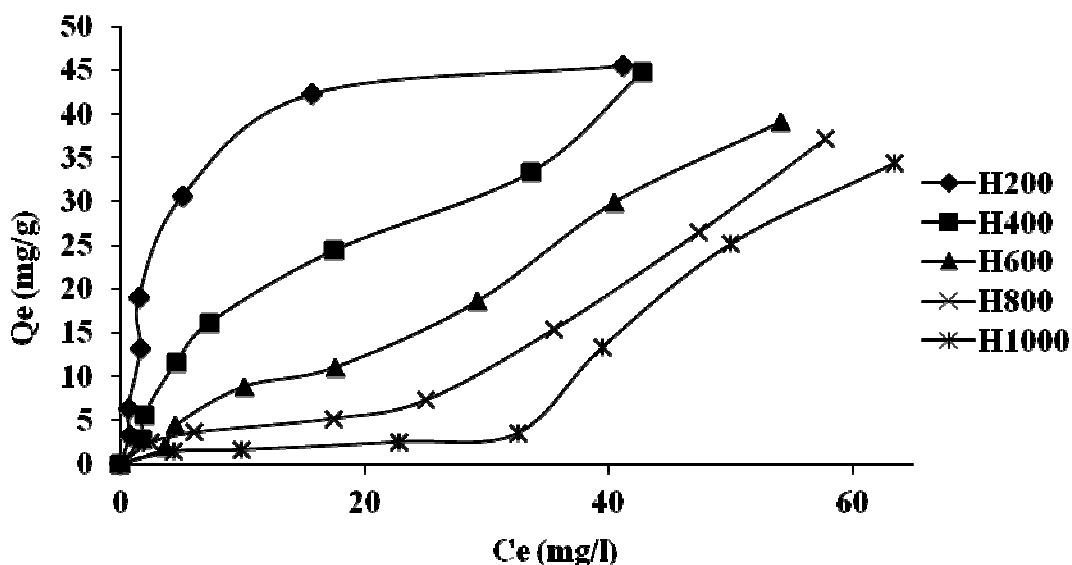


Figure IV.17: Affinité d'adsorption du Pb^{2+} par l'halloysite traitée dans le mélange binaire, Conditions expérimentales: $T=25\text{ °C}$, $t=120\text{ min}$, $pH=6$, volume de solution = 25 mL, masse d'adsorbant = 50 mg.

Les quantités de Cd^{2+} , de Pb^{2+} et totale, adsorbées en modes single et binaire, le ratio $\frac{(Q_{tot}^{mél} - Q_{tot}^{sin})}{Q_{tot}^{mél}}$ et les propriétés ioniques de ces métaux lourds, ont été représentés dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11: Quantités adsorbées en modes single et binaire, à 25 °C, et propriétés ioniques de Cd²⁺ et Pb²⁺.

Matériaux	Quantité adsorbée et propriétés ioniques de Cd ²⁺					Quantité adsorbée et propriétés ioniques de Pb ²⁺					Q_{tot}^{sin} (mg/g)	$Q_{tot}^{mél}$ (mg/g)	$\frac{(Q_{tot}^{mél} - Q_{tot}^{sin})}{Q_{tot}^{mél}}$ (%)
	Cd ^{single} (mg/g)	Cd ^{mélange} (mg/g)	Rayon ionique (Å)	Rayon hydraté (Å)	Electronégativité (Pauling)	Pb ^{single} (mg/g)	Pb ^{mélange} (mg/g)	Rayon ionique (Å)	Rayon hydraté (Å)	Electronégativité (Pauling)			
H200	17,30	3,47				27,34	45,50				44,64	48,97	8,8
H400	20,06	2,50				23,58	44,70				43,64	47,20	7,5
H600	13,94	3,75	0,97	2,75	1,69	19,90	39,04	1,20	2,61	1,87	33,84	42,80	20,9
H800	12,77	2,72				22,19	37,18				34,96	39,90	12,4
H1000	11,76	3,16				14,81	34,36				26,56	37,52	29,2

Nous remarquons à partir du tableau IV.11 que la capacité d'adsorption de Pb(II), en mode single, est légèrement supérieure à celle de Cd(II). A titre d'exemple, elle est respectivement de 23,58 et 20,06 mg/g, pour H400. Mis en compétition, la fixation du plomb prédomine, soit 44,70 mg/g, comparativement au 2,50 mg/g de Cd²⁺. Le comportement de ces deux métaux lourds s'expliquerait vraisemblablement par leurs propriétés ioniques.

La rétention de métaux lourds à la surface d'un solide dépend fortement de leurs propriétés intrinsèques telles que les rayons, ionique et hydraté, l'électronégativité, le potentiel d'ionisation, la chaleur d'hydratation ... [18-20]. L'électronégativité de Cd (II) est plus petite que celle des cations Pb (II) (Tableau IV.11). Cela signifie que ces derniers interagissent plus fortement avec les sites de surface des solides halloysitiques, à travers une attraction électrostatique. Un autre facteur influençant la capacité de fixation des ions est leur rayon d'hydratation. Celui de Pb²⁺ ($r_{\text{Pb(II)}} = 2,61 \text{ \AA}$) étant plus faible ($r_{\text{Cd(II)}} = 2,75 \text{ \AA}$), les cations de plomb munis de leur enveloppe hydratée disposeraient d'un accès plus large aux sites, même ceux localisés dans les pores les plus étroits. D'autre part, la tendance à perdre les molécules d'eau doit être plus marquée pour Pb (II), puisque sa chaleur d'hydratation est 1481 kJ/mol contre 1807 kJ/mol pour Cd (II) [21] Ces considérations expliqueraient la fixation préférentielle de Pb²⁺ au détriment de Cd²⁺.

Par ailleurs, l'effet de la présence d'un métal 1 dans une solution sur l'adsorption d'un métal 2 (mélange binaire) peut être représenté par le rapport Q_{mix}/Q_0 .

Avec :

Q_{mix} : quantité du métal 1 adsorbée à partir du mélange binaire

Q_0 : quantité du métal 1 adsorbée en mode single

Selon ce rapport, nous distinguons :

- $Q_{\text{mix}}/Q_0 > 1$: adsorption du métal 1 est favorisée par la présence du métal 2.
- $Q_{\text{mix}}/Q_0 = 1$: absence d'interaction entre les deux métaux.
- $Q_{\text{mix}}/Q_0 < 1$: adsorption du métal 1 est inhibée par la présence du métal 2.

L'évolution de ce rapport pour les différents échantillons est présentée dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12: Evolution du rapport Q_{mix}/Q_0 pour les différents solides halloysitiques.

Echantillon	T (°C)	Q_{mix}/Q_0	
		Cd	Pb
H200	25	0,200	1,664
	40	0,231	1,645
	50	0,232	1,54
H400	25	0,125	1,896
	40	0,155	1,604
	50	0,200	1,483
H600	25	0,269	1,962
	40	0,239	2,032
	50	0,242	1,960
H800	25	0,213	1,625
	40	0,188	0,542
	50	0,201	0,802
H1000	25	0,269	2,230
	40	0,207	0,583
	50	0,139	1,352

Nous constatons que le rapport est inférieur à 1 pour le cadmium, quelque soit l'échantillon considéré. Ceci prouve que la présence de plomb entrave la fixation des ions Cd^{2+} . Le ratio Q_{mix}/Q_0 est globalement supérieur à 1 pour Pb^{2+} , ce qui montre que la rétention de ce dernier est favorisée en présence du cadmium. Ce résultat s'expliquerait aussi à travers les propriétés ioniques de chacun de ces deux métaux.

IV.6. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

IV.6.1. Généralités

Les isothermes peuvent être utilisées pour décrire et mettre en corrélation les résultats des mesures d'adsorption. Ces modèles sont utilisés pour optimiser la conception et prédire la performance d'un système de sorption, pour éliminer les polluants des eaux usées dans une gamme de conditions. Toutefois, aucun modèle d'adsorption compétitive n'a pu être généralisé à tous les systèmes. Parmi ceux disponibles, celui de Langmuir est cependant largement utilisé. Nous allons aussi recourir à l'équation de Redlich-Peterson.

IV.6.2. Modèle de Langmuir généralisé

L'isotherme de Langmuir peut être étendue pour prédire un système multi-composant. Le modèle utilise les formules suivantes pour le mélange binaire:

$$Q_{e1} = \frac{K_{L1} Q_{\max 1} C_{e1}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad (\text{IV.3})$$

$$Q_{e2} = \frac{K_{L2} Q_{\max 2} C_{e2}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

Q_{e1} : Quantité de cadmium adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

Q_{e2} : Quantité de plomb adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

$Q_{\max 1}$: Quantité de cadmium adsorbée à saturation (mg/g)

$Q_{\max 2}$: Quantité de plomb adsorbée à saturation (mg/g)

C_{e1} : Concentration de cadmium à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

C_{e2} : Concentration de plomb à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

K_{L1} : Constante d'équilibre d'adsorption de cadmium, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

K_{L2} : Constante d'équilibre d'adsorption de plomb, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Les résultats figurent dans les tableaux IV.13 et IV14.

Tableau IV.13: Paramètres du modèle de Langmuir généralisé pour le cadmium.

Echantillon	T (°C)	$Q_{\max 1}$ (mg/g)	K_{L1} (L/mg)	R^2
H200	25	3,47	0,010	0,522
	40	3,23	0,020	0,514
	50	2,71	0,195	0,445
H400	25	2,50	0,007	0,510
	40	2,38	0,020	0,514
	50	2,08	0,013	0,519
H600	25	3,75	0,008	0,509
	40	3,07	0,005	0,506
	50	2,84	0,007	0,471
H800	25	2,72	0,015	0,314
	40	2,06	0,010	0,408
	50	1,90	0,060	0,365
H1000	25	3,16	0,005	0,507
	40	2,43	0,005	0,503
	55	0,63	0,016	0,317

Tableau IV.14: Paramètres du modèle de Langmuir généralisé pour le plomb.

Echantillon	T (°C)	$Q_{\max 2}$ (mg/g)	K_{L2} (L/mg)	R^2
H200	25	45,50	0,130	0,193
	40	21,79	0,087	0,324
	50	28,07	0,081	0,242
H400	25	44,70	0,134	0,510
	40	21,62	0,138	0,514
	50	27,37	0,092	0,519
H600	25	20,45	0,174	0,173
	40	14,39	0,086	0,161
	50	16,21	0,117	0,235
H800	25	37,18	0,103	0,353
	40	10,30	0,059	0,519
	50	16,54	0,077	0,506
H1000	25	34,36	0,010	0,419
	40	7,75	0,009	0,520
	55	18,77	0,012	0,490

Nous remarquons que le modèle de Langmuir généralisé ne décrit pas les isothermes expérimentales relatives à l'adsorption compétitive du cadmium et du plomb, car le coefficient de détermination, R^2 , ne dépasse pas 0,52.

IV.6.3. Modèle de Redlich-Peterson étendu

L'équation de Redlich-Peterson peut également être étendue pour prédire un système multi-composant. Le modèle utilise les formules suivantes pour le mélange binaire:

$$Q_{e1} = \frac{K_{RP1} C_{e1} M_1}{1 + K_{RP1} C_{e1}^{\beta_1} + K_{RP2} C_{e2}^{\beta_2}} \quad (\text{IV.5})$$

$$Q_{e2} = \frac{K_{RP2} C_{e2} M_2}{1 + K_{RP1} C_{e1}^{\beta_1} + K_{RP2} C_{e2}^{\beta_2}} \quad (\text{IV.6})$$

Avec :

Q_{e1} et Q_{e2} : Quantités de cadmium et plomb adsorbées à l'équilibre (mg/g) dans le mélange binaire, respectivement.

C_{e1} et C_{e2} : Concentrations de cadmium et plomb à l'équilibre (mg/L) dans le mélange binaire, respectivement.

K_{RP1} et K_{RP2} : Constantes d'équilibre relatives au cadmium et plomb (L/mg), respectivement.

β_1 et β_2 : Facteurs d'hétérogénéité pour le cadmium et plomb dépendants des propriétés de surface du matériau, respectivement.

M_1 et M_2 : Quantités maximales de cadmium et plomb adsorbées à l'équilibre (mg/g), respectivement.

Les résultats figurent dans les tableaux IV.15 et IV.16.

Tableau IV.15: Paramètres du modèle de Redlich-Peterson étendu, pour le cadmium.

Echantillon	T (°C)	M_1 (mg/g)	β_1	K_{RP1} (L/mg)	R^2
H200	25	7,662	0,575	0,067	0,555
	40	3,776	0,618	0,243	0,541
	50	7,004	0,725	0,065	0,797
H400	25	38,515	0,926	0,007	0,812
	40	34,778	1,703	0,004	0,414
	50	15,134	0,442	0,009	0,521
H600	25	22,624	0,875	0,009	0,620
	40	27,493	1,182	0,005	0,561
	50	17,756	0,744	0,009	0,724
H800	25	0,163	0,437	13,784	0,620
	40	4,717	0,531	0,059	0,799
	50	0,104	0,309	4,507	0,689
H1000	25	14,422	0,391	0,011	0,676
	40	11,102	0,366	0,012	0,304
	50	0,332	0,54	1,726	0,635

Tableau IV.16: Paramètres du modèle de Redlich-Peterson étendu, pour le plomb.

Echantillon	T (°C)	M ₂ (mg/g)	β_2	K _{RP2} (L/mg)	R ²
H200	25	0,758	23,8	0,979	0,380
	40	0,783	34,318	0,993	0,465
	50	0,779	7,491	0,999	0,531
H400	25	4,888	0,78	9,951	0,461
	40	1,561	0,838	3358,676	0,317
	50	0,943	0,766	1908,889	0,595
H600	25	3,44	0,823	131,782	0,347
	40	3,901	0,798	1,82	0,733
	50	4,498	0,813	4,082	0,355
H800	25	25,024	1,015	0,07	0,322
	40	5,564	0,746	0,87	0,623
	50	3,993	0,742	4,01	0,376
H1000	25	22,913	0,91	0,01	0,294
	40	26,398	1,456	0,006	0,453
	50	6,39	0,685	0,103	0,383

A partir des valeurs du coefficient de détermination, nous pouvons affirmer que l'équation de Redlich-Peterson décrit mieux les isothermes d'adsorption de Cd (II) et Pb (II), en système binaire, par les halloysites traitées thermiquement. En effet, R² dépasse 0,81 et 0,73, respectivement, pour quelques échantillons, contre un maximum de 0,52 pour le modèle de Langmuir généralisé. Ces résultats confortent ceux obtenus dans le cas de la fixation de ces métaux lourds en mode single.

IV.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff (§. III.9.). A partir des figures IV.18a,b, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation. Les tableaux IV.17 et IV.18 regroupent les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas des halloysites modifiées.

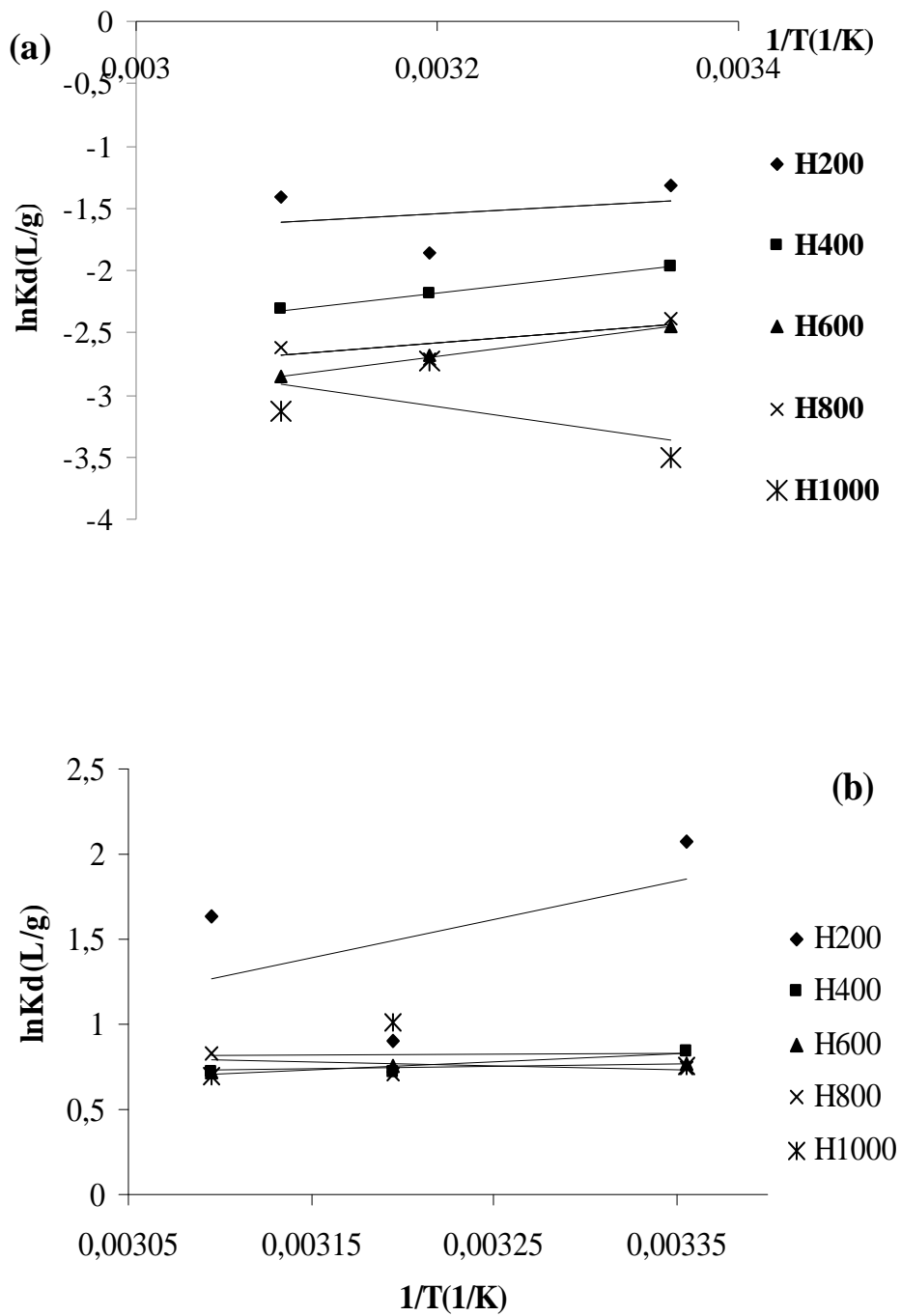


Figure IV.18: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption: (a) cadmium; (b) plomb dans le mélange binaire. Conditions expérimentales: $t = 120$ min, $\text{pH} = 6$, volume de solution = 25 mL, quantité d'adsorbant = 50 mg.

Tableau IV.17: Grandeurs thermodynamiques pour le cadmium dans le mélange binaire.

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25 °C	40 °C	50 °C
H200	-5,563	-0,031	3,562	4,022	4,328
H400	-11,407	-0,046	2,39	3,086	3,549
H600	-12,914	-0,064	6,053	7,008	7,644
H800	-8,054	-0,047	6,035	6,745	7,217
H1000	14,406	0,020	8,334	8,028	7,825

Tableau IV.18: Grandeurs thermodynamiques pour le plomb dans le mélange binaire.

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25 °C	40 °C	50 °C
H200	-18,859	-0,048	-4,594	-3,875	-3,339
H400	-4,405	-0,007	-2,053	-1,953	-1,886
H600	-1,350	0,002	-1,905	-1,932	-1,951
H800	2,263	0,014	-1,798	-2,002	-2,139
H1000	-0,523	0,005	-2,056	-2,133	-2,185

Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80–400 kJ/mole] [22]. L'adsorption compétitive des deux métaux lourds conduit à une physisorption (Tableaux IV.16-17). Les valeurs positives de ΔG pour Cd^{2+} impliquent la non spontanéité du procédé de physisorption. Elles augmentent avec la température, à l'exception de H1000, ce qui a pour

conséquence d'accentuer ce caractère non spontané. Les valeurs globalement négatives de ΔH et ΔS indiquent que l'adsorption serait spontanée à faibles températures [23], pour des systèmes Cd^{2+} -solides halloysitiques beaucoup plus ordonnés ($\Delta S < 0$).

La rétention de Pb^{2+} est par contre spontanée ($\Delta G < 0$) (Tableau IV.17). Nous distinguons par ailleurs un comportement différent entre H200 et H400, d'un côté, et le reste des échantillons, d'un autre côté. Le traitement jusqu'à 400 °C, soit avant la modification structurale, conduit à des processus exothermiques ($\Delta H < 0$) et ordonnés ($\Delta S < 0$). Le phénomène de déshydroxylation (H600 et H800), associé à celui du réarrangement structural avec formation d'alumine gamma et de SiO_2 amorphe, aboutissent à des systèmes Pb^{2+} -halloysites modifiées désordonnés ($\Delta S > 0$). L'évolution de l'enthalpie n'est pas significative. Ses valeurs oscillent autour de zéro entre négatives et positives. Ces effets thermiques montrent que l'amorphisation progressive de la structure, et même dans le cas d'un début de réorganisation structurale (H1000), perturbe l'environnement immédiat des ions Pb^{2+} adsorbés. Rappelons que ces derniers sont fortement polarisables et ont besoin d'un champ électrostatique intense pour se stabiliser dans les sites d'adsorption, ce qui n'est pas le cas des solides H600, H800 et H1000.

IV.8. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'adsorption compétitive du cadmium et du plomb. Nous avons considéré, pour cela, un mélange binaire, équimolaire, de nitrate de cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, à la concentration désirée et à pH= 6. Ce dernier a été choisi en tenant compte de leur spéciation aqueuse.

L'évolution de la quantité adsorbée du cadmium et du plomb, dans le système binaire, est très rapide au cours des dix premières minutes. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue d'une heure de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. Une nette diminution de la quantité de Cd^{2+} fixée à partir du mélange Cd-Pb a été observée, par comparaison à celles retenues lorsque le cadmium était seul en solution. Le plomb s'adsorbe, par contre, mieux, quelque soit le matériau.

L'adsorption suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. En considérant la vitesse initiale, h , le solide H600 adsorbe très rapidement le plomb. Cette vitesse est 5,1 et 25,6 fois plus grande que celle de H800 et H1000, respectivement. Les coefficients de détermination relatifs à la diffusion intra-particulaire sont $> 0,98$. Ils confirment également la validité de ce modèle. Les valeurs de l'épaisseur de la couche limite, l , sont nettement plus

élevées dans le cas de Pb^{2+} . A titre d'exemple, pour H600, elles sont égales à 11,74 et 0,95 pour Pb^{2+} et Cd^{2+} , respectivement, soit un ratio de 12,4. Ce dernier atteint 30,9, dans le cas de H800. L'augmentation de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la cinétique, a fortiori pour Pb^{2+} . D'autres mécanismes, à l'instar de la diffusion externe, pourraient intervenir.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes de cadmium sont inintéressantes, la quantité adsorbée ne dépassant pas 4 mg/g. Celles de plomb évoluent selon la séquence: $25 > 50 > 40$ °C. La plus grande quantité est obtenue à 25 °C, bien qu'il y ait une inversion entre 40 et 50 °C. Ceci montre que le processus mis en jeu est fondamentalement exothermique. Les isothermes obtenues sont globalement de type L (Langmuir). L'augmentation significative de la rétention de Pb^{2+} vis-à-vis de Cd^{2+} est valable quelque soit le solide halloysitique. A titre d'illustration, l'affinité de H200 pour Pb passe de 27,34 mg/g (en single) à 45,50 mg/g dans le système binaire, soit un rapport de 1,7. En contrepartie, l'adsorption de cadmium chute drastiquement, de 17,30 à 3,47 mg/g.

L'affinité vis-à-vis de Pb^{2+} est en accord avec l'évolution de la surface spécifique ainsi qu'avec le volume des mésopores. Elle évolue selon la séquence:

$$H200 > H400 > H600 > H800 > H1000$$

Le modèle de Langmuir généralisé ne décrit pas nos isothermes, car le coefficient de détermination, R^2 , ne dépasse pas 0,52. L'équation de Redlich-Peterson étendue convient mieux, en système binaire. R^2 dépasse, en effet, 0,81 et 0,73, pour Cd (II) et Pb (II), pour un certain nombre d'échantillons.

L'adsorption compétitive de ces métaux lourds conduit à une physisorption. Les valeurs positives de ΔG pour Cd^{2+} impliquent la non spontanéité de ce procédé. Les valeurs globalement négatives de ΔH et ΔS indiquent que l'adsorption serait spontanée à faibles températures, pour des systèmes Cd^{2+} -solides halloysitiques beaucoup plus ordonnés ($\Delta S < 0$). La rétention de Pb^{2+} est par contre spontanée ($\Delta G < 0$). Nous distinguons par ailleurs un comportement différent entre H200 et H400, d'un côté, et le reste des échantillons, d'un autre côté. Le traitement jusqu'à 400 °C aboutit à des processus exothermiques ($\Delta H < 0$) et ordonnés ($\Delta S < 0$). Les solides H600, H800 et H1000 conduisent à des systèmes Pb^{2+} -halloysites modifiées désordonnées ($\Delta S > 0$), tandis que l'évolution de l'enthalpie n'est pas significative.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Mohan .D, Pittman C.U., P.H. Steele, Colloid .Interface .Sci. 297 (2006) 489–504.
- [2]D. Mohan, K.P Singh, Water. Res. 36 (2002) 2304–2318.
- [3] R.Naseem, Tahir .S.S, Wat. Res. 33(11) (2001) 3982–3986.
- [4] Z. Reddad , C. Gerente C,Y. Andres ,P. Le Cloirec, Environ. Sci. Technol. 36(2002) 2067– 2073.
- [5] V.K. Gupta, C.K. Jain, I. Ali, M. Sharma, V.K. Saini, Water .Res. 37 (2003) 4038–4044.
- [6]Y.S Ho, J.F Porter, G. Mckay, Water. Air. Soil. Pollut. 141(2002)1–33.
- [7]Y.S Ho , G. Mckay G, Water. Air. Soil. Pollut. 158(2004)77–97.
- [8] M.Q. Jiang, X.y. Jin, X.Q. Lu, Z.L. Chen,Desalination.252(2010) 33-39
- [9] A.R. Dincer, Y. Gunes, N. Karakaya, J. Hazard. Mater, 141 (2007) 529.
- [10] Z. Yaneva, B. Koumanova, J. Colloid. Interface. Sci. 293 (2006) 303.
- [11] Y. Yang, D.Jin, G Wang, S Wang, X. Jia, Y. Zhao. Bioresour. Technol7 102 (2011) 7429–7436.
- [12] J.F Gao, Q. Zhang, K. Su, J.H Wang, Bioresour. Technol. 101(2010) 5793–5801
- [13] Y.S. Ho, G. McKay, Process. Biochem. 34 (1999) 451-465.
- [14] S.J. Allen, G. McKay, K.Y.H. Khader, Environ. Pollut. 56 (1989) 39-50.
- [15] M. Sankar, G. Sekaran, S. Sadulla, T. Ramasami, J. Chem. Technol . Biotechnol. 74 (1999) 337.
- [16] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Appl Clay Sci. 43 (2009) 465-472.
- [17] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, J Chem. Soc. 93 (1960) 3973.
- [18] N. Petrov, T. Budinova, I. Khavesov, Carbon. 30 (1992) 79.
- [19] S.J. Allen, P.A. Brown, J. Chem. Technol. Biotechnol. 62 (1995) 17.
- [20] R.P. Botello, C.F.González, E.P. Gill, E.M.C. Correa, V.G. Serrano, J. Colloid. Interface. Sci. 227(2004) 292.
- [21] C. Lao, Z. Zeledon, X. Gamisans, M. Solé, Sep. Purif. Technol. 45 (2005) 79–85
- [22]M. J. Jaycock, G.D. Parfitt, Chemistry of Interfaces, Onichester, Ellis Horwood.Ltd,1981.
- [23] W. L. Masterton, C.N. Hurley, Chemistry: Principles and Reactions, fifth ed.Brooks ,

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce thèse consistait à caractériser l'halloysite de Djebel Debbagh, de la modifier par un traitement entre 200 et 1000 °C, par palier de 200 °C, et de l'appliquer à la récupération de Cd^{2+} et/ou Pb^{2+} à partir de phases aqueuses, en modes single et compétitif. Beaucoup de travaux se sont focalisés sur l'élimination d'un polluant par solution. Ce cas de figure est quelque peu inenvisageable dans la nature. La plupart des systèmes sont générés par une pollution multiple. L'étude des systèmes à plusieurs composants suscite de ce fait un intérêt certain.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de l'argile de Djebel Debbagh. L'analyse granulométrique déterminée par diffraction laser aboutit à une distribution hétérogène. L'étude morphologique par M.E.T. montre des particules nanotubulaires creuses et ouvertes. Leur diamètre externe varie de 50 à plus de 100 nm, tandis que leur section interne est d'environ 10 nm. Deux distances interréticulaires sont à mettre en évidence : une de 7,2 Å et l'autre de 4,4 Å. Le potentiel zêta est fonction du pH de la solution. La courbe de tendance est de forme logarithmique avec un point isoélectrique d'environ 2,5.

Le traitement thermique consiste en une série de transformations chimiques, à l'état solide, dans l'intervalle de températures exploré. La décomposition se déroule en trois étapes: la libération de l'eau adsorbée (surface et espace interfoliaire), dans l'intervalle 50–240 °C, la déshydroxylation des groupes aluminols structurels, entre 480 et 640 °C, et un processus de recristallisation à environ 1000 °C. Les solides halloysitiques conservent la morphologie nanotubulaire jusqu'à 600 °C. A 1000 °C, les nanotubes sont endommagés. La structure cristalline de l'halloysite est stable jusqu'à 400 °C. Une structure mal organisée et une amorphisation progressive ont été obtenus entre 600 et 800 °C, due vraisemblablement à la libération des groupements OH. Les spectres FTIR de H600 et H800 confirment cette amorphisation. A partir de ces substances amorphes, un processus de réarrangement se produit, à 1000 °C. Il est matérialisé par la formation d'alumine γ et SiO_2 amorphe. L'analyse FTIR révèle la présence de trois bandes, dans la région 3900–3600 cm^{-1} , correspondant à la liaison hydrogène entre les divers groupes hydroxyles, disponibles dans l'alumine. Le traitement thermique dans l'intervalle 200–800 °C modifie peu la valeur du point isoélectrique, dans la mesure où elle évolue dans une fourchette restreinte, soit $2,5 \pm 1$. La

mobilité électrophorétique des particules de H1000 varie considérablement en fonction du pH, à savoir de 26.10^{-8} à $-120.10^{-8} \text{ m}^2.V^{-1}.S^{-1}$. La neutralisation de la charge de surface se produit à un pH de 4,7, nettement supérieur à celui des autres échantillons. Les solides halloysitiques présentent une structure mésoporeuse, tandis que la distribution de la taille des pores est multimodale. La surface spécifique diminue considérablement, passant de $63 \text{ m}^2/\text{g}$ pour H200 à $17,8 \text{ m}^2/\text{g}$ pour H1000.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption de Cd^{2+} ou de Pb^{2+} , quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution: les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et diffusion de Boyd. L'étude cinétique montre que la fixation des deux polluants suit parfaitement le modèle de pseudo-ordre 2. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion intra-particulaire contribue également. L'épaisseur de la couche limite, l , décroît globalement avec l'augmentation de la température de traitement, de sorte que l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique devient marginal.

Les isothermes expérimentales obtenues sont de type L. Ce dernier se singularise par une pente décroissante et une absence d'interaction entre les molécules adsorbées, au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. La capacité d'adsorption de Pb(II), en mode single, est légèrement supérieure à celle de Cd(II). A titre d'exemple, elle est respectivement de 23,58 et 20,06 mg/g, pour H400.

Afin d'ajuster les données expérimentales par des équations d'isotherme, nous avons considéré deux modèles classiques: ceux de Langmuir et Freundlich. Nous avons aussi eu recours à l'équation de Redlich-Peterson, un modèle mathématique à trois paramètres dont l'ajustement nécessite la régression non linéaire. L'analyse des résultats des trois modèles montre que le modèle de Redlich-Peterson décrit le mieux nos données. Un tel résultat était quelque peu attendu, car il s'agit d'un modèle qui tient compte des propriétés de surface du matériau, à travers le facteur d'hétérogénéité β .

Les isothermes du cadmium mis en compétition avec le plomb, sont inintéressantes, la quantité adsorbée ne dépassant pas 4 mg/g. Celles de plomb évoluent selon la séquence: $25 > 50 > 40 \text{ }^\circ\text{C}$. La plus grande quantité adsorbée est obtenue à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, bien qu'il y ait une inversion entre 40 et $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Ceci montre que le processus mis en jeu est fondamentalement exothermique.

A l'exception de H200, les isothermes de Pb^{2+} à 25 °C, dans le mélange binaire, présentent une branche presque verticale. La quantité de Pb^{2+} adsorbée devient prépondérante au détriment de celle de Cd^{2+} . Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'allure de ces courbes est de type H (haute affinité). L'augmentation significative de la rétention de Pb^{2+} vis-à-vis de Cd^{2+} est valable quelque soit le matériau. A titre d'illustration, l'affinité de H200 pour Pb passe de 27,34 mg/g (en single) à 45,50 mg/g dans le système binaire, soit un rapport de 1,7. En contrepartie, l'adsorption de cadmium chute d'une manière drastique, de 17,30 à 3,47 mg/g. Ceci prouve que Pb^{2+} inhibe significativement la rétention de Cd^{2+} . La fixation de métaux lourds à la surface d'un solide dépend de leurs propriétés intrinsèques. L'électronégativité de Cd(II) étant plus petite que celle de Pb(II), ces derniers interagissent plus fortement avec les sites de surface, à travers une attraction électrostatique. Un autre facteur influençant la capacité de rétention est le rayon d'hydratation. Celui de Pb^{2+} ($r_{Pb(II)} = 2,61 \text{ \AA}$) étant plus faible ($r_{Cd(II)} = 2,75 \text{ \AA}$), les cations de plomb munis de leur enveloppe hydratée disposeraient d'un accès plus large aux sites, même ceux localisés dans les pores les plus étroits. Ces considérations expliqueraient vraisemblablement la fixation préférentielle de Pb^{2+} au détriment de Cd^{2+} .

L'affinité vis-à-vis de Pb^{2+} est en accord avec l'évolution de la surface spécifique ainsi qu'avec le volume des mésopores. Elle évolue selon la séquence:

$$H200 > H400 > H600 > H800 > H1000$$

Le modèle de Langmuir généralisé ne décrit pas nos isothermes, car le coefficient de détermination, R^2 , ne dépasse pas 0,52. L'équation de Redlich-Peterson étendue convient mieux, en système binaire. R^2 dépasse, en effet, 0,81 et 0,73, pour Cd(II) et Pb(II), pour un certain nombre d'échantillons.

Les grandeurs thermodynamiques ont été déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff. L'adsorption compétitive des deux métaux lourds conduit à une physisorption. La rétention de Pb^{2+} est spontanée ($\Delta G < 0$). Nous distinguons, par ailleurs, un comportement différent entre H200 et H400, d'un côté, et le reste des échantillons, d'un autre côté. Le traitement jusqu'à 400 °C, soit avant la modification structurale, conduit à des processus exothermiques ($\Delta H < 0$) et ordonnés ($\Delta S < 0$). Le phénomène de déshydroxylation (H600 et H800), parallèlement à celui du réarrangement structural avec formation d'alumine gamma et de SiO_2 amorphe, aboutit à des systèmes Pb^{2+} -halloysites modifiées désordonnées ($\Delta S > 0$).

L'évolution de l'enthalpie n'est pas significative. Ses valeurs oscillent autour de zéro entre négatives et positives. Ces effets thermiques montrent que l'amorphisation progressive de la structure, et même dans le cas d'un début de réorganisation structurale (H1000), perturbe l'environnement immédiat des ions Pb^{2+} adsorbés. Rappelons que ces derniers sont fortement polarisables et ont besoin d'un champ électrostatique intense pour se stabiliser dans les sites d'adsorption, ce qui n'est pas le cas des solides H600, H800 et H1000.

Au final, ce travail a permis d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme qui régit l'interaction entre ces métaux lourds et les solides halloysitiques, en modes single et binaire. Dans ce dernier cas, l'équation de Langmuir généralisée s'est révélée inappropriée. Une légère amélioration a été obtenue avec celle de Redlich-Peterson étendue, quoique cela demeure quelque peu insuffisant. Une meilleure description des isothermes pourrait être obtenue avec ces deux modèles en incorporant dans leur équation respective un facteur qui tient compte de l'interaction entre les deux métaux, une fois adsorbé à partir d'un mélange binaire. Cette étude sera retenue comme perspective. Il sera également question de développer l'application de ces matériaux dans le domaine de la biologie, voire de la catalyse.