

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

Département de Chimie Industrielle

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

PREPARATION ET ETUDE DE L'EFFICACITE D'UN ADSORBANT A  
BASE DE MONTMORILLONITE PONTEE POUR L'ELIMINATION  
DU MERCURE

Par

**Nabil ABDELAZIZ**

Juré composé de :

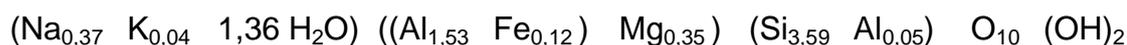
Mr. Aouabed Ali	Professeur	USD Blida	Président
Mme Zafour Hajd Ziane. A	MC A	USD Blida	Examineur
Mr. Krea Mohamed	MC A	UYF Medea	Examineur
Mr. Boucherit Ahmed	MA A	USD Blida	Invité
Mr. Khalaf Hussein	Professeur	USD Blida	Rapporteur

Blida, Décembre 2011

## RESUME

De la bentonite Algérienne (Maghenia) a été utilisée comme support inorganique dans la synthèse d'un adsorbant destiné à l'élimination du mercure des hydrocarbures. Ce Premier est intercalé avec du sulfure de cuivre suite à l'affinité et la grande réactivité du soufre avec le mercure.

Les résultats obtenus ont montré que notre Argile est une montmorillonite dioctaédrique, caractérisée par une capacité d'échange cationique de l'ordre de 110,18 meq/100g de formule générale :



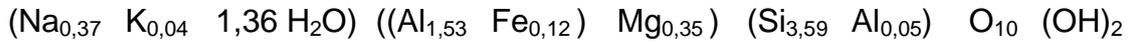
L'adsorbant a été intercalé avec un taux d'échange cationique total, avec possibilité de complexation du composé intercalé, qui peut être représenté par la formule générale suivante :



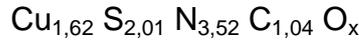
Cet adsorbant a été testé sur des échantillons au laboratoire et a donné des rendements de 96,5 % pour une élimination du mercure d'une phase organique (xylène) et de 97,5 % pour une phase aqueuse (eau distillée). Comme il a été aussi testé sur des échantillons réels comme le naphta avec un taux d'élimination de l'ordre de 95,23 %. Et quelques difficultés pour son application sur le pétrole brut, avec un taux d'élimination de 64,5 %.

## ملخص

تم استخدام البنتونيت الجزائرية (منطقة مغنية) كدعم غير عضوي في تحضير الممتص الموجه لإزالة الزئبق من المواد الهيدروكربونية، و يتخلل هذا الأخير النحاس نظرا لشدة و سرعة التفاعل العالية بين الكبريت و الزئبق. و أظهرت نتائج البحث أن الطين المستعملة من نوع (مونت مريونت) و الذي يتميز بقدرته العالية على تبادل الشوارد الموجبة بمقدار 110.18 ملي موكافئ/ 100 غرام. ذات الصيغة الكيميائية العامة:



تم إدراج الطين بنسبة تبادل كاملة مع احتمال تشكيل معقدات للمركب المدرج، و الذي يمكن تمثيله بالصيغة العامة التالية:

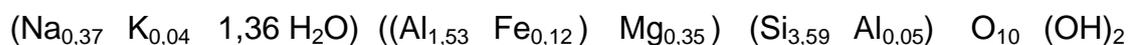


فقد تم اختبار هذه الممتزات على عينات في المختبر، و قد أعطت مروودية لإزالة الزئبق النسبة المئوية 96.5% من محلول عضوي (الزايلين) و 97.5% من محلول مائي (الماء المقطر). كما تم أيضا اختباره على عينات حقيقية مثل النفط بمعدل إزالة فاق 95.23، و بعض الصعوبات في تطبيقه على النفط الخام حيث بلغ معدل الإزالة 64.5%.

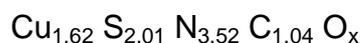
## ABSTRACT

AN Algerian bentonite (Maghenia) was used as inorganic support in the synthesis of an adsorbent for the removal of mercury from hydrocarbons. The latter is interspersed with copper sulfide due to the affinity and the high reactivity of sulfur with mercury.

The results showed that our bentonite is a dioctahedral montmorillonite and characterized by a cation exchange capacity of about 110.18 meq/100g with a general formula:



The adsorbant was inserted with a total cation exchange rate with the possibility of complexation of the compound inserted, wich can be respected by the following general formula:



However, this adsorbent has been tested on samples in the laboratory and gave yields of 96.5% for mercury removal of an organic phase (xylene) and 97.5% for an aqueous phase (distilled water). It was also tested on real samples such as naphta with removal rate of about 95.23% and some difficulties in its application to crude oil, with an elimination rate of 64.5%.

## REMERCIEMENTS

La première personne que je tiens à remercier est mon Professeur, le Pr Kallaf, pour m'avoir encadré, suivi, soutenu, conseillé, encouragé. Je ne pense pas que je pourrai citer tout ce qu'il a fait pour moi mais ce qui est sûr c'est que cette thèse n'aurait j'aimais abouti à sa fin sans son aide. Merci encore une fois Professeur.

Je tiens aussi à remercier mon professeur et mon ami, Mr Boucherit pour toute l'aide et le soutien dont il a fait preuve envers moi.

Je remercie également le gouvernement Algérien et le ministère de l'enseignement Supérieur pour le financement de ma thèse qui m'a permis de mener à terme ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus sincères au Professeur J. Todoli ainsi qu'à toute son équipe pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour m'avoir fait profiter de ses connaissances scientifiques ainsi que pour toutes les analyses malgré les difficultés et les obstacles qu'on a pu avoir.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait le Professeur Aouabed en étant le président de mon jury, ainsi qu'à Mme Zafour et Mr Krea d'avoir accepté de faire partis de ce jury.

Je ne pourrai oublier mes amis, mes collègues et ma famille, pour leurs soutiens, leurs confiances, leurs patiences et leurs aides.

Merci à tous

## TABLES DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

LISTE DES ULSTRATIONS GRAPHIQUE ET TABLEAU

INTRODUCTION.....	11
1. LE MERCURE ET L'ENVIRONNEMENT.....	13
1.1 Introduction.....	13
1.2. Pollution de l'atmosphère.....	14
1.3. Pollution de l'hydrosphère .....	15
1.4. Pollution de la pédosphère.....	16
1.5. Pollution de la cryosphère.....	17
1.6. Effets sur la santé.....	17
2. LE MERCURE ET LES HYDROCARBURES.....	20
2.1. Le mercure.....	20
2.1.1. Généralités.....	20
2.1. 2. Propriétés physicochimiques du Mercure.....	21
2.2. Composés mercuriques dans les hydrocarbures.....	24
2.2.1. Mercure élémentaire (Hg <sup>0</sup> ) .....	24
2.2.2. Mercure organique .....	24
2.2.3. Sels (ioniques) inorganiques.....	25
2.2.4. Composés en suspension .....	25
2.3. Le mercure et le pétrole.....	27
2.4. Le mercure et les condensats .....	28
2.2.5. Le mercure et le gaz naturel.....	30
3. LES ARGILES.....	31
3.1. Généralités.....	31
3.2. La bentonite.....	32

3.3. La montmorillonite.....	33
3.3.1. Structure et propriétés de la montmorillonite.....	33
3.3.1.1. Éléments structuraux.....	34
3.3.1.2. Charge de la couche.....	37
3.3.1.3. Capacité d'échange cationique (CEC).....	39
3.3.1.4. Cations échangeables .....	40
3.4. Classification des argiles.....	40
3.5. Les argiles intercalées .....	42
3.6. Rôle des argiles dans la rétention des éléments traces.....	43
4. MATERIELS ET METHODES.....	48
4.1. Produits et appareillages.....	48
4.1.1. Produits.....	48
4.1.2. Appareillages.....	48
4.1.2.1. Méthodes de caractérisation.....	49
4.1.2.1.1 Spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)..	49
4.1.2.1.2. Diffraction de rayons X (DRX).....	49
4.1.2.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	50
4.1.2.1.4. Fluorescence X (FX) .....	51
4.1.2.2. Méthodes de dosages.....	52
4.1.2.2.1. Spectrométrie atomique par plasma à couplage inductif (ICP).	52
4.1.2.2.2. Spectroscopie d'absorption atomique à vapeur froide (CVAAS).	52
4.2. Méthodologies.....	53
4.2.1. Perspectives.....	53
4.2.2. Préparation de l'adsorbant.....	53
5. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	56
5.1. Caractérisation de l'adsorbant.....	56
5.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	56
5.1.1.1. Groupement Si-O.....	58
5.1.1.2. Groupement OH.....	59
5.1.1.3. Groupement Si-O-M.....	59
5.1.1.4. Groupement M-OH.....	59
5.1.1.5. Impuretés.....	60
5.1.1.6. Composés pontés.....	60

5.1.1.7. Conclusion.....	61
5.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	61
5.1.2.1. Le micrographe.....	61
5.1.2.2. Conclusion.....	63
5.1.3. Analyse par fluorescence.....	64
5.1.3.1. Calcul de la CEC .....	70
5.1.3.2. Forme du composé intercalé.....	70
5.1.3.3. Conclusion.....	71
5.1.4. Analyse par diffraction de rayons X (DRX).....	72
5.1.4.1. Conclusion.....	75
5.2. Evaluation de l'efficacité de l'adsorbant.....	76
5.2.1. Analyse par ICP-OS (xylène).....	76
5.2.2. Analyses ICP-MS (H <sub>2</sub> O).....	78
5.2.3. Analyses (CVAAS).....	80
6. CONCLUSION GENERALE.....	81
REFERENCES.....	83

## LISTE DES TABLEAUX

1.1. Effet des espèces mercuriques sur l'être humain.....	19
2.1. Propriétés physico-chimiques du mercure.....	22
2.2. Réactivité des espèces mercuriques.....	23
2.3. Propriétés physico-chimiques d'une sélection d'espèce de mercure.....	26
2.4. Abondance d'espèce de mercure dans les hydrocarbures.....	27
2.5. Concentration du mercure dans quelques pétroles.....	28
2.6. Concentration du mercure dans l'essence à différentes régions.....	29
2.7. Comparaison de quelques solubilités d'espèces mercuriques.....	29
2.8. Point d'ébullition d'espèces volatiles.....	30
3.1. Charge unitaire de quelques familles argileuses.....	38
3.2. CEC des différentes argiles.....	40
3.3. Principaux groupes de minéraux argileux.....	41
3.4. Classification des phyllosilicates (2 :1), basées sur les formules structurales et la charge du feuillet.....	42
3.5. Influence de la capacité d'échange dans les processus d'adsorption du Zn.....	46
5.1. Composition de la Mont_Na.....	67
5.2. Composition de la Mont_CuS.....	67
5.3. Comparaison des résultats avec la formule.....	68
5.4. Comparaison de la composition de la Mont_Na et la Mont_CuS.....	70
5.5. Résultat de la CVAAS pour le pétrole et le naphta.....	80

## LISTE DES FIGURES

3.1. Unité tétraédrique.....	34
3.2. Unité Octaédrique.....	35
3.3. Assemblage tétraédrique.....	35
3.4. Assemblage octaédrique.....	35
3.5. Structure Schématique de la montmorillonite.....	36
3.6. Imbrication des différentes échelles sur de la montmorillonite.....	37
3.7. Schéma représentant l'intercalation d'une argile.....	43
3.8. Adsorption du cuivre par différentes argiles.....	45
3.9. Rôle du pH dans l'adsorption du mercure.....	46
4.1. Description schématique de la purification de la bentonite.....	54
5.1. Spectre IRTF de l'argile brute.....	57
5.2. Spectre IRTF de l'argile traitée avec de la soude.....	57
5.3. Spectre IRTF de l'argile pontée.....	58
5.4. Micrographe de la Mont_Na.....	62
5.5. Micrographe de la Mont_CuS.....	62
5.6. Micrographe de la Mont_SHg.....	63
5.7. Spectre de la Mont_Na (par fluorescence).....	64
5.8. Spectre de Mont_CuS (par fluorescence).....	65
5.9. Diffractogramme de la bentonite brute.....	73
5.10. Diffractogramme de la Mont_Na.....	74
5.11. Diffractogramme de la Mont_CuS.....	75
5.12. Etude de la concentration en fonction du temps.....	76
V.13. Evolution du taux d'élimination en fonction du temps (organique).	77
5.14. Evolution du taux d'élimination en fonction du temps (aqueuse).	78
5.15. Effet du temps sur l'élimination du mercure .....	79

## INTRODUCTION

Jusqu'à ce que deux événements aient lieu, l'intérêt portait à ce métal au niveau écologique et au niveau de l'industrie pétrolière s'est accentué et est devenu parmi un des soucis majeures, surtout pour l'industrie pétrolière.

C'est au début des années 50 au Japon que le premier événement s'était produit, quand des pêcheurs et leurs familles se sont avérés souffrir de l'empoisonnement de mercure provoqué par la consommation de substances organomercuriques issues des effluents d'usine qui se sont accumulés dans les poissons. Le deuxième incident était au début des années 70 quand il aie lieu un échec catastrophique d'un échangeur de chaleur dans une raffinerie à Skikda en Algérie. Les investigations ont conclu que ceci a été provoqué par des niveaux élevés de mercure qui se sont accumulés pendant les étapes de refroidissement de la production du gaz naturel liquéfié.

Le gaz naturel et le pétrole peuvent contenir des mélanges compliqués de toutes les formes de mercure de l'ordre de plusieurs ppm [1]. Le mercure est peu commun parce qu'il peut exister comme métal liquide, sel inorganique, sel composé ou organométallique. Les raffineries se sont longtemps fondées sur l'étape d'hydrotraitement pour enlever une grande partie de contaminants. Cependant, le mercure n'est pas retenu dans cette étape dans les conditions utilisées et peut donc finir dans les jets liquides. Le plus grand souci avec le mercure est que c'est un poison pour presque tous les catalyseurs et spécialement celui de l'hydrogénation catalytique. Des analyses ont montré des niveaux de mercure de 100-600 ppm sur des catalyseurs de Palladium [1].

Depuis, on constate l'émergence de nouvelles techniques d'élimination du mercure des hydrocarbures, après que les techniques précédemment disponibles pour l'enlèvement de mercure, tel que la précipitation, coagulation/floculation, adsorption sur le charbon actif et l'échange ionique sont relativement inefficace [2].

Un des nouveaux processus consiste à mettre en contact un composé de soufre avec l'hydrocarbure à condition qu'il y soit soluble. Les composés de soufre réagissent aisément avec le mercure dans l'hydrocarbure pour former des composés mercure-soufre, à savoir le sulfure de mercure. Puis faire passer le mélange résultant sur un adsorbant solide ou le composé mercure-sulfure peut être aisément adsorbé. L'entrée en contact peut être avant ou simultanément avec celle de l'adsorbant. Dans des modes de réalisation préférés, les composés de soufre sont mis contact avec l'hydrocarbure avant l'introduction dans le lit d'adsorbant. Les composés de soufre incluent sont généralement ; le sulfure d'hydrogène, le diméthylsulfide, le diméthyldisulfide, les thiols, les polysulfures, et les sulfanes [3]. Parmi les inconvénients de cette techniques, est que le soufre n'est pas totalement récupéré à la fin de ce processus et constitue un son tour un poison pour plein de catalyseurs.

Un second processus similaire consiste à faire un dépôt de soufre élémentaire sur un appui, typiquement carbone, et la masse résultante est employée dans un réacteur à lit fixe. La réaction est rapide et des niveaux élevés du mercure peuvent être absorbés sur le lit (10-15% w/w) [1].

Des recherches plus récentes se basant toujours sur la réactivité et l'affinité entre le mercure et le soufre, ont montré que les adsorbants à base d'appui inorganique se sont avérés plus efficaces pour l'élimination d'une variété de contaminants mercuriques [1-2]. D'où le but de ce travail qui consiste à synthétiser un adsorbant à base d'un support Argileux (montmorillonite) intercalé avec du sulfure métallique (sulfure de cuivre) destiné à l'élimination du mercure des hydrocarbures.

## CHAPITRE 1

### MERCURE ET ENVIRONNEMENT

#### 1.1. Introduction

La problématique des Métaux Lourds dont fait partie le mercure s'inscrit dans les phénomènes de pollution à longue distance par des éléments de trace concernant la troposphère. Leurs temps de résidence dans l'atmosphère, pouvant varier de quelques jours à plus d'une année selon les espèces, font d'eux des polluants capables d'impacter les écosystèmes à plusieurs milliers de kilomètres de leur zone d'émission.

Les émissions de mercure sont dues à des sources industrielles (ex : centrales électriques à charbon, incinérateurs de déchets, industrie chimique liée au chlore) mais aussi naturelles (ex : volcan, érosion des sols). Le mercure donne lieu également à un phénomène dit de réémission qui correspond à la remise en circulation du mercure dans l'atmosphère (principalement sous forme gazeuse), suite à un dépôt, du fait de processus biochimiques dans le sol et les étendues d'eau.

L'évaluation des émissions est incertaine aussi bien pour les masses émises que pour la spéciation chimique. Les données concernant les émissions naturelles sont peu nombreuses bien que celles-ci soient estimées comme étant comparables voire parfois supérieures aux émissions industrielles. A titre d'exemple, les flux moyens sur l'Europe pour l'année 2001 sont ainsi évalués à 10  $\mu\text{g}/\text{km}^2/\text{an}$  pour ce qui est des émissions industrielles, 6  $\mu\text{g}/\text{km}^2/\text{an}$  pour les émissions naturelles et 2  $\mu\text{g}/\text{km}^2/\text{an}$  sont attribuées aux réémissions [13].

Le mercure existe dans l'atmosphère sous de multiples formes physiques et chimiques et à différents états d'oxydation. Ces diverses espèces se retrouvent aussi bien dans la phase gazeuse que dans la phase aqueuse atmosphérique. Le mercure élémentaire en phase gazeuse, avec des concentrations de fond dans l'air de l'ordre de 1,5 à 2 ng/m<sup>3</sup>, représente de loin la part la plus importante de la masse (plus de 95%) [13].

Bien que les doses et les effets puissent varier d'une espèce à l'autre, leurs concentrations de fond restent très en deca des niveaux dangereux pour la santé humaine par simple inhalation. Les niveaux d'exposition les plus bas pour lesquels ont été observés des effets nocifs sur l'homme sont de l'ordre de 15 à 30 µg/m<sup>3</sup> [13], ce qui a conduit l'Organisation Mondiale de la Santé à évaluer le niveau d'innocuité à 1 µg/m<sup>3</sup> [14]. C'est sa faculté de bioaccumulation, en particulier dans les chaînes alimentaires aquatiques et sa capacité à causer des lésions sévères ciblées dans l'organisme, notamment sur le système nerveux, qui justifie que l'on s'intéresse à ce métal.

La tension de vapeur saturante élevée du mercure élémentaire (voir tableau III.1) explique sa présence à l'état gazeux dans l'atmosphère. Ses faibles réactivités chimiques et sa solubilité lui confèrent une durée de vie importante de l'ordre de plusieurs mois. En comparaison, les temps de résidence des autres espèces sont nettement plus réduits, de l'ordre d'une heure à une journée pour les espèces oxydées. Ces divergences s'expliquent principalement par des solubilités bien plus importantes pour ces dernières, ce qui favorise aussi bien leur lessivage par les nuages et les précipitations que le dépôt sec en surface. Ce sont ces phénomènes qui sont responsables du transfert du mercure de l'atmosphère dans les milieux vivants.

## 1.2. Pollution de l'atmosphère

La notion de pollution atmosphérique recouvre de nombreux phénomènes aux origines et conséquences diverses qui concernent principalement les deux premières couches de l'atmosphère (la troposphère et la stratosphère). Leurs points communs étant d'être engendrés ou accentués par l'activité humaine et

d'avoir un impact néfaste sur l'homme et son environnement. A titre d'exemple et de façon non exhaustive, on peut citer :

- L'effet de serre qui est un phénomène naturel assurant le maintien de la température moyenne de surface et d'un climat auxquels l'Homme et les écosystèmes sont adaptés. Les émissions industrielles de gaz à effet de serre, augmentent la capacité de captation de l'énergie par la troposphère induisent un effet de serre additionnel et risquent de modifier les équilibres climatiques naturels.
- La destruction de l'ozone stratosphérique (on parle communément du trou de la couche d'ozone) qui est corrélé à des concentrations excessives de radicaux Cl et ClO et qui accentuent la baisse naturelle des concentrations d'ozone ( $O_3$ ).
- Les pluies acides, ces phénomènes de pollution ont été mis en évidence par l'acidification des eaux des lacs Scandinaves en lien avec les émissions soufrées de l'Europe continentale. On parle souvent de pollution transfrontière, les polluants pouvant être transportés sur des milliers de kilomètres avant d'être ramenés au sol et provoquer des dommages sur les écosystèmes. Sa volatilité, sa longue durée de vie dans l'atmosphère et sa toxicité font du mercure élémentaire ( $Hg^0$ ) un poison intercontinentale très redouté.
- Les polluants persistants constituent une famille d'espèces chimiques présentant pour caractéristiques communes d'être toxiques, résistantes aux dégradations biologiques naturelles, capables de bioaccumulation et susceptibles d'être transportées sur de longues distances. Dans cette catégorie, on peut retrouver les composants plutôt stables ( $HgCN_2$ ,  $HgS$ ) non biodégradables mais qui restent eux aussi toxiques et nocives pour l'environnement.
- La pollution photo-oxydante fait intervenir des échelles de temps et d'espace très variées. Dans cette dernière catégorie on peut retrouver les espèces mercuriques sensible et surtout très réactives ( $HgX_2$ ,  $HgX^{3-}$ ,  $HgX_4^{2-}$  et les complexes mercuriques).

### 1.3. Pollution de l'hydrosphère

Le mercure est majoritairement présent dans les systèmes aquatiques sous forme de complexes hydroxo et chloro suite à leurs fortes solubilités dans un milieu aqueux. La spéciation de ses composés dépendra fortement du pH des

eaux. De plus, les espèces de mercure inorganiques sont souvent liées à la matière organique comme les acides humiques, fulviques ou carboxyliques,.....etc. [15].

Le mercure est introduit dans les eaux douces par les dépôts secs et humides de mercure divalent atmosphérique. Les eaux de ruissellement et la remobilisation du contenu des fonds des lacs contribuent également à approvisionner ces milieux. Par ailleurs, des processus de méthylation conduiront à la conversion des formes inorganiques en formes organiques, accumulées alors dans la chaîne alimentaire. En fait, cette conversion est possible grâce à des processus biologiques et notamment à l'action en milieu biotique des bactéries *desulfovibrio desulfuricans* [16] qui transforment les espèces inorganiques en monométhylmercure ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ou MeHg). Ce composé est d'une grande toxicité pour les êtres vivants et possède la faculté de se bio-concentrer [17].

D'un autre coté le mercure est introduit dans les océans via les dépôts atmosphériques, les cours d'eau et les apports sédimentaires. Les océans présentent un des plus grands réservoirs de mercure sur Terre. L'espèce majoritairement présente dans les milieux marins est  $(\text{HgCl}_4)^{2-}$  [18]. Dans les couches supérieures océaniques, le mercure divalent sera transporté, lié à des particules, vers des zones où l'oxygène est plus rare. Il sera alors peut-être méthylié et introduit dans les chaînes alimentaires [19].

#### 1.4. Pollution de la pédosphère

Les caractéristiques des sols (pH, température, contenu en matières humiques) sont généralement favorables à la formation de composés inorganiques divalents ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ) ou de composés partiellement organiques [20]. Les composés de mercure divalent sont susceptibles d'être réduits en  $\text{Hg}^0$  par des réactions facilitées par la présence de certaines substances humiques ou de la lumière,  $\text{Hg}^0$  diffuse alors dans les sols et repart vers l'atmosphère. En outre, le mercure peut s'accumuler dans ces milieux en se liant à la matière organique [21]. Dans les sols, le méthyle de mercure est formé par la conversion de Hg(II) par divers processus microbiens [16].

### 1.5. Pollution de la cryosphère]

Le mercure est présent aussi dans les neiges et glaces sous forme divalente essentiellement. Cette espèce y est déposée par les dépôts secs et humides atmosphériques, soit directement, soit après oxydation de la forme élémentaire gazeuse ( $\text{Hg}^0$ ), majoritaire dans l'atmosphère. Les interactions avec les surfaces enneigées et leur rôle dans le cycle global du mercure sont très mal connus. De plus, il semblerait que ces surfaces neigeuses soient essentielles dans certains processus atmosphériques qui y déposent de fortes quantités de mercure, sans que l'on connaisse précisément le rôle joué par la neige dans ces phénomènes. Le mercure se dépose sur les surfaces neigeuses par les apports atmosphériques, mais de nombreuses incertitudes demeurent quant à son devenir après son dépôt (sa réactivité au sein de la neige, de ses possibilités d'être réinjecté dans l'atmosphère ou d'être transféré au moment de la fonte vers les réservoirs aquatiques et les sols). Ce dernier aspect pourrait être un maillon critique à l'origine d'une contamination potentielle des réserves d'eau et des écosystèmes.

### 1.6. Effets du mercure sur la santé

Le mercure est un métal extrêmement toxique, qui se combine facilement à beaucoup d'éléments et de molécules ; métaux, soufre, molécules inorganiques ou organiques. Contrairement à beaucoup d'autres éléments minéraux, il est toxique sous presque toutes ses formes. En France, sa concentration admissible dans les eaux de consommation ne doit pas excéder  $1 \mu\text{g/l}$  [22]. Ce sont essentiellement les poissons qui concentrent le mercure jusqu'à plus de  $1 \text{ mg/kg}$  de leur poids frais. Les végétaux concentrent très peu le mercure, sauf les champignons.

Au XVI<sup>ème</sup> siècle, un empoisonnement de masse avait été signalé dans les mines de mercure d'Almadén en Espagne. En 1956, on diagnostique dans le village japonais de Minamata une pathologie jusqu'alors inconnue. Appelée plus tard « maladie de Minamata », elle résultait d'une intoxication massive au méthylmercure causée par l'ingestion de poissons et de fruits de mer. Ces produits pêchés dans la baie s'avéraient contaminés par les rejets en mercure

d'une usine voisine utilisant ce composé pour la production d'acétaldéhyde. Outre les nombreuses victimes de cette maladie, la contamination et ses effets à plus long terme ont affecté plusieurs milliers de personnes, le méthylmercure pouvant être transmis par la mère au fœtus, la maladie de Minamata continue de sévir de nos jours.

L'inhalation et l'ingestion sont les principales voies de pénétration du mercure dans l'organisme. La cible principale du mercure est le cerveau (encéphalite), les nerfs longs (polynévrite) mais aussi l'embryon et le fœtus. Les ions mercuriques attaquent prioritairement les reins (néphrites) mais aussi le système nerveux. Les composés organomercuriques ont également une activité génotoxique (malformations embryonnaires). Le cation méthylmercurique est également mutagène et cancérigène en expérimentation animale [22]. Le tableau I.1 résume les différentes espèces chimiques du mercure et leurs effets sur l'être humain.

Tableau 1.1 : Effet des espèces mercuriques sur l'être humain [22].

	mercure inorganique			mercure organique
forme chimique	mercure sous forme liquide	mercure sous forme gazeuse	ions mercuriques	Cation méthylmercurique
Mode de pénétration	ingestion (rare), contact direct	inhalation	Ingestion/peau	ingestion (via la nourriture)
cibles touchées	Peau (contact direct)	cerveau, reins, poumons	reins, cerveau, peau/sang, foie	Cerveau, nerfs, embryon, fœtus
Voies d'élimination	selles/urine	Urine	Urine	selles
intoxication	faible	diarrhée vomissements, toux	inflammation salivation, défaillance rénale	troubles nerveux, malformations

## CHAPITRE 2

### LE MERCURE ET LES HYDROCARBURES

#### 2.1. LE MERCURE

##### 2.1.1. Généralités

Le mercure est un métal connu depuis les temps anciens. Utilisé par les Chinois et les Tibétains à des fins thérapeutiques, on le retrouve dans les tombes égyptiennes vieilles de 3500 ans. Son symbole Hg réfère au latin *hydrargyrum* signifiant argent liquide. Connu par ailleurs sous la dénomination du vif argent.

Le Mercure est également connu et employé depuis l'Antiquité. Ses champs d'application au cours du temps sont allés des pigments de peinture à la fabrication d'instruments de mesure en passant par la médecine. L'utilisation la plus immuable étant sans doute l'amalgamation servant à séparer les métaux (en particulier l'or et l'argent) de leur minerai (estimée à 20% de la consommation mondiale en 2000).

Il est toutefois à noter que l'utilisation du mercure varie beaucoup de pays en pays, la demande mondiale, est en forte baisse depuis les trente dernières années. Ayant un impact négatif sur l'environnement, sa toxicité et ses potentiels ont motivé de nombreuses mesures de remplacement dans l'industrie [4].

Cependant si le mercure se rappelle à notre mémoire, ce n'est peut-être pas en raison des ses propriétés diverses, mais au travers de sa toxicité et des

empoisonnements qu'il a pu provoquer. Malgré qu'aujourd'hui, son usage et son extraction déclinent, mais la problématique reste d'actualité.

### 2.1. 2. Propriétés physicochimique du Mercure

Avec un numéro atomique de 80 (masse atomique de 200,59 g/mol), il est un élément de transition du groupe IIB (colonne 12) situé sous le zinc et le cadmium dans la classification de Mendeleïev. Sous sa forme pure, le mercure est un métal gris blanc. Il compte sept isotopes stables et quatre instables. Le Mercure élémentaire est le seul métal liquide aux conditions ambiantes. Le point de fusion du mercure est de (-38,87 °C) caractérisé par un point d'ébullition de (357 °C), il est tout à fait dense (13,58 g/cm<sup>3</sup>). Se trouvant dans la nature dans les états de valence zéro (élémentaire), +1 (Mercure (I) ou Mercureux) et +2 (Mercure (II) ou mercurique). Les composés Mercureux impliquant des liens entre Hg et Hg sont généralement instables et rares dans la nature [5].

Le mercure ne « mouille » pas le verre, a une faible résistance électrique, un coefficient de dilatation élevé et la capacité de se combiner avec les métaux dits nobles (or, argent, platine et palladium) pour former des amalgames [6].

Le Mercure le plus répandu dans la nature est sous la forme élémentaire ou sous la forme mercurique inorganique. Les composés mercuriques communs incluent l'oxyde mercurique, le chlorure mercurique, le sulfure mercurique et l'hydroxyde mercurique. Les formes organiques du Mercure existent également et se composent de deux familles principales, la première représentée par R-Hg-X dont le groupe le plus répandu est le monométhyle Mercureux, tandis que la seconde représentée par R-Hg-R dont le groupe le plus répandu est le diméthyle Mercurique (ou R représente une espèce organique, X représente des anions inorganiques comme les chlorures (Cl<sup>-</sup>), les nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et les hydroxydes (OH<sup>-</sup>) ) [5].

Tableau 2.1: Propriétés physicochimiques du mercure [5].

Nombre atomique	80
Masse atomique	200,59 g/mol
Point d'ébullition	357 °C
Densité	13,546 g/cm <sup>3</sup> à 20 °C
Diffusivité (en air)	0,112 cm <sup>2</sup> /s
Constante de la loi de Henry	0,0114 atm. m <sup>2</sup> /mol
Tension interfaciale (Hg/H <sub>2</sub> O)	375 dyne/cm à 20 °C
Point de fusion	-38.87 °C
Pression de vapeur de saturation	0,16 N/m <sup>2</sup> (Pascal) à 20 °C
Onde d'adsorption	253,7 nm

Le mercure existe sous sa forme élémentaire dite métallique ou sous forme de dérivés tels les sels, les oxydes ou les sulfures lorsqu'il est combiné avec certains éléments non métalliques. Par un processus d'oxydation, il est transformé en cation (ion positif) et se combine avec un anion (ion négatif). Exemple : attaque du mercure métallique (Hg) par du soufre (S) pour donner du sulfure de mercure (HgS). Beaucoup de sels sont solubles dans l'eau et c'est souvent sous cette forme que le mercure contamine l'environnement et se retrouve, en final, dans l'alimentation. Le mercure peut également se combiner avec des molécules organiques, c'est-à-dire contenant du carbone (carbone lié à lui-même et/ou à de l'hydrogène comme dans les hydrocarbures) pour donner parfois des composés très toxiques.

Les mécanismes d'action d'un élément minéral ou organominéral sur un organisme vivant ou un écosystème sont liés à sa spéciation, c'est-à-dire aux formes chimiques sous lesquelles elle est présente et qui sont fonction des propriétés physicochimiques du milieu (état oxydation, pH ...).

Des analyses pratiquées sur des échantillons permettent ainsi de séparer, d'identifier et de doser chacune des formes chimiques d'un même élément ce qui contribue à analyser et prévenir leurs effets néfastes sur la santé, l'environnement et l'industrie. Basé sur leurs propriétés et leurs réactivités, les principales espèces mercuriques sont données dans le tableau suivant, ceux-ci peuvent être classifiées dans trois groupes : espèces volatiles, espèces réactives et non réactives. Bien entendu, les espèces réactives représentent le groupe le plus compliqué.

Tableau 2. 1 : Réactivité des espèces mercuriques [7]

Propriétés	Espèces chimiques
Composés volatiles	$Hg^0$ , $(CH_3)_2Hg$
Espèces réactives	$Hg^{2+}$ $HgX_2$ $HgX_3^-$ $HgX_4^{2-}$  $HgO$ } complexé avec : $Hg^{2+}$ } Les acides organiques les méthyles mercuriques ( $CH_3Hg^+$ , $CH_3HgCl$ , $CH_3HgOH$ )
Espèces non réactives	$Hg(CN)_2$ , $HgS$

## 2.2. Composés mercuriques dans les hydrocarbures

Les hydrocarbures peuvent contenir plusieurs formes chimiques de Mercure, qui diffèrent dans leurs propriétés chimiques et physiques (tableau II.3) [5]. A lui seul, le mercure a causé des catastrophes écologiques et des dégâts industriels très importantes, citons comme exemple l'arrêt à long terme de l'installation de transformation de gaz naturel de Skikda (Algérie 1973) [8] suite à la corrosion d'un échangeur de chaleur d'enroulement d'un train de liquéfaction due au taux élevé du mercure dans le pétrole Algérien [9].

### 2.2.1. Mercure élémentaire ( $Hg^0$ )

Le Mercure élémentaire est soluble dans le pétrole brut et les hydrocarbures liquides en forme atomique à quelques ppb [10]. Il est fortement adsorptif et s'adsorbe sur les composants et les surfaces métalliques (les pipes), la cire suspendue, le sable et d'autres matériaux en suspensions. La concentration mesurée du Mercure élémentaire dissous diminue typiquement avec la distance de la tête du puits due à son adsorption sur les pipes, à la conversion en d'autres formes et à la perte de la fraction suspendue [5]. La solubilité de  $Hg^0$  dans les hydrocarbures produits dépend fortement de la température, par conséquent, quand des liquides saturés sont refroidis,  $Hg^0$  peut précipiter dans le matériel [8]. Quelques condensats et pétroles bruts sont étroits à saturation en ce qui concerne  $Hg^0$  aux concentrations de 1 - 4 ppm [5].

### 2.2.2. Mercure organique

Les composés organiques du Mercure sont fortement solubles dans le pétrole brut et les condensats du gaz. Ils sont semblables au Mercure élémentaire dans les tendances adsorptives mais diffèrent dans leurs points d'ébullition et solubilités. Ils se partagent ainsi entre les fractions de distillation en mode différent de celui de  $Hg^0$ . Cette catégorie inclut le dialkyle mercurique (c'est-à-dire, le

diméthyle et le diéthyle mercurique) et les halogénures monométhyle mercurique (ou d'autres ions inorganiques).

### 2.2.3. Sels ioniques inorganiques

La plupart du temps des halogénures mercuriques ( $\text{HgX}$  ou  $\text{HgX}_2$ , où X est un ion inorganique, exp  $\text{HgCl}_2$ ), sont assez solubles dans les hydrocarbures (tableau II.7) [5]. Mais leur préférence pour les solutions polaires leur permet dès les séparations primaires du raffinage de migrer en grande quantité dans la phase aqueuse. Les sels ioniques peuvent également être physiquement suspendus dans les huiles (exp  $\text{HgS}$ ), comme ils peuvent être adsorbés aux particules suspendues.

### 2.2.4. Composés en suspension

Le Mercure peut exister en hydrocarbures comme complexe ( $\text{HgK}$  ou  $\text{HgK}_2$ ), où K est un ligand tel qu'un acide organique, une porphyrine ou un thiol. Les exemples les plus communs sont le séléniure ( $\text{HgSe}$ ) et le sulfure mercurique ( $\text{HgS}$ ), qui sont insolubles dans l'eau comme dans le pétrole mais peuvent être présents en suspension. On peut trouver aussi une autre catégorie incluant le Mercure élémentaire et organique qui n'est pas dissous mais qui est plutôt adsorbé sur les particules inertes telles que le sable ou la cire.

L'existence de tels ou de tels composés dans les produits hydrocarbures est une question de spéculation dépendant actuellement dans la grande partie de la chimie particulière et de l'origine géologique du fluide.

Les propriétés physicochimiques des principales espèces présentes dans les hydrocarbures sont représentées sur le tableau suivant.

Tableau 2.2 : Propriétés physicochimiques d'une sélection d'espèce de mercure [6]

	$Hg^{\circ}$	$HgCl_2$	$HgO$	$HgS$	$CH_3HgCl$	$(CH_3)_2Hg$
Etat Ambiante (°C)	Liquid	solide	solide	Solide	solide	liquide
Température de fusion (°C)	-39	277	Décomp > 500	Sublim > 584	Sublim > 167	-
Point d'ébullition (°C) sous 1 atm	357	303	-	-	-	96
Pression de vapeur saturante (Pa)	0,180 à 20°C	0,899 à 20°C	$9,20 \cdot 10^{-12}$ à 25°C	-	1,76 à 25°C	8300 à 25°C

En raison du manque de techniques analytiques spécifiques d'espèces mercuriques pour toutes les matrices d'hydrocarbures, certains auteurs mettent en doute et affirment l'incertitude considérable de l'abondance relative de quelques espèces [5]. Le tableau suivant fournit une liste des espèces de Mercure les plus fréquentes et de leur abondance relative dans les matrices d'hydrocarbure.

Tableau 2.3 : Abondance d'espèce de mercure dans les hydrocarbures [5].

	Gaz naturel	Condensat	Pétrole brut
$Hg^0$	D	D	D
$(CH_3)_2Hg$	T	T, (s ?)	T, (s ?)
$HgCl_2$	N	S	S
$HgS$	N	Suspendue	Suspendue
$HgO$	N	N	N
$CH_3HgCl$	N	T, ?	T, ?

- D (Abondance ; supérieur à 50 %  $Hg_T$ )
- S (Abondance ; entre 10 et 50 %  $Hg_T$ )
- T (Abondance ; moins de 1 %  $Hg_T$ )
- N (Abondance ; rarement détectée)
- ? (Abondance ; incertitude ou doute)

### 2.3. Le mercure et le pétrole

On croit généralement que l'accumulation du pétrole dans les réservoirs terrestres s'est produite par transformation des matières organiques en hydrocarbures moléculaires aux file des millénaires et que le Mercure présent dans le pétrole et le gaz provient de sa présence dans la croûte terrestre qui a été libérée par les forces géologiques (chaleur et pression) et été exécuté comme une vapeur aux pièges dans lesquels le pétrole et le gaz se sont accumulés.

La concentration totale du mercure enregistrée dans le pétrole varie considérablement selon la provenance géologique de ce dernier. Des concentrations totales en Mercure dans le pétrole brut varient entre 0.3 ppb (Guinée), 13.3 ppb (Algérie) et le plus haut taux est observé pour le pétrole de Thaïlande avec 593 ppb (voir tableau suivant) [10].

Tableau 2. 4 : concentration du mercure dans quelques pétroles [10].

Source	Hg <sub>T</sub> (µg/kg)		Source	Hg <sub>T</sub> (µg/kg)
Angola	1.6		Iraq	0.7
Nigéria	1.8		Kuwait	0.8
Algérie	13.3		Norvège	19.5
Thaïlande	593.1		Arabie S	0.9
Canada	2.1		Guinée	0.3
Australie	0.8		Argentine	16.1

#### 2.4. Le mercure et les condensats

À la différence de la concentration du mercure dans le pétrole qui ne dépend essentiellement que de l'origine géologique de ce dernier, celle dans les produits pétroliers dépend surtout et directement de la relation entre les propriétés physico-chimiques des espèces mercuriques et des différents procédés qu'a subis le pétrole le long des étapes de raffinage. On s'attend à ce que le taux de concentration du mercure total dans les différents produits raffinés diminue fortement suite aux différents procédés de raffinage qu'a subi le pétrole. A titre d'exemple ; la concentration du mercure total dans le pétrole Algérien passe de 13.3 ppb [10] dans le pétrole brut à 3.2 ppb dans l'essence suite aux différents procédés de raffinage qu'a subi ce dernier [11].

Tableau 2. 6 : Concentration du mercure dans l'essence à différentes régions [11].

Origine d'essence	[Hg] (ng/g)
Monaco	0,96
Slovenia	2,97
Algeria	3,20
USA	1,43

Les données pour l'Hg total dans le naphta sont semblables aux condensats et à l'intervalle entre approximativement 5 et 200 ppb [5]. Le mercure élémentaire en condensat liquide d'hydrocarbure ou de gaz peut être environ 10% ou moins de tout le mercure dans les échantillons due à la solubilité et la volatilité du mercure élémentaire [12].

Le principal facteur responsable de la diminution du taux de mercure total dans les produits est due à la solubilité de quelques espèces mercuriques dans l'eau (tableau 1) [5], en premier lieu ;  $\text{HgCl}_2$ , fortement présent dans les hydrocarbures (Tableau II.3), qui est éliminé dans le lavage préliminaire du pétrole.

Tableau 2.7 : Comparaison de quelques solubilités d'espèces mercuriques à 25 °C [5].

Espèces	Eau (ppm)	Pétrole (ppm)
$\text{Hg}^0$	0,05	2
$x\text{Hg}_x$	?	Miscible
$\text{HgCl}_2$	70000	>10
$\text{HgS}$	0,01	<0,01
$\text{HgO}$	50	Faible
$\text{CH}_3\text{HgCl}$	>10000	1000

### 2.2.7. Le mercure et le gaz naturel

Dans le gaz naturel, le Mercure existe presque exclusivement sous sa forme élémentaire et aux concentrations loin au-dessous de la saturation [8], suggérant qu'aucune phase liquide de Mercure n'existe dans la plupart des réservoirs [5]. Elle varie entre 1 et 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  [8-5]. En outre, les espèces les plus répondues dans les gaz sont plutôt les espèces volatiles, en général, c'est le  $\text{Hg}^0$  et les dialkyles de mercure (tableau II.8) [8].

La prédominance du dialkyle de mercure en gaz naturel est en grande partie inconnue mais vraisemblablement bas (moins de 1 % du total) [5]. Tandis que dans les produits gazeux et suite aux différents procédés subis par le raffinage, on s'attendrait à ce que la température joue le rôle essentiel dans la partition des espèces dans les différents produits. Par conséquent, si le dialkyle de mercure est présent dans le réservoir, il se trouverait plutôt dans le condensat que dans le gaz suite au refroidissement des gaz, on s'attendrait alors, à ce que les composés organiques du Mercure dans le gaz produit, se condensent dans la phase liquide [5].

Tableau 2.8 : Point d'ébullition d'espèces volatiles [8].

Espèce	Point d'ébullition (°C)
$\text{Hg}^0$	357
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	96
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	170
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Hg}$	190
$(\text{C}_3\text{H}_9)_2\text{Hg}$	206

## **CHAPITRE 3**

### **LES ARGILES**

#### 3.1. Généralités

L'argile est un des plus anciens matériaux utilisés par l'homme. Pétrie avec de l'eau, elle donne une pâte plastique qui peut être facilement moulée ou mise en forme. Les terres argileuses sont composées d'éléments très fins, provenant de la dégradation mécanique et chimique des roches préexistantes. On trouve les bancs d'argile dans les sédiments déposés par l'érosion des eaux depuis les anciennes ères, au pied des montagnes et dans les grandes vallées fluviales. C'est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, en général de silicates et d'aluminium plus ou moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée (phyllosilicates) qui explique leur plasticité, ou bien une structure fibreuse (sépiolite) qui explique leurs qualités d'adsorption.

L'interstice entre feuillets peut contenir de l'eau ainsi que des ions. Il en résulte des variations de la distance entre feuillets, et donc des variations dimensionnelles macroscopiques quand elle s'hydrate (dilatation) ou s'assèche (contraction pouvant provoquer des fissures).

Les particules d'argile ne sont nullement responsables de la couleur du sol. La couleur rouge, orange, jaune, vert, bleu d'un sol (argileux ou non) est due à l'état du fer dans le sol (oxydé dans les 3 premiers cas et réduit dans les deux derniers). Lorsque le sol est de couleur tendant vers le blanc, c'est que cet élément a été dissous et évacué hors du profil. Par ailleurs, le nom masculin (argile), représente le nom d'une couleur d'un gris neutre très pâle tirant sur le blanc.

Les argiles se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles sont de ce fait des matériaux d'applications (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, fluide de forage, etc.). Pour de nombreuses applications, les argiles brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation).

### 3.2. La bentonite

La bentonite est une argile qui se présente sous forme de roches tendres, très anxieuse au touché, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintées en bleu, vert ou rose. Elle est généralement issue de la transformation locale des cendres volcaniques vitreuses en milieu aqueux ou de l'altération hydrothermale des roches volcaniques. Le terme bentonite est dérivé de Fort Benton (USA), lieu où Kniht, a mis en exploitation le premier gisement de cette argile en 1897.

Ce matériau est défini comme étant une argile constituée essentiellement de smectites et possédant leurs caractéristiques physiques qui à son tour est constituée essentiellement de montmorillonite (70%) d'où elle tient la majorité de ses propriétés, à savoir, la grande plasticité, la bonne dispersabilité, la capacité d'échange cationique élevée, le grand pouvoir gonflant dans certains liquides et en particulier l'eau. Elle peut avoir un gonflant allant jusqu'à 30 fois son volume initiale. Elle est caractérisée aussi par un touché assez doux à l'état sec, une malléabilité à l'état humide et une affinité pour l'eau [23].

On distingue deux types de bentonites, la bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau, elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement et qui a des applications parapharmaceutiques.

En raison de ses fonctionnalités rhéologiques, la bentonite a un comportement thixotrope ; c'est-à-dire que sous contrainte (ou gradient de vitesse) constante, sa viscosité diminue au cours du temps. On dit que le fluide se déstructure lorsqu'il devient liquide et inversement, qu'il se restructure lorsqu'une phase viscoélastique apparaît.

### 3.3. La montmorillonite

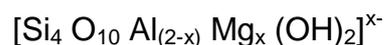
Le nom vient de la localité Montmorillon, dans la Vienne (France). Des gisements de montmorillonites existent un peu partout dans le monde. Une des propriétés les plus remarquables des montmorillonites est leur capacité de gonflement résultant de la présence d'eau dans l'espace entre les feuillets. Une montmorillonite dispersée dans l'eau donne très facilement une suspension colloïdale stable. Leurs propriétés de plasticité et d'imperméabilité sont également très recherchées dans l'industrie.

La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, et appartenant au groupe de la smectite de la famille des phyllosilicates, avec une surface externe de 80 m<sup>2</sup> et interne de 720 m<sup>2</sup>, soit une surface totale d'échange de 800 m<sup>2</sup> par gramme qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.

#### 3.3.1. Structure et propriétés de la montmorillonite

Les smectites sont des phyllosilicates dont la constitution de base est des feuillets aluminosilicates formés d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (représentés par la suite par 2:1 ou TOT). Des substitutions isomorphes dans leur structure cristalline permettent d'obtenir différentes argiles smectiques, parmi lesquelles la montmorillonite.

La montmorillonite de formule, se distingue des autres smectites par une substitution isomorphe dans la couche octaédrique d'ions aluminium par des ions magnésium, lui conférant ainsi une formule du type [16]:



Toutes fois certaines bibliographies parlent de substitutions d'ions alumines par des ions ferriques [24]. Ces substitutions entraînent alors un déficit de charge au sein du feuillet qui est contre balancé par la présence de cations, dits cations compensateurs, entre les feuillets ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...).

Les particules minérales d'argile, en particulier ceux des smectites, ne sont jamais des cristaux dans le sens strict. En fait, un cristal de 'smectite' est plus équivalent à un assemblage des couches de silicate qu'à un cristal vrai. Les particules de montmorillonite vues dans le microscope électronique n'ont jamais la forme régulière de vrais cristaux mais ressemblent au papier déchiré dans les morceaux irréguliers [24].

### 3.3.1.1. Éléments structuraux

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels :

- Des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ; (5 atomes de 4 sommets plus la silice au milieu) (voir figure II.1) sont organisés en feuillets infinis bi-dimensionnels, se partageant ainsi 3 sommets sur 4 (les oxygènes basaux). Ces feuillets tétraédriques sont condensés, via l'oxygène « apical », avec des octaèdres d'oxyde métallique dans un rapport 2:1 ou 1:1.
- Une couche octaédrique;  $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4\text{O}_2]$  ou  $[\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4]$  (voir figure II.2) [25] : (7 atomes de 6 sommets plus l'aluminium au centre). Les  $\text{OH}^-$  et l'oxygène étant partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche, et deux couches tétraédrique qui recouvrent de chaque côté la couche octaédrique à sa base.



Figure 3.1 : unité tétraédrique



Figure 3.2 : unité octaédrique

Six tétraèdres s'agencent en se partageant les oxygènes pour former une maille hexagonale (voir figure II.3). Les oxygènes non partagés pointent tous dans la même direction. La charge négative (assemblage d'oxygènes) est compensée par accommodation de cations de petite taille Si, Al et rarement  $\text{Fe}^{3+}$ . Tandis que le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'OH ou O, il est couché sur une de ses faces (voir figure II.4) [16].

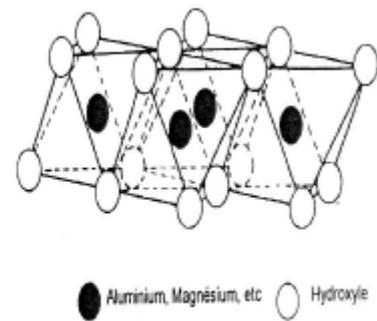
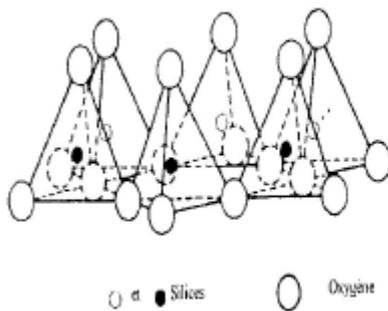


Figure II.3 : Agencement des tétraèdres

Figure II.4 : Agencement des octaèdres

Les tétraèdres s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un cation central et 6 OH pour constituer des couches (voir Fig II.5) [26]. Cette configuration permet d'accueillir des cations plus grands  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  mais pas  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  (trop grands).

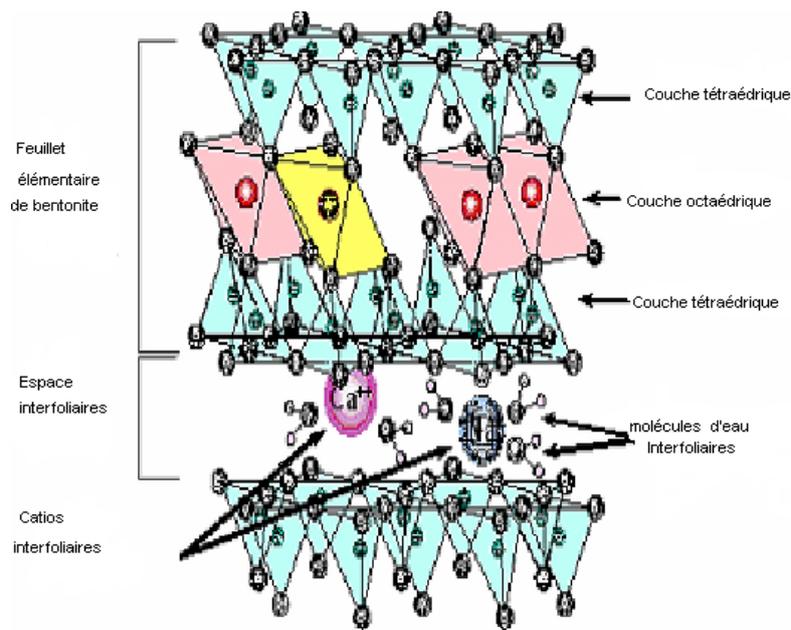


Figure 3.5 : Structure schématique de la Montmorillonite [A7]

Dans tous les phyllosilicates, la feuille octaédrique peut être principalement occupée par les cations trivalents (phyllosilicates dioctaédriques) ou les cations bivalents (phyllosilicates trioctaédriques) [24].

Toutes fois à des échelles plus grandes (macroscopique, mésoscopique ou microscopique), pas seulement la montmorillonite mais plutôt toutes les phyllosilicates peuvent être représentées sur la figure (III.6).

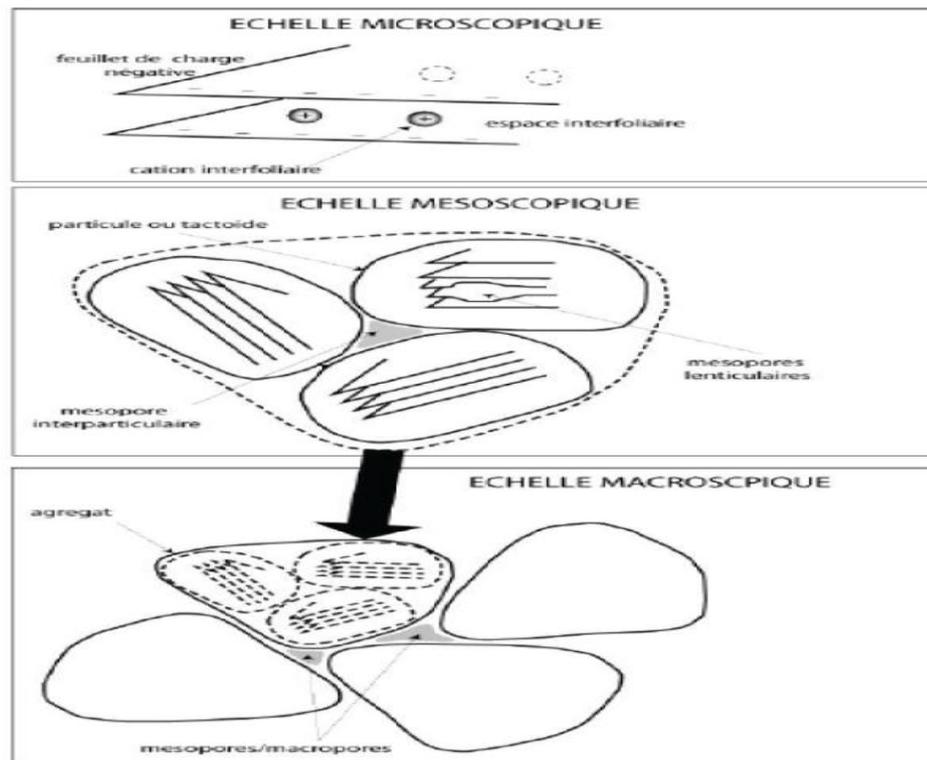


Figure 3.6 : Imbrication des différentes échelles sur de la bentonite

L'échelle microscopique est celle du feuillet bien que le terme nanoscopique soit plus adapté. L'échelle mesoscopique est un terme d'échelle qui se place entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique, et permet de faire le lien entre les deux. Cette échelle est notamment reliée aux particules étudiées dans les boues ou les suspensions colloïdales et est souvent observée en microscopie. Les tailles relatives à cette échelle sont comprises entre 2 et 50 nm [25].

### 3.3.1.2. Charge de la couche

Quand les feuilles tétraédriques et octaédriques sont associées à une couche, la structure résultante peut être électriquement neutre ou négativement chargée.

La neutralité électrique existe dans trois cas principaux [24] ;

- la feuille octaédrique contient les cations trivalents ( $R^{3+}$ ) dans deux emplacements octaédriques (habituellement  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ ), avec un site vacant dans le troisième octaèdre [ $R^{3+}_2(OH)_6$ ].

- les cations bivalents ( $R^{2+}$ , habituellement  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) occupent tous emplacements octaédriques [ $R^{2+}_3(OH)_6$ ]
- la feuille tétraédrique contient  $Si^{4+}$  dans tout le tétraèdre.

Tandis que la charge négative peut résulter de ;

- La substitution de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  dans les emplacements tétraédriques.
- substitution d' $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  ou par des cations de charge inférieure dans les emplacements octaédriques.
- la présence de site vacant.

Cette variabilité de charge est identifiée en tant qu'un des dispositifs les plus importants des phyllosilicates, parce qu'elle induit l'occupation de l'espace de couche intercalaire par les cations échangeables.

Dans des phyllosilicates de 1:1, la charge de couche est habituellement près de zéro. Dans des phyllosilicates de 2:1 la charge de la couche (négatif) s'étend de 0.2 à 0,6 pour la montmorillonite et la hectorite à 2.0 pour les micas (voir tableau III.1).

Tableau 3.1 : Charge unitaire de quelques familles argileuses [24].

Charge unitaire	Groupe	Espèce dioctahydrique	Espèce trioctahydrique
~ 0	Kaoline	Kaolinite $(Si_2)^{IV} (Al_2)^{VI} O_5 (OH)_4$	Serpentine $(Si_2)^{IV} (Mg_3)^{VI} O_5 (OH)_4$
~ 0,2 – 0.6	Smectite	Montmorillonite $(Si_4)^{IV} (Al_{2-y}Mg_y)^{VI} O_{10} (OH)_2, yM^+.nH_2O$	Hectorite $(Si_4)^{IV} (Mg_{3-y}Li_y)^{VI} O_{10} (OH)_2, yM^+.nH_2O$
~ 2	Mica	Margarite $(Si_2 Al_2)^{IV} (Al_2)^{VI} O_{10} (OH)_2, Ca^{+2}$	Clintonite $(Si Al_3)^{IV} (Mg_2 Al)^{VI} O_{10} (OH)_2, Ca^{+2}$

### 3.3.1.3. Capacité d'échange cationique (CEC)

Dans une smectite, les éventuelles substitutions isomorphes se situent dans la couche octaédrique médiane, positionnant alors les charges négatives dans ces mêmes cavités. Aussi l'effet de déficit de charge est écranté par une couche tétraédrique, ceci a pour conséquence des cations beaucoup moins liés aux feuillets, plus facilement hydratables, et d'affaiblir les interactions interfoliaires.

Les cations gagnent aussi en liberté en devenant facilement échangeables. On définit alors une Capacité d'Echange Cationique (CEC) qui correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge de 100 g d'argile. Elle s'exprime en milliéquivalent pour 100 gramme d'argile (m-eq /100 g) et est donnée pour un pH neutre [16].

- 1 meq/100 g correspond à 96,5 Coulombs (C), soit  $10^{-3}$  Faraday.
- 1 Faraday vaut 96485 C et représente la charge associée à une mole d'électrons en valeur absolue avec une charge élémentaire  $|e|$  valant  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C.
- 1 m-eq/100 g correspond également à 1 mmole de charge élémentaire / 100 g d'argile.

La mesure de la CEC se fait généralement en introduisant l'argile dans une solution contenant un excès de cation, puis une analyse élémentaire permet de quantifier le nombre de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait en général avec les ions  $Ba^{2+}$  ou  $NH_4^+$  [16]. Une microanalyse élémentaire permettra de quantifier les cations présents dans l'argile et de déterminer la CEC.

Il existe également une méthode utilisant la cobaltihexamine C'est une méthode colorimétrique basée sur la diminution observée par spectrophotométrie UV-Visible de la concentration d'une solution de cobaltihexamine dans laquelle on a dispersé de l'argile. Pour une montmorillonite, la CEC oscille généralement entre 70 et 120 m-eq/100g (voir tableau III.2) [27].

Tableau 3.2 : CEC des différentes argiles ( $\text{cmol}^{(+)}/\text{kg} = \text{meq}/100\text{g}$ ) [24].

Kaolinite	3-15
Montmorillonite	70-120
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Vermiculite	130-210

#### 3.3.1.4. Cations échangeables

Les substitutions isomorphes de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  à la surface des feuillets entraînent un excès de charge négative. Pour assurer l'électroneutralité, ce déficit de charge est compensé par des cations  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Na}^{+}$ . Les montmorillonites compensées par des cations  $\text{Ca}^{2+}$  sont appelées des montmorillonites calciques. Lorsqu'elles sont compensées par des cations  $\text{Na}^{+}$ , elles sont appelées des montmorillonites sodiques.

Ces cations échangeables se fixent à la surface des feuillets et assurent la liaison entre eux. L'intensité de ces liaisons dépend de la valence de ces cations. A titre d'exemple, la valence des cations de sodium  $\text{Na}^{+}$  est plus faible que celle des cations de calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , c'est pour cette raison que la montmorillonite sodique aura la plus grande surface spécifique, ce qui est propice à la fixation des molécules d'eau et des cations entre ces feuillets [23].

#### 3.4. Classification des argiles

La nomenclature et la classification des argiles sont assez complexes, la bibliographie fournie plusieurs types et modes de classification.

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants [A2] :

- La combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1).
- Le type de cations dans l'octaèdre.

- La charge de la couche.
- Le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).

Quelques critères secondaires sont le polytypisme (ou mode d'empilement), la composition chimique, le type d'espèces argileuses et le taux d'échange cationique.

Les deux tableaux suivants résument deux classifications ; la première est plus générale, basée sur les quatre premiers critères tandis que la seconde est plus approfondie, basée sur la combinaison du feuillet, les formules structurales et la charge du feuillet.

Tableau 3.3 : principaux groupes de minéraux argileux [A7]

Groupe de Minéraux argileux	Espèce Minérale	Epaisseur du feuillet	Unité Structurale T=couche tétraèdres O=couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite	7 A°	Minéraux à 2 couches T-O T-O
	Halloysite	7 A°	
	Dickite	7 A°	
Smectites	Montmorillonite	10 A°	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
	Saponite	15 A°	
	Beidellite	10A°	
	Nontronite		
Chlorites	Chlorite	14 A°	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

Tableau 3.4 : Classification des phyllosilicates type 2:1 basée sur les formules structurales et la charge du feuillet

Charge par maille	DIOCTAEDRIQUE	TRIOCTAEDRIQUE
# 0	Pyrophyllite $(Al_4)(Si_8)O_{20}(OH)_4$	Talc $(Mg_6)(Si_8)O_{20}(OH)_4$
SMECTITES		
0,4 à 1,2	Montmorillonite $M^+_y(Al_{4-y}Mg_y)(Si_8)O_{20}(OH)_4$ Beidellite / Nontronite $M^+_y(Al_4/Fe_4)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$	Hectorite - Stevensite $M^+_y(Mg_{6-y}Li_y)(Si_8)O_{20}(OH)_4$ Saponite $M^+_x(Mg_6)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$
1,2 à 1,8	Illites $K^+_{x+y}(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2+}_y)O_{20}(OH)_4$	Vermiculites $M^+_{x+y}(Mg_{6-y}M^{3+}_y)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$
MICAS		
2	Muscovite $K^+_2(Al_4)(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$	Phlogopite $K^+_2(Mg_6)(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$
4	Margarite $Ca^{2+}_2(Al_4)(Si_4Al_4)O_{20}(OH)_4$	Clintonite $K^+_2(Mg_6)(Si_4Al_4)O_{20}(OH)_4$

### 3.5. Les argiles intercalées

L'histoire de ces produits montre que leur développement a été lent, et que leur évolution a été le fruit de nombreux travaux de recherche. Les produits intercalés sont obtenus par l'insertion de gros cations organiques, métalliques ou organométalliques dans l'espace interfolier de minéraux argileux expansibles (en particulier montmorillonite sodique). En 1955, Barrer et Mcloed [23], les premiers pionniers qui ont utilisé des cations tétralkylammonium pour intercalation de la montmorillonite, les produits obtenus présentaient de bons sorbants, et des propriétés catalytiques pour de nombreuses conversions, cependant, ils étaient de faible stabilité thermique. Toutefois, les cations organiques sont le plus souvent des alkylammonium. Les cations métalliques sont des polyhydroxymétalliques obtenus par l'hydrolyse partielle du cation métallique désiré. L'intercalation est réalisée par traitement d'une suspension aqueuse de l'argile avec une solution de l'espèce intercalant (voir figure III.7).

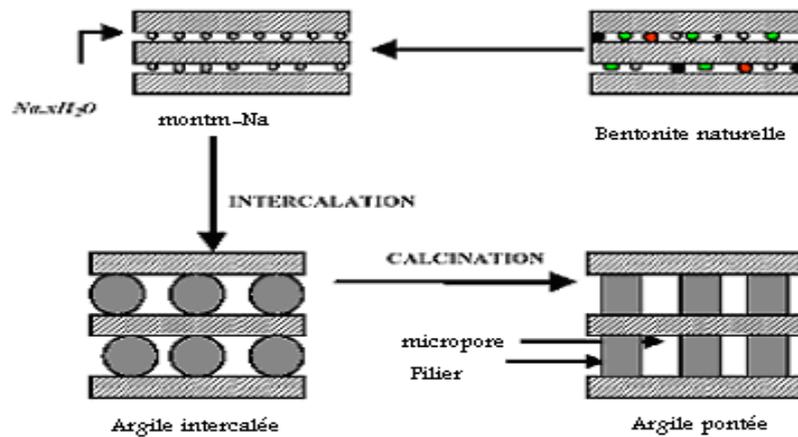


Figure 3.7 : schéma représentant l'intercalation d'une argile

Le phénomène est typiquement initié par un processus d'échange cationique, où le cation échangeable (généralement  $\text{Na}^+$ ) du minéral argileux est remplacé par l'espèce intercalant. La calcination des produits intercalés aux polyhydroxymétalliques, transforme ces derniers en piliers oxydes fixes et robustes, permettant de maintenir l'expansion de l'espace interfolier, on obtient ainsi un produit ponté. Celui-ci présente des propriétés nettement meilleures que l'argile de base : grande stabilité thermique, grande ouverture de pore, grande surface spécifique, meilleures propriétés d'adsorption, et en plus une bonne activité catalytique.

### 3.6. Rôle des argiles dans la rétention des éléments traces

Les argiles jouent un rôle dans le piégeage des métaux lourds toxiques, (e.g., Hg, Cd, Pb, Cu, Ni). Ces éléments traces sont rapidement piégés par les colloïdes.

L'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du réactant et des facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. Les argiles interviennent suite à leurs propriétés d'adsorption et d'absorption et leur capacité à former des complexes organo-minéraux (argile-oxyde-humus) [28].

L'adsorption consiste en l'accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles. Elle regroupe les processus d'incorporation des polluants dans la structure

argileuse. La surface argileuse est chargée négativement, cette dernière est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, ces ions sont adsorbés et pourront être cependant échangés avec d'autres ions si la composition de la solution change sauf si les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles (adsorption spécifique), dans ces conditions l'échange sera à son tour assez spécifique [28]. En outre, les ions de métaux lourds peuvent être précipités à la surface sous la forme d'hydroxydes, carbonates hydroxy, ou d'autres sels de base. Il est donc important de noter la différence entre la réaction d'échange cationique et les processus tel que l'adsorption et la précipitation de surface... etc [24].

La sorption se produit au niveau des surfaces des argiles par des liaisons ioniques. Le cation métallique garde sa sphère d'hydratation et n'est donc pas en contact direct avec la surface argileuse tant que les molécules d'eau et les groupes ( $\text{OH}^-$ ) ne forment pas de liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygènes des surfaces argileuses. A ce stade, le cation métallique se rapproche de l'argile, la liaison devient plus forte vu la perte de la sphère d'hydratation. La réversibilité du processus dépend d'un cation à un autre (taille, charge, degré d'hydratation), de la nature du minéral et des conditions environnementales (pH). La désorption est souvent lente et incomplète [28].

Les propriétés de sorption varient selon la nature de l'argile, en particulier selon la capacité d'échange cationique (Tab III.2). Parmi les argiles, les montmorillonites et les vermiculites ont les capacités les plus importantes. Des expériences ont été réalisées pour étudier la sorption du cuivre par trois types d'argile, confirment ce phénomène (fig II.8) [28].

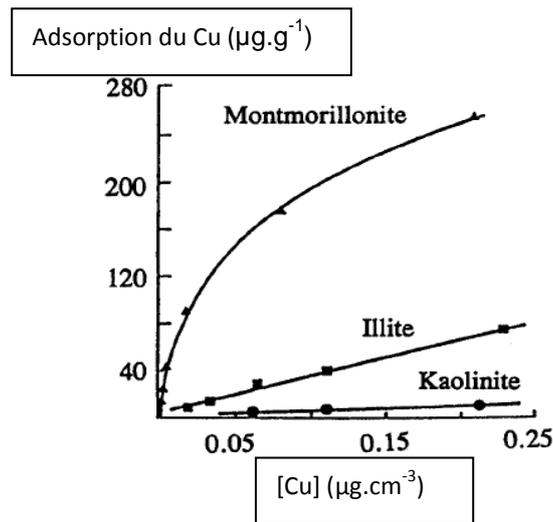


Fig 3.9 : Adsorption du cuivre par différentes argiles [28].

Cependant la capacité d'échange cationique n'est pas le seul paramètre. Les propriétés d'adsorption du Co par les oxydes Fe-Mn, l'acide humique et la montmorillonite sous les mêmes conditions opératoires ont été comparées [28]. Il semble que les oxydes Fe-Mn aient des capacités d'adsorption plus importantes que les argiles et l'acide humique, malgré que ce dernier a une capacité d'échange cationique supérieure de cent fois à celle des oxydes, ce qui confirme la participation d'un second paramètre (au moins) au phénomène d'adsorption et que la capacité d'échange cationique s'éclipse devant celui-ci.

D'autres expériences ont été réalisées pour étudier le comportement du Zn, toujours sur les oxydes Fe-Mn, l'acide humique et la montmorillonite. Les résultats montrent que la capacité d'échange cationique des acides humiques est plus grande que celle des bentonites et des oxydes (tableau II.4). Par contre, la capacité d'adsorption pour le Zn est maximale pour les oxydes de fer et est plus importante pour les acides humiques que pour les bentonites. Bien que l'acide humique ait une capacité d'échange plus importante que les oxydes, leur capacité d'adsorption est de 2 ordres de grandeur plus faible. La capacité d'adsorption serait corrélée à la force des liaisons entre le réactant et les éléments métalliques.

Ce phénomène peut être expliqué par l'affinité de l'adsorbant envers certains cations au dépend d'autres [28].

Tableau 3.5 : Influence de la capacité d'échange dans les processus d'adsorption du Zn [28]

Adsorbant	CEC (pH = 7.6) ( $\mu\text{mol/g}$ )	Adsorption Zn ( $\mu\text{mol/g}$ )
Bentonite	450	44
Acide humique	1700	842
Oxyde de fer (Fe-Mn)	160	1190

Des expériences sur l'effet du pH sur l'adsorption du mercure par plusieurs substances ont montré aussi que le pH joue lui aussi un rôle important dans le processus d'adsorption. La Figure II.10 montre l'influence du pH dans l'adsorption du mercure sur plusieurs adsorbants. Les résultats confirment que le processus d'adsorption dépend énormément du pH et que ce dernier varie inversement avec l'adsorption [28].

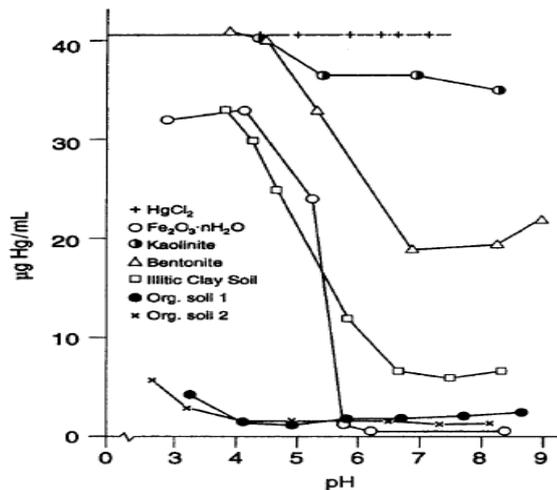


Figure 3.10 : Rôle du pH dans l'adsorption du mercure [28].

Denis L. Guerra et al ont étudié la performance d'une bentonite intercalée pour l'adsorption du mercure dans une phase aqueuse et ont obtenue une capacité d'adsorption allant jusqu'à 1,87 mmole/g pour la montmorillonite intercalée avec de la peridine et 1,47 mmole/g pour celle intercalée avec de la 3-aminopropyltriéthoxysilane, pour un pH égale à 6, une température ambiante et un temps de contact de 360 min [29]. Tandis qu'à un pH = 3, ils ont remarqué un abaissement pour le premier type allant à 1,23 mmole/g et une hausse pour le second allant à 1,77 mmole/g. ce qui met en valeur le rôle du pH dans le phénomène d'adsorption [30].

Cependant, en ce qui concerne l'application des composés argileux intercalés, généralement ils sont utilisés plutôt comme catalyseurs que comme adsorbant dans le domaine de traitement des hydrocarbures. Les argiles se sont révélées des supports potentiels pour des catalyseurs de reformage et d'oxydation catalytique des hydrocarbures.

S. wang et coll. [31] ont étudié le reformage sec du méthane par  $\text{CO}_2$  sur une série de catalyseurs supporté sur différentes argiles (bentonite, montmorillonite). De très bonnes performances catalytiques ont été obtenues et selon les auteurs l'activité catalytique dépend des propriétés texturales des argiles et particulièrement de sa structure poreuse. Ils ont comparé aussi, un catalyseur argileux Ni/Zr-laponite à un catalyseur classique Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les résultats ont montré que le catalyseur à base d'argile présente une meilleure activité catalytique et également une meilleure stabilité dans le temps.

## CHAPITRE 4

### MATERIELS ET METHODES

#### 4.1. Produits et appareillages

##### 4.1.1. Produits

- Bentonite brute de Roussel (Maghnia).
- Chlorure de sodium (NaCl), 99%, (Panreac).
- Nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), 99,9%.
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), (53-54)%, (Panreac).
- Thio-urée  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , 98% (panreac).
- Sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99% (panreac).
- Chlorure de mercure ( $\text{HgCl}_2$ ), (99%) (panreac).
- Acide chlorhydrique HCl, (37%), (Biochem chemopharma)

##### 4.1.2. Appareillages

- Centrifugeuse (eppendorf 5804).
- Etuve (mlw ws 100).
- Spectrophotométrie infrarouge (SHIMADZU FTIR-8900).
- Diffraction aux rayons X (BRUKER D8 ADVANCE).
- Spectromètre de fluorescence X (JEOL.JSM-6360 LV).

- Microscopie électronique à balayage (JEOL.JSM-6360 LV).
- Spectroscopie de masse à couplage inductif (ICP-MS), modele X7.
- Spectroscopie optique à couplage inductif (ICP-OS), model optima 4300 DV (Perkin elmer).
- Spectroscopie d'absorption atomique à vapeur froide (CVAAS), de type AA 300 équipée d'un générateur cold vapour (VGA-76).

#### 4.1.2.1. Méthodes de caractérisation

##### 4.1.2.1.1 Spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Cette méthode très fine permet d'atteindre en plus de l'organisation des atomes dans la maille déterminée par la diffraction des rayons X, d'autres éléments comme les énergies de liaison des atomes ou encore des renseignements sur la position et les énergies de liaison des protons du squelette. Ces points sont d'autant plus intéressants qu'ils échappent complètement à une étude par diffraction des rayons X. C'est pourquoi la spectroscopie infrarouge est considérée comme une technique supplémentaire qui complète admirablement la diffraction des rayons X.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformé de FOURIER de marque SHIMADZU type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats, sur une gamme de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les produits analysés sont la bentonite brute, la Mont\_Na, Mont\_CuS.

La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, avec 250 mg de KBr pur séché à 105 °C. Le mélange est broyé puis compressé sous vide à une température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

#### 4.1.2.1.2. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayon X est une technique d'analyse propre aux produits cristallins. Pour ce genre de composés, elle fournit des renseignements importants sur l'identité minéralogique (quartz, calcite...), ainsi que la forme cristalline (dimension de la maille, position des atomes,...). Elle permet même la détermination quantitative des différentes phases minéralogiques.

Les échantillons analysés par cette technique sont de la bentonite brute, de la Mont\_Na et de la Mont\_CuS.

Pour les deux premiers, la comparaison des diffractogrammes permet d'évaluer la qualité de la procédure de purification et de d'homoionisation. Pour le troisième, le diffractogramme permet de renseigner sur les espèces chimiques. Par contre, la détermination de la distance basale  $d_{001}$  des autres échantillons permet de dire si oui ou non, il y a eu insertion des espèces désirées dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette distance est déterminée par la loi de Bragg :  $\lambda = 2d \sin \theta$ .

L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudre de marque BRUKER D8 ADVANCE. Les conditions opératoires sont : un tube de rayon X avec anticathode en cuivre et filtre de Nickel (Radiation  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54 \text{ \AA}$ ), une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Il est piloté par micro-ordinateur doté du logiciel Diffrac plus EVA version 6.0 pour la plage  $2\theta$  balayée est de : 2 à 40°.

En suspension très diluée, la montmorillonite a tendance à sédimenter suivant une direction perpendiculaire aux plans basaux des feuillets, mettant ces derniers en positions parallèles. Cette caractéristique est mise à profit pour la préparation des échantillons, c'est la méthode des agrégats orientés. Elle permet d'avoir une plus grande intensité des pics relatifs à la distance basale  $d_{001}$ . La méthode consiste à étaler quelques gouttes d'une suspension à 1% du produit sur des lames en verre. Après séchage à la température ambiante et à l'abri des perturbations, on obtient une pellicule d'épaisseur uniforme collée à la lame.

#### 4.1.2.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface d'un échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du

détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. La résolution spatiale dépend de l'énergie des rayonnements. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs. L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très importants.

Les échantillons analysés par cette technique sont de la bentonite brute, de la Mont\_Na et de la Mont\_CuS.

#### 4.1.2.1.4. Fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence X, est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X.

L'irradiation d'un échantillon par des rayons X primaires rend cet échantillon excité. Cependant, l'analyse de l'énergie et l'intensité des rayonnements secondaires émis par l'échantillon renseignent sur la nature et la concentration des éléments contenus dans cet échantillon.

Les échantillons analysés par cette technique sont de la bentonite brute, de la Mont\_Na et de la Mont\_CuS.

L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de fluorescence X de marque PHILIPS, de type PW 4025 et de model Mini Pal piloté par un micro-ordinateur pour l'exploitation des résultats.

#### 4.1.2.2. Méthodes de dosages

##### 4.1.2.2.1. Spectrométrie atomique par plasma à couplage inductif (ICP)

La torche à plasma (ICP) couplée à la spectrométrie de masse (ICP-MS) ou à la spectrométrie atomique d'émission (ICP-AES) permet d'éviter la digestion de l'échantillon, par conséquent réduisant au minimum certaines des erreurs potentielles qui peuvent se produire dans le prétraitement chimique. Le procédé d'ICP implique l'injection d'une quantité connue directement dans une torche qui produit un plasma gazeux. Une partie du plasma est alors alimentée directement au détecteur de Masse ou d'émission atomique pour être analysée.

##### 4.1.2.2.2. Spectroscopie d'absorption atomique à vapeur froide (CVAAS)

La solution est traitée par l'acide chlorohydrique (5 M) pour l'oxydation du mercure et l'obtention de l'ion Hg (II). Ce dernier est réduit ( $\text{Hg}^0$ ) suite à un contact avec une solution réductrice  $\text{SnCl}_2$  (0,3% massique).



Toutes les solutions précédemment introduites ont été injectées séparément dans la cellule de réaction grâce à un système de tuyauterie par une pompe péristaltique. Dans la cellule de réaction, Hg a été réduit et atomisé au degré zéro  $\text{Hg}^0$ , puis entraîné à la cellule d'absorption par un flux d'argon (25 ml/min), où l'absorbance a été mesurée à 253,7 nm. Puis, le courant gazeux passe dans une solution de permanganate de potassium afin de piéger le mercure.

## 4.2. Méthodologies

### 4.2.1. Perspectives

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation d'un adsorbant nanostructuré afin d'avoir une structure de densité élevée de centre actif spécifique. Pour cela, on présentera en premier lieu le protocole expérimental pour l'élaboration de l'adsorbant, suivi des différentes techniques analytiques utilisées pour sa caractérisation, spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX). Enfin, on terminera avec deux techniques analytiques de dosage, la spectroscopie massique et optique à couplage inductif (ICP-MS et ICP-OS) pour le dosage des solutions.

### 4.2.2. Préparation de l'adsorbant

La texture finale de tout adsorbant est fonction du support utilisé et du mode de préparation. Pour ce qui est de l'argile, c'est à sa stabilité, son coût, sa surface spécifique élevée et sa capacité d'échange cationique que reviennent tous les mérites du choix. L'optimisation des deux derniers critères ne fera qu'augmenter l'efficacité de l'adsorbant, d'où un traitement préliminaire s'avère nécessaire.

Les conditions optimales du traitement préliminaire de la bentonite ont été optimisées par Khalaf et al [32] qui comportent essentiellement :

L'élimination des impuretés solides par lavage avec de l'eau distillée suivi d'un tamisage. La capacité d'échange cationique est la seconde à être optimisée suite à un traitement avec une solution de chlorure de sodium. En fin, récupération des particules d'un diamètre inférieur à  $2 \mu m$  afin d'optimiser la surface spécifique du support.

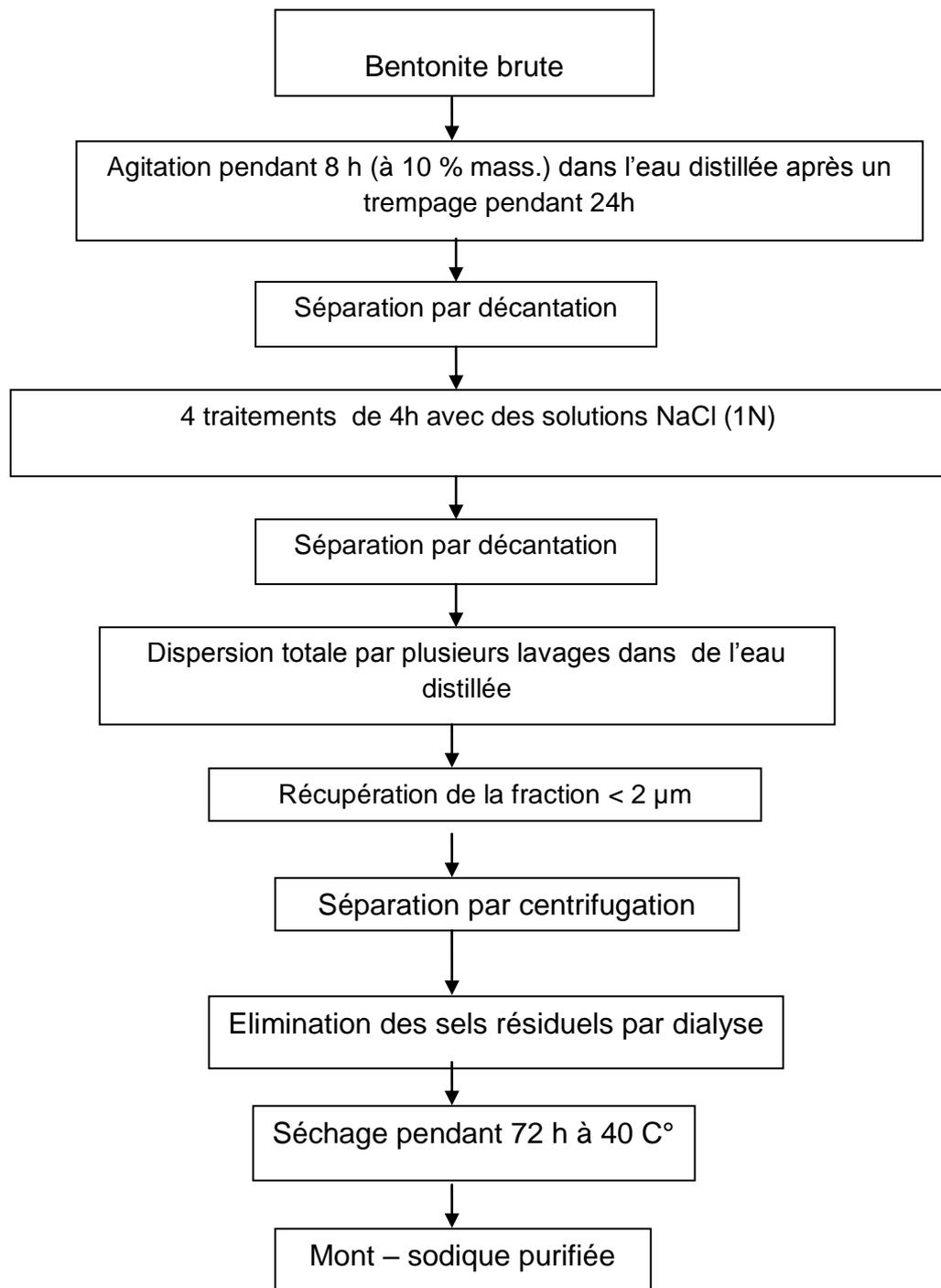


Figure 4.1 : Description schématique de la purification de la bentonite [34].

Pour ce qui est du mode de préparation de l'adsorbant et après l'optimisation des quelques critères, le choix du composé intercalé (sulfure de cuivre) a été fait suite à l'affinité du soufre envers le mercure et à la grande stabilité et la non solubilité du complexe formé (HgSCu) dans les hydrocarbures.

En se basant sur la capacité d'échange cationique de la bentonite estimée à 120 meq et pour une solution argileuse d'une concentration 10 % massique, on ajoute goutte à goutte et sous agitation du  $\text{CuSO}_4$  à 10/3 de la quantité nécessaire à un échange cationique total.

En prenant en considération la réaction (IV.2), de la thio-urée est ajoutée à 3/2 de la quantité stœchiométrique, on constate l'apparition d'une couleur blanchâtre que selon [33] indique le formation du précurseur  $(\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2))^+)_2 / (\text{SO}_4)^{2-}$  :



En tenant compte de la température de formation du  $\text{CuS}$   $T_f = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ , la réaction est soumise sous chauffage pendant 4h à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  sous reflux d'où on constate la formation d'une couleur noire.



A fin d'éliminer les composés indésirables de notre adsorbant issus de l'étape d'intercalations, on procède à un dernier lavage avec de l'eau distillée et de l'éthanol dans un rapport volumique 1/ 3, suivi d'un séchage à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## CHAPITRE 5

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 5.1. Caractérisation de l'adsorbant

Les différentes méthodes utilisées dans ce travail pour la caractérisation du solide sont :

- La spectroscopie infra rouge
- Le microscope électronique à balayage
- La diffraction des rayons X

##### 5.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Cette technique va permettre d'obtenir des informations globales sur la structure moléculaire du composé et de comprendre les différentes transformations après les processus de purification et d'intercalation.

Les spectres infrarouges de l'argile (brute), modifiée et intercalée sont représentés respectivement sur les figures (1), (2) et (3):

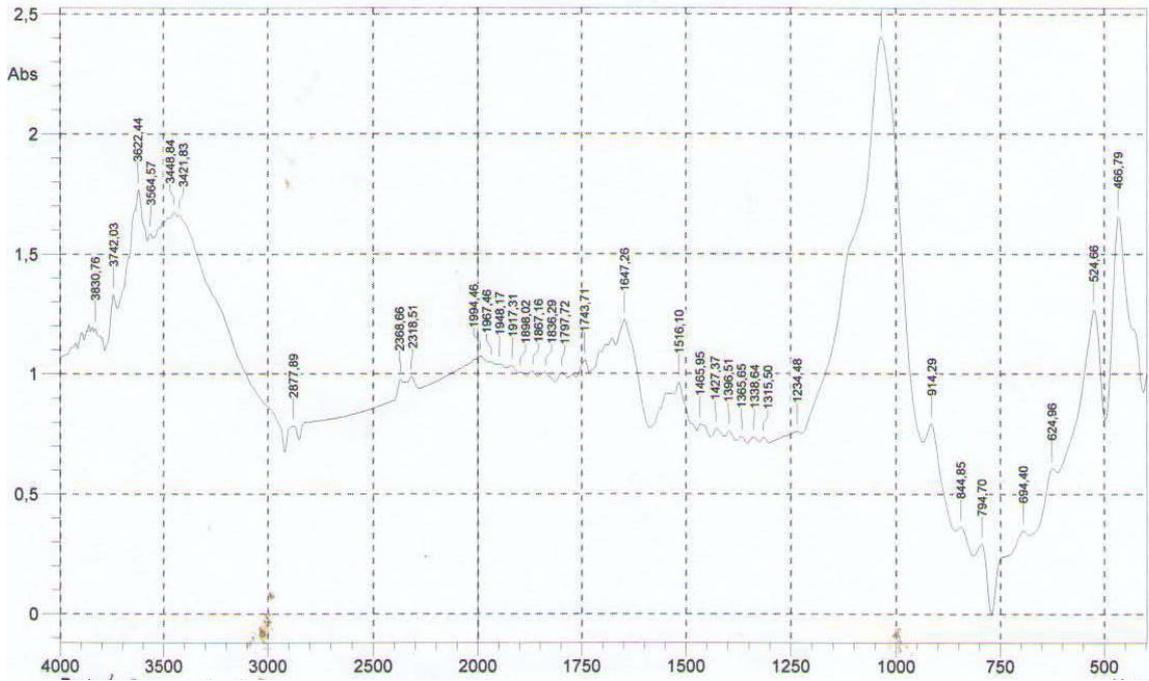


Figure 5.1 : spectre IRTF de l'argile brute

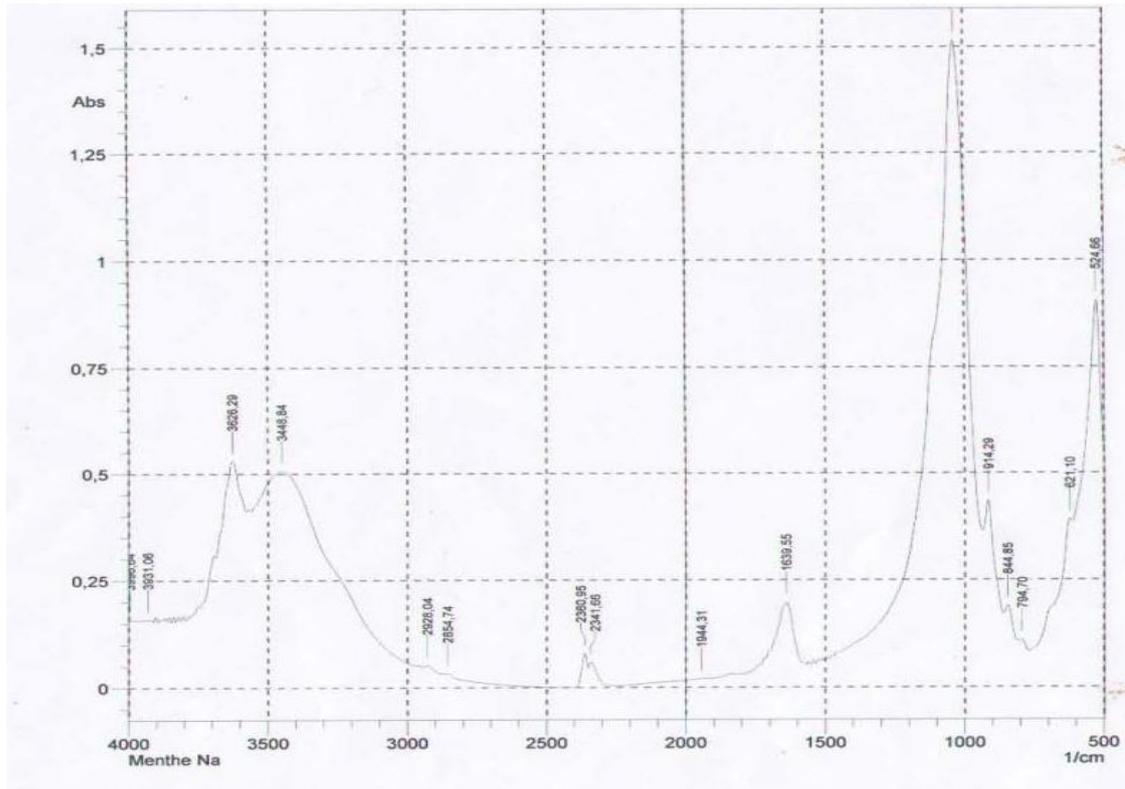


Figure 5.2 : spectre IRTF de l'argile traitée avec la soude

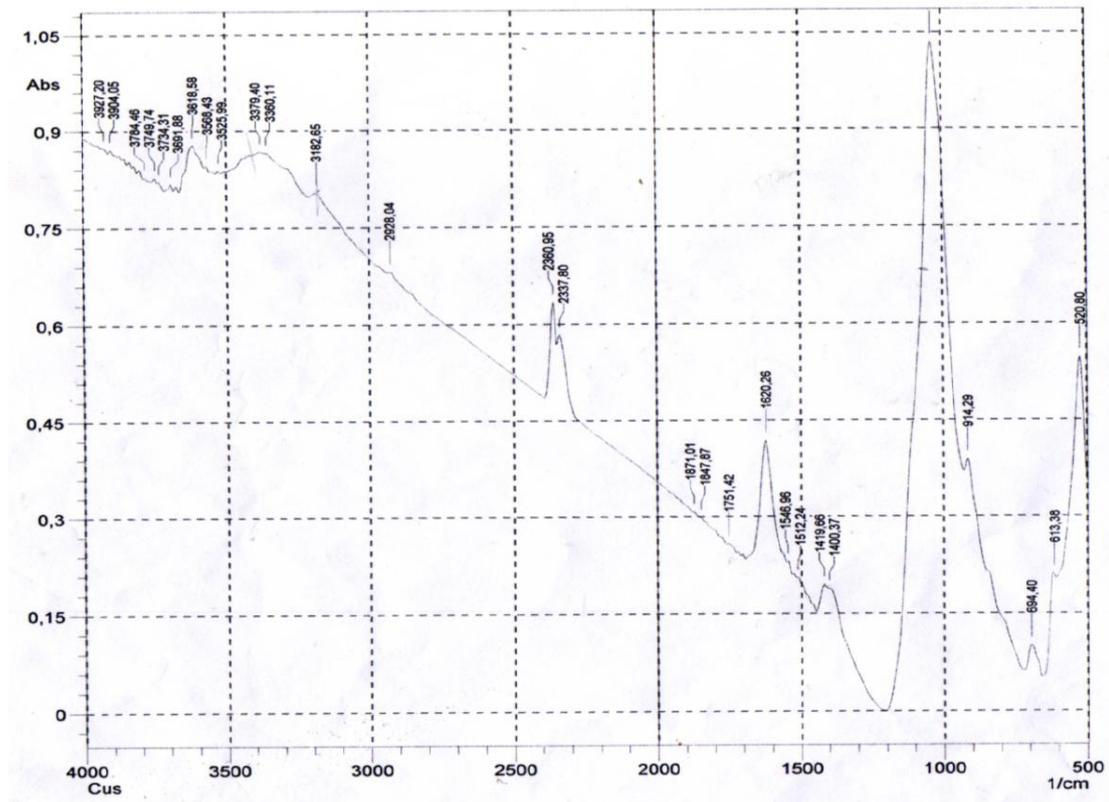


Figure 5.3 : spectre IRTF de l'argile pontée

On peut observer sur les trois spectres (figure V.1, V.2 et V.3), les bandes d'absorption caractéristiques des groupements des familles argileuses, des impuretés cristallines ainsi que des groupements des composés intercalés dont :

- Groupement Si-O

Présence d'une bande d'adsorption intense centrée aux environs de  $1033 \text{ cm}^{-1}$ . Pour la montmorillonite, la même bande se manifeste au voisinage de  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , qui peut aussi se déplacer vers des basses fréquences suite à une présence de substitution isomorphe (Si/Al) [35-36-37-38-39].

- Groupement OH

Présence d'une bande d'absorption entre 1600 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution et aux vibrations de l'eau adsorbée [24-39].

Présence d'une deuxième bande d'absorption entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées [39].

- Groupement Si-O-M

Présence d'une bande à 524,66  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations de déformation de Si-O-Al entre les deux couches tétra et octaédrique [35-39].

Présence d'une bande à 467  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations de déformation de Si-O-Mg entre les deux couches tétra et octaédrique [35-39]

- Groupement M-OH

Présence d'un pic aux alentours 914  $\text{cm}^{-1}$  qui peut être attribué aux vibrations Al-OH, qui dans le cas de la montmorillonite se manifestent par un pic à 920  $\text{cm}^{-1}$ , toutes fois ils peuvent se déplacer vers des fréquences plus basses suite au partage du groupement OH entre l'Al et le Fe dans les sites octaédriques [39].

Les deux bandes 795 et 3449  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant les oxyhydroxydes de fer (FeO(OH)) [38].

Présence d'une bande d'absorption vers 845  $\text{cm}^{-1}$  identifiant la déformation angulaire de OH caractérisant Al-Mg-OH dans les sites octaédriques [25].

- Impuretés

Présence du quartz (impureté cristalline résiduelle) dans la bentonite brute représenté par la présence d'un petit pic à  $1380\text{ cm}^{-1}$  qui disparaît ainsi que tous les pics adjacents après l'étape de purification [36].

Présence de substances organiques caractérisées par des pics situés entre  $2700$  et  $3150\text{ cm}^{-1}$  comme  $2877\text{ cm}^{-1}$  pour l'argile brute qui disparaît après purification [38].

Apparition après purification de deux pics à  $2854$  et  $2928\text{ cm}^{-1}$  après purification caractérisent tous deux des vibrations de valence des groupes  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , qui étaient sûrement cachés dans le cas de l'argile brute par d'autres bandes à cause de leurs faibles intensités [38].

Disparition après purification de plusieurs pics aux alentours de  $1647$  et  $1743\text{ cm}^{-1}$  attribués à des vibrations des liaisons  $\text{C=O}$ , ainsi que le pic  $1467\text{ cm}^{-1}$  attribué à des vibrations de déformation des groupes  $\text{CH}_3$  [38].

- Composés pontés

Présence d'un pic à  $1420\text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations du groupement dithione  $\text{SC(NH}_2)_2$  [38].

#### 5.1.1.1. Conclusion

L'étude par spectroscopie infrarouge à permis de mettre en évidence quelques points :

- l'appartenance de l'argile à des phyllosilicates appuyée par la présence d'unité octaédrique et tétraédrique, avec une grande possibilité que ce soit une montmorillonite. Toutes fois plusieurs points favorisent l'appartenance de notre argile à d'autres familles phyllosilicates comme :
- Une beidellite ou une nontronite appuyée par des substitutions (Al/Fe et Si/Al)
- Une illite appuyée par des substitutions (Si/Al, Al/Mg et Al/Fe)
- Une mica appuyée par des substitutions (Si/Al)

Quoique cette étude a permis aussi d'aboutir a quelques résultats concrets comme :

- L'élimination des impuretés cristallines (quartz).
- Présence d'impuretés organiques après l'étape de purification.
- Stabilité de la structure de base de l'argile.
- Présence du composé intercalé dans l'argile.

#### 5.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

#### 5.1.3. Le micrographe

Le but de l'utilisation de cette technique est de voir et d'étudier les différentes modifications qu'a pût subir notre adsorbant au niveau morphologique aux cours des trois étapes essentielles de notre travail, à savoir ;

- La purification du support (Mont\_Na)
- L'intercalation du support (Mont\_CuS)

- L'adsorption du mercure sur l'adsorbant (Mont\_SHg)

Les figures (4, 5 et 6) représentent respectivement les micrographes de la Mont\_Na, la Mont\_CuS et la Mont\_SHg.

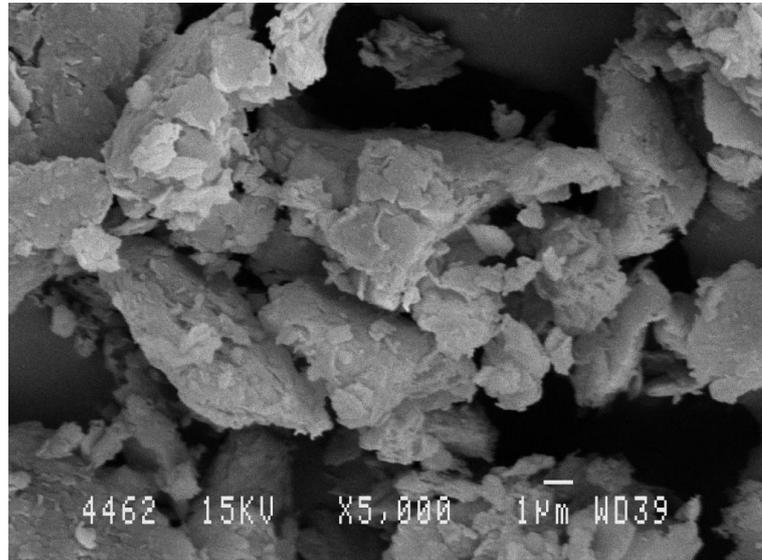


Figure 5.4 : Micrographe de Mont\_Na

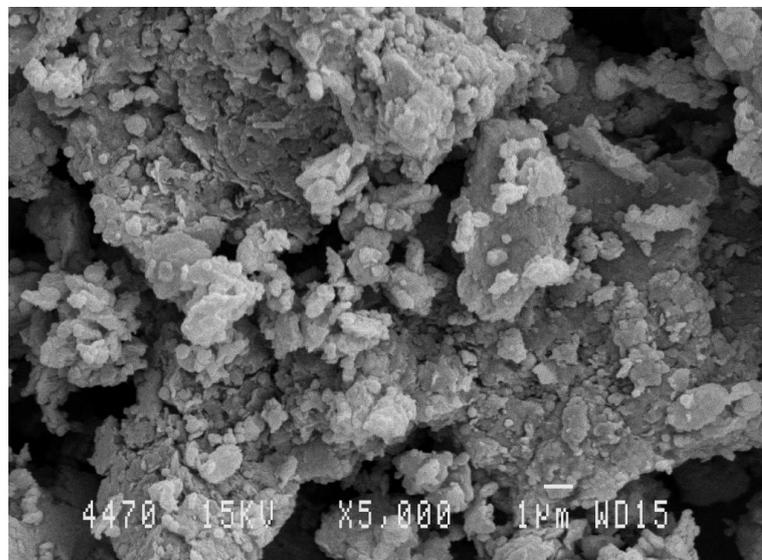


Figure 5.5 : Micrographe de Mont\_CuS

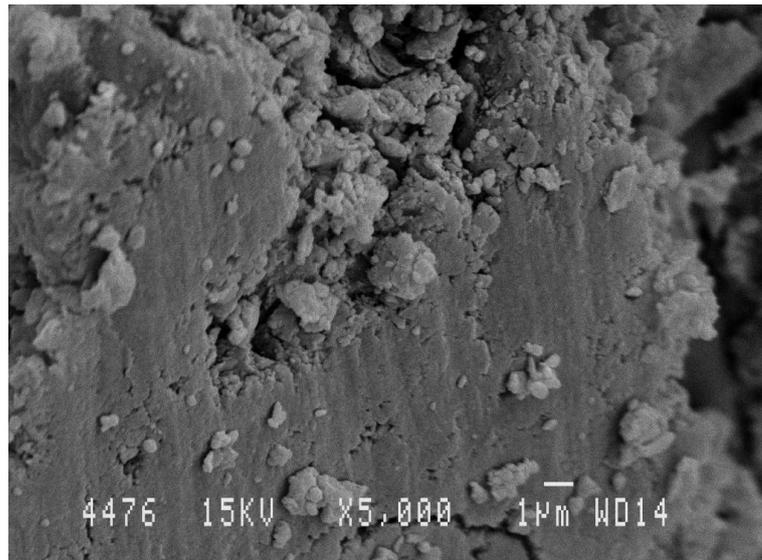


Figure 5.6 : Micrographe de Mont\_SHg

Le premier micrographe (figure V.4) montre que la morphologie de notre (Mont\_Na) se présente effectivement comme l'indique la bibliographie [24] sous forme d'agrégats, ou on peut presque distinguer l'assemblage de feuillets, avec aussi des espaces inter-agrégats (mesopores / macropores) [25] d'une certaine grandeur très distincte.

Sur le second micrographe (figure V.5) relatif à la Mont\_CuS, on remarque la formation de taches blanchâtre sur notre adsorbant qui sont supposées être dû à l'intercalation du (CuS) par contre l'assemblage des feuillets d'agrégats n'est presque plus distinct.

Tandis que sur le dernier micrographe (figure V.6) relatif à la Mont\_SHg, on remarque comme un colmatage complet sur la surface de notre adsorbant, ou on ne peut voir ni agrégats, ni assemblage de feuillets, ni espace inter-agrégats dû sûrement au phénomène d'adsorption.

#### 5.1.3.1. Conclusion

Les micrographes obtenus à l'aide du microscope électronique à balayage ont permis d'observer des modifications sur la morphologie de notre solide au niveau Macroscopique (agrégats 8 à 10  $\mu\text{m}$  [16]) et de mettre en évidence la présence de changements de composition après chaque traitement mais pas de les distinguer.

Quelques modifications douteuses et non claires au niveau mesoscopique (2 à 50 nm) [25], tandis qu'au niveau microscopique, aucune observation n'a pu être détectée dû à la faible résolution du microscope qui est de l'ordre des ( $\mu\text{m}$ ) devant l'étude d'un adsorbant nanostructuré (feuillelet (TO) 0.7 nm, (TOT) 1 nm [24]).

En fin, pour de bonnes observations morphologiques pour un composé nanostructuré, l'utilisation d'une nouvelle technologie beaucoup plus prometteuse avec un taux de résolution beaucoup plus élevé qu'on appelle le microscope électronique à transmission peut donner des résultats et des micrographes plus exploitables.

#### 5.1.4. Analyse par fluorescence

Cette technique permet d'avoir des résultats qualitatifs et quantitatifs en même temps sur la composition élémentaire de la structure du support purifié Mont\_Na (figure V.7) et de l'adsorbant Mont\_CuS (figure V.8).

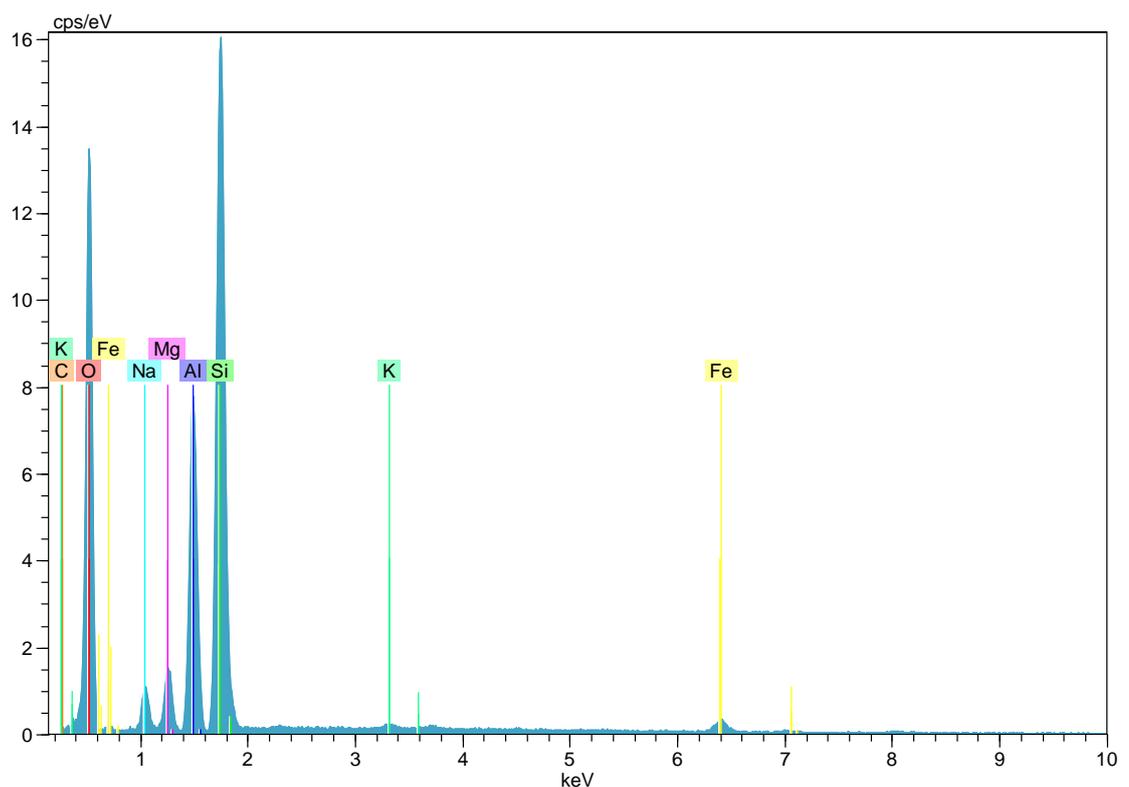


Figure 5.7 : spectre de la Mont\_Na

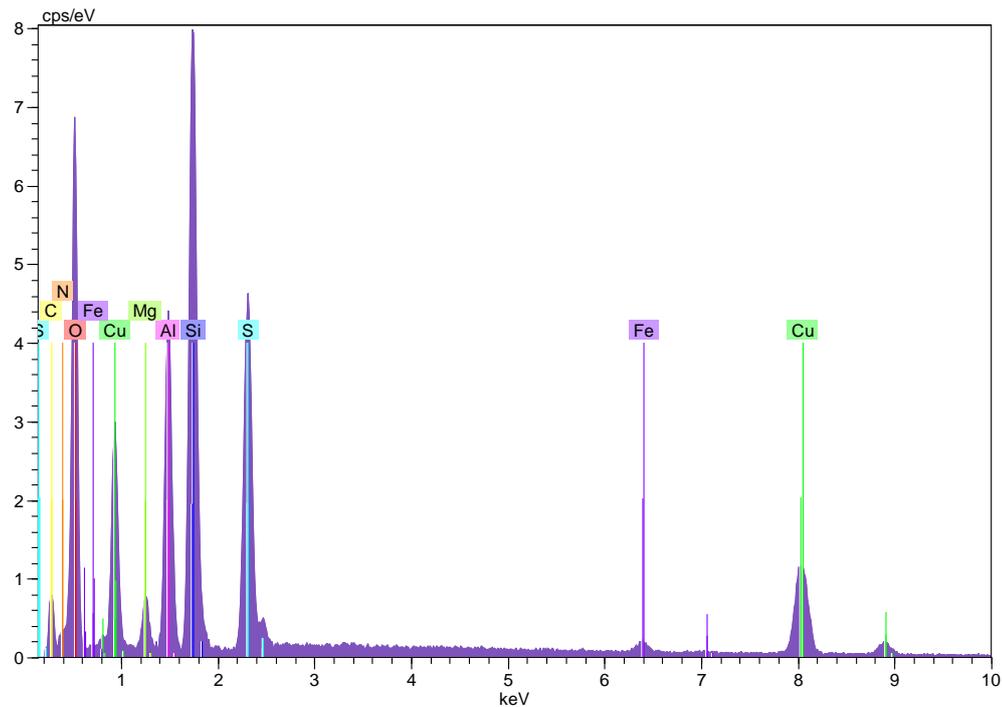


Figure 5.8 : spectre de la Mont\_CuS

Sur le premier spectre représentant la Mont\_Na (figure V.7), nous pouvons retrouver ;

- Présence de tous les composés d'une phyllosilicate sodifiée (Si, Al, O<sub>2</sub>, Mg, Fe et Na).
- Présence non justifiée du carbone (C) qui peut être des impuretés (exp carbonates ou d'autres composés organique).
- Le potassium (K) peut être présent comme un cation compensateur que l'étape de sodification n'a pas pu éliminé.

Le second spectre représentant la Mont\_CuS (fig V.8) apporte de nouvelles données sur la composition et des nouvelles informations sur les changements après intercalation du support ;

- Présence justifiée de nouveaux composés (Cu, S, N, C) qui sont tous des composés de l'agent adsorbant intercalé ((Cu(NH<sub>2</sub>CS NH<sub>2</sub>))(SO<sub>4</sub>)). Toute

fois, la présence du carbone (C) ne peut être justifiée totalement par l'intérimaire de l'agent adsorbant par ce que sa présence était déjà signalée avant l'intervention de ce dernier

- Disparition justifiée du composé Na suite à l'échange cationique avec l'agent adsorbant, qui prouve qu'il y a bien eu un bon changement cationique.
- La disparition du potassium après l'intercalation de la Mont\_Na confirme bien qu'il n'était rien d'autre qu'un agent compensateur que la soude n'a pas pu éliminer, mais qui a été bien éliminé suite à un échange cationique avec l'agent adsorbant.

L'analyse qualitative élémentaire avec le microscope électronique à balayage a non seulement confirmé une deuxième fois tous les composants de notre Argile (Si, Al, O<sub>2</sub>, Mg et Fe) retrouvés déjà par analyse (IFTR) et en plus, elle a apporté de nouvelles informations sur la composition de notre argile comme la présence du potassium. Mais le plus important de tout, c'est que cette technique nous a permis de confirmer qu'il y a bien eu un changement cationique totale (Na<sup>+</sup>/agent adsorbant).

Pour confirmer définitivement et quantitativement la composition de notre argile, une analyse élémentaire quantitative s'avère nécessaire.

Les résultats quantitatifs (tableau V.1, V.2) par fluorescence ont permis de quantifier les éléments présents dans la Mont\_Na et de les comparés avec ceux d'une formule choisie.

Plusieurs formules ont été proposées par de nombreux chercheurs (tableau III.1, III.4), mais la plus adaptée a notre travail c'est celle proposée par Gautier (formule V.1) [25], dont on va vérifier sa compatibilité avec nos résultats :



Tableau 5.1 : Composition de la Mont\_Na

Element	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error
	[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	[%]	
Carbon	597	0.75	0.68	1.11	0.4
Sodium	5096	2.42	2.19	1.87	0.2
Magnesium	7526	2.42	2.19	1.77	0.2
Aluminium	46270	12.23	11.08	8.07	0.6
Silicon	106339	29.28	26.52	18.57	1.3
Potassium	1832	0.53	0.48	0.24	0.0
Iron	3510	1.89	1.72	0.60	0.1
Oxygen	69569	60.88	55.15	67.76	10.1

Tableau 5.2 : Composition de la Mont\_CuS

Element	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error
	[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	[%]	
Carbon	3763	3.90	3.84	7.04	0.9
Nitrogen	2297	7.13	7.03	11.04	1.7
Magnesium	3020	1.31	1.29	1.17	0.1
Aluminium	24640	8.28	8.16	6.65	0.4
Silicon	52077	16.70	16.46	12.90	0.7
Sulfur	33544	10.61	10.46	7.18	0.4
Iron	1964	1.09	1.08	0.43	0.1
Copper	15765	17.25	17.00	5.89	0.5
Oxygen	33834	35.19	34.68	47.70	6.1

- Le fer ne peut causer un déficit de charge ( $\text{Al}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ) par ce qu'il a un degré d'oxydation d'ordre trois.
- Malgré que le fer a un degré d'oxydation de troisième ordre, ce dernier ne peut causer un déficit de charge ( $\text{Si}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ) par ce que L'IFTR a prouvé qu'il est dans le tétraèdre (Al-O-Fe).

Ce qui ne lui laisse qu'une seule place pour se loger et c'est bien une substitution isomorphe avec l'Al et sans perte de charge. En plus, tous les éléments présents dans notre argile sont représentés sur cette formule.

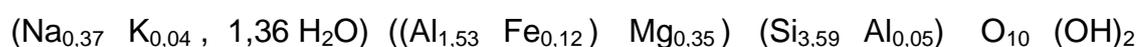
Le tableau suivant compare la compatibilité de nos résultats avec la formule choisie.

Tableau 5.3 : comparaison des résultats avec ceux de la formule (V.1)

Atome / (1/2 maille)	Si	Al	Mg	Fe	K	O <sub>2</sub>	Na
Résultats obtenus	3,64	1,58	0,35	0,12	0,04	13,36	0,37
Résultats (formule)	3,59	1,58	0,35	0,12	0,04	13,36	0,37
Erreur relative %	1,37	00	00	00	00	00	00

La compatibilité entre les résultats obtenus et la formule choisie (tableau V.1) est presque parfaite avec une seule erreur relative à la quantité de la Si de 1,37 %.

Ces résultats permettent d'estimer la charge à 0,41 par demi maille, de développer la formule précédente et d'obtenir :



Avec : X = 0,05, Y = 0,35

Toutes fois, cette formule englobe presque toutes les familles des phyllosilicates qui peuvent être classés et gérés essentiellement par les deux paramètres X, Y et le taux de changement cationique.

Les derniers résultats nous apportent des informations très utiles pour la caractérisation de notre argile ;

Selon [A5], les phyllosilicates de type 2:1 ont une charge de couche (négative) qui peut s'étendre de 0.4 à 1,2 par maille. Avec une, évaluée à 0,8, notre argile se classe parmi les phyllosilicates de type 2 :1.

Pour les phyllosilicates de type 2 :1 et on se référant au tableau (III.1), notre charge de couche nous classe parmi les smectites dioctaédriques (montmorillonite, beidellite, nontronite) ou trioctaédriques (hectorite, saponite, vermicule).

Avec un taux de 75% de cavités octaédriques occupées par des cations trivalents et 25% par des cations bivalents, notre structure ne peut être qu'une structure dioctaédrique.

De ce qui précède, notre argile se retrouve dans la classe des smectites dioctaédriques (montmorillonite, beidellite, nontronite).

Selon [25], si  $Y > X$  implique que le déficit se situe au niveau octaédrique (une montmorillonite), alors que pour les beidellites et les nontronites, on a un déficit tétraédrique ( $X > Y$ ). De quoi, nous aboutissons à une montmorillonite dioctaédrique.

#### 5.1.4.1. Calcul de la CEC

Compte tenu de la définition de la CEC, des résultats issus de l'analyse élémentaire avec le MEB, de la masse molaire du motif évaluée à 363,05 g/mol et de la charge de la couche égale à 0,4 on trouve :

$$\text{CEC} = 110,18 \text{ meq}/100\text{g}$$

Les données quantitatives de l'analyse élémentaire pour la Mont\_CuS (tableau V.2), laissent beaucoup de questions sans réponses.

Tableau 5.4 : Comparaison de la composition de la Mont\_Na et la Mont\_CuS

Atome / (1/2 maille)	Si	Al	Mg	Fe	K	O	Na	Cu	S	N	C
Mont_Na	3,64	1,58	0,35	0,12	0,04	13,36	0,37	00	00	00	0,60
Mont_CuS	3,64	1,66	0,35	0,12	00	15,33	00	1,62	2,01	3,52	1,64

Les résultats montrent qu'il y a eu un échange cationique total appuyé par la disparition de Na et l'apparition de Cu, S et N les composants de notre composé intercalé, ce qui implique que effectivement il ya eu une intercalation.

#### 5.1.4.2. Forme du composé intercalé

Les résultats obtenus, éliminent aussi la possibilité d'un échange cationique simple (Na/CuS) lors de l'étape d'intercalation schématisé :





Cette observation est appuyée par :

- En tenant compte des données du tableau (V.4) et de la réaction (V.3), on trouve un taux d'échange par demi-maille égale à 1,6 pour un échange monovalent et 0,8 pour un échange bivalent alors qu'il doit être  $\leq 0,4$  pour le premier et  $\leq 0,2$  pour le second. Ce qui donne une possibilité de complexation du composé intercalé avant ou durant l'étape d'intercalation avec possibilité d'existence d'un autre mécanisme réactionnel.
- En tenant compte de la structure de notre Montmorillonite qui n'a pas changé et en prenant en considération les données du tableau (V.4), on peut proposer une formule pour le complexe formé, qui peut obéir aux critères suivants:



Avec

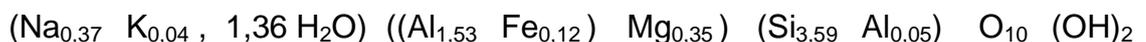
$x$  ; nombre d'atome d'oxygène par demi-maille ( $\leq 2,06$ ), qui peut être bien inférieur, suite à la possibilité de présence d'eau dans la Mont\_CuS.

Il faut tenir compte aussi du carbone qui peut lui aussi être inférieur à 1,04 du à la possibilité de présence de substances organiques.

#### 5.1.4.3. Conclusion

L'analyse avec le microscope électronique a permis de conclure que :

- Le support utilisé est bien une montmorillonite.
- L'élaboration de la formule détaillée de la Mont\_Na :



- La Mont\_Na se caractérise d'une CEC de 110,18 meq.
- Confirmation de l'intercalation de notre support avec un taux d'échange cationique total.
- Possibilité de non compatibilité du mécanisme réactionnel pratique avec celui de la théorie, avec possibilité de complexation de l'agent adsorbant.
- Possibilité que le complexe obéit à la formule générale proposée :



#### 5.1.5. Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

Les échantillons analysés par cette technique sont : la bentonite brute (figure V.9), la Mont\_Na (figure V.10) et la Mont\_CuS (figure V.11).

Pour les deux premiers, la comparaison des diffractogrammes permet d'évaluer la qualité de la procédure de purification et de d'homoionisation, tandis que pour le troisième, son diffractogramme permet de se renseigner sur les espèces chimiques. Aussi la comparaison de la distance basale  $d_{001}$  des trois échantillons permet de confirmer l'insertion des espèces désirées dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

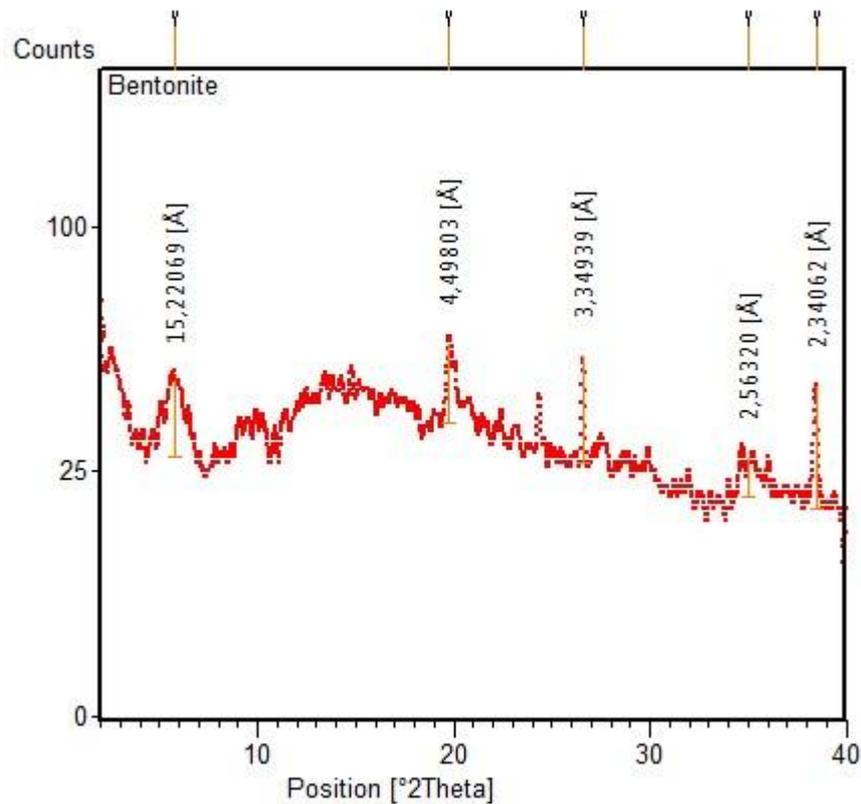


Figure 5.9 : Diffractogramme de la bentonite brute

La Figure V.9 présente le diffractogramme de la bentonite brute, qui révèle l'apparition des pics relatifs aux différents constituants :

- Une smectite (montmorillonite), mise en évidence par les pics (15,22 °A, 4,49 °A, 2,56 °A).
- une distance basale de 15,22 °A.
- Des composés relatifs à des impuretés cristallines (quartz), mis en évidence par le pic (3,35 °A).
- Autres impuretés probablement organique, mis en évidence par le pic (2,34 °A).

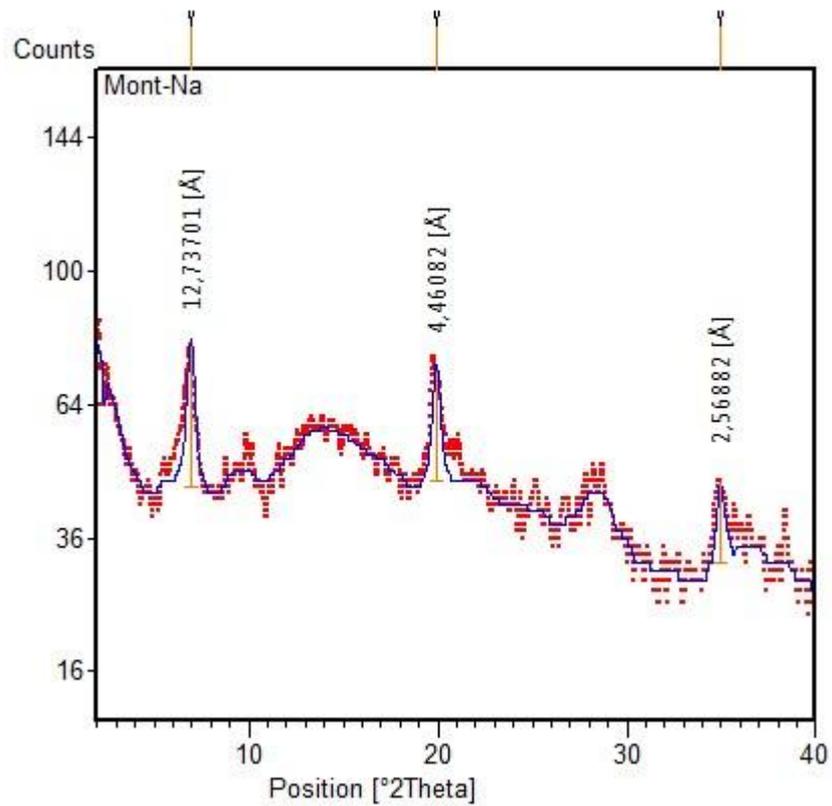


Figure 5.10 : diffractogramme de la Mont\_Na

La Figure V.10 représente le diffractogramme d'une montmorillonite sodique (Mont\_Na), qui révèle l'apparition des pics relatifs aux différents constituants de cette dernière, mis en évidence par les pics (12,76 °A, 4,46 °A, 2,56 °A). Caractérisés par une distance basale de 12,76 °A.

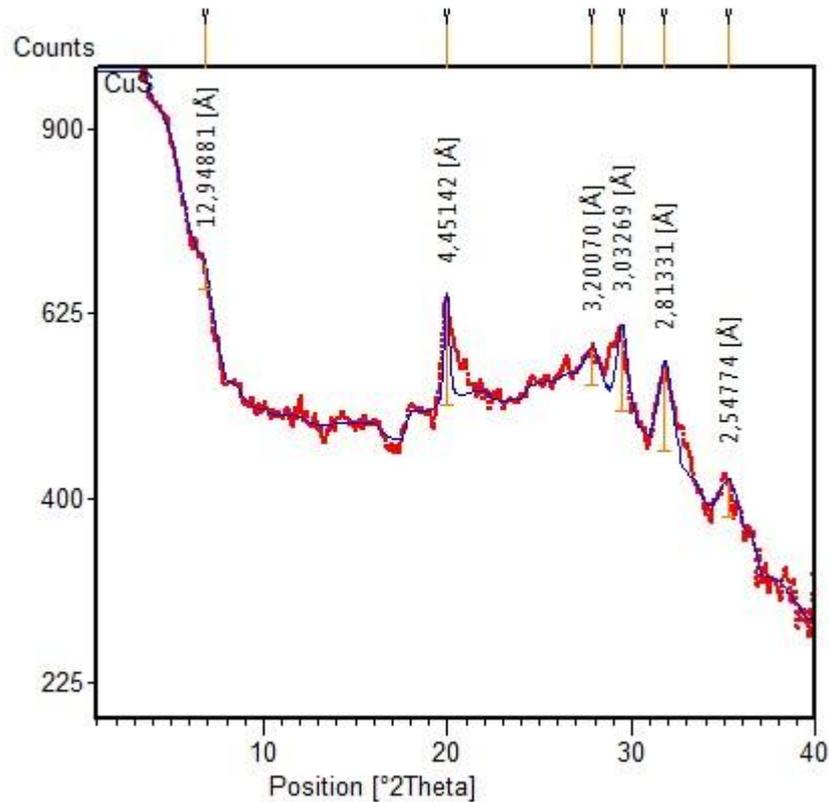


Figure 5.11 : diffractogramme de la Mont\_CuS

La Figure V.11 représente le diffractogramme de la montmorillonite intercalée (Mont\_CuS), qui confirme la stabilité de la structure du support (montmorillonite) après intercalation par la présence de ses pics relatifs (12,94 °A, 4,45 °A, 2,55 °A) avec un faible décalage de la distance basale de 12,76 à 12,94 °A. Toutes fois, il révèle l'appariation de nouveaux pics caractérisant la présence du composé intercalé (3,20 °A  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  (ref : 01-072-0617), 3,03 °A CuS (ref : 03-065-3928), 2,8 °A CuS (ref : 00-006-0464)).

#### 5.1.5.1. Conclusion

L'analyse par diffraction aux rayons X (DRX) a fait valoir la qualité du procédé de purification et d'homoionisation par l'éclaircissement du spectre révélant la disparition de la plupart des impuretés cristallines. Elle a aussi permis de mettre en évidence la présence du composé intercalé par l'apparition de nouveaux pics après intercalation révélant la présence de nouveaux composés CuS,  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ .

## 5.2. Evaluation de l'efficacité de l'adsorbant

Tous les tests d'adsorption ont été réalisés sur un réacteur batch avec une vitesse d'oscillation de 200 coups/mn et sous conditions opératoires ambiantes, que ce soit pour la phase organique (xylène) ou aqueuse (H<sub>2</sub>O).

### 5.2.1. Analyse par ICP-OS (xylène)

Les figures suivantes (V.12 et V.13) représentent respectivement pour une phase organique (xylène), l'évolution de la concentration et du taux d'élimination en fonction du temps de contact entre la solution et l'adsorbant, pour une masse solide de 0,6 g, un volume de 10 ml et une concentration initiale en mercure de 2ppm.

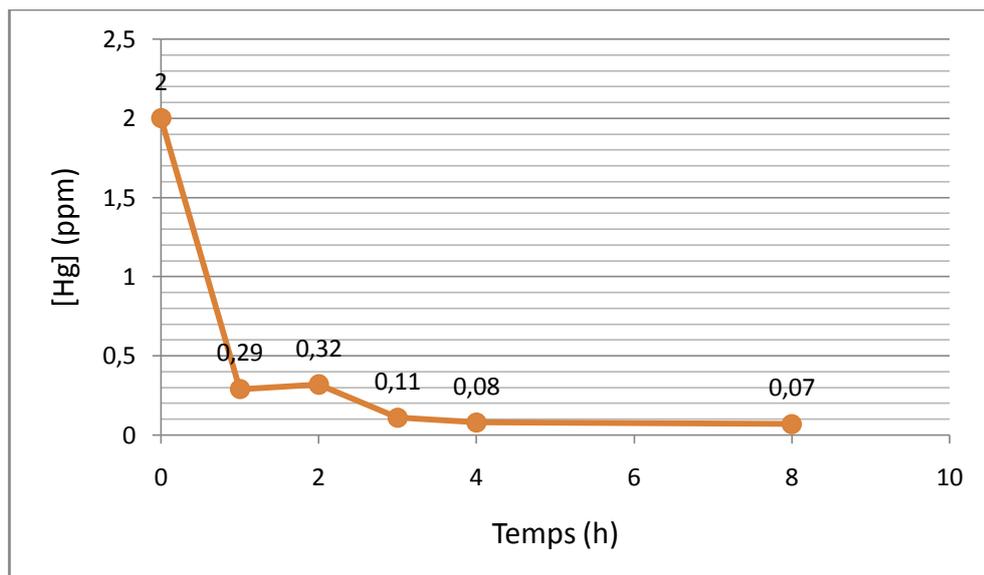


Figure 5.12 : Variation de la concentration en fonction du temps

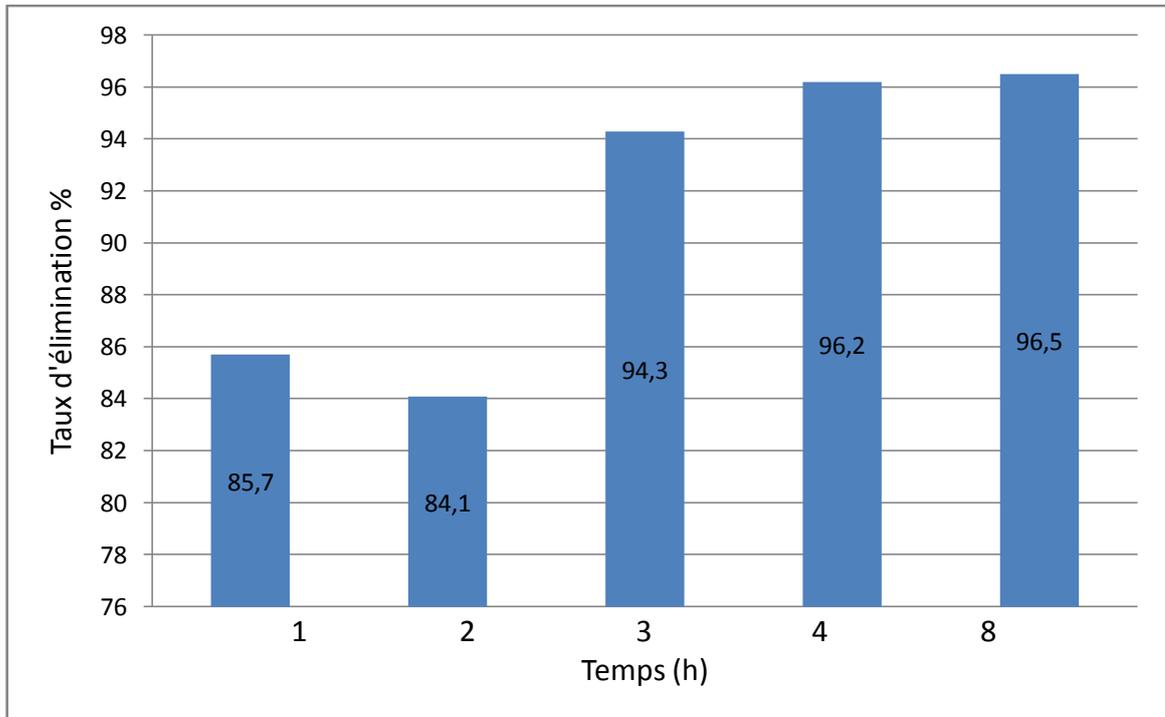


Figure 5.13 : Evolution du taux d'élimination en fonction du temps

Les résultats obtenus par (ICP-OS) montrent que ;

- L'allure de la vitesse d'adsorption semble obéir à une loi exponentielle, avec une vitesse d'adsorption très grande durant la première heure de contact, durant laquelle plus de 85,7 % du mercure a été adsorbé. Tandis qu'à partir de la quatrième heure, l'adsorption est presque nulle avec une très faible vitesse. Cela peut être dû à la saturation de tous les sites actifs ou seulement la saturation des sites externes de l'adsorbant, avec un colmatage des pores.
- Le rendement est très important dès la première heure de contact avec un taux d'élimination de 85,7% et qui atteint 96,2 % au bout de quatre heures. Tandis qu'à partir des quatre heures, sa hausse s'avère être très faible pour atteindre 96,5 % au bout de huit heures.

### 5.2.2. Analyses ICP-MS (H<sub>2</sub>O)

Les figures suivantes (V.14 et V.15) représentent respectivement l'évolution de la concentration et le taux d'élimination en fonction du temps de contact entre la phase aqueuse et l'adsorbant, pour une masse solide de 30 mg d'adsorbant, un volume de 10ml d'eau de concentration initiale en mercure de 50 ppb.

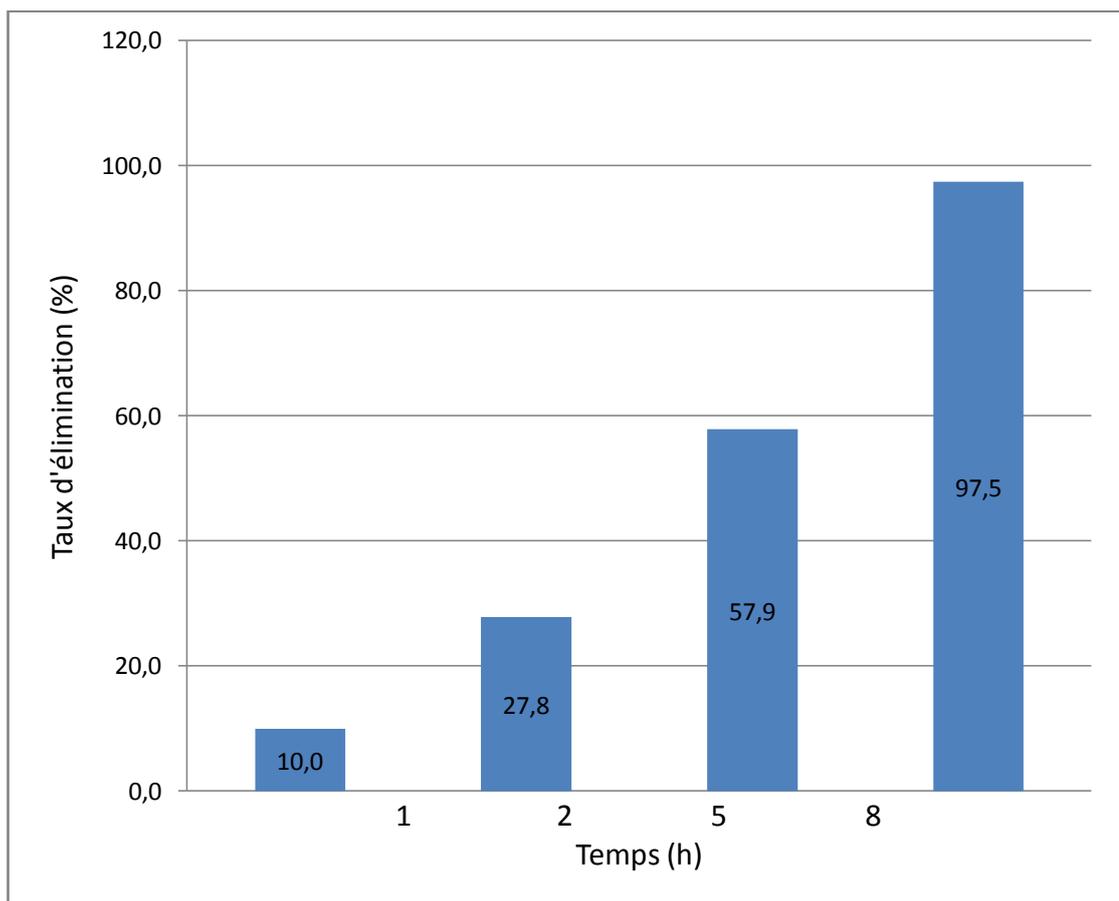


Figure 5.14 : Evolution du taux d'élimination en fonction du temps

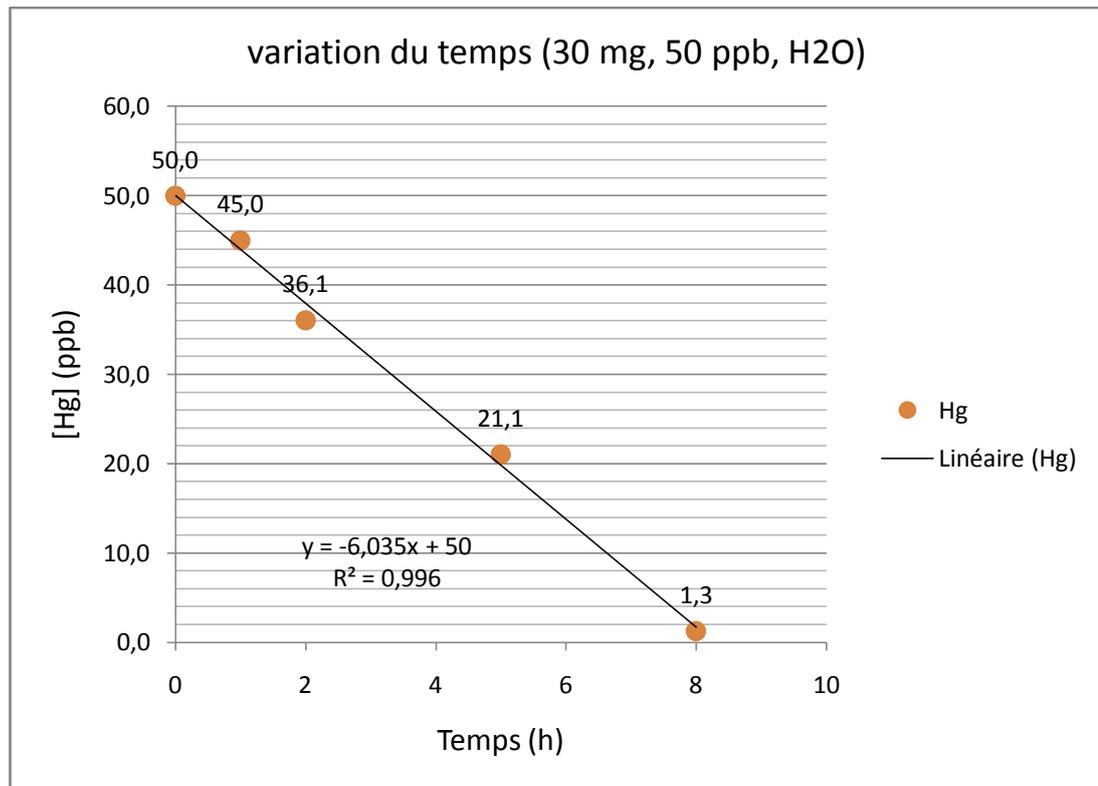


Figure 5.15 : effet du temps sur l'élimination du mercure.

Les résultats obtenus par (ICP-MS) montrent ;

Une très grande stabilité de la vitesse d'adsorption tout le long de l'extraction (figure V.15), d'où on peut facilement avoir sa formule pour les conditions opératoires citées :

$$V = 10,03 \cdot 10^{-7} \text{ mole/l.h.g}$$

Toute fois en prenant en compte le fort coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,996$ ) et de la stabilité de la pente (figure V.15), même à un taux d'élimination de 97,5 %, laisse s'opposer que l'extraction sera totale à  $t = 8 \text{ h } 16 \text{ min}$

#### 5.2.2.1. Conclusion

L'utilisation d'une montmorillonite intercalée a base de sulfure de cuivre pour l'élimination du mercure, s'avère d'une très grande efficacité, avec des taux d'éliminations de 96,5 % pour une phase organique et de 97,5 % pour des phases

aqueuses. Toute fois la différence de vitesse d'adsorption entre les deux phases reste à voir.

### 5.2.3. Analyses par spectroscopie d'adsorption atomique à vapeur froide (CVAAS)

Afin de soumettre notre adsorbant à des conditions opératoires réelles, des tests préliminaires ont été aussi fait sur du pétrole brut et du naphta, pour un volume de 10 ml et une masse de 30 mg d'adsorbant. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau (V.3).

Tableau 5.5 : Résultats (CVAAS) pour le pétrole et le naphta.

Substances	Pétrole brut (raffinerie Beraki)	Naphta (raffinerie Beraki)
[Hg] avant adsorption (ppb)	7,75	21
[Hg] après adsorption (ppb)	2,75	1
Taux d'élimination (%)	64,51	95,23

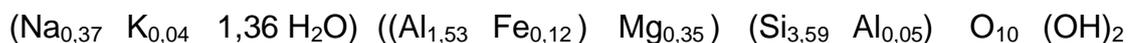
Les résultats obtenus montrent une grande efficacité de l'adsorbant pour l'élimination du mercure des naphthas, avec un taux d'élimination de 95,23 %. Tandis que pour le pétrole brut, ce dernier est beaucoup moins efficace, avec un taux de l'ordre de 64,51%. Cet abaissement revient sûrement à l'empoisonnement des sites actifs par d'autres métaux suite à l'affinité du soufre envers un nombre assez important de ces derniers. Comme il peut aussi être dû à la forte viscosité du pétrole, qui peut colmater les pores de l'adsorbant, empêchant l'accès aux sites actifs. Sans négliger la possibilité de la non adsorption de certains composés mercuriques très stables présents dans le pétrole et absents dans certaines coupes pétrolières comme le sulfure de mercure CuS.

## CHAPITRE 6

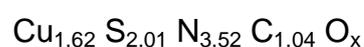
### CONCLUSION GENERALE

Cette étude a permis d'aboutir à des conclusions, quant à l'importance du mode de préparation de l'adsorbant à savoir ; la purification du support et son intercalation, ainsi que son application. Toutefois, Il est à noter avant toute conclusion que pour la synthèse de l'adsorbant, certains facteurs ont été pris et optimisés sur la base des recherches déjà faites comme l'étape de purification de la bentonite, tandis que d'autres ont été pris suite à une optimisation théorique comme l'étape d'intercalation. L'optimisation des principaux facteurs prépondérants de cette dernière (concentrations, rapports molaires, temps et température de maturation) a donné de très bons résultats qui peuvent être appuyés par l'obtention de rendements de l'ordre 97,5 %.

Notre adsorbant a une structure de base phyllosilicates (montmorillonite dioctaédrique), caractérisée par une capacité d'échange cationique de l'ordre de 110,18, de formule générale :



L'adsorbant a été intercalé avec un taux d'échange cationique total, avec possibilité de complexation du composé intercalé, qui peut être représentée par la formule générale suivante :



Avec :  $x \leq 2,06$

Toutefois, cette étude a montré que cet adsorbant est d'une très grande efficacité pour l'élimination du mercure que ce soit pour :

- Les phases organiques comme le xylène, avec un taux d'élimination de l'ordre de 96,5 %.
- Les phases aqueuses avec un taux d'élimination de l'ordre de 97,5 %.
- Des échantillons réels comme le naphta avec un taux d'élimination de l'ordre de 95,23 %.
- Quelques difficultés pour son application sur le pétrole brut, avec un taux d'élimination de 64,5 %.

Cette étude laisse aussi une très grande perspective au futur, pour la recherche dans l'optimisation de la synthèse et de l'efficacité de l'adsorbant ainsi que la spéciation des composant mercurique adsorbés, afin de prévoir et d'optimiser l'utilisation de cet adsorbant à des fin industrielle appropriés.

## REFERENCES

1. Peter J H Carnell and Steve Willis. Mercury removal from liquid hydrocarbons. Johnson Matthey Catalysts . ptqcatalysis 2005
2. Ceti new mercury-arsenic removal media. Remediation technologies. Technical reference. Cetco TR 835, 5/8.
3. Mercury removal in petroleum crude using H<sub>2</sub>S/C - US Patent 6350372
4. Caillière, Hénin et Rautureau, 1982. Minéralogie des argiles.
5. Mercury in petroleum and natural gas: estimation of emissions from production, processing and combustion. EPA/600/R-01/066 . septembre 2001
6. Aurélien Dommergue. Dynamique du mercure dans les neiges de hautes et moyennes latitude. Grenoble . 2 octobre 2003.
7. N. Issaroa, C. Abi-Ghanem, A. Bermond . Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. Analytica Chimica Acta 631 (2009) 1–12
8. S. Mark Wilhelm, Nicolas Bloom. Mercury in petroleum. Fuel Processing Technology 63 \_2000. 1–27.
9. Wolfgang Frecha, Douglas C. Baxtera, Berit Bakkeb, James Snell and Yngvar Thomassed. Determination and Speciation of Mercury in Natural Gases and Gas Condensates. Analytical Communications, May 1996, Vol33.
10. S . Markwilhelm? Lianliang, Deborah cuss. Mercury in crude oil processed in the united states (2004).

11. Lian Liang, Milena Horvat, Paul Danilchikb. A novel analytical method for determination of picogram levels of total mercury in gasoline and other petroleum based products. *The Science of the Total Environment* 87( 1996)5 7-64.
12. Azman Shafawi, Les Ebdon, Mike Foulkes, Peter Stockwell , Warren Corns . Preliminary evaluation of adsorbent-based mercury removal systems for gas condensate. *Analytica Chimica Acta* 415 (2000) 21–32.
13. Ryaboshapko, Ilyin, Gusev, Afinogenova. Mercury in the atmosphere of Europe: concentrations, deposition patterns, transboundary fluxes. EMEP/MSC-E Report 7/98.
14. WHO, 1976. Environmental Health Criteria I. Mercury. World Health Organisation, Geneva. WHO, 1996. Guidelines for drinking-water quality (Health criteria and other supporting information). World Health Organization, Geneva.
15. Iverfeldt, A. et Lindqvist, O., 1986. Atmospheric oxidation of elemental mercury by ozone in the aqueous phase. *Atmospheric Environment* 20, 1567-1573.
16. Compeau G. C. and Bartha R., *Appl. Environ. Microbiol.* 50 (1985) 498-502.
17. Schroeder WH, Munthe J. Atmospheric mercury—an overview. *Atmos. Environ.* 1998;32(5):809 –822.
18. Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, F.M.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury : anthropogenic influences. *Geochimica Cosmoch* 3191-3198.
19. Fitzgerald WF, Mason RP, Vandal GM. Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid-continental lacustrine regions. *Water Air Soil Pollut* 1991;56:745\_764.
20. Schuster, P.F., Krabbenhoft, D.P., Naftz, D.L., Dewayne Cecil, L., Olson, M.L., Dewild, J.F., Susong, D.D., Green, J.R., Abbott, M.L., 2002. Atmospheric Mercury Depositing during the Last 270 Years: A Glacial Ice Core Record of Natural and Anthropogenic Sources. *Environmental Science and Technology* 36, 2303-2310.
21. Stein, E.D., Cohen, Y., Winer, A.M., 1996. Environmental Distribution and Transformation of Mercury Compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 26, 1-43.

22. Speciation et toxicite des elements mineraux. Association Toxicologie CNAM Juillet 2003
23. F. Bentaiba. Optimisation des parametres operatoires dans l'oxydationphotocatalytique de certains colorants synthetique dans l'eau. Mémoire magister . Blida, Novembre 2008.
24. G. Lagaly. Hand book : Clays, clay minerals and clay science.
25. Fabrice Muller. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. These de doctorat . 28 avril 2008. France.
26. O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles Pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. These de doctorat . 31 janvier 2003. Blida.
27. Metropd, mercure sur tube hydrar. Fiche 079 vol 01.01. 17-10-2007.
28. Caillière, Hénin et Rautureau, 1982. Minéralogie des argiles.
29. Denis L. Guerra, Claudio Airoidi, Ru'bia Ribeiro Viana. Performance of modified montmorillonite clay in mercury adsorption process and thermodynamic studies. Inorganic Chemistry Communications 11 (2008) 20–23.
30. Denis L. Guerra , Ru'bia Ribeiro Viana , Claudio Airoidi. Adsorption of mercury cation on chemically modified clay. Materials Research Bulletin (2008). G Model. MRB-4243; No of Pages 7. 2008.
31. These de doctorat, synthese et caracterisation de deux familles de materiaux : argile algérienne pontée-greffée et oxydes molybdo-métalliques dopés au palladium. Activité catalytique dans la production d'hydrogene
32. Lahodny–Sarce O. and Khalaf H Some Considerations of Influence Of Source Clay Material and Synthesis Conditions On Properties Of Al- pillared Clays; Applied Clay Science 8, 405-415 (1994).
33. Jiangrong Xiao, Tianyou Peng, Ke Dai, Ling Zan, Zhenghe Peng. Hydrothermal synthesis, characterization and its photoactivity of CdS/Rectorite nanocomposites. Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 3188–3195.

34. Khalaf H, Bouras O and Perrichon V ; Synthesis and Characterisation of Al-Pillared and Cationic Surfactant modified Al-Pillared Algerian Bentonite; *Microporous Materials*, 8 pp.141-150 (1997).
35. Benatallah Lakhdar, Preparation et caractérisation d'une argile pontée au chrome, mémoire de magister, Blida 2008.
36. MinminLi, Quingsheng W, Jianlin Shi ; A simple route to synthesize CuS framework with porosity. *Journal of Alloys and compounds* 489 (2010) 343-347.
37. A. Castillo, A.F. Roig-Navarro \*, O.J. Pozo; Method optimization for the determination of four mercury species by micro-liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry coupling in environmental water samples. *Analytica Chimica Acta* 577 (2006) 18–25
38. G. Socrates; *Infrared characteristic group frequency*; John Wiley and sons, Toronto, 1980.
39. N. S. Bloom ; Analysis and stability of mercury speciation in petroleum hydrocarbons. *Fresenius J Anal Chem* (2000) 366 :438–443