

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie des procédés

**PREPARATION ET CARACTERISATION D'ARGILE A PILIERS DE
CHROME ET DE CHROME-ALUMINIUM
APPLICATION A L'ADSORPTION DU CADMIUM**

Par

Kheira KHOULI née REMAL

devant le jury composé de :

A. AOUABED	Maître de conférence, U de Blida	Président
W. M. NACEUR	Maître de conférence, U de Blida	Examineur
F. AMMOUR	Chargé de cours, ENSH Blida	Examineur
O. BOURAS	Maître de conférence, U de Blida	Examineur
O. MOHAMMEDI	Maître de conférence, U de Blida	Rapporteur

Blida, mars 2005

ABSTRACT

This work concerns the pillaring of an Algerian montmorillonite with polyhydroxymetal such as aluminium, chrome, and its application in adsorption of inorganic pollutant in the water: the cadmium.

A systematic study of different parameters was undertaken such as the ratio of Cr/clay (2, 10, 50, 80 mmols/g); Cr/Al (0, 0.2, 0.6, 1.2, and 5 moles/moles), aging time of metallic hydrolysis (1, 4, 36 h), and temperature (25, 60, 95 °C). The obtained pillared clays were characterized by X ray diffraction, physisorption of nitrogen at 77 K and by transmission electronic microscopy. It has been, shown that a high temperature and a long time of metallic polymerization (before the intercalation) are in favor to a good pillaring. Indeed, the chromium polymer resulted by the hydrolysis under 95 °C for 36 hours leads (after intercalation and burn-off at 150 °C) to a pillared clays with an interesting and stable textural properties ($d_{001} = 19.13 \text{ \AA}$, $A_{SP} = 196 \text{ m}^2/\text{g}$ when calcined at 300 °C).

The effect study of ratio Cr/Al shows that its increase is not favorable to the expansion of clay layers. When the ratio Cr/Al goes from 0.2 to 1.2, the basal spacing decreases from 17.8 to 16 Å. The samples which have optimal properties were used as adsorbent of heavy metal. In this part of work, a systematic study optimizing the adsorption was also realized. The equilibrium time reaches 20, 25, 40, and 80 minutes for the clays MMT-Cr-Al (Cr/Al = 0); MMT-Na, MMT-Cr-Al (Cr/Al = 0.2) and MMT-Cr respectively. The adsorption yield is about 91, 78, 27, and 10 % for an adsorption at 20 minutes for the above mentioned clays respectively. These results reveals that the Al.pillared clay (Cr/Al = 0) has a better affinity toward the cadmium in our conditions.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma parfaite reconnaissance à madame O. MOHAMMEDI, maître de conférences, qui a bien voulu diriger ce travail. Qu'elle trouve ici, l'expression de ma parfaite considération et ma profonde gratitude pour toute l'aide et les conseils qu'elle m'a apporté.

Mes sincères remerciements s'adressent à monsieur M. BEZZINA, doyen de la faculté des sciences de l'université SAAD DAHLAB DE BLIDA, pour son soutien et ses encouragements jusqu'à la finalisation de ce travail.

Je remercie particulièrement monsieur A. AOUABED qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Que madame F. AMMOUR, trouve ici, l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à messieurs O. BOURAS, et W. NACEUR, pour avoir accepté de faire partie du jury et de bien vouloir juger ce travail.

Je ne dois pas oublier madame N. BOUCHENAFI, chargée de cours à l'université SAAD DAHLAB DE BLIDA, pour tout le soutien moral, son assistance, ses précieux conseils ainsi que sa disponibilité malgré son emploi du temps chargé. Qu'elle trouve ici, l'expression de ma parfaite gratitude.

A tous ceux et celles qui m'ont aidé, soutenu et accordé de leur temps.

RESUME

Cette étude concerne le pontage d'une montmorillonite algérienne. Ce dernier est réalisé à l'aide de piliers en chrome et en chrome-aluminium. L'étude systématique de plusieurs paramètres a été entreprise comme les rapports Cr/argile (2; 10; 50; 80 mmoles/g), Cr/Al (0; 0,2; 0,6; 1,2; 5 moles/moles), le temps (1, 4, 36 h) et la température (25; 60; 95 °C) de vieillissement du polymère sur la distance basale. Les argiles pontées obtenues ont été caractérisées par DRX, physisorption d'azote 77 K, et par microscopie électronique à transmission.

Il est montré que la montée en température et l'augmentation du temps de vieillissement de la solution d'intercalation sont tous deux preuves d'un bon pontage. En effet, pour une température d'hydrolyse du polymère à 95 °C et un temps de vieillissement de 36 h, l'argile intercalée obtenue, calcinée à 150 °C, atteint une distance basale de 19,13 Å, et une surface spécifique de 196 m²/g. Le matériau obtenu est thermiquement stable jusqu'à 300 °C. Lorsque la température de calcination atteint 400 °C, une chute drastique de la distance basale est observée (10,59 Å).

L'étude de l'influence des différents rapports molaires Cr/Al a montré que l'augmentation de cette valeur est défavorable à l'écartement des feuillets. En effet lorsque le rapport Cr/Al passe de 0,2 à 1,2 la distance basale descend de 17,8 à 16 Å. Les échantillons, donnant les résultats optimaux, ont servi de supports dans l'adsorption de métaux lourds. Une étude systématique optimisant l'adsorption est entreprise. Le temps d'équilibre atteint 20, 25, 40, 80 minutes respectivement pour les argiles MMT-Cr-Al (Cr/Al = 0), MMT-Na, MMT-Cr-Al (Cr/Al = 0,2), MMT-Cr, et le rendement en adsorption est de 91, 78, 27, 10 % pour un temps d'adsorption de 20 minutes. Cela prouve que l'argile pontée à l'aluminium (Cr/Al = 0) a une meilleure affinité envers le cadmium dans nos conditions opératoires. L'argile pontée au chrome n'est pas appropriée pour l'adsorption de ce type de polluant dans les conditions de notre travail.

ملخص

هذه الدراسة تتعلق بتعميد غضار جزائري ، و هذا بواسطة أعمدة الكروم (Cr) و كروم - ألومنيوم (Al - Cr) .

و تم التطرق لدراسة تأثيرات عدة عوامل على المسافة البينية ، مثل النسب المولية Cr / غضار ، AI/Cr ، عمر المتماثر (Polymère) وكذا درجة حرارة التعميد ، و قد تم تصنيف الغضار المعمد بواسطة الاشعة السينية (DRX) ، امتصاص الازوت ($77^{\circ} K$) و مطيافية الإصدار الالكتروني .

و بينت هذه الدراسة أن ارتفاع درجة الحرارة و عمر محلول التعميد هما عاملان مهمين لتعميد جيد.

و بالفعل فإن درجة ($95^{\circ} M$) (Hydrolyse) المتماثر و عمر يراوح 36 ساعة ، فإن الغضار المحصل عليه تحت هذه الشروط و الذي تم تسخينه عند $150^{\circ} M$ ، يمكننا من الحصول على مسافة بينية $19,13 \text{ \AA}$ ، و مساحة تعادل 196 g/m^2 .

و تم تسجيل لإستقرار حراري الى غاية $300^{\circ} M$ للمادة المحصل عليها ، و عند بلوغ $400^{\circ} M$ ، نسجل انخفاض في المسافة البينية الى $10,59 \text{ \AA}$.

إن دراسة تأثير مختلف النسب المولية AI / Cr أظهرت أن ارتفاع هذه النسبة AI / Cr تعتبر عامل سلبي لعملية توسيع صفائح الغضار ، و عليه نسجل عند ارتفاع النسبة AI / Cr من 0,2 الى 1,2 فإن المسافة البينية تنخفض من $17,8$ الى 16 \AA .

و من خلال النتائج المحصل عليها ، تما أستعمال كل العينات التي أعطت نتائج مثالية كدعائم لإمتصاص المعادن الثقيلة . و عليه تم دراسة مجمل التأثيرات للحصول على إمتصاص مثالي و منها :

زمن التوازن 20، 25 ، 40 و 80 دقيقة الموافقة على التوالي :

لغضار - AI - Cr ($0 = AI / Cr$) ، غضار - Na ، غضار - AI - Cr ($0.2 AI / Cr$) ، غضار - Cr ، فإن مردود الإمتصاص 91، 78، 27 و 10 % تم تسجيله لزمن يعادل 20 دقيقة.

ومن خلال هذه الدراسة تم إضهار أن الغضار المعمد بلألومنيوم ($0 = AI / Cr$) يمتلك نفاذية Cd تحت الشروط العيارية ، و نستخلص أن الغضار المعمد ب-Cr لا يوافق إمتصاص هذا النوع من الملوثات تحت هذه الشروط من العمل .

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

- Figure 1.1 Structure de la montmorillonite (Grim 1968)
- Figure 1.2 Représentation schématique de la structure de l'argile
- Figure 1.3 Description schématique de l'intercalation et formation des argiles à Piliers
- Figure 3.1 Les différentes sources de cadmium pouvant entraîner une intoxication
- Figure 3.2 Influence du pH sur la complexation du cadmium par un acide humique
- Figure 4.1 Purification de la bentonite
- Figure 4.2 Les étapes de préparation des argiles intercalées
- Figure 4.3 Technique de la méthode de dithizone
- Figure 4.4 Récupération de la phase aqueuse
- Figure 4.5 Dispositif expérimental d'activation
- Figure 5.1 Spectre UV visible de solutions de nitrate de chrome 0.01M. (A) fraîchement préparée à 25°C; (B) vieillie à 25°C pendant 36h.
- Figure 5.2 Structure des espèces polycationiques de chrome
- Figure 5.3 Représentation de la réaction de formation du polyhydroxychromique
- Figure 5.4 Diffractogramme de la montmorillonite sodique (MMT-Na) non calcinée, et de la bentonite brute
- Figure 5.5 Représentation schématique de l'effet du métal /argile sur l'intercalation
- Figure 5.6 Description schématique de l'effet du rapport Cr/Al
- Figure 5.7 Description schématique de la porosité
- Figure 5.8 Surface spécifique de l'argile intercalée avec différents rapports métal/argile
- Figure 5.9 L'effet de la température de calcination sur les surfaces spécifiques
- Figure 5.10 L'effet du rapport Cr/Al des différents échantillons MMT-Cr-Al sur La surface spécifique
- Figure 5.11 Spectre des rayons X de l'échantillon (a) Cr/Al=0
- Figure 5.12 Spectre des rayons X de l'échantillon (b) Cr/Al=0.2
- Figure 5.13 Spectre des rayons X de l'échantillon (c) Cr/Al=1.2

- Figure 5.14 Spectre des rayons X de l'échantillon (d) Cr/Al=5.
(n3-7), (n3-8), (3-9).
- Figure 5.15 Spectre des rayons X de l'échantillon Cr/Al=5.
(n3-11)
- Figure 5.16 Photo de la morphologie et analyse EDX de l'échantillon N₃.
- Figure 5.17 Représentation schématique de l'échantillon N₃.
- Figure 5.18 Morphologie externe de l'échantillon N₁.
- Figure 5.19 Morphologie externe de l'échantillon N₂.
- Figure 5.20 Morphologie externe de l'échantillon N₄.
- Figure 5.21 Morphologie externe de l'échantillon N₃.
- Figure 5.22 Spectre de réflexion diffuse de la MMT-Cr-Al
- Figure 5.23 Cinétiques d'adsorption du cadmium.
- Figure 5.24 Isothermes d'adsorption sur différentes argiles pontées
- Tableau 1.1 Propriétés texturales des argiles pontées au chrome, et leurs applications
- Tableau 1.2 Propriétés texturales des argiles pontées au Fe-Cr, Fe-Zr, Cr-Zr, et au Cr-Fe-Zr
- Tableau 5.1 Variation du pH en fonction du temps, et de la température d'hydrolyse
- Tableau 5.2 Variation du pH des solutions polyhydroxy alumique-chromique
- Tableau 5.3 L'effet du temps d'hydrolyse sur la distance basale de la MMT-Cr
- Tableau 5.4 L'effet de la température d'hydrolyse sur la distance basale de la MMT-Cr
- Tableau 5.5 L'effet du rapport métal/argile sur la distance basale de la MMT-Cr
- Tableau 5.6 L'effet du rapport Cr/Al sur la distance basale.
- Tableau 5.7 L'effet de la température de calcination sur la distance basale de la MMT-Cr.
- Tableau 5.8 L'effet de la température de calcination sur la distance basale de la MMT-Cr-Al.
- Tableau 5.9 L'effet du temps d'hydrolyse sur la surface spécifique de la MMT-Cr.
- Tableau 5.10 L'effet de la température de d'hydrolyse sur la surface spécifique de la MMT-Cr.
- Tableau 5.11 Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr/Al = 0
(n1-14)

- Tableau 5.12 Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al =0,2
(n2-1)
- Tableau 5.13 Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al =1,2
(n4-8)
- Tableau 5.14 Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al =5
(n3-7)
- Tableau 5.15 Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al =5
(n3-8)
- Tableau 5.16 Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al =5
(n3-9)
- Tableau 5.17 Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al =5
(n3-11)
- Tableau 5.18 Comparaison des compositions massiques des différents échantillons.
- Tableau 5.19 Résultats de la morphologie externe des différents échantillons.
- Tableau 5.20 Valeurs des coefficients obtenus par la linéarisation du modèle de Langmuir pour les différents adsorbants.
- Tableau 5.21 Valeurs des coefficients obtenus par la linéarisation du modèle de Freundlich pour les différents adsorbants.

TABLE DES MATIERES

RESUME	2
REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIERES	6
LISTES DES ILLUSTRATIONS , GRAPHIQUES ET TABLEAUX	8
INTRODUCTION	11
1. LES MINERAUX ARGILEUX	
1.1. Généralités	13
1.2. Structure cristalline	14
1.3. Acidité des argiles	16
1.4. Argile à piliers	16
1.5. Applications d'argile à piliers	18
2. L'ADSORPTION	
2.1. Introduction	22
2.2. Aspects théoriques de l'adsorption	22
2.3. Les principaux adsorbants	26
2.4. Propriétés adsorbantes de la bentonite	26
3. LE CADMIUM	
3.1. Introduction	32
3.2. Propriétés chimiques	32
3.3. Propriétés physiques	33
3.4. Gisements	33
3.5. Métallurgie	33
3.6. Utilisation et consommation	34
3.7. Pollution par le cadmium	35
3.8. Le cadmium dans les sols	36
3.9. Toxicité du cadmium	38
3.10. L'autosurveillance	40
3.11. Méthodes d'élimination du cadmium	40
4. MATERIELS ET METHODES	
4.1. Introduction	42

4.2.	Purification de la bentonite	42
4.3.	Préparation des solutions pontantes	44
4.4.	Synthèse des complexes inorgano-montmorillonites	45
4.5.	Application à l'adsorption	47
4.6.	Techniques de caractérisation	50
5.	RESULTATS ET DISCUSSION	
5.1	Introduction	54
5.2 .	UV-visible des solutions polymériques	54
5.3.	pH des solutions polymériques	57
5.4.	Etude par diffraction de rayons X	59
5.5.	Etude de la stabilité thermique sur la distance basale	64
5.6.	Mesure texturale	67
5.7.	Microscopie électronique en transmission	72
5.8.	UV-DRS : Spectroscopie de réflexion diffuse	85
5.9.	Adsorption du cadmium	86
CONCLUSION		91
APPENDICE		
A.	Liste des symboles et abréviations	93
B.	Etalonnage de la solution de cadmium	94
C.	Cinétiques d'adsorption	95
D.	Linéarisation de Langmuir	97
E.	Linéarisation de Freundlich	99
F.	Microscope électronique à transmission	101
REFERENCES		104

INTRODUCTION

La découverte de méthodes efficaces et économiques pour lutter contre la pollution connaît un intérêt général, et leurs recherches ne cessent de progresser afin de trouver des solutions à ce problème. Dans ce domaine, les argiles pontées bénéficient d'une attention toute particulière.

Actuellement, une nouvelle famille de solides microporeux, à porosité contrôlée, semblable aux zéolites dites "argile à piliers", est largement étudiée. Elle trouve des applications dans de nombreux domaines, surtout l'adsorption et la catalyse [1-3].

Notre travail a pour but la valorisation des argiles du pays, très abondantes, et leur utilisation dans l'adsorption des polluants inorganiques, et des métaux lourds comme cadmium, mercure, plomb, chrome et manganèse.

Il s'agit de modifier la structure de la montmorillonite en intercalant des polycations hydroxymétalliques, afin i) de créer des pores, ii) d'élargir la distance basale, iii) d'augmenter la surface spécifique.

Ce travail se divise en deux parties. La première est consacrée à l'étude bibliographique traitant les minéraux argileux, l'adsorption, et le cadmium.

La seconde partie concerne la préparation de supports à base d'une bentonite provenant d'un gisement du nord ouest algérien (Maghnia), leurs caractérisations physico-chimiques, et leurs applications dans l'adsorption de métaux lourds (le cadmium).

L'argile brute est d'abord lavée puis rendue homoionique sodique grâce à un traitement avec une solution de NaCl. Une étude systématique de plusieurs paramètres a été entreprise à savoir, les rapports Cr/Argile (2, 10, 50, 80 mmoles/g), Cr/Al (0; 0,2; 0,6; 1,2; 5 moles/moles), le temps (1, 4, 36 h), et la température (25, 60, 95 °C) de vieillissement du polymère sur la distance basale.

Les montmorillonites intercalées sont préparées par échange des cations compensateurs Na^+ des montmorillonites sodiques préalablement préparées avec des cations de polyhydroxydes métalliques appelées polymères inorganiques. Par chauffage, ces derniers subissent une déshydratation et une déshydroxylation en formant des oxydes métalliques stables appelés piliers, qui gardent les couches silicates séparées. Les échantillons, ainsi préparés, sont étudiés du point de vue stabilité thermique et l'effet de la température de calcination a été mise en évidence par une étude DRX.

Les supports ont été caractérisés par différentes techniques à savoir:

- La diffraction des rayons X (DRX) donnant accès à la distance basale;
- La physisorption d'azote qui renseigne sur la surface spécifique;
- La microscopie électronique en transmission (TEM) associé à l'EDX permettant l'étude de la structure morphologique plus interne que la SEM;
- L'UV-DRS qui détermine la symétrie locale des cations métalliques supportés.

Les argiles pontées, dans les conditions optimales, ont subi le test d'adsorption du cadmium. Le but étant de mesurer les performances des argiles obtenues et la modélisation de l'adsorption du cadmium sur notre système.

Enfin, nous terminerons par une conclusion dans laquelle nous résumerons les principaux résultats de notre étude.

CHAPITRE 1

LES MINERAUX ARGILEUX

1.1 Généralités

La bentonite est une argile formée par la transformation naturelle des cendres volcaniques. C'est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanche, grise, ou légèrement bleue.

Cette argile 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, des propriétés thixotropique et colloïdale, le grand pouvoir gonflant dans certains liquides et en particulier l'eau.

Divers aspects peuvent être considérés pour une argile donnée tels que: la composition chimique, la cristallinité, le degré de substitution isomorphe, la nature et le nombre de cations échangeables, et les phases cristallines qui différencient les argiles naturelles.

En Algérie, les gisements de bentonite, les plus importants économiquement, se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier, la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara), dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [4]. Cette argile présente une capacité non négligeable d'adsorption vis-à-vis de différents polluants, et notamment la matière organique.

Notre choix s'est porté sur cette argile riche en montmorillonite, du fait de ses propriétés particulières, à fixer de nombreuses substances [5-7], surtout sa grande capacité d'échange cationique, sa disponibilité en Algérie, son prix de revient, et la simplicité de son utilisation.

1.2 Structure cristalline

Les argiles sont des minéraux phylliteux dont l'unité structurale est composée de feuillets. Chaque feuillet est constitué par un empilement articulé de couches tétraédriques et/ou octaédriques. L'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique donnerait un feuillet 1/1. Il s'agira de la famille des kandites (kaolinite, dickite, halloysite,...), et lorsqu'une couche octaédrique est intercalée entre deux couches tétraédriques, il y a formation d'un feuillet 2/1 (figure 1-1). C'est la famille des smectites ou montmorillonites [8]. Les feuillets sont liés entre eux, par des ponts d'hydrogène qui s'établissent entre les hydroxyles (OH) des octaèdres, et les atomes d'oxygène du tétraèdre du feuillet adjacent [9].

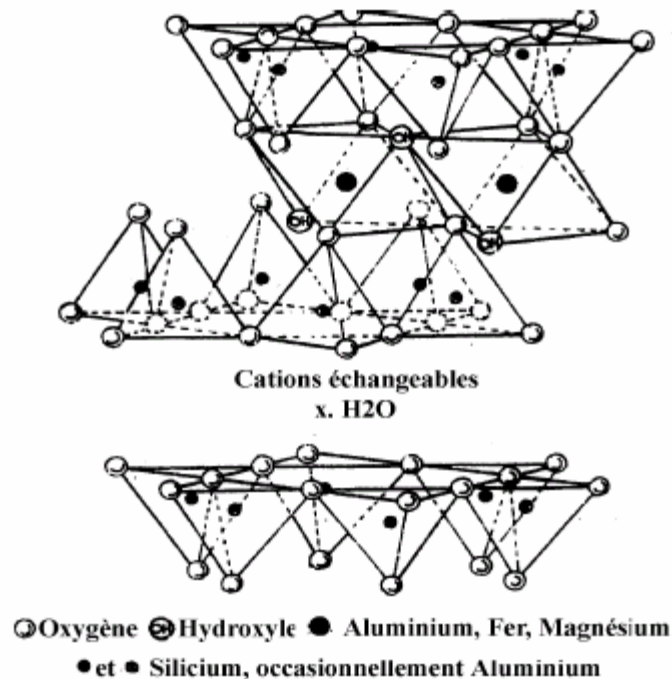


Figure 1-1: Structure de la montmorillonite (Grim 1968)

Les couches octaédriques, et tétraédriques sont constituées par des cations associés, normalement à des anions d'oxygène, hydroxyle et/ou fluor. Les charges positives constituées par des ions logés dans les cavités ainsi formées, assurent la stabilité de la structure. Les deux principaux cations constituant cette structure sont le Si^{4+} et l' Al^{3+} , pour cette raison ces solides font partie de la famille des silico-aluminates [8].

De nombreuses substitutions « isomorphes » peuvent avoir lieu. Seul un rayon ionique non adéquat peut empêcher cette substitution. Ainsi un cation Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+} et Al^{3+} par Mg^{2+} ou Li^+ . De ce fait, une altération de la neutralité du système est créée, provoquant une densité de charge négative sur le feuillet. Cette charge est compensée par des cations hydratés interfoliaires. L'espace interfoliaire (distance basale) est l'espace séparant deux feuillets.

La Figure 1-2, schématise d'une façon générale la structure de base d'une argile dont la formule idéale du feuillet 2/1 est $\text{Al}_4\text{Si}_8(\text{OH})_4$ [8].

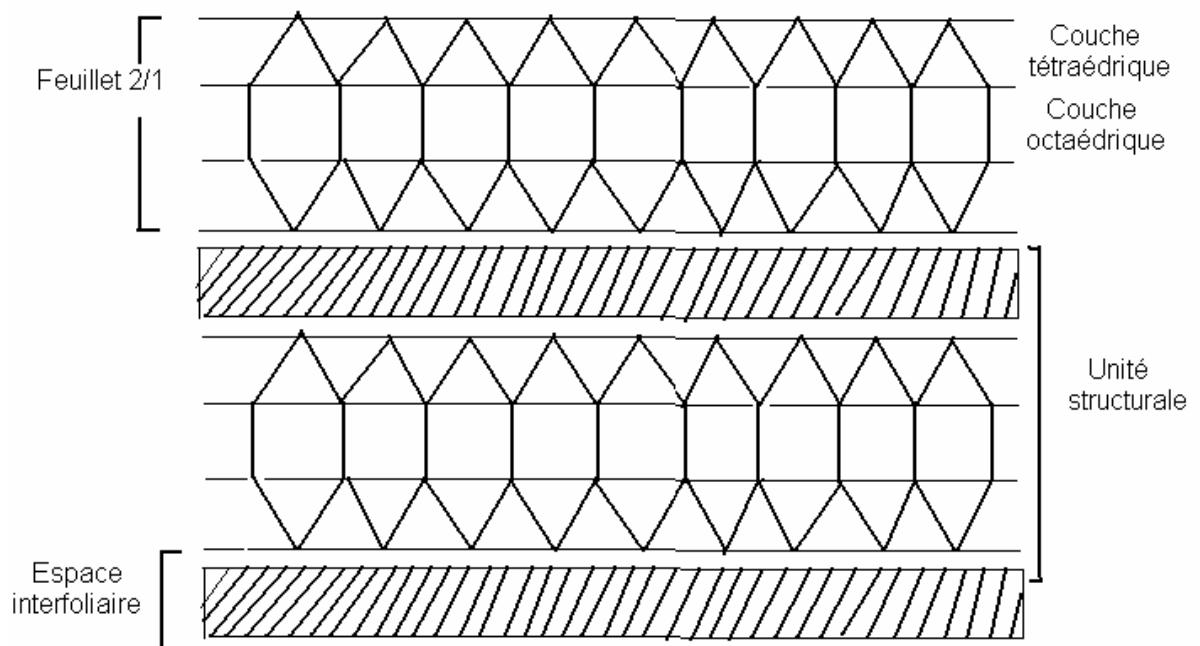


Figure 1-2: Représentation schématique de la structure de l'argile.

Le degré d'hydratation du cation interlaminaire peut modifier, d'une façon plus ou moins marquée, la distance interfoliaire, et la présence de cations interfoliaires favorise l'adsorption des vapeurs organiques entre les feuillets. Les argiles qui présentent ce comportement sont dites gonflantes [8]. Les cations interfoliaires sont normalement échangeables et leur nombre constitue la capacité d'échange cationique (C.E.C) d'une argile. Celle-ci constitue une caractéristique typique de chaque famille de minéraux argileux. Dans le cas des montmorillonites, la valeur de la C.E.C varie de 80 à 150 meq /100g [10]. Différentes méthodes ont été utilisées pour la détermination de la capacité

d'échange cationique (C.E.C) des argiles, dont on cite l'adsorption du bleu de méthylène, et le dosage de l'azote par Microkejdhal.

1.3 Acidité des argiles

Bien que la surface des bords constitue 10% seulement de la surface argileuse totale, elle est suffisante pour communiquer aux smectites des propriétés acides considérables [11].

Il existe deux sortes d'acidité, l'acidité de Lewis et l'acidité de Bronsted. L'acidité de Lewis et celle de Bronsted, ont été mises en évidence sur les argiles pontées, par plusieurs méthodes classiques, comme l'adsorption de la pyridine suivie de l'IR. La thermodésorption de la pyridine observée par spectroscopie IR est une meilleure technique d'étude de l'acidité d'une surface, car elle permet de distinguer les sites acides de Lewis et ceux de Bronsted [12]. La pyridine, adsorbée sur les sites de Lewis, présente des bandes à 1450, 1490, 1578, et 1620 cm^{-1} . Sur les sites de Bronsted les bandes d'adsorption sont à 1490, 1545, 1620, et 1638 cm^{-1} [12]. Une amélioration de l'acidité de Bronsted et de Lewis a été également montré à partir d'un traitement, après pontage, avec des solutions diluées d'acide inorganique [13].

La nature des piliers d'oxyde de métal, ainsi que la nature de l'argile de départ contribuent d'une façon significative à l'acidité totale de l'argile.

1.4 Argile à piliers

La préparation des argiles pontées a été rapportée la première fois, il y a environ 20 ans. L'augmentation des prix du pétrole en 1973, a stimulé la recherche de nouveaux catalyseurs capables d'améliorer le traitement de qualité du pétrole, dont les argiles pontées.

On appelle argile pontée, une argile modifiée par intercalation de piliers entre les feuillets [14]. Les argiles pontées sont classées en trois grandes catégories: les complexes organo-argileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation de gros polycations métalliques simples ou mixtes entre les feuillets d'argile. Il donne naissance à des matériaux microporeux, à structure rigide, dotés d'un grand écartement structural (surface spécifique et une équidistance importante), et une importante acidité de Lewis et de Bronsted.

La présence de cette nouvelle structure poreuse, et la création de nouveaux sites acides actifs jusqu'à des températures élevées, a immédiatement suggéré des applications catalytiques potentielles, et d'adsorption exceptionnelles de ces solides.

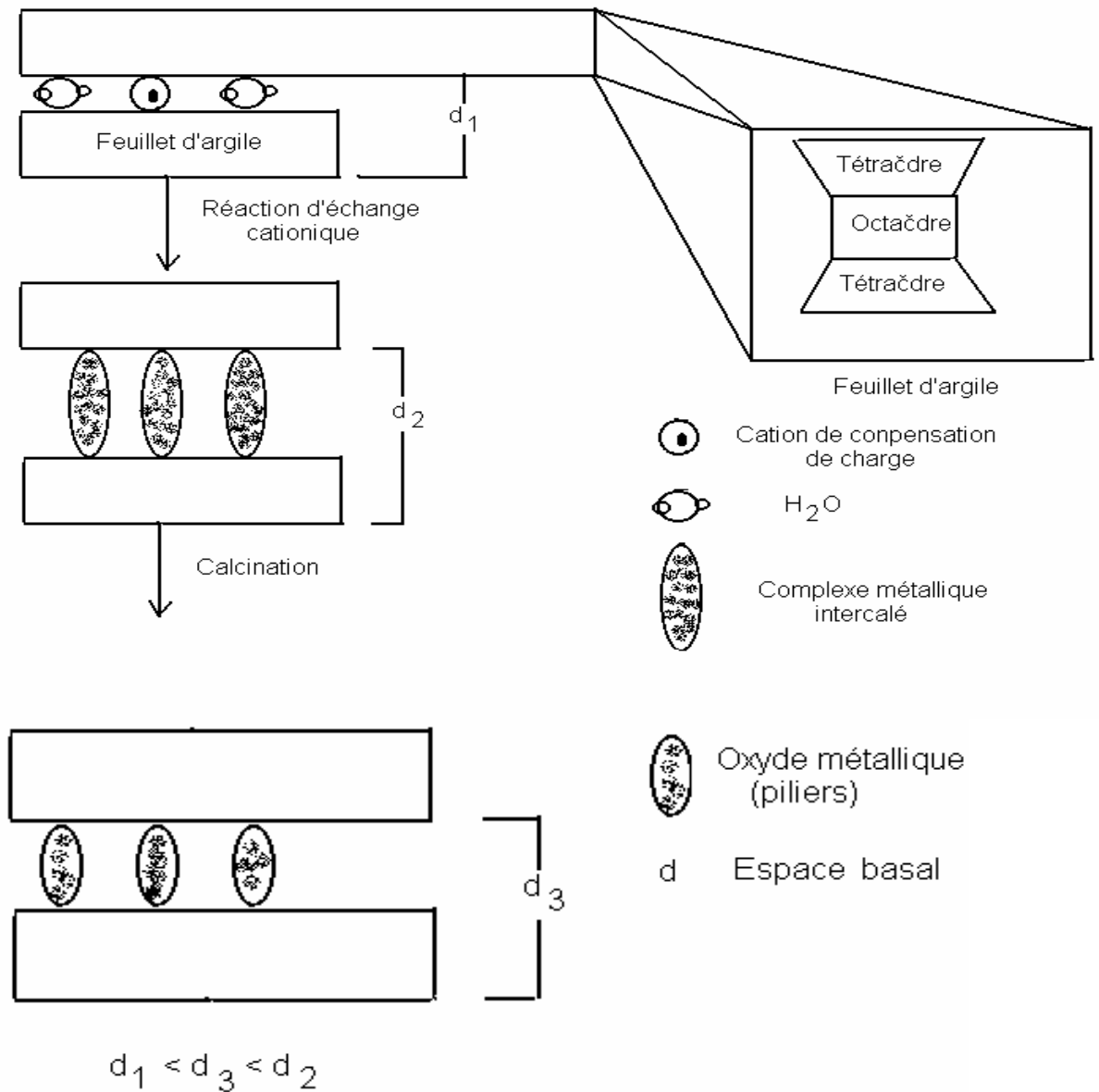


Figure1-3: Description schématique de l'intercalation et formation des argiles à piliers.

Selon le protocole général de pontage, présenté dans la figure 1-3, ci-dessus l'argile est tout d'abord purifiée de façon à en éliminer les phases cristallines, à remplacer tous les cations échangeables par des ions Na^+ , et à avoir des fractions granulométriques bien définies. Une solution pontante (voir définition chapitre 4) est préparée, puis l'argile purifiée est mise en

contact avec cette dernière, c'est la réaction entre le polycation et l'argile. La réaction réside dans la substitution des cations échangeables dans la couche intercalaire de l'argile par les polyoxocations inorganiques, appelée réaction d'échange cationique ou intercalation.

La suspension résultante est séparée par centrifugation. Un lavage est nécessaire pour enlever l'excès des ions, le lavage peut être effectué par filtration ou dialyse, ainsi on obtient une argile intercalée. Sa solidification par calcination permet de deshydroxyler les piliers en oxydes, ce qui stabilise l'édifice. Les piliers d'oxyde maintiennent de manière permanente, les couches distantes, empêchant son effondrement. En conséquence, un réseau bidimensionnel est produit (une argile pontée).

Par ailleurs, l'efficacité du pontage dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels on peut citer la nature de l'espèce utilisée, la solution intercalante (temps et température d'hydrolyse, concentration, vieillissement), le lavage, le séchage, les conditions de calcination, et la suspension argileuse.

Certains auteurs précisent que les conditions de séchage ont une importance critique dans le développement de la porosité [15].

L'intercalation des argiles, avec des solutions contenant deux cations ou plus, a été largement étudiée. Leurs structures et leurs comportements catalytiques peuvent être largement diversifiés tout en changeant la nature de l'espèce mixte intercalée.

Habituellement le premier cation (l'aluminium le plus étudié), polymérise facilement, tandis que l'addition du second cation améliore les propriétés thermiques adsorptives et/ou catalytiques de ces solides. Ces derniers sont appliqués en tant que catalyseurs hétérogènes avec succès [15]. Plusieurs travaux font référence à plusieurs aspects, comme la préparation, la caractérisation, et l'application de ces solides [12,16–19].

1.5 Applications d'argile à piliers

Les réactions d'oxydation et d'hydroxylation du phénol (polluant principal caractérisé par une faible solubilité, une faible capacité d'ionisation et une basse pression de vaporisation), utilisant des argiles pontées, ont montré une excellente activité catalytique [20-25].

L'hydroconversion du n-heptane sur une argile pontée au zirconium, sulfatée, et imprégnée de palladium a été étudiée par N. Bouchenafa-Saib et coll. [26].

Différents métaux ont été étudiés en combinaison avec le polycation d'aluminium, dont les plus cités sont: Fe [27-33], Ga [34-39], Si [40-44], Zr [45,46], Cu [47,48], et Rh [49]. L'utilisation d'argiles pontées par des espèces mixtes, présente l'avantage d'utiliser un matériau abondant dans la nature, et qui est un véritable piège pour les métaux. Ainsi, certains chercheurs ont étudié la possibilité de rétention de certains métaux lourds comme le zinc, l'arsenic, et le chrome sur plusieurs types de montmorillonites pontées [50-52].

le chrome a un intérêt particulier pour plusieurs raisons: i) le chrome est toxique, même à faible dose (CrVI) [53], ii) le chrome est un polluant, composant des effluents industriels [54], iii) le chrome est un métal sensible à l'oxydo-réduction ce qui lui permet de s'introduire entre les feuillets par dissolution oxydative.

De plus, tous les résultats montrent que l'adsorption dépend du pH.

Les smectites intercalées par des piliers à base de chrome se sont avérées efficaces dans l'élimination d'eau des alcools [55,56], dans la production d'éthanol [57], et à la formation d'ester [58].

Chirchi et coll. [47] ont réussi à synthétiser des argiles pontées par des piliers mixtes d'Al-Cu en faisant adsorber le cuivre sur une argile pontée à l'aluminium. Ces matériaux ont été utilisés pour la réaction de dégradation du nitrophénol. Abdellaoui et Coll. [48] ont montré que le pontage, avec des espèces mixtes [Al-Cu], conduit à une décomposition totale du phénol, et ceci quel que soit la méthode de préparation. Ils ont constaté aussi, que cette activité catalytique est en relation avec la teneur en cuivre, du polluant.

Barrault et Coll. [20] ont utilisé également une bentonite pontée à l'Al-Fe en milieu aqueux, et en présence du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Ils ont montré, après deux heures et à 70 °C, que 80 % de la quantité initiale du phénol sont converties en CO_2 . En utilisant l'argile naturelle ou l'argile intercalée par les espèces mixtes Al-Ti, la dégradation du phénol est observée. Par ailleurs, l'une est plus sélective que l'autre, mais il reste à identifier les produits de la réaction [1].

La montmorillonite pontée au chrome possède une très grande activité catalytique pour la deshydrogénation du cyclohexène [59], l'hydrocracking du n-décane [60], la disproportionation du toluène [61].

La forme sulfure est un bon catalyseur stable et actif pour l'hydrosulfirisation du thiophène et l'hydrogénation consécutive du butène [62].

Tableau 1-1 : Propriétés texturales des argiles pontées au chrome, et leurs applications.

Métal	d_{001} (Å)	S(m ² /g)	Applications	Références
Cr			Dehydratation du 2-propanol La disproportionation du toluène Dehydrogénation du cyclohexène L'hydrocracking du n-décane	[63] [61] [59] [60]
Cr-Al	15.3-17.6 19.0-24.9	164-181 232-283	Hydroconversion du n-décane Isomérisation du 1-butène Oxydation du 1-phenyl-1propanol Disproportionation du 1,2,4-trimethylbenzène	[64,30] [65] [[66] [67]
Fe-Cr	26.8	190	Conversion du méthanol Dehydrogénation du cumène	[68] [68]
Cr	8.95	91.83	Acylation du n-hexanol, et le benzyalcool	[69]
Cr-Fe	12.96	43.53		
Fe-Cr	10.50	67.56		

Les argiles pontées au chrome sont d'un très grand intérêt car les piliers de chrome présentent des sites catalytiques très actifs (voir tableau 1-1, ci-dessus).

La microporosité d'une montmorillonite pontée au chrome, et au titane a été explorée en utilisant des données d'adsorption de benzène, et d'eau [17], ainsi qu'en utilisant les données d'adsorption d'azote, à pression relative basse [70].

Molinard et Coll. [71] ont également rapporté les propriétés d'adsorption des montmorillonites pontées au Fe-Cr, Fe-Zr, Cr-Zr, Cr-Fe-Zr (tableau 1-2).

Les capacités d'adsorption ont été étudiées par N₂, O₂, Ar, CO₂, et le cyclohexane. Les résultats ont montré que les propriétés d'adsorption dépendent de trois facteurs, la taille du pilier, la distribution des piliers entre les couches d'argile, et la nature de l'espèce pontée. La présence du fer augmente la capacité d'adsorption de ces solides, en développant des sites spécifiques d'adsorption dans les pores.

L'acidité des solides Cr-Zr et Cr-Fe-Zr a été étudiée par adsorption du cyanure d'hydrogène suivie par FTIR. En comparant les propriétés acides, les résultats montrent une concentration plus élevée des sites acides de Lewis pour le zirconium, et chrome-zirconium. Cependant pour le chrome-fer-zirconium une diminution de la concentration extérieure de ces sites, probablement due aux défauts structuraux dans la structure d'oxyde [72].

Tableau 1-2 : Propriétés texturales
des argiles pontées au Fe-Cr, Fe-Zr, Cr-Zr, et au Cr-Fe-Zr [71].

Métal	$d_{001}(\text{Å})$	S (m ² /g)
Fe-Cr	26.8	190
Fe-Zr	18.1	300 (350°C)
Cr-Zr	18.2	254 (350°C)
Cr-Fe-Zr	18.7	260 (350°C)

CHAPITRE 2

L'ADSORPTION

2.1 Introduction

Les eaux de surface, alimentant les usines de production d'eau potable, contiennent à des concentrations très différentes, des composés organiques, et inorganiques.

Ces substances doivent être éliminées au maximum afin, de prévenir les problèmes de qualité liés essentiellement à la formation de sous-produits, potentiellement toxiques. L'adsorption constitue une des techniques d'élimination de ces matières, souvent à l'état dissous.

Dans ce qui suit, nous développerons les principales caractéristiques et propriétés des adsorbants fréquemment utilisés.

2.2 Aspects théoriques de l'adsorption

2.2.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique, qui définit la propriété de certains matériaux à fixer, à leur surface, des molécules organiques ou minérales. Ce phénomène se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

Il existe cinq types d'interfaces, selon la nature des deux phases: gaz /solide, liquide /liquide, liquide /solide, solide /solide, gaz /liquide [73]. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide ou gazeuse vers la surface du solide avec laquelle le composé tend à se lier grâce aux énergies de liaison [74].

La fixation d'un élément dissous dans l'eau, sur la surface d'une particule solide, met en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes: liaisons covalentes, interactions électrostatiques, forces de Van Der Waals [73,75].

On distingue alors deux types d'adsorption:

1. La chimisorption: elle implique des liaisons chimiques de covalence avec un caractère ionique plus ou moins prononcé. Elle s'accompagne d'une chaleur d'adsorption élevée [76].
2. La physisorption: ce phénomène est causé par les forces d'interactions moléculaires de type Van Der Waals [76].

2.2.2 Mécanismes d'adsorption

2.2.2.1 Les conditions d'équilibre

Il s'agit de décrire l'importance de la fixation du composé sur la surface de l'adsorbant. L'utilisation d'isothermes, citée par Leclerc [77], est établie de façon théorique ou empirique par Freundlich (1906), Langmuir (1915), Elovich et coll. (1962), Temkin (1941), Hill (1946), De Boer (1953), Kisilev (1958). De toutes ces lois, celles de Freundlich et Langmuir sont les plus utilisées. L'équilibre est décrit par une courbe d'adsorption, à une température donnée, exprimant la quantité adsorbée de soluté (x) par unité de masse d'adsorbant (m) en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre (C_e).

Soit :

$$q = \frac{x}{m} = f(C_e)$$

- Isotherme d'adsorption de Freundlich [78]

$$q = \frac{x}{m} = K C_e^{1/n}$$

C_e : Concentration restante en solution de la substance, à l'équilibre.

$\frac{x}{m}$: Quantité de soluté adsorbé par unité de masse adsorbant (m).

K, n : Constantes d'isothermes.

On peut linéariser la loi sous la forme logarithmique :

$$\text{Log} \left(\frac{x}{m} \right) = \text{Log K} + 1/n \text{Log } C_e$$

- Isotherme d'adsorption de Langmuir [78]

L'isotherme repose sur l'équation empirique suivante :

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

On peut exploiter cette loi sous la forme linéaire :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m b} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$$

q: Quantité de soluté adsorbée (x) par unité de masse adsorbante (m).

q_m : Capacité ultime d'adsorption.

b: Constante d'équilibre.

2.2.2.2 Mécanismes de transfert

L'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon les étapes suivantes [75]:

- Transfert de masse externe ou phase d'accumulation rapide à la surface des grains du matériau.
- Transfert de masse interne impliquant la diffusion dans la porosité de l'adsorbant.
- L'adsorption sur les sites actifs, sur la surface interne de l'adsorbant.

2.2.3 Facteurs influençant la capacité d'adsorption

Parmi les différents facteurs influençant la capacité d'adsorption, on peut citer :

2.2.3.1 Surface spécifique du matériau

La surface spécifique du matériau est le rapport surface / masse, qui dépend de la porosité.

L'aire spécifique d'un solide est exprimée en (m²/g), et est généralement déterminée par la méthode de BET (Brunauer, Emmett et Teller).

L'équation de BET s'utilise sous la forme :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

V_m: est exprimé le plus souvent en cm³ de gaz /gramme de solide dans les conditions normales de pression et de température [73].

P₀: Pression de vapeur saturante.

P: Pression d'équilibre d'adsorption .

C: Constante, $C = \exp. \frac{E_a - E_l}{RT}$

E_a: Energie d'adsorption (Joule).

E_l: Energie de liquéfaction (Joule).

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

T: Température absolue (K).

Les adsorbants industriels, essentiellement les charbons actifs, peuvent développer des surfaces très importantes (600 à 1200 m²/g) selon Robert[73], et Degrémont [74]. Nous pouvons aussi citer les argiles (comme la bentonite ayant des surfaces spécifiques variant entre 40 et 80 m²/g [79]), les oxydes métalliques divers, ainsi que les alumines activées qui présentent des surfaces spécifiques importantes (150 à 400 m²/g).

2.2.3.2 La porosité

C'est le rapport du volume poreux total au volume externe. Le volume poreux total exprimé en cm³/g, est déterminé par la méthode du porosimètre à mercure.

2.2.3.3 La polarité

La polarité joue un rôle important dans l'adsorption. En effet, les charbons actifs par exemple, qui ont une surface très peu polaire, adsorbent préférentiellement les substances non polaires. Les adsorbants polaires tels que les argiles, l'alumine, et la silice adsorbent surtout les composés polaires.

2.3 Les principaux adsorbants

Les premiers adsorbants utilisés, depuis plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes pour le dégraissage de la laine et des draps. Ils sont présentés soit sous forme de produits en poudre pour traiter l'eau dans les flocculateurs ou dans les décanteurs, soit sous forme de granulés en lits filtrants en phase d'affinage [78].

Les charbons actifs apparurent vers le 19^{ème} siècle et les gels de silice après la première guerre mondiale. Le charbon actif est le plus utilisé pour l'abattement de la pollution organique. Toutefois, il est maintenant concurrencé par des résines synthétiques qui sont utilisées en particulier pour l'épuration des effluents [80].

Parmi les adsorbants les plus utilisés, on trouve également les bentonites, les aluminés activés, et certaines résines synthétiques.

Cependant, le charbon actif est un matériau coûteux, difficile à régénérer, et dont les performances sont limitées face aux composés polaires.

2.4 Propriétés adsorbantes de la bentonite

Au cours de ces dernières années, l'utilisation des argiles, pour l'élimination des métaux toxiques, et polluants organiques des solutions aqueuses, a augmenté [81-84]. Comme cité précédemment, les argiles présentent des propriétés intéressantes vis-à-vis de l'adsorption des molécules organiques. L'affinité entre les argiles et les polluants organiques varie selon la nature de l'argile, des cations présents, de la taille et de la polarité de la molécule organique. A titre d'exemple, nous citerons quelques travaux concernant l'adsorption des polluants organiques par les argiles. Parmi les molécules organiques synthétiques ou xénobiotiques, les pesticides ont fait l'objet de plusieurs études, aussi bien sur la montmorillonite que sur la kaolinite. Les pesticides cationiques tels que le paraquat sont adsorbés selon un processus d'échanges d'ions

avec pénétration entre les feuillets de la montmorillonite [85]. Dans le cas de la kaolinite, seules les surfaces extérieures des particules argileuses interviennent, et de ce fait, la rétention du composé organique est moins grande [85].

Bowman et coll. quant à eux [86], ont mis, en évidence l'importance du cation de saturation de l'argile, et ont montré que la montmorillonite calcique avait des capacités d'adsorption plus importantes que celles de la montmorillonite sodique vis-à-vis des pesticides organochlorés .

Des études ont montré la capacité de la bentonite à éliminer les virus pathogènes, les pesticides, les herbicides et d'autres toxiques [87,88].

Quant aux composés, tels l'acide benzoïque, ou le dinitrocrésol, la chaleur d'adsorption est très faible et s'expliquerait par une simple adsorption physique [89].

De même, les détergents anioniques sont peu retenus, alors que les détergents non ioniques sont efficacement adsorbés par la bentonite [90].

Cependant, les composés organiques non dissociés: le benzène, et homologues supérieurs (le toluène, le xylène, le styrène, et le cumène) dissous dans l'eau sont généralement peu adsorbés par la bentonite naturelle. Smith et coll. [91] supposent une adsorption préférentielle des molécules d'eau polaires .

Plusieurs études montrent cependant que le traitement de la bentonite minérale et sa transformation en bentonite organique, par activation avec des sels organiques d'ammonium quaternaire, pouvait la rendre organophile et favoriser ainsi l'adsorption des molécules organiques non ioniques [91-93] .

Ainsi les premiers résultats sur la synthèse et la caractérisation des complexes MMT- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ et MMT- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -tensioactifs cationiques ont été présentés par Bouras [92], Khalaf et coll [93]. Plusieurs autres matrices selon la nature du pilier métallique Al(III), Fe(III), Ti(III) et du tensioactif (CTAB ou CTAC) ont été préparés et testés dans l'adsorption de certains composés phénoliques [94-96].

Dans le pontage mixte, l'influence du rapport tensioactif / MMT- $\text{Me}_x(\text{OH})_y$ sur l'adsorption a été étudiée avec le penta-chlorophénol [96] et des colorants anioniques pour CTA/ $\text{Ti}_x\text{H}_y\text{MMT}$ [97,98].

Quant aux molécules organiques naturelles, leurs affinités aux argiles sont également variables. Une étude [99] montre ainsi une bonne adsorbabilité de la

chlorophylle-a par la bentonite naturelle ou activée par l'acide sulfurique. L'adsorption est mieux décrite par la loi de Freundlich que pour la loi de Langmuir.

Il faut noter, cependant, que les protéines présentent une charge globale positive et que la bentonite se comporte comme un échangeur de cations [100]. Donc, en fonction du pH, pour les composés azotés, tels les protéines, les peptides ou les aminoacides, les possibilités d'adsorption par les argiles peuvent varier considérablement .

Enfin, il faut signaler que l'argile minérale dispersée dans les eaux naturelles est susceptible d'adsorber des substances organiques dissoutes du type acides humiques ou fulviques. Jekel [101] montre ainsi que ces substances peuvent s'adsorber sur des surfaces

minérales, telles la silice ou la kaolinite, bien qu'elles portent des charges électriques de même signe .

La validité des isothermes de Langmuir pour l'adsorption des substances humiques (SH) par les argiles est mise en évidence, tout comme pour différents adsorbants minéraux tels l'alumine ou la goethite [102-104]. Cependant, l'importance de cette adsorption dépend du type d'argile, du pH de la solution et des électrolytes en présence .

Mazet et coll. [105] montrent que les capacités théoriques d'adsorption sont faibles et varient de 1 à 1.35 mg/l de substance humique par gramme de kaolinite. Lorsque la kaolinite est utilisée en combinaison avec le sulfate d'aluminium, les floccs préformés ont des capacités d'adsorption supérieures à celles du charbon actif, d'oxydes de fer ou des résines [101,105] vis à vis des substances humiques.

Schnitzer [106] détermine, que pour des pH inférieurs à 4.5, une quantité substantielle d'acide fulvique est adsorbée sur la surface interne de la montmorillonite, une meilleure adsorption étant observée lorsque les distances inter-lamellaires sont plus importantes .

D'après les résultats obtenus par Filip et coll. [107], on observe que la quantité adsorbée de substances humiques extraites des eaux marécageuses par la kaolinite dépourvue d'espace inter-lamellaires, est de 4 à 10 % plus faible que celle fixée sur la

montmorillonite. De ce fait, il est supposé par ces auteurs, que l'adsorption a lieu principalement sur la surface externe .

L'acide fulvique des sols pourrait être adsorbé entre les feuillets montmorillonitiques [108]. D'autres recherches ont été effectuées pour étudier l'utilisation de la bentonite naturelle comme adsorbant efficace pour l'élimination des métaux lourds, des solutions aqueuses [109,110].

Chegrouch et coll. [109] ont étudié l'efficacité de la bentonite pour l'élimination du lanthane des solutions aqueuses. Ils rapportent que la bentonite naturelle est un adsorbant prometteur pour l'élimination du lanthane .

Mellah et Coll. [110] ont examiné la faisabilité d'utiliser la bentonite naturelle pour l'élimination du zinc des solutions aqueuses. Pour cela, plusieurs paramètres sont étudiés, tels la vitesse d'agitation, le rapport solide-liquide, la température, et la concentration initiale en zinc, ainsi que les isothermes d'équilibre. Ils constatent que l'adsorption du zinc par la bentonite naturelle est un phénomène physique, et que les isothermes d'adsorption d'équilibre sont bien décrites par le modèle de Langmuir et Freundlich.

D'autres études, concernant les possibilités de fixation des métaux lourds (le zinc, le chrome, et l'arsenic) sur plusieurs types de montmorillonites pontées sont réalisées. Les résultats montrent que la rétention de ces métaux, par les différentes matrices dépendent du pH [50-52].

Parmi les éléments minéraux susceptibles de conduire à une toxicité chronique il faut citer le fluor. La bentonite sodique de Maghnia a permis d'atteindre de meilleurs rendements d'élimination du fluor des eaux naturelles destinées à la boisson [111].

Viaraghavan et coll. [112] ont étudié le potentiel d'absorbance, par la bentonite naturelle, du mercure des eaux usées. Cependant ils ont constaté que pour une première concentration approximativement de 1 mg/l, seulement 34 % de mercure sont adsorbés par la bentonite .

Le potentiel d'adsorption de la bentonite, des solutions aqueuses de phénol, a été étudié (cinétique en batch). L'étude des isothermes a été effectuée pour évaluer l'effet

du temps de contact, la concentration initiale, le pH, l'effet des solvants et les caractéristiques de la désorption de la bentonite [3].

Kramer [113], et Uribe [2,114] ont étudié le comportement d'adsorption de l'argile organophilique. L'effet de la température, du pH et de la concentration Na^+/Ca^+ sur l'adsorption de l'argile organophilique utilisée pour la solidification, et la stabilisation des déchets dangereux, ont montré que la capacité d'adsorption décroissait selon l'ordre suivant: aniline < phénol < 2-chlorophénol < chlorobenzène.

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'intercalation de la montmorillonite, issue de la purification de la bentonite algérienne par différentes espèces minérales composés de métaux et/ou différents complexes organiques de grande taille tels les tensioactifs.

Ces matériaux sont essentiellement appliqués à l'adsorption de micro-polluants. Ces travaux sont réalisés par l'équipe de recherche dirigée par le professeur H. Khalaf de l'université de Blida .

Ainsi Houari et coll. [115] ont synthétisé une montmorillonite pontée par le couple: aluminium et bromure de cetyl- triméthylammonium. Ce matériau s'est avéré très efficace dans l'adsorption des chlorophénols .

Zouighir et coll. [116] après avoir synthétisé une montmorillonite pontée par l'aluminium et le CTAC, l'utilise pour l'adsorption des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique de Annaba .

L'intercalation par des poly-cations de chrome [117] et par des complexes mixtes poly-cations de chrome-CTAC, a conduit à la définition de matrices très adsorbantes des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique de Annaba. Les résultats ont montré que la bentonite pontée en couple et calcinée, a adsorbé 209 mg de matière organique par gramme de bentonite.

H.Rezala [118] a appliqué des bentonites pontées au chrome dans la séparation par adsorption, du méta et para xylène .

Le couplage de l'adsorption des acides humiques par la montmorillonite pontée avec le processus de microfiltration sur membrane, a conduit à une rétention efficace de 60 % du COT [119].

Les montmorillonites inorganiques et organiques ont été utilisées pour l'adsorption du phénol, afin d'étudier les conditions appropriées de l'adsorption [120].

P. R. Pereira et coll. [121] ont utilisé des piliers de zirconium avec des argiles de différentes sources pour l'adsorption du méthane et de l'éthane. Les résultats montrent une affinité plus élevée vis à vis de l'éthane .

L'adsorption des différents composés organiques 1,1,1 trichlorométhane, trichloroéthylène, méthanol et propanol sur Y-zeolithes et sur argiles pontées au zirconium et à l'aluminium, montre que les quantités adsorbées par la zéolithe, étaient environ 3 fois plus grandes que celles sur argiles [122].

Pour leur part, J.M.Guil et coll. [123], travaillant sur l'adsorption du n-hexane, du toluène et du 1,3,5 triméthylbenzène, et montrent que les sites acides sont présents sur les piliers, avec une densité identique sur les trois types d'argile utilisée.

V. Lenoble [124], de son côté, a orienté son travail sur l'élimination de l'arsenic, dans le but de purifier l'eau potable avec des montmorillonites pontées à l'aluminium, au titane et au fer.

D'une façon générale, il ressort des divers travaux sur les argiles, que les bentonites ou montmorillonites présentent des propriétés d'adsorption intéressantes, aussi bien vis-à-vis des polluants organiques, qu'inorganiques.

CHAPITRE 3

LE CADMIUM

3.1 Introduction

Le cadmium fut découvert en 1808 par Pontin, et c'est en 1817 que l'Allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois. Le mot a une étymologie grecque (kadmeia, nom de la ville où on extrayait un minerai appelé cadmie), et en latin (cadmia, calamine), ancien nom donné au carbonate de zinc. Le cadmium était extrait de ce minerai près de la ville de Thèbes créée par Kadmos.

3.2 Propriétés chimiques

Le cadmium a des propriétés chimiques semblables à celles du zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante, brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO. Il est insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué, dans les acides chlorhydrique, sulfurique concentrés et chauds [125]. L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution. Il est donc plus noble que ce dernier. Ses vapeurs et ses sels sont très toxiques. Il ne doit pas entrer en contact avec les matières alimentaires. Il n'est pas attaqué par les alcalins et l'eau salée. Le cadmium possède des propriétés réductrices. Il réagit avec les acides et les bases. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques.

Il se combine directement avec les halogènes, l'oxygène et le soufre. Il forme des alliages avec le cuivre, l'argent et d'autres métaux. Les chlorures, les nitrates, et les sulfates de cadmium sont très solubles dans l'eau et présentent des effets toxiques variables selon leur facilité d'assimilation par l'organisme. Les carbonates et les hydroxydes sont insolubles, ce qui entraîne une précipitation du cadmium lors d'une élévation de pH. Le sulfure de cadmium est l'un des sulfures le plus insoluble dans l'eau, et l'oxyde de cadmium est pratiquement insoluble. Il faut également noter le pouvoir synergique important du cadmium vis à vis du cyanure et d'autres métaux tel que le cuivre.

3.3 Propriétés physiques

A l'état pur, le cadmium se présente comme un métal blanc, de masse 112,41 g/mole, argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il ternit en contact de l'air, très mou, flexible, malléable (résistance à l'aplatissement), très ductile (résistance à l'étirement), et résiste à la corrosion atmosphérique. Il est utilisé comme revêtement de protection des métaux ferreux. Il fond à 320.9°C, et bout à 767°C. Sa densité est de 8.65 g/cm³ [126].

3.4 Gisements

Il n'existe pas de minerai propre au cadmium. Son minerai, très rare (inexploité), est un sulfure CdS (la greenockite), mais on le rencontre dans presque tous les minerais de zinc, et on l'exploite industriellement comme un sous-produit de la métallurgie du zinc.

Le cadmium est principalement associé au zinc dans les minerais de ce dernier (teneur en Cd : 0,01 à 0,05 %), et est donc un sous-produit de la métallurgie du zinc (qui donne de 1,8 à 6 kg de Cd/tonne de Zn élaboré et en moyenne 3 kg/tonne de Zn). Sa production est donc proportionnelle à celle du zinc.

Le cadmium est également présent dans le minerai de plomb et de cuivre (mines de Pb et Zn d'El-Abed ouest Algérien), ainsi que dans des phosphates naturels (exemple: 34 ppm pour les phosphates jordaniens, 380 ppm pour les phosphates tunisiens) [127].

3.5 Métallurgie

La métallurgie du cadmium dépend de celle du zinc. Deux cas sont à étudier :

- Lors de la pyrométallurgie du zinc : le cadmium est récupéré lors du raffinage du zinc. L'éponge ainsi obtenue est raffinée thermiquement par fusion (à 450°C) en présence de soude pour éliminer le zinc et le plomb, sous forme de zincate et plombate puis par distillation à 770°C.
- Lors de l'hydrométallurgie du zinc, le cadmium est en solution (0,2 à 0,3 g de Cd/litre) dans le bain d'électrolyse. Il est récupéré, après épuisement de Zn²⁺, par cémentation à l'aide de zinc. On obtient des boues bleues contenant environ 6 % de cadmium et 15 % de cuivre qui sont ensuite attaquées à l'aide d'acide sulfurique. Les ions Cd²⁺ sont à nouveau

réduits en métal par cémentation par le zinc. Le raffinage a lieu par lixiviation à l'acide sulfurique et électrolyse (anode en plomb et cathode en aluminium).

3.6 Utilisation et consommation

En raison de ses propriétés physico-chimiques, le cadmium est utilisé dans différents domaines :

- Accumulateurs (piles rechargeables) Ni-Cd: La matière constituant l'anode est un mélange pulvérulent d'hydroxyde de nickel et de graphite. Celle de la cathode est du Cd avec 20 à 25 % de fer. Les matières actives sont placées dans des pochettes en acier nickelé perforées (trous de 0,1 mm) de 10 mm de large. L'électrolyte est une solution aqueuse de KOH: 6 à 8 moles/litre. En 1992, la production d'accumulateurs Ni-Cd était de 1.3 milliard d'unités dont 60% par des producteurs japonais et 15 % par des français.
- Pigments à base de sulfure de cadmium: ils sont utilisés à grande échelle dans les matières plastiques (casques, verres, céramiques,...). Le CdS est utilisé pour faire le jaune de tournesol. La Communauté européenne a adopté une directive limitant l'utilisation des pigments de cadmium aux cas où ils ne pouvaient être remplacés (polymères).
- Cadmiage : Cd est inaltérable à l'air. Il a un bon comportement en milieu marin. Le cadmiage est effectué par électrolyse. Utilisé, en particulier, pour protéger les rivets d'assemblage en aéronautique.
- Alliages à bas point de fusion : fabriqués pour la brasure de conducteurs électriques (Ag 50 %, Cd 18 %, Zn 16 %, Cu 15 %) et pour fusibles (Bi 50 %, Pb 27 %, Sn 13 %, Cd 10 %, fond à 70°C).
- Pouvoir d'absorption : le Cd ayant cette capacité, il est utilisé pour absorber des neutrons thermiques [127].
- Stabilisant du PVC : utilisé sous forme de CdS.

3.7 Pollution par le cadmium

Le terme « micro-polluant » désigne un ensemble de substances, qui en raison de leur toxicité, de leur persistance, et de leur bioaccumulation, sont de nature à engendrer des nuisances même lorsqu'elles sont rejetées en très faibles quantités.

La détermination des micropolluants peut s'effectuer par méthode normalisée:

- Soit spécifique au composé recherché et faisant appel à la spectrométrie d'absorption moléculaire (colorimétrie), la spectrométrie d'absorption atomique, la spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif, la chromatographie ionique, etc....
- Soit globale ou semi-globale : comme par exemple, la mesure des composés organo-halogénés adsorbables sur charbon actif.

Les trois principales sources de pollution sont: l'eau, l'air, et les aliments.

Le cadmium, en raison de ses nombreuses utilisations, peut polluer l'eau et les sols. Il est bien connu que la pollution due aux métaux lourds, est une menace sérieuse pour l'environnement. L'extraction des minerais contenant du cadmium, et les processus métallurgiques, sont à l'origine des émissions de cadmium dans l'air.

L'air atmosphérique urbain (les niveaux peuvent être élevés près des centres de production). Dans les régions industrialisées, l'adsorption effective par voie respiratoire est plus importante que par voie digestive.

Dans les régions non polluées, la nourriture et le tabagisme constituent les principales sources de contamination. La consommation quotidienne de tabac peut représenter jusqu'à 75 % de l'absorption alimentaire humaine en cadmium. L'utilisation des fertilisants phosphatés, en plus des précipitations sont les sources responsables de l'accumulation du cadmium dans les sols [128-130]. Aux USA, dans les sols proches des zones industrielles, le cadmium a été détecté à des teneurs supérieures à 1500 ppm. Dans ce cas, la contribution industrielle peut ne pas être négligeable [131]. Le cadmium comme le plomb, le nickel, le chrome, ou le mercure, ne se dégrade ni chimiquement, ni biologiquement. Il se concentre dans le sol, puis dans toute la biosphère. L'homme s'y trouve donc exposé par l'air, l'eau, et les aliments, comme le montre la figure 3-1 ci-dessus.

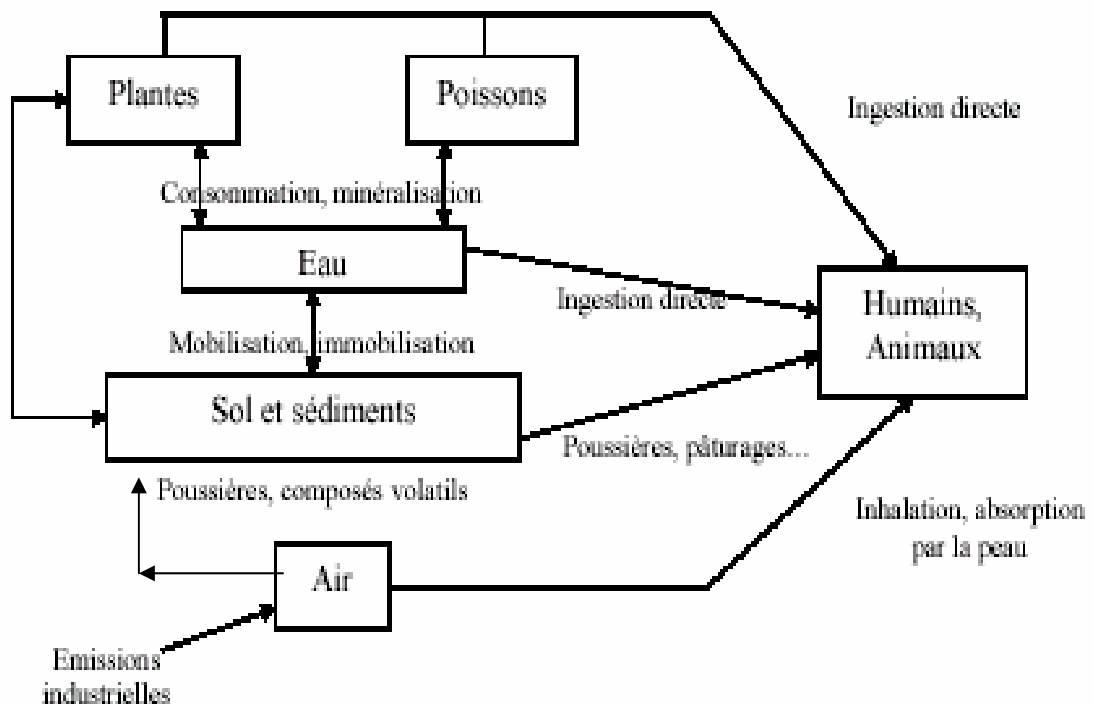


Figure 3-1: Les différentes sources de cadmium pouvant entraîner une intoxication.

3.8 Le cadmium dans les sols

La rétention du cadmium dans les sols est influencée par plusieurs facteurs tels les phénomènes d'adsorption et de désorption, le pH, la matière organique, la nature du sol, et les précipitations.

Dans ce contexte, Seki et coll. [132] pensent qu'il est important de relativiser le rôle de la matière organique, en particulier les acides humiques avec la rétention des métaux dans les sols, du fait des résultats obtenus lors d'une adsorption en solution du cadmium et du plomb sur un acide humique à différents pH [132,133] (Figure3-2).

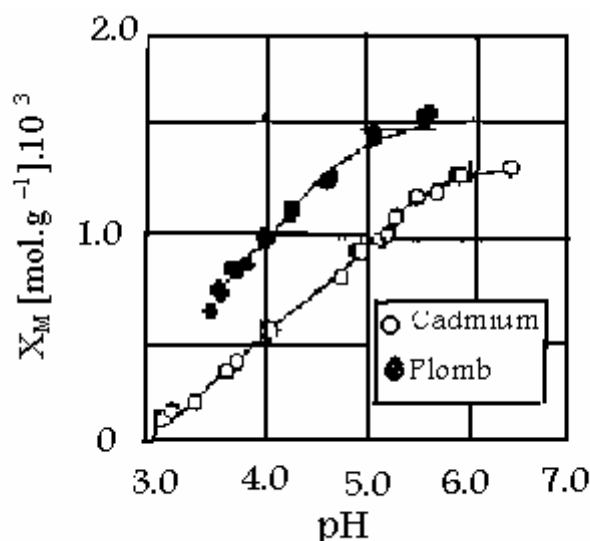


Figure3-2: Influence du pH sur la complexation du cadmium par un acide humique [132].

Cette étude montre que le cadmium forme des complexes avec des acides humiques, à des pH normalement trouvés dans le milieu naturel.

Le sol contient une diversité de substances minérales et organiques. Parmi les constituants de la matière organique du sol responsable de la rétention du cadmium, les substances humiques peuvent être un facteur principal, du fait de leurs groupements hydroxyle et carboxyle. Les caractéristiques acido-basiques de ces groupements fonctionnels contribuent à la formation de charges électriques à la surface du sol, favorisant ainsi la rétention des métaux [134].

Le pH est un facteur très important dans l'activité du cadmium dans les sols. Des études sur l'extraction de ce métal par NH_4NO_3 des sols en fonction du pH, ont montré que l'adsorption augmente avec l'augmentation du pH du sol.

L'acidification peut mener à une augmentation de la mobilité du métal [135-138].

En conséquence, beaucoup d'études se sont basées sur les interactions des métaux dissous avec des surfaces d'oxydes naturels [139-143].

Les processus les plus importants réglant la concentration des métaux lourds libres, tel que l'adsorption par des surfaces de solides.

La nature chimique de l'interaction entre l'argile et le métal change avec l'augmentation du pH. Aux valeurs basses de pH, l'échange cationique est le processus dominant [143-145].

Ainsi, le modèle classique d'échange ionique ne couvre pas la gamme entière des phénomènes d'adsorption, et une perte d'adsorption de métal lourd se produit aux sites créés par le déplacement des protons des hydroxyles extérieurs (complexation à la surface) [146].

Le pouvoir adsorbant du cadmium, sur les différents types de sols, peut être classé comme suit: sol argileux < sol noir < sol sableux < bentonite. Enfin, il convient de dire que l'accumulation du cadmium dans le sol dépend de sa texture [147]. En effet, la bentonite présente un pouvoir adsorbant plus élevé que les autres types de sols. Ceci est dû aux propriétés essentielles de la montmorillonite, qui proviennent de sa capacité d'échange, et de son aptitude au gonflement en présence des divers liquides, en particulier l'eau.

Afin de prévoir le devenir de ces contaminants dans l'eau et dans les sols, il est nécessaire d'améliorer l'étude de leur comportement en présence de bentonite.

3.9 Toxicité du cadmium

Aujourd'hui, les principaux risques d'intoxication par le Cd sont liés aux expositions prolongées, à de faibles doses. En France, la quantité moyenne annuelle de cadmium ingérée par personne et par an est évaluée à 12 mg..

Le cadmium est principalement absorbé par inhalation et se fixe à 30 - 40 % dans les reins où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie). Chez l'homme le cadmium est surtout toxique par inhalation, rarement par voie digestive (de l'ordre de 5 % des quantités ingérées).

En particulier, l'ingestion accidentelle des sels minéraux de cadmium est rapidement suivie de troubles digestifs intenses. En revanche, aucun effet significatif n'a été mis en évidence par voie cutanée.

Le principal danger du cadmium réside dans son effet cumulatif. L'élimination très lente du produit implique l'évolution progressive des manifestations pathologiques, même après l'arrêt de l'exposition. Les principaux organes atteints sont les reins (lésions des tissus rénaux se traduisent par une protéinurie), les poumons, et les tissus osseux.

3.9.1 Atteintes pulmonaires

L'exposition, à des taux plus élevés, peut causer de sérieux dommages pulmonaires voire la mort. Les fumées d'oxyde de cadmium sont des irritants pulmonaires sévères (due à la taille de leurs particules), les poussières de cadmium étant moins irritantes car leurs

particules ont une plus grande dimension. Les symptômes sont de types soit pulmonaires (les signes cliniques étant le reflet de lésions variant l'irritation naso-pharyngée et bronchique à l'œdème pulmonaire), soit de type maux de tête, frissons, douleurs musculaires, nausées, vomissements, diarrhée... Les concentrations fatales de fumées varient de 40 à 50 mg/m³. L'exposition de longue durée par inhalation, à de bas niveaux, peut causer une diminution de la fonction pulmonaire et l'emphysème.

3.9.2 Atteintes rénales

L'exposition chronique au cadmium, par inhalation ou ingestion, a comme conséquence des atteintes rénales qui peuvent continuer de progresser même après la cessation de l'exposition.

3.9.3 Atteintes osseuses

Même si l'absorption par ingestion est basse, l'exposition chronique à des taux élevés de cadmium dans la nourriture, a causé des désordres osseux, incluant l'ostéoporose et l'ostéomalacie. L'ingestion à long terme par une population japonaise, d'eau et de nourriture contaminées par le cadmium, a été associée à une condition incapacitante, la maladie « itai-itai » (aie-aie).

Elle se caractérise par des douleurs au dos et dans les articulations, de l'ostéomalacie (rachitisme adulte), des fractures osseuses, et occasionnellement de la défaillance rénale. Cette maladie affecte le plus souvent les femmes et les facteurs de risque sont la multiparité et l'alimentation de pauvre qualité.

3.9.4 Divers

Les autres conséquences de l'exposition chronique au cadmium sont l'anémie, la coloration jaunâtre des dents, la rhinite, l'ulcération occasionnelle du septum nasal, les dommages au nerf olfactif et la perte de l'odorat.

3.9.5 Cancérogenèse et mutagenèse

Plusieurs composés inorganiques du cadmium causent des tumeurs malignes chez l'animal. L'exposition professionnelle au cadmium peut être considérée comme responsable d'une augmentation significative du cancer du poumon. Le CIRC (Centre de

Recherche International sur le Cancer) a déterminé qu'il y a suffisamment de preuve chez l'homme quant à la cancérogénicité du cadmium et de ses composés. Il s'avère également que le cadmium a la capacité de modifier le matériel génétique, en particulier les chromosomes.

3.10 L'autosurveillance

Assurée par des techniques avancées avec dispositifs de contrôle, l'autosurveillance porte sur les paramètres suivants:

le débit, la température, le pH, le potentiel rédox, l'oxygène dissous, la conductivité, la turbidité, et le COT des éléments chimiques spécifiques tels que les ions chlorures, fluorures, ammonium, nitreux, nitrique, cyanure, les métaux, les hydrocarbures, les phénols etc...

Le test microtox, est à l'heure actuelle la seule méthode fiable qui puisse donner lieu à une automatisation, et constitue un outil adapté à une surveillance en continu (1g de cadmium = 50 métox, le métox unité de mesure de la toxicité).

3.11 Méthodes d'élimination du cadmium

L'élimination du cadmium se fait par :

- la calcination du phosphate à une température de 1150°C permet d'augmenter la réactivité des phosphates et de diminuer la concentration du cadmium de 80ppm environ . Ce procédé est lent, coûteux (consommation importante d'énergie), et son rendement est plus ou moins faible.
- L'application de la technologie des micro-ondes a obtenu des résultats prometteurs. En effet, en un temps de chauffage inférieur à 10 mn, le phosphate est enrichi, et le cadmium est réduit [147].
- L'essai de coupler les deux procédés thermiques (la calcination classique et les micro-ondes) a induit des pertes en phosphore et une faible influence sur la réduction du taux de cadmium.

- Le cadmium des sels phosphoriques peut être précipité par H_2S sous pression. Cependant, l'acide doit être préalablement dilué de 13 à 20 %, et le pH ajusté entre 0.9- 1.5 [148].
- Le cadmium peut être récupéré par l'ester dithiophosphorique, imprégné sur un support poreux, par exemple (charbon actif, charbon noir, des silicates ou des amono-silicates, en particulier des zéolites [148].
- La récupération du cadmium peut se faire aussi par flottation ionique.

CHAPITRE 4

MATERIELS ET METHODES

4.1 Introduction

Ce travail a pour but de modifier la structure de la montmorillonite, en intercalant des polycations hydroxymétalliques, pour espacer le plus possible les feuillets de l'argile, augmenter leur distance basale d_{001} , créer des pores, des sites plus favorables à l'adsorption, et d'évaluer enfin ses capacités de rétention des polluants inorganiques.

4.2 Purification de la bentonite

1. Le lavage et la purification de la bentonite des phases cristallines, (le quartz, le feldspath, la calcite).
2. Le remplacement des cations échangeables par des cations de sodium, tous identiques.
3. L'obtention des fractions granulométriques de taille inférieure à 2 micromètres ($\phi < 2\mu\text{m}$), nous amènent à obtenir de la montmorillonite homoionique sodique.

Nous la symboliserons par ‘‘ MMT-Na ‘‘

Le mode opératoire du traitement de la bentonite est schématisé dans l'organigramme illustré ci-dessous (figure 4-1).

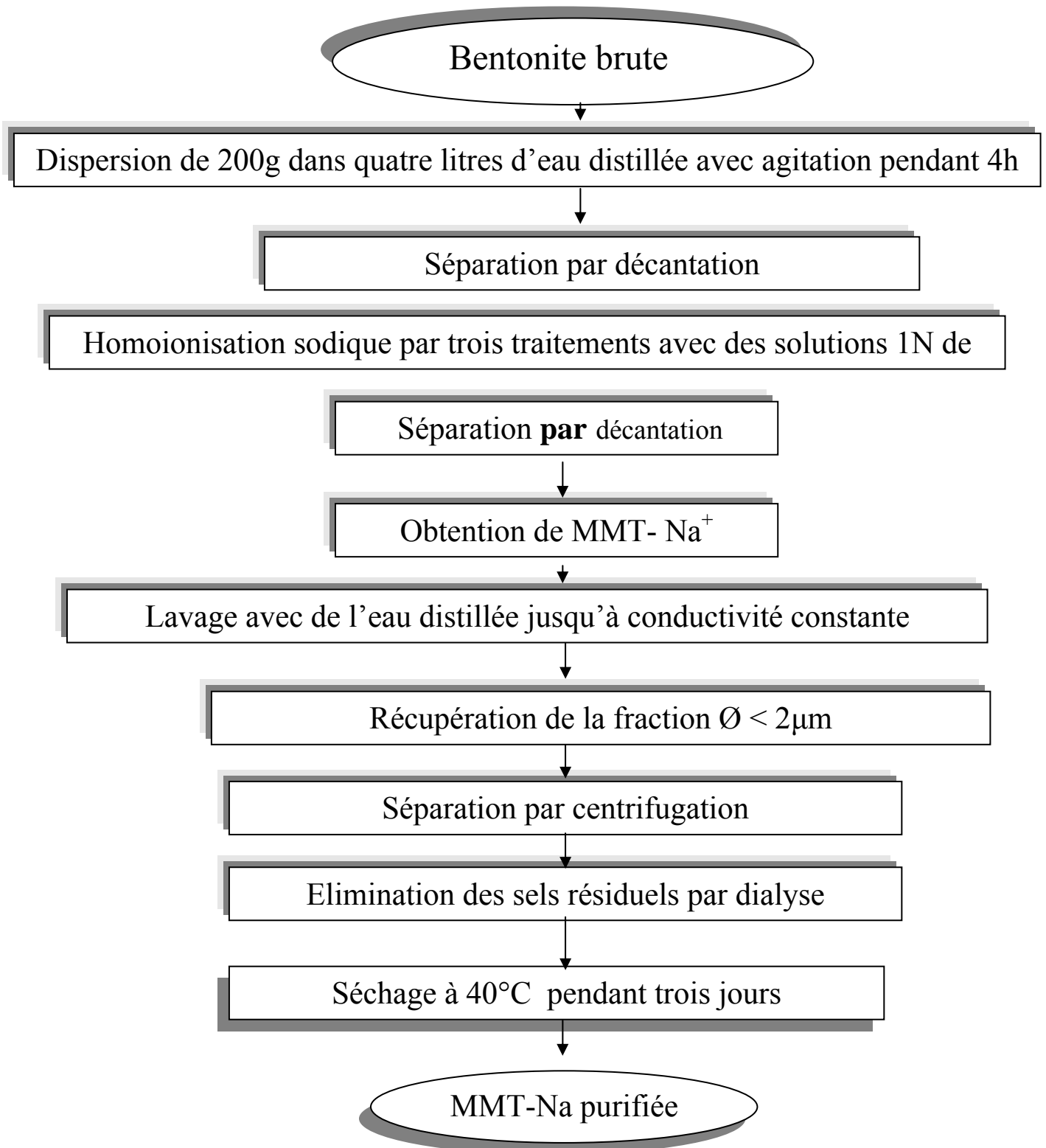


Figure 4-1: Purification de la bentonite.

4.3 Préparation des solutions pontantes

Ce travail, consiste à préparer plusieurs solutions pontantes, à base de chrome et de chrome-aluminium. La préparation des solutions pontantes consiste à titrer la solution du sel métallique par une solution basique, à l'aide d'une pompe péristaltique avec un faible débit, et une forte agitation. Ceci permet d'homogénéiser le mélange, afin d'éviter le développement de grandes concentrations locales de base, qui peuvent mener à une précipitation prématurée de l'hydroxyde du métal.

L'évolution du pH et le maximum d'absorption dans l'UV-visible de ces solutions pontantes ont été suivis.

4.3.1 Solution polyhydroxy alumino-chromique

La préparation de la solution polymérique polyhydroxy alumino-chromique est réalisée selon les conditions décrites dans les travaux de Y. Yang [67] en 1995. Les conditions optimales sont:

- Un rapport molaire $([OH] / [Al+Cr])_f = 2,4$
- Un temps de vieillissement de la solution polymérique est de 14 jours à température ambiante, suivi de 4 heures à 90°C sous reflux.
- Des rapports molaires $[Cr] / [Al]$ sont préparés tels que :
 $[Cr] / [Al] = 0,0 - 0,2 - 0,6 - 1,2 - 5$, afin d'étudier leurs influences sur les propriétés texturales du catalyseur.

Le principe de la préparation des solutions polymériques, consiste à mélanger graduellement un volume de solution de chlorure d'aluminium $AlCl_3, 6H_2O$ de concentration 0,1M, à une solution de chlorure de chrome $CrCl_3, 6H_2O$ de concentration 0,1M en respectant les différents rapports molaires ($[Cr] / [Al] = 0,0 - 0,2 - 0,6 - 1,2 - 5$). Le mélange est dosé à l'aide d'une solution de carbonate de sodium de concentration 0,1M. Le dosage se fait goutte à goutte, à l'aide d'une pompe péristaltique, avec un débit de 5ml /mn. On doit soumettre le mélange à une forte agitation pour son homogénéisation. Les solutions polymériques, ainsi préparées, sont laissées au repos pendant 14 jours à température ambiante, suivi de 4 heures à 90°C sous reflux.

4.3.2 Solution polyhydroxy chromique

Plusieurs solutions de polymères en chrome ont été réalisées. La préparation de ces solutions polymériques consiste à doser la solution de nitrate de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0,1M, avec une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 en respectant le rapport $R = 2 \text{ CO}_3^{2-} \text{ meq} / \text{Cr}^{3+} \text{ mmol}$ [59].

La titration se fait par ajout goutte à goutte, avec un débit de 1,6 ml/mn de Na_2CO_3 à l'aide d'une pompe péristaltique, et une forte agitation. Un débit faible, et l'agitation, sont nécessaires afin d'éviter la formation de précipité.

Une étude systématique de plusieurs paramètres a été entreprise, à savoir; la température d'hydrolyse (25, 60, 95 °C), le temps d'hydrolyse des solutions polymériques (1, 4, et 36 h), et le rapport métal / argile (2, 10, 50, 80 mmoles/g).

4.4 Synthèse des complexes inorgano-montmorillonites

On propose de synthétiser des complexes montmorillonitiques intercalés, caractérisés par de grandes distances basales et thermiquement stables. La figure 4-2 schématise l'ensemble des étapes de la synthèse des complexes montmorillonitiques.

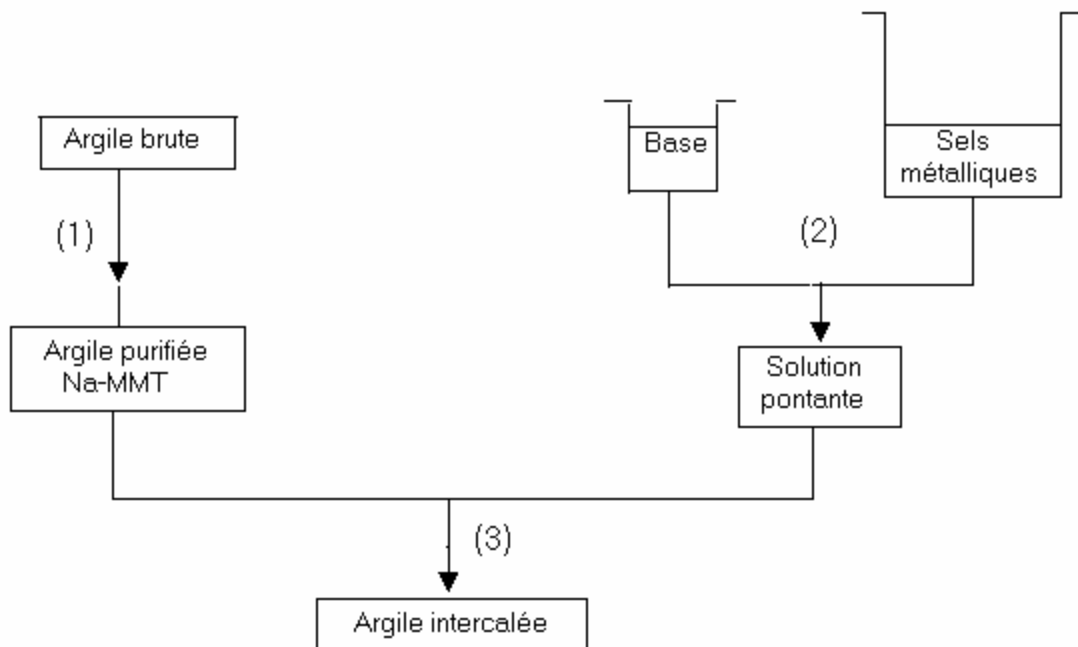


Figure 4-2 : Les étapes de préparation des argiles intercalées.

- 1- Purification de l'argile, homogénéisation sodique
- 2- Préparation et maturation de la solution pontante
- 3- Intercalation de l'argile purifiée

4.4.1 Préparation du complexe inorgano-montmorillonite (MMT-Cr)

Le principe est basé sur l'échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution polymérique déjà préparée.

La montmorillonite sodique est dispersée dans de l'eau distillée pendant 24 h, car au niveau de la suspension argileuse, c'est principalement le temps de vieillissement de cette dernière qui est le paramètre le plus important. La littérature rapporte qu'un temps minimal de 24 heures, pouvant aller jusqu'à 30 jours, est suffisant pour hydrater les feuillets de l'argile et atteindre un gonflement optimal de celle-ci [149], son pouvoir gonflant allant jusqu'à 30 fois son volume initial [5].

L'intercalation consiste à mettre en contact la suspension argileuse avec la solution polymérique, en utilisant la pompe péristaltique avec un débit de 6 ml / mn. Le mélange ainsi obtenu est laissé sous agitation pendant 2 h, à température ambiante, afin d'assurer un bon échange cationique (une bonne insertion du polymère). Après ces deux heures de contact, le mélange est séparé par centrifugation. Plusieurs lavages à l'eau distillée, sont nécessaires pour enlever l'excès d'électrolytes. La montmorillonite intercalée est séchée dans une étuve à 40 °C, pendant 3 jours, à l'abri de toute contamination extérieure et en particulier par les produits organiques volatils.

4.4.2 Préparation de complexe inorgano-montmorillonite (MMT-Cr-Al)

L'échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution du complexe cationique repose sur le même principe, déjà cité dans le cas de la MMT-Cr.

Les conditions opératoires utilisées [67] sont:

- Une concentration de la suspension de montmorillonite sodique égale à 0,3 %.
- Un rapport $[Al+Cr] / MMT-Na$ égale à 10 mmoles /gramme.

Pour les mêmes raisons citées précédemment, la montmorillonite sodique est dispersée dans de l'eau distillée (suspension égale à 0,3 %), pendant 24 h. On dose la suspension argileuse à l'aide de la solution polymérique, le mélange est laissé sous agitation pendant 2 heures, à température ambiante, suivi de 2 heures à 70 °C sous reflux

pour assurer un bon échange cationique, ensuite il est laissé vieillir pendant 16 heures, et enfin une séparation par centrifugation. De même, plusieurs lavages à l'eau distillée (10 fois) sont nécessaires, afin d'enlever l'excès d'électrolytes. La montmorillonite intercalée est séchée dans une étuve à 40 °C pendant 3 jours. L'intercalation est suivie d'un séchage et d'une calcination permettant de déshydroxyler les piliers en oxydes, ce qui stabilise l'édifice cristallin.

Une intercalation et un pontage réussis entraînent des conséquences immédiates: une augmentation de la distance interfoliaire mesurée par DRX, et une augmentation de surface du matériau résultant mesurée par BET, restent les deux conditions à satisfaire pour avoir une "argile pontée".

4.5 Application à l'adsorption

Le but de cette partie du travail est d'évaluer les capacités de rétention du cadmium des supports synthétisés.

Notre choix s'est porté sur le cadmium, vu son caractère nocif pour l'environnement et susceptible de polluer les eaux. Les solutions de cadmium utilisées sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités, dans des flacons recouverts de papier aluminium.

Vu le nombre de mesures à réaliser sur les différents adsorbants, les solutions mères utilisées de tous les produits sont préparées en grande quantité.

4.5.1 Etalonnage de la solution de cadmium

La méthode consiste à préparer une solution mère de cadmium de concentration 10 mg/l, à partir de laquelle nous préparons par dilution successive une série de solutions de concentrations connues. La solution de cadmium étant incolore, on procède alors à la complexation du cadmium, qui est de couleur rose claire.

On dispose d'une série d'ampoules à décanter de 250 ml, contenant respectivement (voir figures 4-3, 4-4):

1. 10 ml de solution de cadmium.
2. 20 ml de NaOH 2.5 M.

3. 5 ml de tartrate de sodium et de potassium (10 % massique, prendre 10 g de ce composé et le compléter à 100 g avec de l'eau distillée).
4. 20 ml de solution de dithizone (200 mg de dithizone dans 1000 ml de chloroforme).

Après une agitation vigoureuse, le mélange est laissé décanter jusqu'à la séparation des deux phases (figure 4-3, et 4-4). La phase aqueuse est recueillie. Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-visible. Ce qui nous permettra de tracer la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration, au maximum de la bande d'adsorption, $\lambda = 515$ nm. Cette valeur est obtenue par balayage préalable entre 200 et 800 nm.

4.5.2 Cinétiques d'adsorption

L'étude de l'adsorption du cadmium sur les différents adsorbants, nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Le temps de contact nécessaire à l'obtention de l'équilibre a été étudié pour chaque type d'adsorbant, MMT-Al-Cr (Cr/Al = 0), MMT-Al-Cr (Cr/Al = 0,2), MMT-Cr, MMT-Na, puis la concentration en cadmium est déterminée par spectrophotométrie.

Dans une série de flacons, munis de bouchons et protégés contre les rayons lumineux, nous introduisons une masse de 0.1 g d'adsorbant à laquelle nous ajoutons 100ml de solution de cadmium de concentration 10 mg/l. Ils sont placés sous agitation et à température de 20 °C dans un secoueur de type 2 MLW.

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements sont effectués. Pour chaque échantillon prélevé, une filtration sur papier filtre est réalisée, et la concentration résiduelle de matière est déterminée par spectrophotométrie.



Figure 4-3: Technique de la méthode de dithizone



Figure 4-4: Récupération de la phase aqueuse

4.5.3 Isothermes d'adsorption

De même, des masses d'adsorbant, variant de 10 à 150 mg, auxquelles nous ajoutons un même volume de solution de cadmium de concentration constante, dans des flacons sombres. Ces derniers sont soumis aux mêmes conditions d'agitation et de filtration que les cinétiques, pendant un temps de contact de 24 h, au bout duquel l'équilibre est supposé déjà atteint.

4.6 Techniques de caractérisation

4.6.1 Spectrophotométrie d'absorption électronique UV-visible

Les spectres électroniques d'absorption ont été enregistrés en solution aqueuse, dans des cuves en quartz de trajet optique 1cm, dans la gamme spectrale de 200 à 1100 nm. L'appareil utilisé étant de marque SHIMADTZU type 1201 contrôlé par un logiciel sous windows.

4.6.2 Traitement thermique

Le traitement thermique consiste à calciner la montmorillonite intercalée aux polyoxocations jusqu'à une température de 400 °C avec une montée de température faible, sous un flux d'hélium (5 l/h) pour la MMT-Cr, et d'oxygène (5 l/h) pour la MMT-Cr-Al. Cette calcination permet d'éliminer les eaux constituant l'argile, et les groupements OH restants pour obtenir des sites de Lewis, et d'éliminer certaines impuretés (carbonates). Le traitement a été réalisé dans un four LINN-ELEKTRO-THERM (figure 4-5).

L'observation de l'effet du traitement thermique sur le pic d (001) est une voie permettant l'étude de la stabilité thermique des argiles pontées. La stabilité thermique des argiles pontées est suivie par l'étude de l'effet de la température de calcination sur la distance basale.

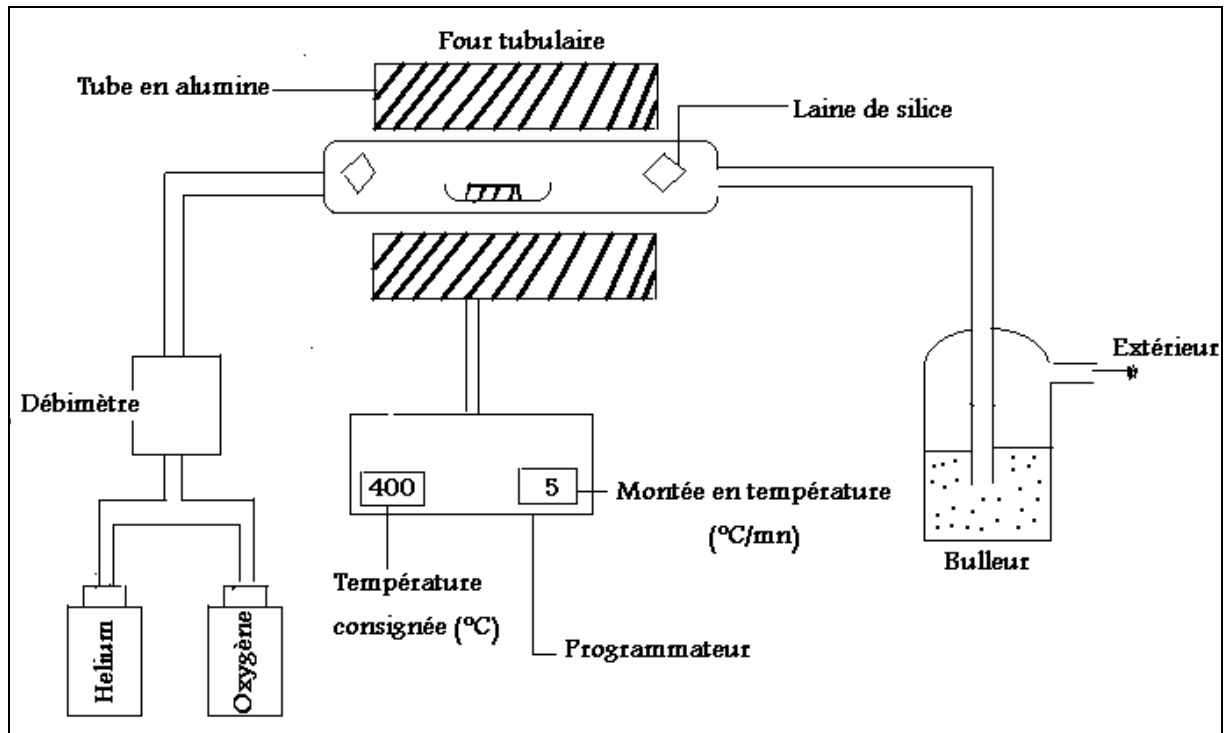


Figure 4-5: Dispositif expérimental d'activation

4.6.3 La diffraction des rayons X

C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espacements basaux entre les feuillets, et par conséquent la hauteur du pilier intercalé.

L'espacement basal est déterminé sur le spectre de diffraction à partir de la loi de Bragg. Celle-ci donne la relation entre l'interdistance réticulaire « d » d'un cristal ou des feuillets d'argile et l'angle d'incidence du faisceau de rayons X de longueur d'onde λ qui frappe les plans réticulaires, et est diffracté en concordance de phase, avant d'être détecté, d'où la loi de Bragg :

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

λ = Longueur d'onde de la source

d = Espacement entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin

θ = Angle entre le faisceau incident et le réseau de plans

n = Ordre de diffraction

L'appareil utilisé est un diffractomètre doté d'une anti-cathode en cuivre et d'un filtre de nickel utilisant une raie K_{α} de cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), la plage 2θ balayée va de 2 à 10° . Les diffractogrammes sont obtenus sur des échantillons sous forme de poudre très fine, obtenue à l'aide d'un broyage dans un mortier en agate.

La technique de préparation des échantillons consiste à déposer quelques gouttes de suspension argileuse sur une lame porte objet en verre. On laisse évaporer cette solution de sorte que les feuillets argileux s'orientent en se disposant à plat sur cette surface de verre.

4.6.4 La surface spécifique

Si le pontage est efficace et que l'oxyde introduit entre les feuillets ne bloque pas l'accessibilité des pores créés, l'évaluation de la quantité d'azote adsorbée sur le matériau permet de mesurer sa surface spécifique ainsi que son volume poreux.

Par analyse des échantillons calcinés à 400°C , on vérifie également la stabilité thermique de nos argiles à piliers .

En pratique, environ $0,1\text{g}$ d'argile pontée, est préalablement dégazée à une température de 250°C jusqu'à obtention d'un vide. Ce traitement sous vide a pour but de désorber autant que possible les gaz qui seraient adsorbés sur l'argile et qui fausseraient les mesures ultérieures. Une fois ce prétraitement effectué, on réalise l'isotherme complète adsorption-désorption d'azote (N_2) à la température normale d'ébullition de l'azote liquide, soit 77 K . La surface spécifique est alors calculée par la méthode BET (Brunauer , Emmett , Teller) à partir de l'isotherme d'adsorption. Cette méthode repose sur le phénomène d'adsorption physique des gaz sur les solides, et plus précisément sur la détermination du volume de gaz nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la totalité de la surface de l'échantillon .

Les mesures de surface ont été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2010.

4.6.5 UV –DRS

La spectroscopie de réflexion diffuse permet de déterminer la symétrie locale des cations métalliques supportés [150]. Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectromètre Varian Cay 5E, en mode réflexion diffuse.

4.6.6 Microscopie électronique à transmission

Le microscope électronique en transmission permet l'étude de la structure morphologique interne et de la structure cristalline des échantillons. L'étude de la composition des éléments lourds et légers fait appel à l'analyse de l'émission des rayons X par spectrométrie à sélection en énergie (EDS) et à la perte d'énergie des électrons transmis (PEELS). L'analyse par EDS et PEELS permet l'analyse chimique de petits grains ou domaines par sélection d'aire, faisceau convergent, faisceau fin jusqu'à 4 nanomètres. Pour les éléments légers, l'analyse par perte d'énergie est la plus adaptée.

Les microscopes utilisés : microscope électronique à transmission.

1. Pour la morphologie et diffraction: JEOL - JEM 100 CXII (100 KeV), à filament tungstène, image à transmission, diffraction en aire sélectionnée, diffraction rasante à haute énergie, photographie par négatifs.
2. Pour la morphologie et analyse EDX : JEOL- JEM 2010 (200 KeV), à filament LaB₆. Il est équipé d'un spectromètre d'analyse par rayons X à sélection en énergie, et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons à détection parallèle, photographie par négatifs.
3. Analyseur: équipement PGT modèle IMIX -PC

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1 Introduction

Les différents supports synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques de façon à donner une description correcte de ces derniers. Une étude de la stabilité thermique a, en plus été entreprise.

- La diffraction des rayons X (DRX), permet de mettre en évidence les transformations structurales qu'a subit la montmorillonite sodique.
- La physisorption à 77 K nous renseigne sur la surface spécifique .
- La microscopie électronique à transmission (TEM) montre la structure morphologique interne, et la structure cristalline des échantillons.
- L'UV-DRS, cette technique permet de déterminer la symétrie locale des cations métalliques supportés.

5.2 UV-visible des solutions polymériques

5.2.1 UV-visible de la solution polyhydroxy-chromique

L'étude du polymère a été suivie par spectrométrie UV-Visible, ainsi que par la mesure du pH. On remarque que la solution aqueuse de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est de couleur bleue, et présente un maximum d'absorption à 407 et 575 nm. La couleur est dûe principalement aux ions monomériques Cr^{3+} [151]. Sachant que le polymère au chrome se prépare dans une solution basique et comme, la basicité augmente en ajoutant du Na_2CO_3 , la première bande a été décalée de 407 à 421 nm, et la seconde bande de 575 à 587 nm (voir figure 5-1).

La couleur vire au bleu verdâtre, puis au vert foncé jusqu'à ce que le chrome hydrolysé précipite. Ce qui montre bien la formation d'une nouvelle espèce polymérique au chrome, largement étudiée par Ardon et coll. [152-154].

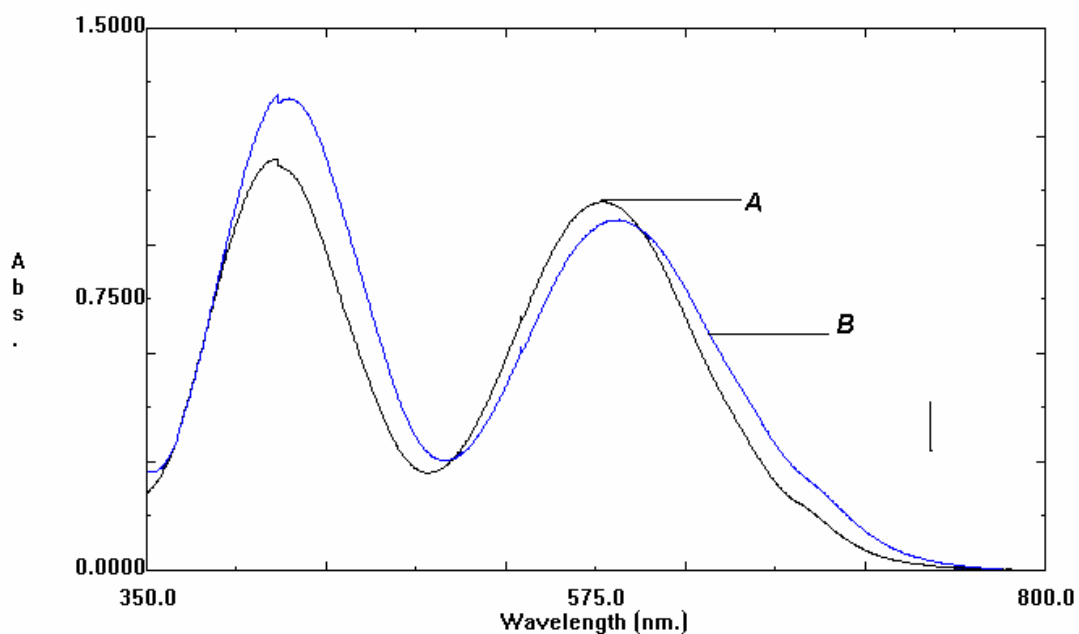


Figure 5-1 : Spectre UV visible des solutions de nitrate de chrome 0.01M. (A) fraîchement préparée à 25 °C; (B) vieillie à 25 °C pendant 36 h.

Cette espèce n'est autre qu'un dimère ayant deux formules stœchiométriques possibles [155], et un trimère de formule $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{3+}$ [151,153,156,157]. Comme le montre la figure 5-2. ci-dessous, le dimère peut donner un tétramère ouvert ou fermé.

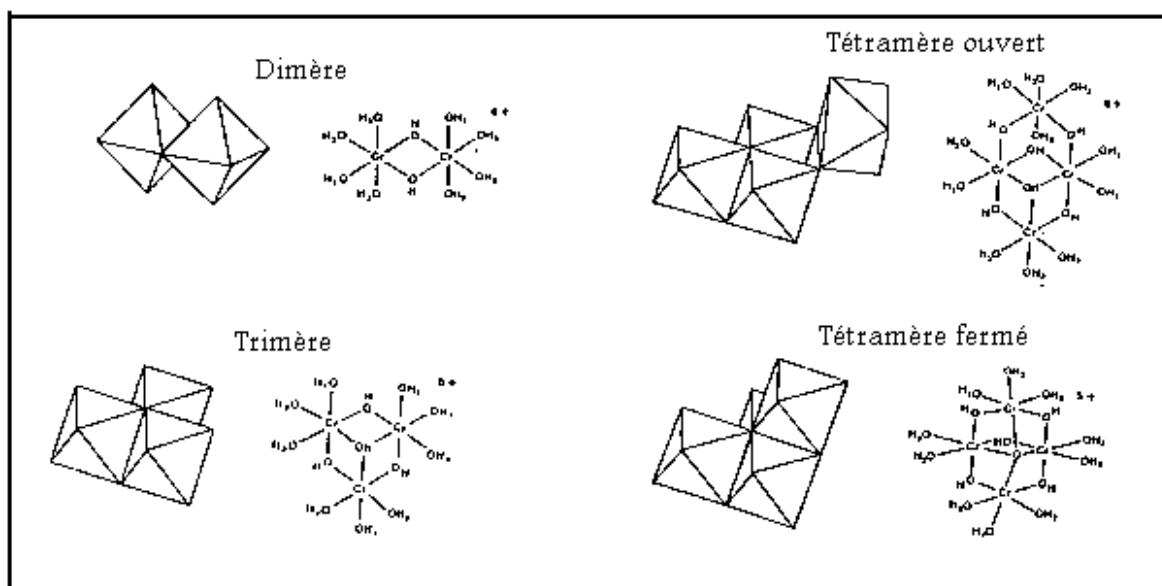
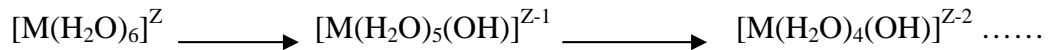


Figure 5-2 : Structure des espèces polycationiques de chrome [158].

L'hydrolyse de cations est envisagée comme étant un déplacement progressif des protons à partir des molécules d'eau .



La réaction peut continuer jusqu'à ce que toutes les molécules d'eau, en coordination avec le cation métallique, aient perdu leurs protons , et former des unités d'oligomères [159].

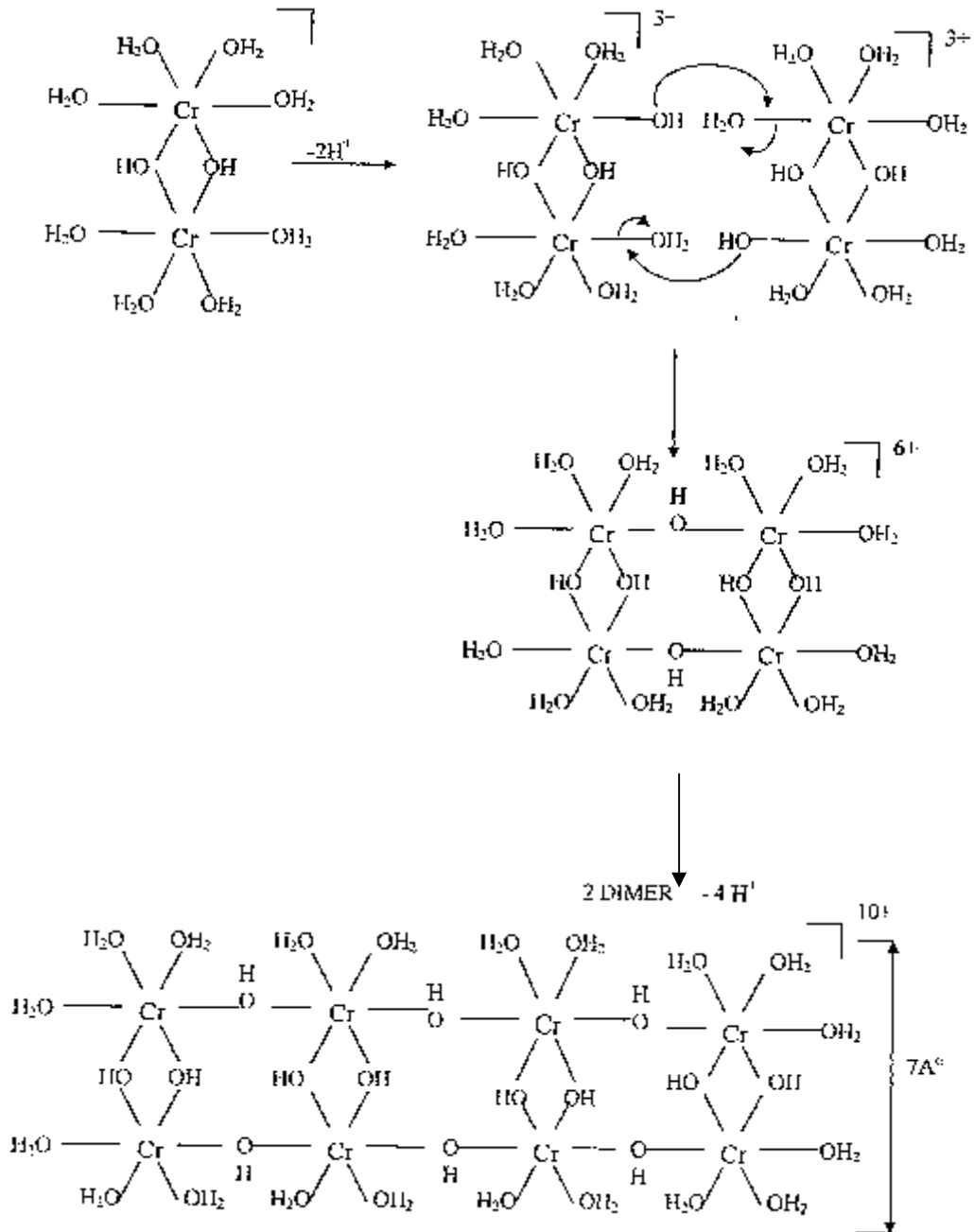


Figure 5-3 : Représentation de la réaction de formation du polyhydroxychromique [160].

La formation du polyhydroxychromique se fait par la polymérisation d'unités oligomères liées par ponts oxo ou hydroxo. On considère le cas de la polymérisation d'un dimère qui est illustrée par la figure 5-3 ci-dessus.

Les molécules d'eau coordonnées sur l'unité du dimère peuvent perdre leurs protons et entraînent davantage la formation d'oligomères, jusqu'à l'obtention d'un grand polymère hydroxychromique planaire, d'environ 7Å d'épaisseur [161].

5.2.2 UV-Visible de la solution polyhydroxy alumino-chromique

Le vieillissement de la solution pontante mixte a un effet notable sur le déplacement des bandes d'adsorption du chrome. En effet, plus le temps est important, plus les bandes se déplacent vers les plus grandes longueurs d'ondes et s'aplatissent davantage. Ce qui révèle la formation d'autres espèces polymériques liées à la présence d'aluminium mais de moindre intensité.

5.3 pH des solutions polymériques

Le pH est un paramètre très important pour l'intercalation des argiles. La montmorillonite fixe des cations par échange ionique pour des valeurs de pH du mélange supérieures au point isoélectrique (nous rappelons que le point isoélectrique est la valeur du pH pour lequel la surface de l'argile est électriquement neutre, valeur qui se situe autour de 2 à 3) [162].

5.3.1 pH de la solution polyhydroxy chromique

On remarque que le pH de la solution polyhydroxy-chromique chute plus rapidement avec une solution chauffée à reflux, que pour la solution laissée à température ambiante. Cela implique que le chauffage a permis l'accélération de la polymérisation, voir (tableau 5-1).

Tableau 5-1 : Variation du pH en fonction du temps, et de la température d'hydrolyse:

Température (°C) \ Temps (h)	25	60	95
1	3,74	2,93	2,48
4	3,62	2,79	2,34
36	3,49	2,65	2,23

D'après le tableau 5-1, on remarque que le pH varie peu avec le temps, et la température. Cependant, la température a un effet supérieure.

L'hydrolyse est essentiellement complète après une durée de réaction de 36 h à 95 °C. Effectivement les températures les plus élevées d'hydrolyses ont permis d'avoir accès à de grands polymères [59].

5.3.2 pH de la solution polyhydroxy alumino-chromique

Nous remarquons que les solutions polymériques préparées avec les différents rapports Cr/Al ont un pH acide peu variable en fonction du temps de vieillissement (tableau 5-2). Cette acidité est liée à la libération des protons H^+ lors de la conversion des espèces monomériques simples en espèces hydroxymétalliques polymériques (réaction de polymérisation). Comme les concentrations en métaux sont faibles, la variation du pH est peu significative.

Tableau 5-2 : Variation du pH des solutions polyhydroxy alumique-chromique:

Cr/Al	0.0	0.2	0.6	1.2	5
pH initial	3,83	3,90	4,19	4,09	3,93
pH final	2,83	2,90	3,51	3,32	3,63

5.4 Etude par diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX), nous permet de mettre en évidence la stabilité thermique et les transformations structurales que subit la montmorillonite sodique.

5.4.1 Purification de la bentonite

L'étude comparative des spectre DRX de deux montmorillonites, brute et purifiée, a montré ce qui suit : Les raies mettant en évidence la présence d'impuretés cristallines tels le quartz, feldspath, calcite, ...ont quasiment disparu sur le spectre de la montmorillonite purifiée. De plus, la distance interfoliaire initialement de 12.77Å passe à une valeur de 15.07Å, confirmant ainsi la purification de la montmorillonite.

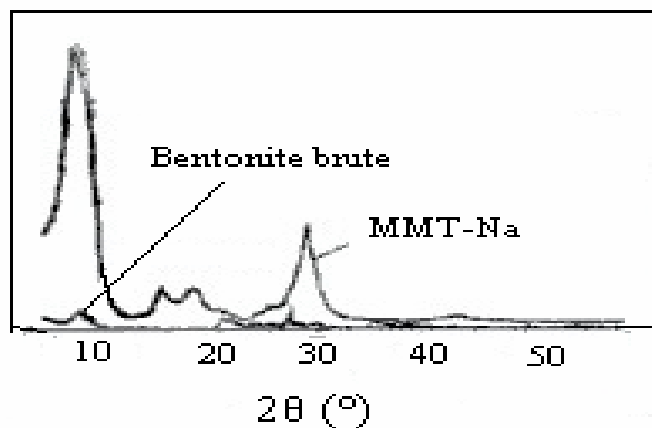


Figure 5-4: Diffractogramme de la montmorillonite sodique (MMT-Na) non calcinée, et de la bentonite brute.

5.4.2 Complexe inorgano-montmorillonite (MMT-Cr)

5.4.2.1 L'effet du temps d'hydrolyse sur la distance basale

La distance basale des différents échantillons, préparés à différents temps d'hydrolyse est présentée au tableau 5-3.

Les conditions de synthèse étant les suivantes:

$R = 2 \text{ meq CO}_3^{2-} / \text{mmol Cr}^{3+}$

température d'hydrolyse $T_{\text{hy}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Tableau 5-3: L'effet du temps d'hydrolyse sur la distance basale de la MMT-Cr.

Temps (h)	d_{001} (Å)
1	18,30
4	18,66
36	18,98

D'après le tableau 5-3, on note que le temps d'hydrolyse est favorable à l'ouverture des feuillets de l'argile. L'hydrolyse est complète après une durée de réaction de 36 h, ce qui permet d'avoir de grands polymères [59].

En effet, 36 heures semblent être un temps optimum à une ouverture maximale des feuillets, permettant l'insertion d'un polymère assez volumineux [59]. Toutefois, il est à noter que lorsque le temps d'hydrolyse passe de 1 à 36 h la distance basale n'augmente que de 3,72 %.

5.4.2.2 L'effet de la température d'hydrolyse sur la distance basale

La distance basale des différents échantillons, préparés à différentes températures d'hydrolyse, est présentée au tableau 5-4.

Les conditions de synthèse étant les suivantes:

$$R = 2 \text{ meq CO}_3^{2-} / \text{mmol Cr}^{3+}$$

temps d'hydrolyse $t_{hy} = 36 \text{ h}$.

Tableau 5-4: L'effet de la température d'hydrolyse sur la distance basale de la MMT-Cr.

Température (°C)	d_{001} (Å)
25	18,98
60	19,01
95	19,13

L'étude de l'effet de la température de polymérisation sur les argiles pontées au chrome a été entreprise. D'emblée, on constate que la température d'hydrolyse est en faveur de l'ouverture de l'espace interfoliaire. Lorsque la température passe de 25 à 95 °C, la distance basale augmente d'environ 0,79 %. La température de polymérisation a un effet notable sur la structure de l'argile pontée finale.

La température de 95 °C semble être la température de polymérisation la plus appropriée. En effet, l'argile intercalée à cette température, associée à un temps prolongé (36 h), et un rapport Cr /argile de 50 mmole /g, présente une distance basale de 19,3 Å à 150 °C.

5.4.2.3 L'effet du rapport métal / argile sur la distance basale

La distance basale des différents échantillons préparés à différents rapports métal/argile, est présentée au tableau 5-5.

Les conditions de synthèse étant les suivantes:

$$R = 2 \text{ meq CO}_3^{2-} / \text{mmol Cr}^{3+}$$

température d'hydrolyse $T_{hy} = 95 \text{ °C}$

temps d'hydrolyse $t_{hy} = 36 \text{ h}$

Tableau 5-5: L'effet du rapport métal/argile sur la distance basale de la MMT-Cr.

Métal/argile (mmol/g)	d_{001} (Å)
2	17,38
10	19,13
50	19,30
80	10

Nous avons réalisé le pontage au chrome seul dans différents rapports Cr /argile (2, 10, 50, 80 mmoles/g) à 95 °C pendant 36 h avec $R=2 \text{ méq CO}_3^{2-} / \text{mmol Cr}^{3+}$. Nos résultats montrent, que plus le rapport Cr /argile est grand, plus l'intercalation est intéressante. Néanmoins, 50 mmol/g représente un maximum d'ouverture interfoliaire $d_{001}=19,3 \text{ Å}$ à 150 °C. Au delà de ce rapport, une chute spectaculaire à 10 Å est notée à la même température. Ceci peut se traduire par le fait que le polymère formé est trop grand pour qu'il puisse s'insérer entre les feuillets.

De plus, pour de faibles rapports (2 mmoles/g), les espacements basaux sont nettement bas. Ce qui se traduit comme suit :

Lorsque la suspension montmorillonitique sodique est traitée avec un excès de solution polymérique, tous les ions Na^+ facilement échangeables, sont remplacés par les polymères. Ainsi les ions Na^+ sont désorbés et les complexes sont adsorbés sur tous les sites interfoliaires inoccupés. Par contre, lorsque la même quantité de la suspension est traitée par une solution polymérique insuffisante, les sites d'échange sont partiellement occupés par les polymères. L'espace interfoliaire est occupé à la fois par les ions Na^+ et les espèces polymériques d'une manière désordonnée, cela implique un faible élargissement basal dû à l'hétérogénéité de l'espace interfoliaire, des piliers peu nombreux, et dispersés. Il se produit donc un écrasement des feuillets dès que les échantillons sont soumis à la calcination (voir figure 5-5).

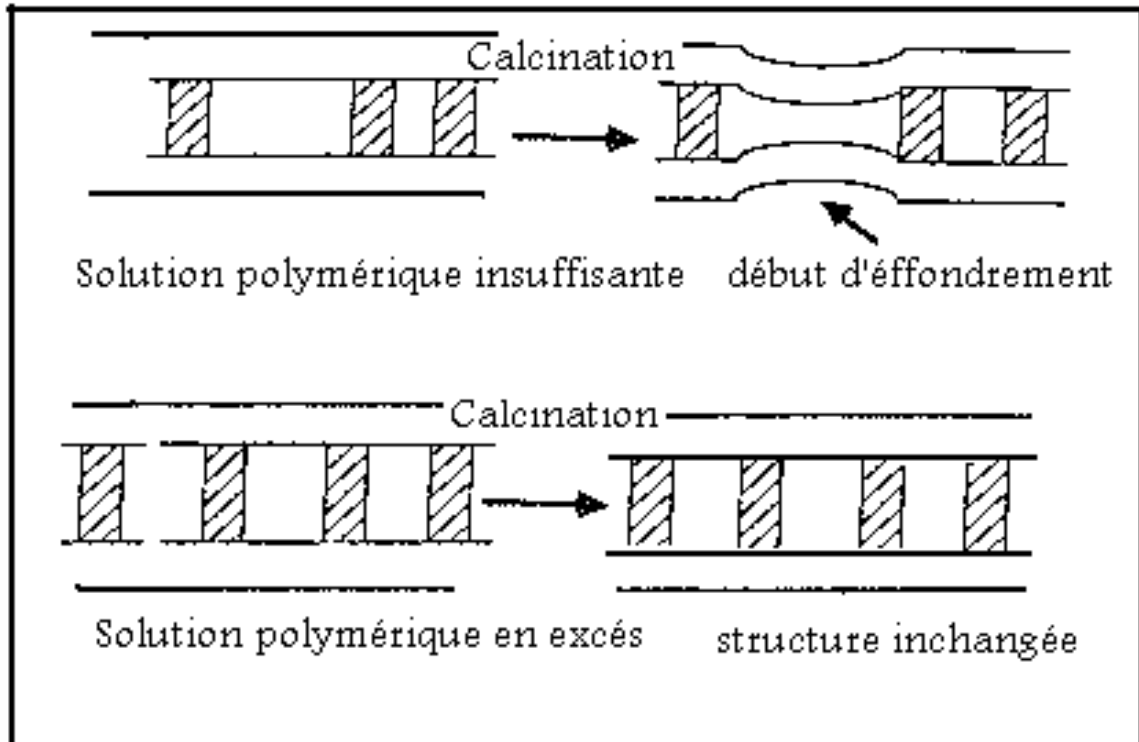


Figure 5-5: Représentation schématique de l'effet du métal /argile sur l'intercalation [163].

5.4.3 Complexe inorgano-montmorillonite (MMT-Cr-Al)

5.4.3.1 L'effet du rapport Cr/Al sur la distance basale

La distance basale des différents échantillons préparés aux différents rapports Cr/Al, est présentée au tableau 5-6.

Tableau 5-6: L'effet du rapport Cr/Al sur la distance basale.

Cr/Al	d_{001} (Å)
0	20,8
0,2	20,92
0,6	20,33
1,2	18,43
5	13,61

L'étude du pontage mixte au Cr-Al a montré que plus le rapport est grand, plus la distance basale s'amointrie. En effet, lorsque le rapport passe de 0,2 à 5, la distance basale chute de 20,92 à 13,61 Å. Ce résultat va curieusement à l'encontre des travaux de D. Zhao et coll. [67]. Pour un faible rapport Cr/Al = 0,2, la distance basale est similaire à celle obtenue pour l'aluminium seul. Seulement lorsque ce rapport augmente, l'espace interfoliaire diminue nettement par rapport à celui de l'aluminium seul. Au fait, le chrome contribue au réarrangement des piliers comme l'indique la figure 5-6.

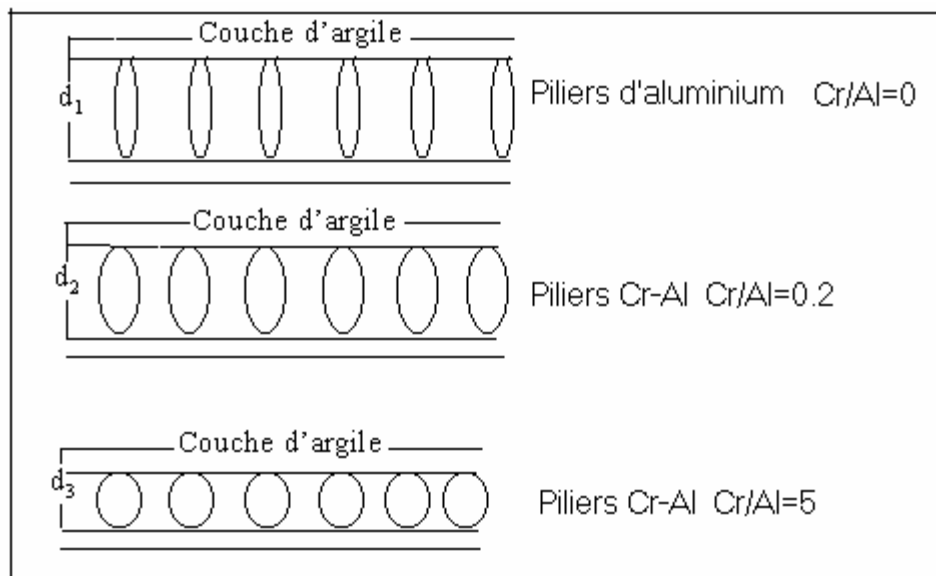


Figure 5-6 : Description schématique de l'effet du rapport Cr/Al sur la distance basale

5.5 Etude de la stabilité thermique sur la distance basale

5.5.1 Complexe inorgano-montmorillonite (MMT-Cr)

La distance basale des différents échantillons, calcinés à différentes températures, est présentée au tableau 5-7.

Les conditions de synthèse étant les suivantes:

$$R = 2 \text{ meq CO}_3^{2-} / \text{mmol Cr}^{3+}$$

température d'hydrolyse $T_{hy} = 95 \text{ }^\circ\text{C}$

temps d'hydrolyse $t_{hy} = 36 \text{ h}$

rapport métal/argile = 50 mmol / g d'argile

Tableau 5-7: L'effet de la température de calcination sur la distance basale de la MMT-Cr.

Température (°C)	d_{001} (Å)
150	19,30
250	18,82
300	17,59
400	10,10

L'observation de l'effet du traitement thermique sur le pic d_{001} est une voie permettant l'étude de la stabilité thermique des argiles pontées .

Le traitement thermique consiste, à calciner la montmorillonite intercalée au chrome, à différentes températures, avec une montée de température lente, sous un flux d'hélium (5 l/h). L'air n'a pas été utilisé, pour éviter l'oxydation du chrome [59]. Cette calcination permet d'éliminer les eaux constituant l'argile, et les groupements OH restants pour, d'une part, éliminer certaines impuretés telles que les carbonates, et d'autre part, permettre la formation des piliers d'oxyde de chrome.

Ces derniers permettent d'obtenir des solides microporeux dotés d'une grande capacité adsorptive.

La calcination conduit à une légère diminution de la distance basale d_{001} comme le montre le tableau 5-7 , ceci explique la déshydratation et la deshydroxylation des polymères.

D'après cette étude, on constate que l'argile obtenue est stable jusqu'à 300 °C. La distance basale, qui initialement valait 19,30 Å, est descendue à 17,5 Å seulement. Toutefois elle reste intéressante. Au delà de cette température, l'argile perd de sa stabilité et le pilier s'effondre ($d_{001}= 10,1$ Å à 400 °C)

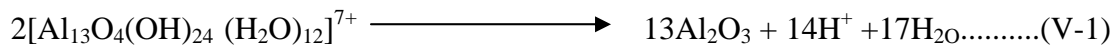
5.5.2 Complexe inorgano-montmorillonite (MMT-Cr-Al)

Le traitement thermique consiste à calciner la montmorillonite intercalée aux polyoxocations jusqu'à une température de 400 °C avec une montée de température lente,

sous un flux d'oxygène (5 l/h). Cette calcination permet d'éliminer les eaux constituant l'argile, et les groupements OH restants pour éliminer certaines impuretés telles que les carbonates, et former les piliers aluminiques et chromiques

En effet, la calcination de l'hydroxyde d'aluminium conduit à la deshydroxylation et formation d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , ce qui donne naissance à un pilier d'oxyde rigide dont les protons libérés pénètrent dans les couches silicates [164].

Ce processus peut être exprimé par l'équation (V-1) :



Dans le cas du pontage mixte, la calcination des hydroxydes CrAl permet de convertir les Cr^{3+} à des piliers d'oxydes rigides Cr_2O_3 [32,67].

Tableau 5-8: L'effet de la température de calcination sur la distance basale de la MMT-Cr-Al.

Cr/Al	$d_{001}(\text{Å})$	
	150°C	400°C
0	20,8	19,39
0,2	20,92	17,8
0,6	20,33	17,11
1,2	18,43	16
5	13,61	10

Le tableau 5-8 montre les échantillons mixtes préparés avec des rapports Cr/Al variant entre 0 et 1,2, semblent être stable même à 400 °C. A titre d'exemple, le rapport Cr/Al = 1,2 présente la plus basse d_{001} à 400 °C, toutefois elle reste très intéressante (16 Å). Contrairement au rapport Cr/Al = 5, la distance interfoliaire est sensible au traitement thermique. Elle chute de 13,61 à 10 Å.

5.6 Mesure texturale

La physisorption d'azote à 77 K nous renseigne sur la surface spécifique. Lorsque le pontage est adéquat, les surfaces spécifiques des argiles pontées sont en principe importantes.

5.6.1 Complexe inorgano-montmorillonite (MMT-Cr)

5.6.1.1 L'effet du temps d'hydrolyse sur la surface spécifique

On reporte sur le tableau 5-9 les surfaces spécifiques de la MMT-Cr en fonction du temps d'hydrolyse.

Les conditions de synthèse étant les suivantes:

$$R = 2 \text{ meq CO}_3^{2-} / \text{mmol Cr}^{3+}$$

Temperature d'hydrolyse = 25 °C

Tableau 5-9: L'effet du temps d'hydrolyse sur la surface spécifique de la MMT-Cr.

Temps (h)	BET (m ² /g)
1	131
4	168
36	184

L'évolution des surfaces spécifiques des différents échantillons, préparés à différents temps d'hydrolyse, va dans le même sens que les valeurs des distances basales.

La surface spécifique de la montmorillonite purifiée étant de 91m²/g se voit augmenter avec l'effet du temps de vieillissement de la solution pontante. En effet, dès 1heure, la surface s'élève à 131, puis à 184 m²/g lorsque le temps est maximum. Cette évolution suggère un système poreux dans l'espace interfoliaire des argiles, comme l'ont reporté Khalaf et coll.[165].

5.6.1.2 Effet de la température d'hydrolyse sur la surface spécifique

Le tableau 5-10 rassemble les valeurs de la surface spécifique exprimée, en m^2/g en fonction de la température d'hydrolyse de la montmorillonite intercalée au chrome.

Les conditions de synthèse étant les suivantes:

$$R = 2 \text{ meq CO}_3^{2-}/\text{mmol Cr}^{3+}$$

temps d'hydrolyse = 36 h

Tableau 5-10: L'effet de la température d'hydrolyse sur la surface spécifique de la MMT-Cr.

Température (°C) d'hydrolyse	BET (m^2/g)
25	184
60	191
95	196

L'élévation de la température d'hydrolyse semble favorable au développement de la porosité. En effet, lorsque la température passe de 25 à 95 °C, la surface spécifique augmente de 184 à 196 m^2/g . Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la température d'hydrolyse favorise davantage la polymérisation des hydroxydes métalliques. Une fois insérés dans l'espace interfoliaire, les polymères calcinés laissent de petits pores, mais plus nombreux comme l'indique la figure 5-7 ci dessous.

Les micropores résultent de la formation des piliers oxyde entre les feuillets de l'argile.

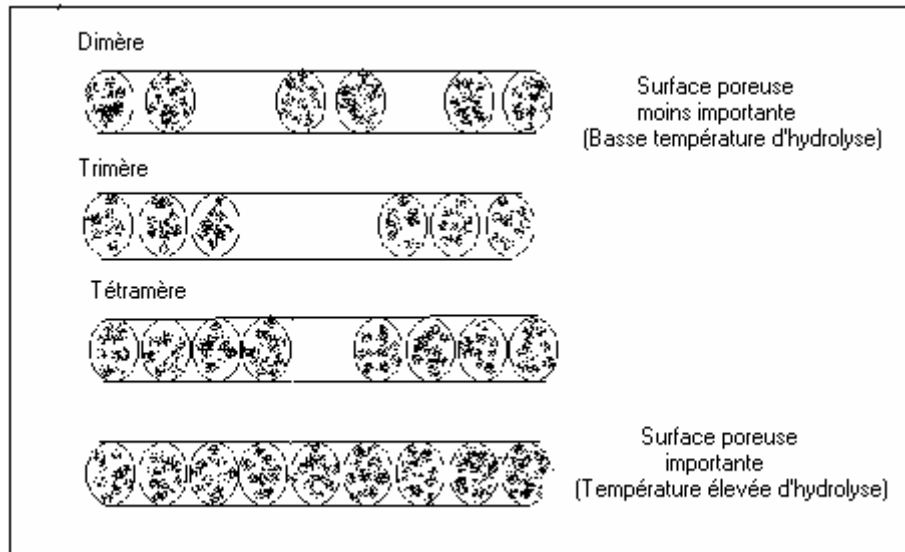


Figure 5-7 : Description schématique de la porosité

5.6.1.3 Effet du rapport métal/argile sur la surface spécifique

L'effet de la quantité de chrome introduite par rapport à la quantité argileuse a été étudié en faisant varier le rapport métal/argile. Les quatre essais effectués correspondent à des rapports de 2, 10, 50, et 80 mmol/g d'argile. Ils sont réalisés à une température d'hydrolyse de 95 °C, un temps d'hydrolyse de 36 h, et $R = 2 \text{ meq CO}_3^{2-}/\text{mmol Cr}^{3+}$. L'évolution de la surface spécifique est présentée à la figure 5-8.

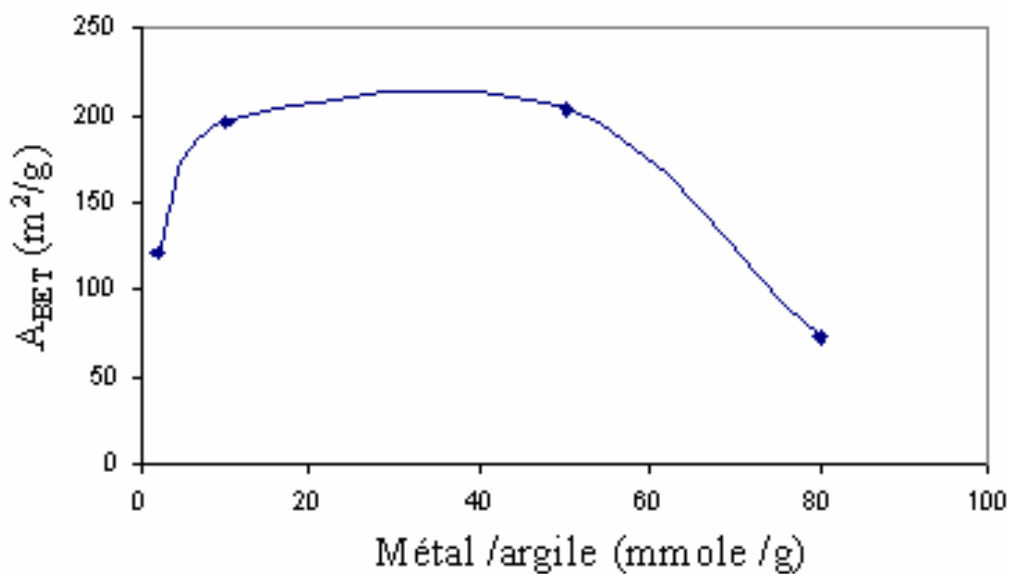


Figure 5-8: Surfaces spécifiques de l'argile intercalée avec différents rapports métal/argile

L'évolution de la surface spécifique présente un palier entre 10 et 50 mmole/g où la surface oscille autour de 200 m²/g. Au delà, cette valeur chute pour atteindre 73 m²/g. Cette baisse de l'aire spécifique pourrait s'expliquer par un nouveau réarrangement des piliers à l'intérieur de l'espace interfoliaire, soit au polymère qui n'a pas pu pénétrer entre les feuillets justement en raison de son gros volume.

5.6.1.4 Effet de la température de calcination sur la surface spécifique

L'évolution des surfaces spécifiques des différents échantillons, calcinés à différentes températures est reprise sur la figure 5-9

Les conditions de synthèse étant les suivantes:

$R = 2 \text{ meq CO}_3^{2-} / \text{mmol Cr}^{3+}$

température d'hydrolyse $T_{\text{hy}} = 95 \text{ }^\circ\text{C}$

temps d'hydrolyse $t_{\text{hy}} = 36 \text{ h}$

rapport métal/argile = 10 mmol /g d'argile.

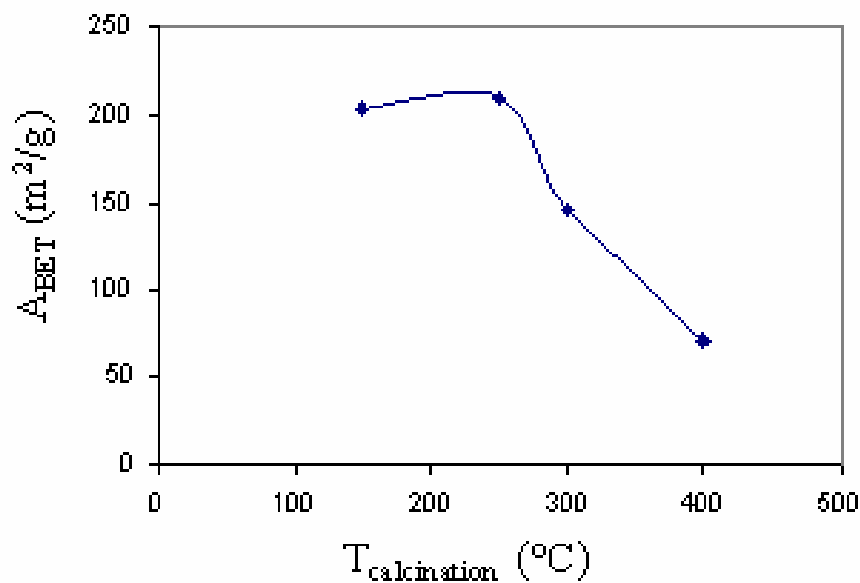


Figure 5-9: L'effet de la température de calcination sur les surfaces spécifiques

Cette figure montre bien que plus la température de calcination augmente, la surface diminue. Dans la gamme de stabilité de l'argile pontée (150-300 °C), la surface spécifique descend de 203 à 146 m²/g. La valeur de 400 °C semble être la température pénalisante où les piliers s'effondrent.

5.6.2 Complexe inorgano-montmorillonite (MMT-Cr-Al)

5.6.2.1 L'effet du rapport Cr/Al sur la surface spécifique

Les surfaces spécifiques des différents échantillons, préparés à différents rapports Cr/Al sont présentées dans la figure 5-10.

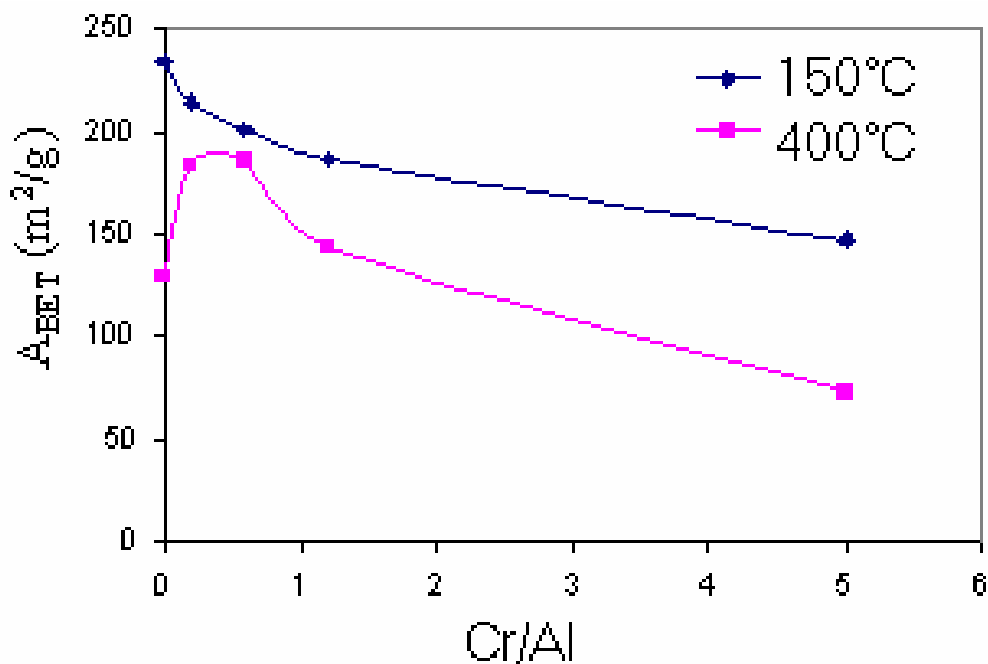


Figure5-10: L'effet du rapport Cr/Al des différents échantillons sur la surface spécifique.

D'après cette figure, on remarque que la surface spécifique augmente quand la valeur du rapport Cr/Al diminue. En effet, lorsque la valeur du rapport Cr/Al passe de 0,2 à 5 la surface spécifique des argiles intercalées passe de 214 à 147 m²/g. Ceci pourrait probablement être attribué au fait que les espèces chromiques bloquent les espaces interfoliaires, alors que les espèces aluminiques contribuent à la création d'espacement basal proprement dit. De plus, il est à noter que le comportement de la surface spécifique suit étroitement l'évolution de la distance basale.

5.7 Microscopie électronique à transmission

Contrairement à la SEM, la microscopie électronique à transmission (TEM) permet l'étude de la structure morphologique interne, et de la structure cristalline des échantillons.

5.7.1 Composition chimique des différents échantillons

L'analyse permet de qualifier et de quantifier les différents éléments se trouvant en surface des argiles. Les échantillons notés par ordre d'observation :

N₁ : Cr/Al =0

N₂ : Cr/Al =0,2

N₃ : Cr/Al =5

N₄: Cr/Al =1,2

Les figures (5-11, 5-12, 5-13, 5-14, 5-15) représentent quelques spectres caractéristiques de chaque échantillon.

Le spectre de l'échantillon N₁ (figure 5-11) montre la présence des éléments Si, Al, Mg, Fe, O, K, Cu, dans lequel les éléments Si et Al sont majoritaires. Le pic attribué au cuivre est présent sur toutes les figures, est dû, non à sa présence dans les matériaux argileux, mais à la composition même du porte échantillon.

L'analyse, au hasard, des plaques d'argile de l'échantillon N₂, donne toujours un signal de chrome à une teneur à peu près constante (figure 5-12, figure 5-18). Il faut noter qu'on ne voit pas de cristaux de chrome sur l'échantillon.

Par contre, sur l'échantillon N₄ la teneur en chrome semble augmenter (figure 5-13). Pour ce rapport Cr/Al =1,2, les cristaux de chrome ne sont pas forcément bien formés, mais amorcés car beaucoup de contraste apparaissent: zone riche en chrome (figure 5-20).

Pour l'échantillon N₃, il est difficile de se prononcer car l'argile est recouverte de cristaux de chrome (figure 5-14, figure 5-15, figure 5-16)

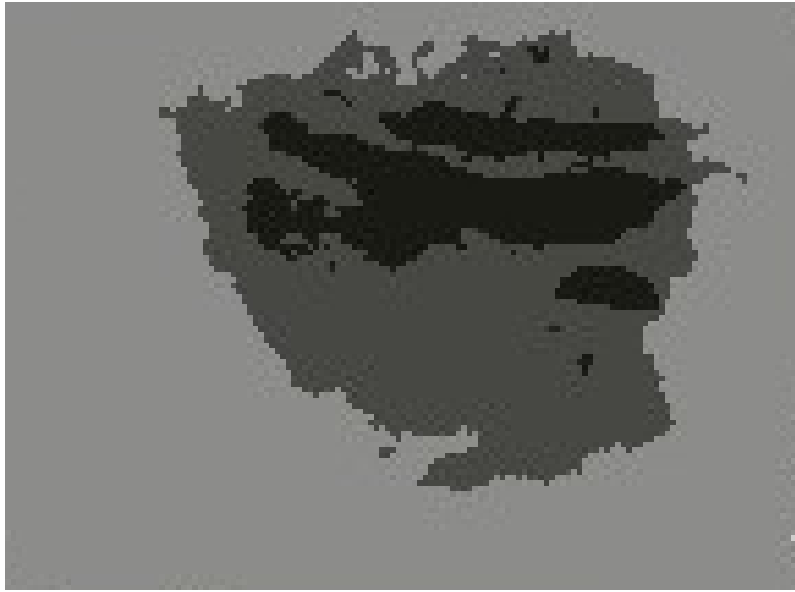


Figure 5-16: Photo de la morphologie et analyse EDX de l'échantillon N₃.

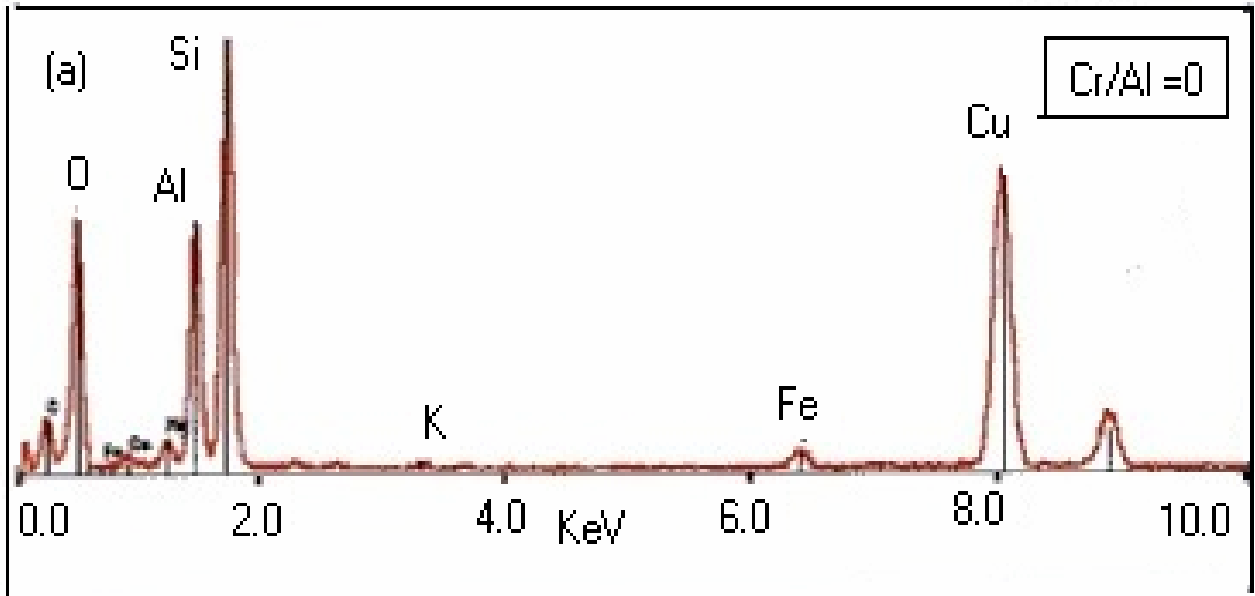


Figure 5-11: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon (a) Cr/Al = 0
(n1-14)

Tableau 5-11 : Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr/Al = 0
(n1-14)

L'élément	Masse (%)	Atome (%)	Oxyde (%)
Mg	1,60	1,34	2,65
Al	17,78	13,45	33,59
Si	28,40	20,64	60,75
K	0,46	0,24	0,55
Fe	1,91	0,70	2,45
O	49,86	63,62	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00

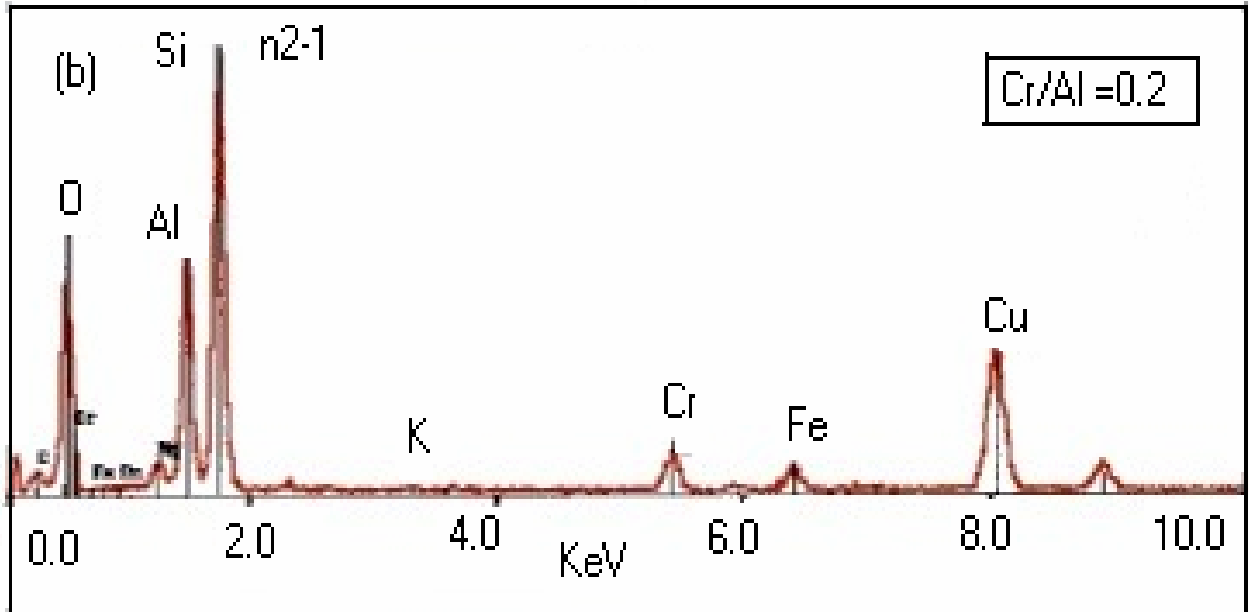


Figure 5-12: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon (b) Cr/Al=0,2
(n2-1)

Tableau 5-12 : Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al =0,2
(n2-1)

L'élément	Masse (%)	Atome (%)	Oxyde (%)
Mg	1,65	1,41	2,74
Al	16,17	12,43	30,56
Si	27,63	20,40	59,10
K	0,23	0,12	0,28
Fe	2,07	0,77	2,66
O	49,06	63,60	0,00
Cr	3,19	1,27	4,66

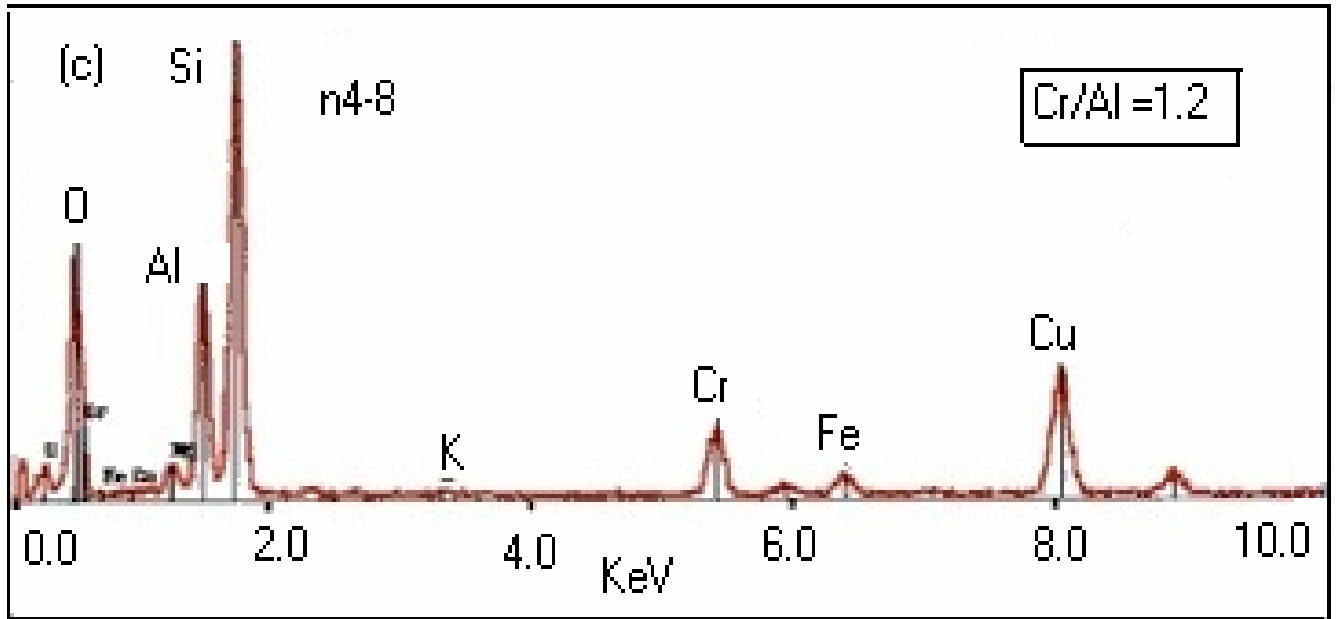


Figure 5-13: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon (c) Cr/Al=1,2.
(n4-8)

Tableau 5-13: Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr /Al =1,2
(n4-8)

L'élément	Masse (%)	Atome (%)	Oxyde (%)
Mg	1,89	1,63	3,13
Al	13,77	10,72	26,03
Si	27,83	20,80	59,52
K	0,28	0,15	0,34
Fe	1,86	0,70	2,39
O	48,50	63,63	0,00
Cr	5,87	2,37	8,58

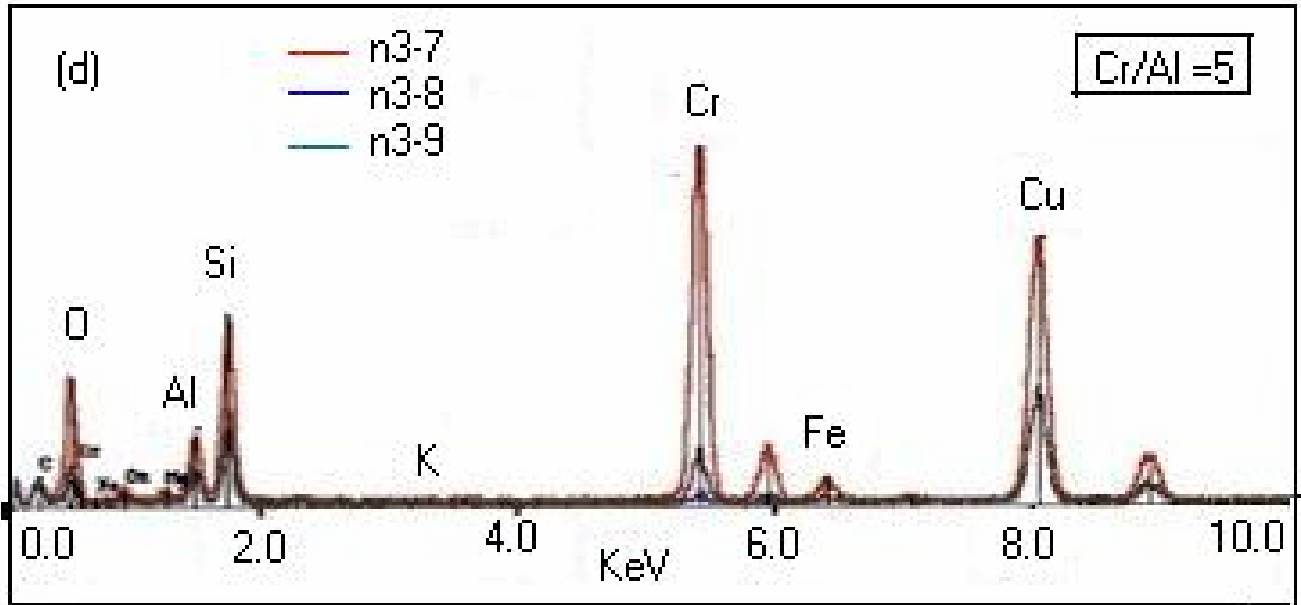


Figure 5-14: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon (d) Cr/Al=5. (n3-7), (n3-8), (3-9).

Tableau 5-14: Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al =5 (n3-7)

Elément	Masse (%)	Atome (%)	Oxyde (%)
Mg	0,65	0,69	1,09
Al	4,98	4,69	9,41
Si	13,34	12,08	28,54
K	0,10	0,06	0,12
Fe	2,16	0,99	2,78
O	39,03	62,06	0,00
Cr	39,73	19,43	58,06

Tableau 5-15: Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al =5
(n3-8)

Elément	Masse (%)	Atome (%)	Oxyde (%)
Mg	0,52	0,45	0,86
Al	13,84	10,73	26,15
Si	29,53	21,98	63,17
K	0,53	0,29	0,64
Fe	2,96	1,11	3,81
O	48,94	63,97	0,00
Cr	3,66	1,47	5,35

Tableau 5-16: Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al =5
(n3-9)

Elément	Masse (%)	Atome (%)	Oxyde (%)
Mg	0,80	0,74	1,32
Al	9,83	8,19	18,54
Si	23,28	18,64	49,80
K	0,00	0,00	0,00
Fe	2,17	0,87	2,79
O	45,10	63,41	0,00
Cr	18,82	8,14	27,51

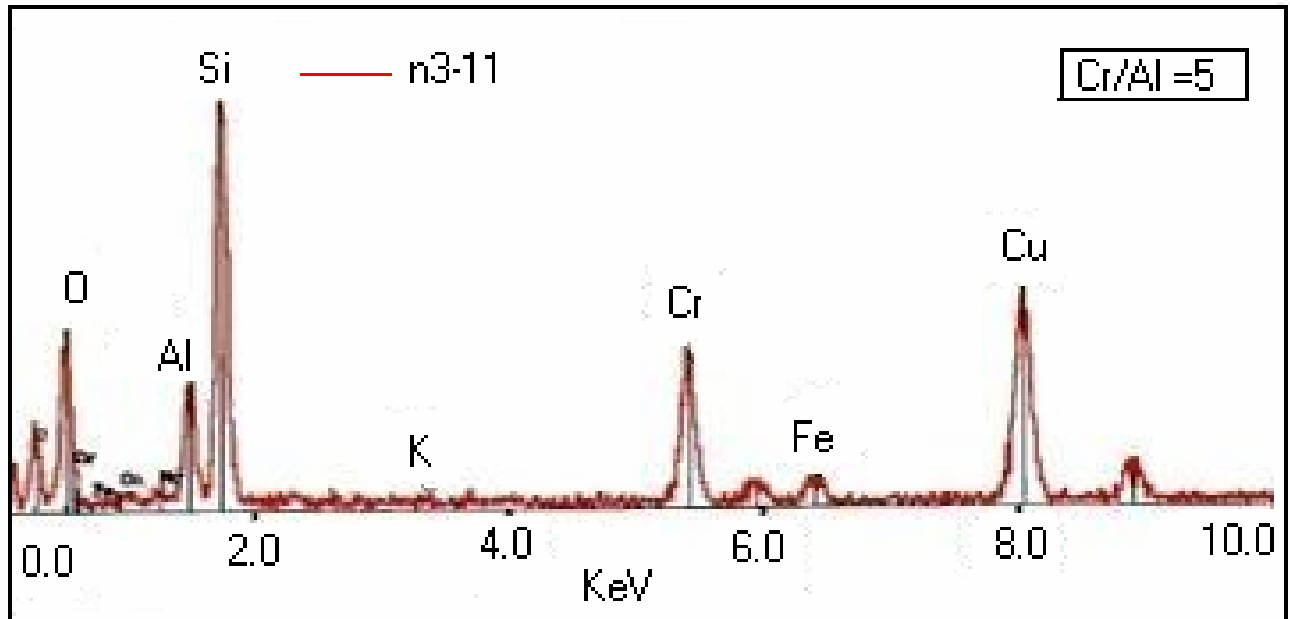


Figure 5-15: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cr/Al=5.
(n3-11)

Tableau 5-17: Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al =5
(n3-11)

Elément	Masse (%)	Atome (%)	Oxyde (%)
Mg	0,68	0,61	1,12
Al	8,30	6,76	15,68
Si	27,66	21,64	59,18
K	0,32	0,18	0,38
Fe	2,62	1,03	3,37
O	46,55	63,93	0,00
Cr	13,86	5,85	20,25

Nous avons regroupé dans les tableaux quelques résultats d'analyse chimique pour les différents échantillons. Les compositions élémentaires massiques et atomiques des différents argiles sont alors présentées.

D'après ces tableaux, on note l'absence totale de l'élément Ca dans cette analyse ainsi que le Cl, ce qui montre que le lavage a été bien effectué. On remarque également que la plus grande proportion est attribuée au silicium et à l'aluminium (éléments principaux de la composition des argiles).

L'analyse montre que l'élévation du rapport Cr/Al entraîne l'augmentation de la teneur en chrome, apparition de cristaux de chrome ou oxyde de chrome visible en N₄ et N₃ (tableau 5-13, 5-14). De plus, nous soupçonnons la possibilité de formation de phyllosilicate de chrome pour ces même échantillons N₄ et N₃.

Par ailleurs, pour l'échantillon N₃, le spectre des rayons X montre une moindre cristallinité (voir tableau 5-8). Cette baisse de cristallinité peut être attribuée au fait que le spectre de l'argile serait vraisemblablement masqué par celui des cristaux de chrome.

L'analyse de l'échantillon N₃ (figure 5-14) montre, pour la zone n3-7 l'existence probable de phyllosilicate de chrome, ou ourlé d'argile riche en chrome, l'analyse n3-8 indique l'absence de chrome, alors que pour le n3-9 il y a apparition de cristal de chrome sur l'argile. Ces remarques sont représentées schématiquement sur la figure 5-17.

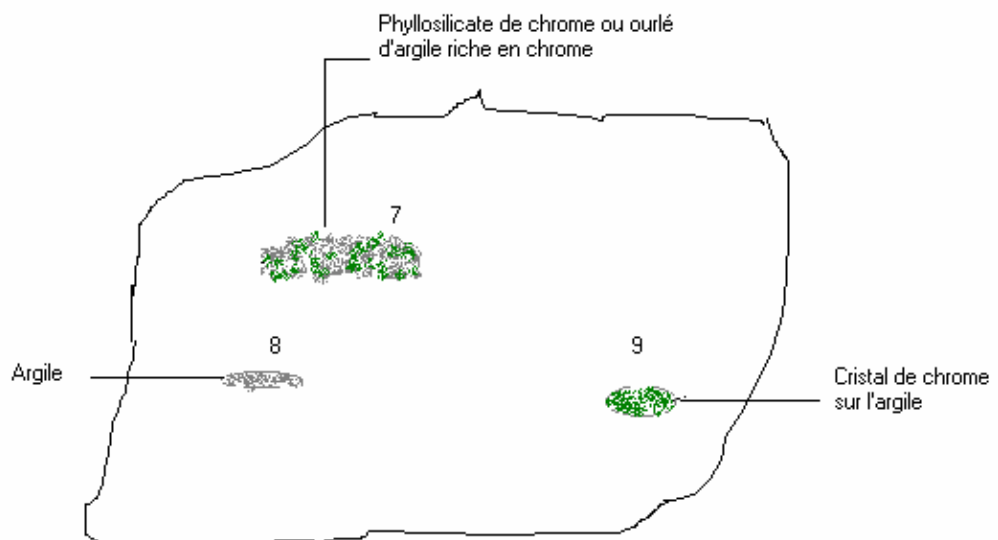


Figure 5-17 : Représentation schématique de l'échantillon N₃.

Tableau 5-18: Comparaison des compositions massiques des différents échantillons.

Elément	Cr /Al =0	Cr /Al =0,2	Cr /AL =1,2	Cr /Al =5
Mg	1,93	1,65	0,68	0,28
Al	18,51	16,17	11,73	4,20
Si	27,41	27,63	33,12	9,96
K	0,32	0,23	0,18	0,13
Fe	2,18	2,07	0,67	1,09
O	49,65	49,06	50,35	37,31
Cr	0,00	3,19	3,27	47,04

La comparaison des pourcentages massiques dans les différents échantillons pour une zone donnée montre que lorsque le rapport Cr/Al augmente, on remarque que la teneur en aluminium diminue. Tandis que la composition en chrome varie peu pour les faibles rapports (0; 0,2; 1,2), et devient importante (12 fois plus grande) lorsque le rapport passe à 5. Ce pourcentage de chrome représente environ la moitié de la composition en ce point (47,04 %).

5.7.2 Morphologie externe des différents échantillons

Nous présentons également les photos (voir figure 5-18, 5-19, 5-20, 5-21) prises par le détecteur aux électrons secondaires pour montrer la morphologie externe des échantillons. Les images obtenues sont traduites par des contrastes d'absorption ou de diffraction. Et, les commentaires sont résumés au tableau 5-19.

Tableau 5-19: Résultats de la morphologie externe
des différents échantillons.

Echantillons	Morphologie par Microscope Electronique A Transmission
Cr/Al=0	<p>Pas de contraste, donc pas de cristaux. Deux types d'argile :</p> <p>a- argile ourlée sur les bords ou perturbée, avec diffraction type Debye Scherrer. Mg, Al, Si, K, Fe (K, Fe variable), (voir appendice, spectres n1-2 et n1-14).</p> <p>b- Argile avec diffraction type monocristal. Al, Si, K, un peu de Fe et Mg (voir appendice, spectre n1-4). (voir figure 5-18).</p>
Cr/Al=0.2	<p>Plus délicat, il ressemble plutôt à l'échantillon précédent (Cr/Al=0). Il y a quelques rares cristaux de chrome. (voir figure5-19)</p>
Cr/Al=1.2	<p>Même aspect que l'échantillon dont le rapport Cr/Al est égal à 5, mais les cristaux ou oxydes de chrome sont moins abondant (voir figure 5-20).</p>
Cr/Al=5	<p>Des cristaux de chrome ou oxyde de chrome, pratiquement sur toute la surface, parfois de forme hexagonale. Ils recouvrent ou entourent les argiles. (voir figure 5-21).</p>

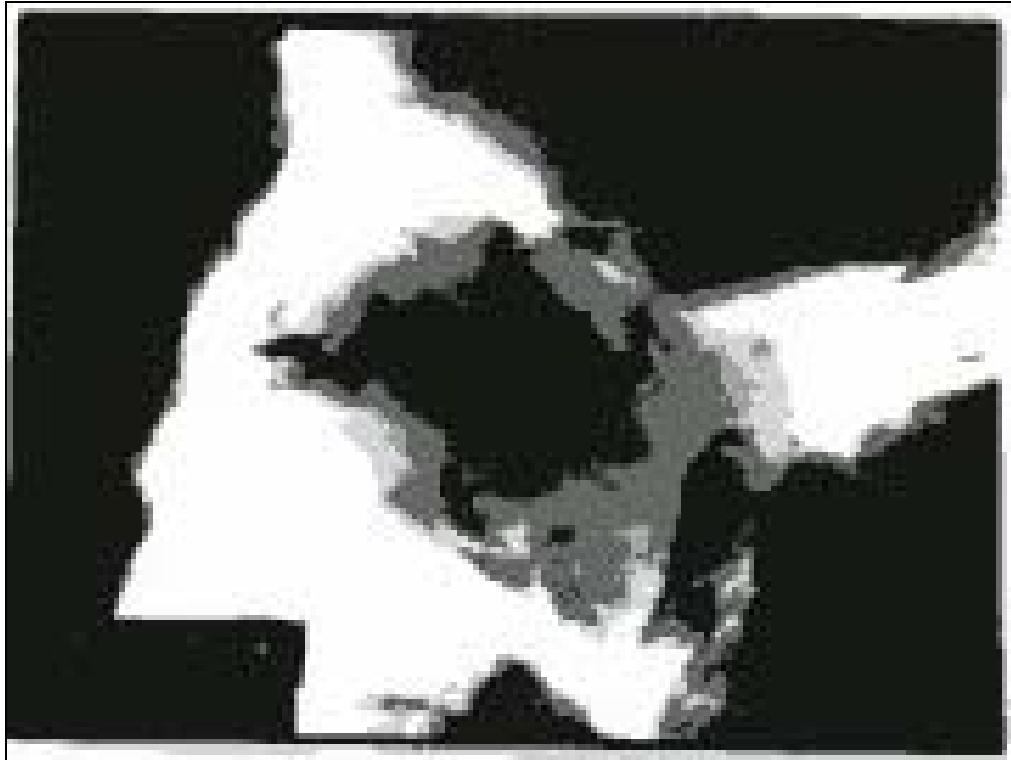


Figure 5-18: Morphologie externe de l'échantillon N₁.

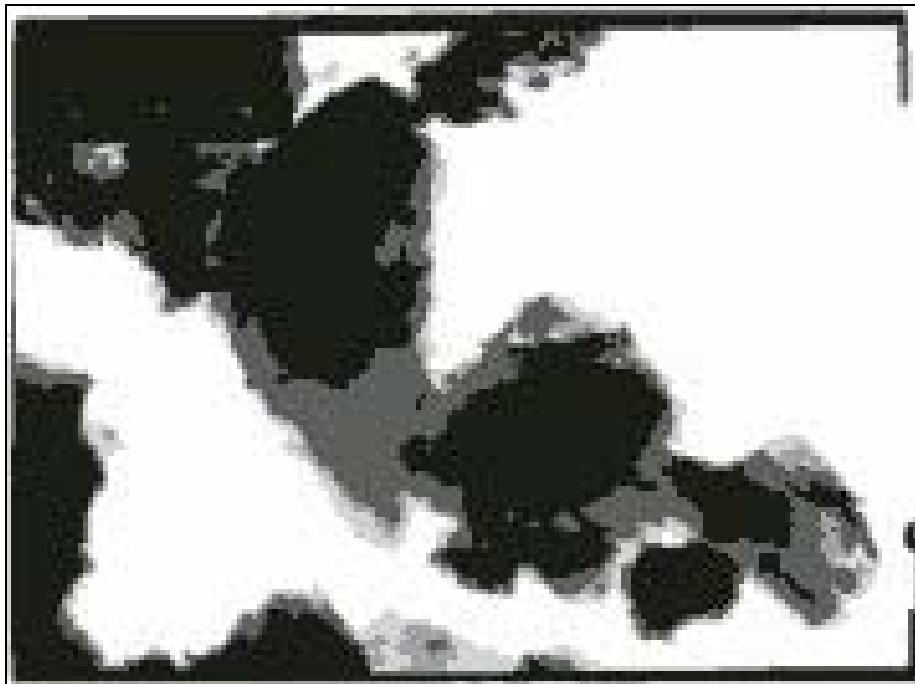


Figure 5-19: Morphologie externe de l'échantillon N₂.



Figure 5-20: Morphologie externe de l'échantillon N₄.



Figure 5-21: Morphologie externe de l'échantillon N₃.

5.8 UV-DRS : spectroscopie de réflexion diffuse

Cette technique permet de déterminer la symétrie locale des cations métalliques supportés. L'analyse nous étant difficilement réalisable, nous nous sommes limités à l'étude de deux échantillons seulement: le premier préparé avec le plus petit rapport Cr/Al = 0,2, et le second avec un rapport Cr/Al = 5. Cette étude révèle l'existence de trois bandes comme le montre la figure 5-22:

1. Une bande centrée entre 250 et 280 nm, correspondant à la coordination tétraédrique de la structure du silicium [166].
2. La deuxième bande est centrée à 420 nm. Elle est attribuée à la formation du chrome (VI) à partir de la coordination tétraédrique [67].
3. La troisième apparaît à 600 nm, et correspond à la transition du chrome (III) de coordination sphérique $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [29].

Ces bandes peuvent être expliquées par le fait qu'un ou plusieurs atomes d'aluminium de coordination IV ou VI dans la structure de Keggin, peuvent être substitués au chrome sous la forme $[\text{Al}^{\text{IV}}(\text{Al}_{12-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4(\text{OH})_{24}]$ avec $x = 1, 2, 3$ [167].

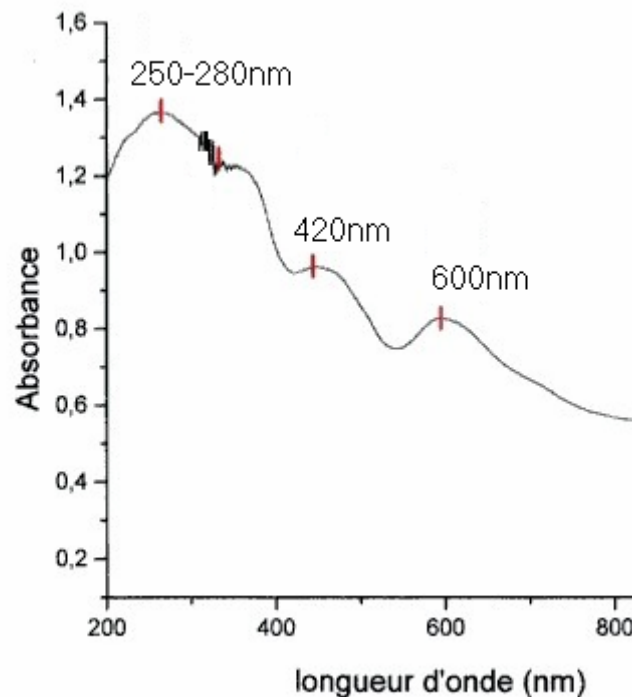


Figure 5-22: Spectre de réflexion diffuse de la MMT-Cr-Al

5.9 Adsorption du cadmium

La quantité du cadmium accumulée dépend de plusieurs paramètres, tels que la nature, le pH, et la matière organique du milieu. Dans cette partie, nous nous limitons à l'étude de l'influence de la nature de l'adsorbant. En effet, il s'agit de l'étude de l'adsorption du cadmium sur quatre différents argiles à piliers: [MMT-Na, MMT-Cr-Al (Cr/Al = 0), MMT-Cr-Al (Cr/Al = 0.2), MMT-Cr].

5.9.1 Cinétiques d'adsorption

Afin de déterminer le temps d'équilibre sur chaque type d'adsorbant, l'étude de la cinétique d'adsorption est entreprise jusqu'à un temps maximum de 120 minutes.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure 5-23, sous forme de courbes $(C_0 - C) / C_0 = f(t)$. Dans tous les cas, on constate que les cinétiques d'adsorption sont divisées en trois principales parties :

1. Adsorption importante et rapide.
2. Adsorption très lente
3. Adsorption nulle (équilibre), saturation de l'adsorbant.

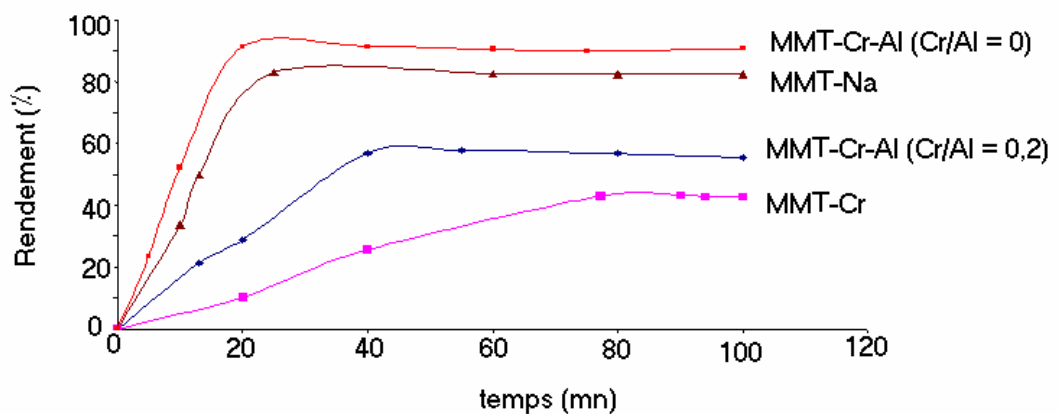


Figure 5-23: Cinétiques d'adsorption du cadmium.

Le temps d'équilibre atteint 20, 25, 40, 80 minutes respectivement pour les argiles MMT-Cr-Al ($\text{Cr/Al} = 0$), MMT-Na, MMT-Cr-Al ($\text{Cr/Al} = 0.2$), MMT-Cr.

Sur l'argile pontée au chrome seul, l'adsorption du cadmium semble être la plus lente.

Quant aux rendements en adsorption, et pour un même temps d'adsorption égal à 20 minutes, ils atteignent 91, 78, 27, 10 % respectivement sur les matrices MMT-Cr-Al ($\text{Cr/Al} = 0$), MMT-Na, MMT-Cr-Al ($\text{Cr/Al} = 0.2$), MMT-Cr. Ces résultats montrent que l'argile pontée à l'aluminium ($\text{Cr/Al} = 0$) a une meilleure affinité envers le cadmium. Aussi, il nous semble que l'argile pontée au chrome n'est pas appropriée pour l'adsorption de ce type de polluants dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré. En effet, le pH de la suspension argileuse étant acide ($\text{pH}=5.8$), il ne semble pas permettre une bonne adsorption. Cette faible quantité adsorbée peut être expliquée par la compétition entre les protons, et cations métalliques [168]. Le point de charge nulle devrait apporter une information essentielle quant au choix du pH, le plus convenable à l'adsorption du cadmium.

5.9.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du cadmium sur les différentes matrices argileuses sont obtenues en traçant la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre. La quantité adsorbée par la phase solide est obtenue par différence entre la teneur initiale en cadmium et sa teneur à l'équilibre en solution. Les résultats sont représentés sur la figure 5-24.

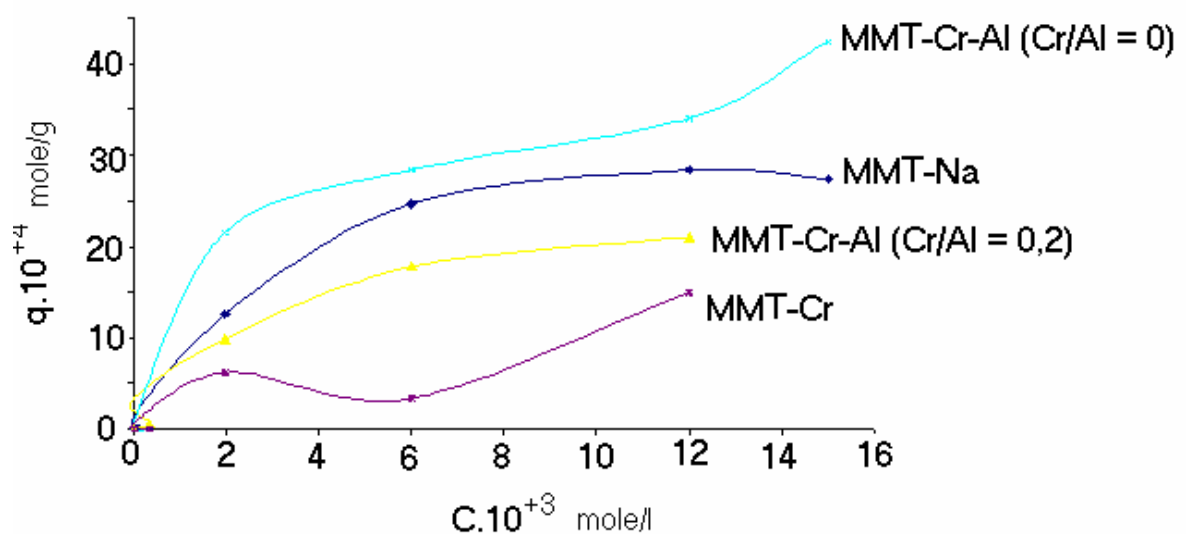


Figure 5-24: Isothermes d'adsorption sur différentes argiles pontées.

Les isothermes montrent des différences plus au moins marquées entre les capacités d'adsorption du cadmium, selon la nature de la matrice adsorbante.

Celle-ci montrent que la quantité adsorbée augmente continuellement avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre.

Les capacités d'adsorption maximales sont de l'ordre:

16.10^{-4} ; 5.10^{-4} ; 4.10^{-4} , et $1,2.10^{-4}$ mol/g respectivement pour les adsorbants MMT-Cr-Al (Cr/Al = 0), MMT-Na, MMT-Cr-Al (Cr/Al = 0,2), et MMT-Cr. L'allure des isothermes obtenues nous indique que les paliers correspondent à la formation d'une monocouche d'adsorbât.

5.9.3 Modélisation des isothermes d'équilibre

Dans cette partie, nous suggérons la modélisation des résultats d'adsorption obtenus.

Il est impératif de vérifier si certains modèles mathématiques de la littérature scientifique permettent une meilleure description, et apportent plus de précisions concernant les mécanismes de fixation de métaux sur les différents adsorbants utilisés.

L'étude expérimentale de l'adsorption du cadmium sur les différentes matrices utilisées, nous a permis de traiter les résultats d'adsorption à l'aide du modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

En effet, chaque équilibre d'adsorption peut être exprimé par une équation dont les formes mathématiques ont été discutées dans le chapitre II.

5.9.3.1 Modèle de Langmuir

L'utilisation du modèle d'isotherme selon Langmuir nécessite quelques restrictions :

1. l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant, il s'agit d'une adsorption localisée qui n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé.
2. chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
3. l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre particules adsorbées)

Les constantes de l'équation de Langmuir K_1 et q_m pour les différents adsorbants, sont obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $1/q$ en fonction de $1/c$, (voir appendice D). Ces constantes sont résumées dans le tableau 5- 20.

Tableau 5-20: Valeurs des coefficients obtenus par la linéarisation du modèle de Langmuir pour les différents adsorbants.

	MMT-Cr-Al (Cr/Al =0)	MMT-Cr-Al (Cr/Al =0,2)	MMT-Cr	MMT-Na
$K_1 (1/\text{mol})10^{-3}$	11456,6	84,322	16,073	1,845
$q_m (\text{mol/g})10^{+5}$	2,9	0,516	1,66	1,98

La plupart des hypothèses émises par Langmuir ne sont pas valables pour l'adsorption d'un polluant depuis une solution, donc l'équation de Langmuir devient une équation empirique.

L'utilité de l'équation de Langmuir pour décrire les phénomènes d'adsorption liquide-solide ne signifie en aucune manière que les processus d'adsorption répondent aux critères physiques utilisés initialement pour la dérivation.

L'interprétation de la signification physique des paramètres des isothermes doit toujours être faite avec précaution.

5.9.3.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle est traduit par l'équation mathématique suivante :

$$Q = K \times C^{1/n}$$

Où : Q (mg/g) : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse adsorbant.

C (mg/l) : Concentration restante en solution de la substance à l'équilibre.

K et $1/n$: constantes de Freundlich.

Une représentation logarithmique de l'équation de Freundlich permet le calcul des constantes de Freundlich pour les différents adsorbants :

$$\ln Q = \ln K + (1/n) \ln C$$

Il s'agit de l'équation d'une droite dont la pente est $1/n$, et l'ordonnée à l'origine $\ln K$, (voir appendice E). Les valeurs de $1/n$ et de K sont résumés dans le tableau 5-21.

Tableau 5-21: Valeurs des coefficients obtenus par la linéarisation du modèle de Freundlich pour les différents adsorbants.

	MMT-Cr-Al (Cr/Al = 0)	MMT-Cr-Al (Cr/Al = 0,2)	MMT-Cr	MMT-Na
1/n	0,506	0,6420	0,6614	0,6637
K	0,0123	0,0134	0,0032	0,0059

D'après ces résultats, on peut conclure que le modèle de Freundlich est applicable car le coefficient $1/n$ appartient bien au domaine $[0,1]$.

Les valeurs de la constante $1/n$ pour les différents adsorbants sont toutes inférieures à l'unité ($1/n < 1$), et suggèrent que les sites d'adsorption ne sont pas homogènes.

Sachant que plus $1/n$ tend vers zéro, meilleure est l'adsorption. La plus faible valeur de $1/n$ égale à 0,5 est obtenue pour l'adsorbant MMT-Al-Cr (Cr/Al = 0), en effet nous avons bien trouvé que l'argile pontée à l'aluminium (Cr/Al = 0) a une meilleure affinité envers le cadmium (figure 5-16).

Dans une étude similaire Shu et coll. [169], attribuent ce phénomène à l'existence de plusieurs types d'interactions, et pensent que l'adsorption est du type chimique. Par ailleurs, on peut dire que les propriétés d'adsorption dépendent de plusieurs facteurs, à savoir, la taille du pilier, la distribution des piliers entre les couches d'argile, et la nature de l'espèce pontante [71]. Et Selon Bouras [170] les caractéristiques des solutés, en terme de taille moléculaire ou de polarité, influent sur l'adsorption.

CONCLUSION

Le but de ce travail est la préparation de supports poreux, à base de montmorillonite, favorables à l'adsorption de polluants inorganiques.

Il est centré dans un premier temps, sur l'élaboration des supports à base d'une bentonite provenant d'un gisement du nord ouest algérien (Maghnia), intercalée par le chrome, aluminium, et chrome-aluminium.

Durant la synthèse de ces matériaux, une étude systématique de plusieurs paramètres a été entreprise. Il s'agit des rapports Cr/Argile (2, 10, 50, et 80 mmol/g), Cr/Al (0 ; 0,2 ; 0,6 ; 1,2 ; 5 moles/moles), le temps (1, 4, 36 heures), et la température (25, 60, 95 °C) de vieillissement du polymère sur la distance basale. Il a été démontré qu'un temps de vieillissement prolongé, associé à une température de 95 °C avec un rapport $R=2 \text{ méq CO}_3^{2-} / \text{mmolCr}^{3+}$, représente l'optimum des conditions de préparation du polymère chromique pontant. Ainsi, par le contrôle de certains paramètres de synthèse, on peut obtenir un matériau poreux intéressant.

Les différents supports synthétisés, ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse (diffraction aux rayons X, physisorption à 77 K, microscopie électronique à transmission, et enfin l'UV-DRS), de façon à connaître au mieux leurs propriétés physico-chimiques.

Le pontage par le polycation hydroxymétallique de chrome (ce dernier a été synthétisé à une température élevée de 95 °C pendant 36 h) conduit à un solide de surface spécifique importante (203 m²/g) et un espace interfoliaire intéressant ($d_{001} = 19,3 \text{ \AA}$).

La microscopie électronique en transmission et l'analyse EDX montrent que l'élévation du rapport Cr/Al entraîne une teneur en chrome élevée, avec apparition de cristaux de chrome ou oxyde de chrome visibles pour les rapports Cr /Al = 1,2 et 5.

L'étude de la stabilité thermique révèle que 300 °C représente la limite de température de calcination.

Quant aux tests d'adsorption, les argiles pontées au chrome seul, ne sont pas en faveur d'une bonne adsorption du cadmium dans nos conditions opératoires.

Il serait indiqué de développer cet aspect d'application, d'autant plus que les caractéristiques physico-chimiques des argiles sont assez encourageantes.

De plus, afin d'enrichir ce travail, il serait intéressant de poursuivre cette étude afin d'améliorer encore le rendement. On propose les volets de recherche suivants:

1. Caractérisation des argiles pontées par d'autres méthodes, notamment l'Infrarouge de la pyridine adsorbée, et la fluorescence X.
2. Une étude plus approfondie du pH des solutions au cadmium.
3. Autre analyse que la spectrophotométrie pour le cadmium.

APPENDICE A**LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS**

CEC : Capacité d'échange cationique de l'argile (meq/100g)

CTAB : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{15} - \text{N} (\text{CH}_3)_3 \text{ Br}$, Bromure de cetyl triméthyl - ammonium

CTAC : $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{15} - \text{N} (\text{CH}_3)_3 \text{ Cl}$, Chlorure de cetyl triméthyl - ammonium

SH : Substance humique

COT : Carbone organique total

Métox unité de mesure de la toxicité (1g de cadmium = 50 métox).

MMT-Na : Montmorillonite homoionique sodique

MMT-Cr : Montmorillonite -polymère chromique.

MMT-Cr-Al : Montmorillonite-polymères alumique et chromique

BET : Brunauer Emmett et Teller.

DRX : Diffraction des rayons X.

R^2 : Coefficient de corrélation.

APPENDICE B

ETALONNAGE DE LA SOLUTION DE CADMIUM

Tableau 1: Tableau d'étalonnage

$\lambda=515$ nm. Cette valeur est obtenue par balayage préalable entre 200 et 800 nm.

C(mg/l)	0.0	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
Abs	0.0000	0.031	0.095	0.117	0.150	0.173	0.202	0.230	0.282

**Variation de la concentration du cadmium e
fonction de l'absorbance**

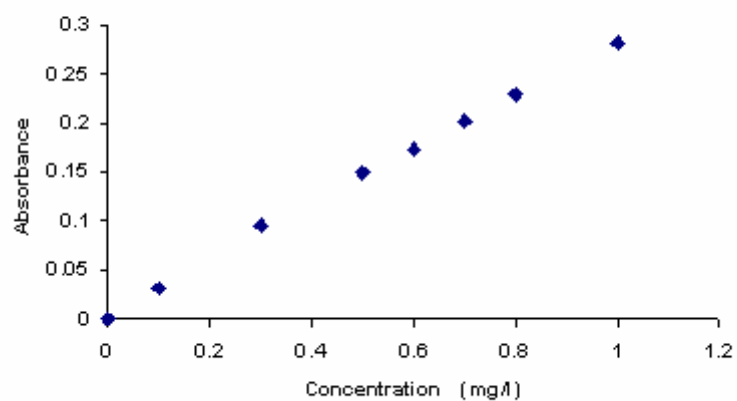


Figure 1 : Courbe d'étalonnage du cadmium

APPENDICE C
CINETIQUES D' ADSORPTION

Tableau 1: Cinétique d'adsorption du MMT-Cr-Al (Cr/Al =0)

temps(mn)	0	5	10	20	40	60	75	100
Rendement (%)	0	22,45	52,33	91	91,5	90,5	90	90,8

Tableau 2: Cinétique d'adsorption du MMT-Cr-Al (Cr/Al =0,2)

temps (mn)	0	15	20	40	55	80	100
Rendement(%)	0	21,45	28,75	57	57,5	56,85	56

Tableau 3: Cinétique d'adsorption du MMT-Cr

temps(mn)	0	20	40	85	90	94	100
Rendement(%)	0	10,15	20,25	43	43,5	42,9	42,7

Tableau 4: Cinétique d'adsorption du MMT-Na

temps(mn)	0	10	15	25	60	80	100
Rendement (%)	0	33,8	49,95	83	82,6	826	825

APPENDICE D

MODELISATION : MODELE DE LANGMUIR

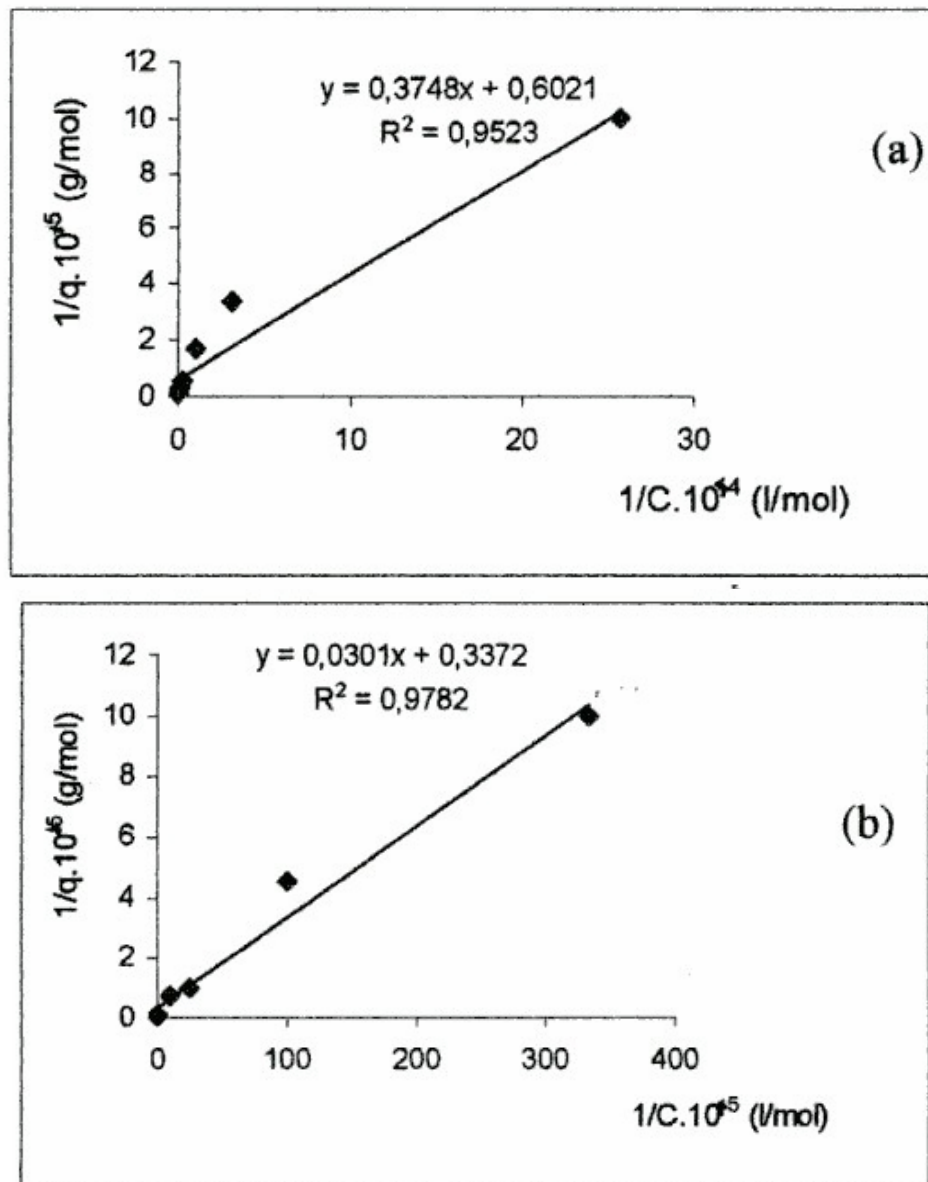


Figure 1 : Linéarisation du modèle de Langmuir des différents argiles (a, b) :
(a) : MMT-Cr , (b) : MMT-Cr-Al (Cr/Al =0)

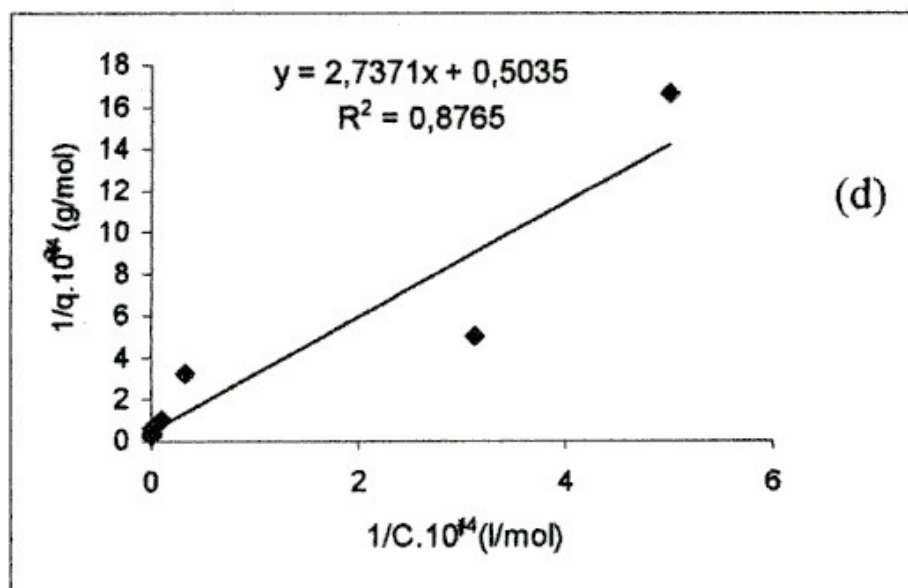
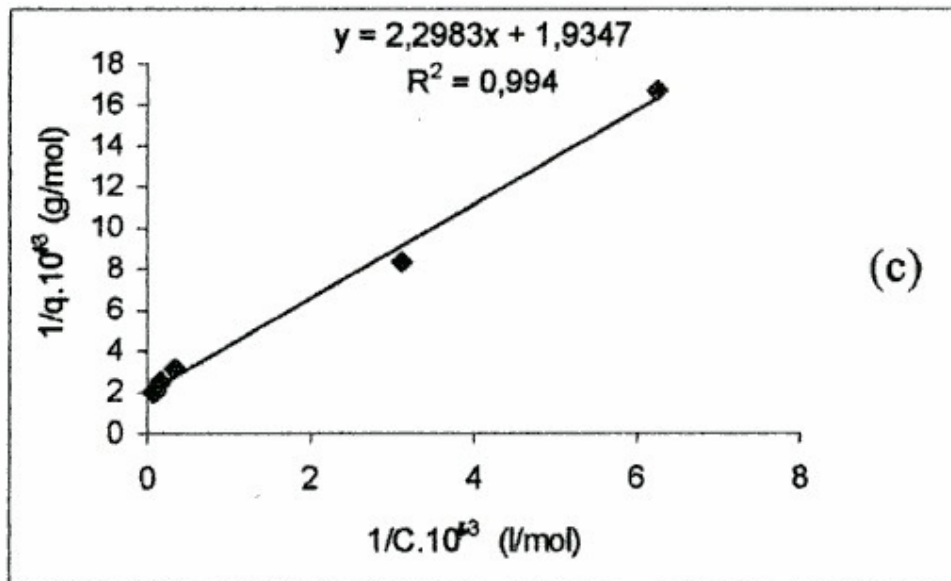


Figure 2 : Linéarisation du modèle de Langmuir des différents argiles (c, d) :
(c) : MMT-Cr-Al (Cr/Al = 0,2) , (d) : MMT-Na

APPENDICE E

MODELISATION : MODELE DE FREUNDLICH

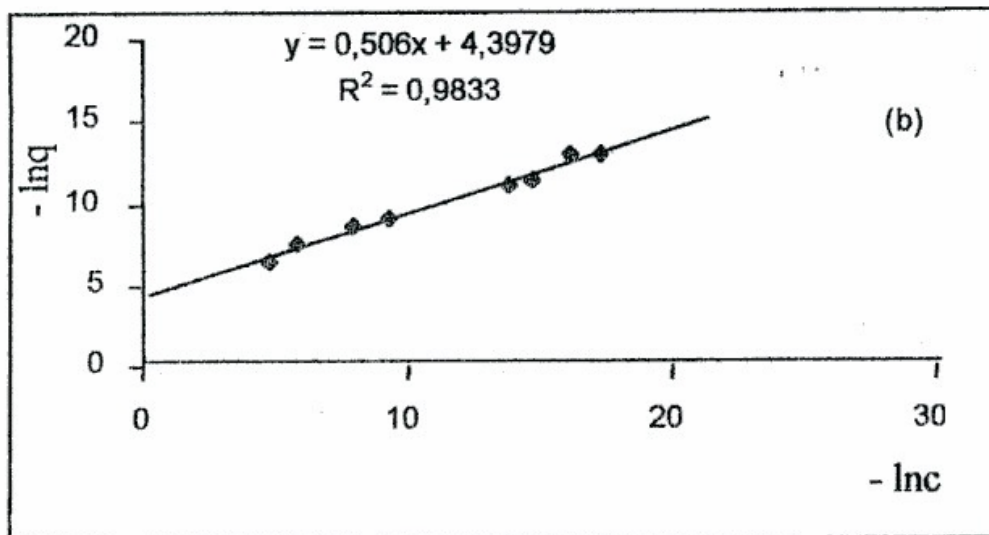
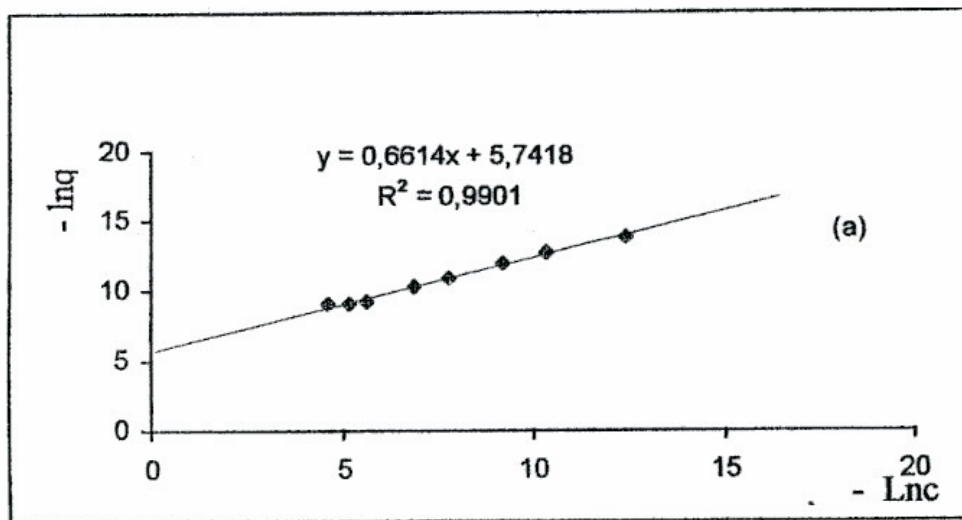


Figure 1 : Linéarisation du modèle de Freundlich des différents argiles (a,b) :
(a) :MMT-Cr, (b) : MMT-Cr-Al (Cr/Al =0)

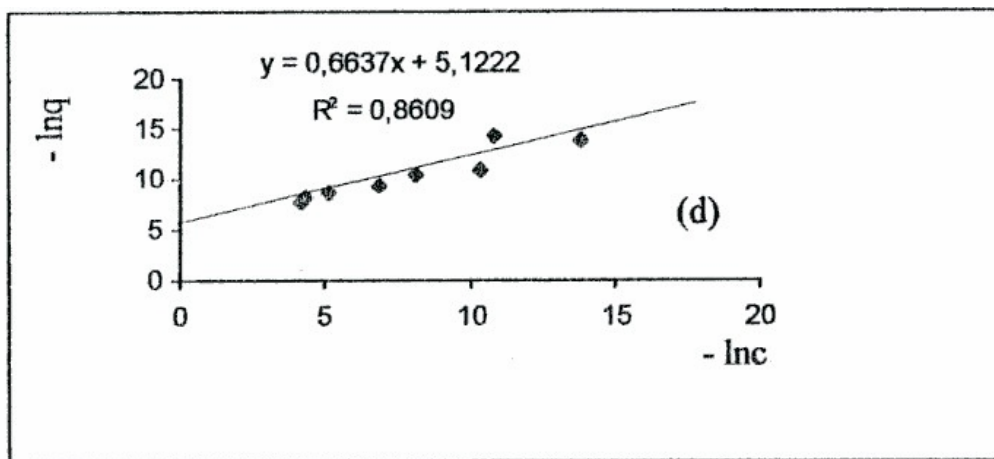
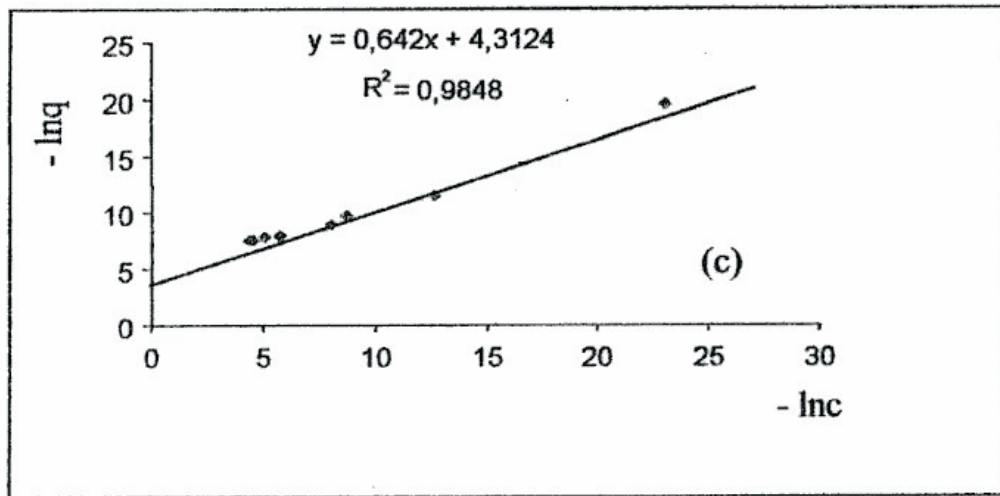


Figure 2 : Linéarisation du modèle de Freundlich des différents argiles (c,d) :
 (c) MMT-Cr-Al (Cr/Al =0,2) , (d) MMT-Na

APPENDICE F
MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

Tableau 1 : Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al = 0
(n 1-4)

L'élément	Masse (%)	Atome (%)	Oxyde (%)
Mg	0,04	0,03	0,06
Al	10,71	8,27	20,24
Si	32,77	24,31	70,11
K	7,55	4,02	9,10
Fe	0,38	0,14	0,49
O	48,54	63,22	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00

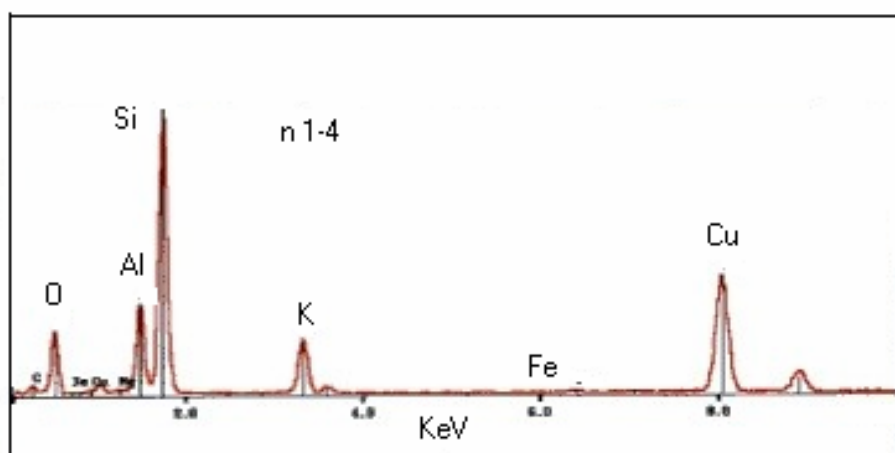


Figure1: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cr/Al=0.

(n1-4)

Tableau 2 : Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al = 5
(n 3-6)

L'élément	Masse (%)	Atome (%)	Oxyde (%)
Mg	1,84	1,63	3,05
Al	10,02	7,98	18,94
Si	29,16	22,31	62,38
K	1,29	0,71	1,55
Fe	8,25	3,17	10,61
O	47,07	63,22	0,00
Cr	2,36	0,98	3,46

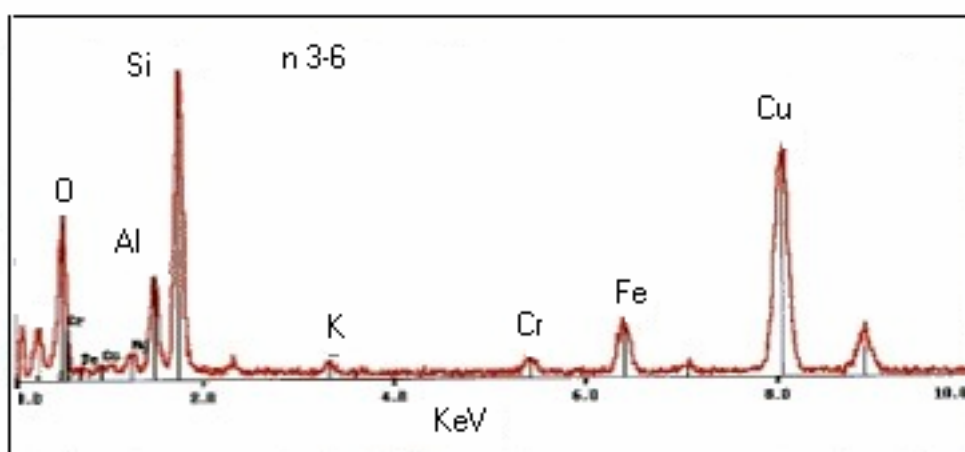


Figure 2: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cr/Al=5.

(n3 -6)

Tableau 3: Quantification des éléments constituant l'échantillon Cr / Al = 0
(n 1-2)

L'élément	Masse (%)	Atome (%)	Oxyde (%)
Mg	1,51	1,28	2,50
Al	17,43	13,35	32,94
Si	27,44	20,18	58,69
K	1,45	0,76	1,74
Fe	3,21	1,19	4,13
O	48,97	63,24	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00

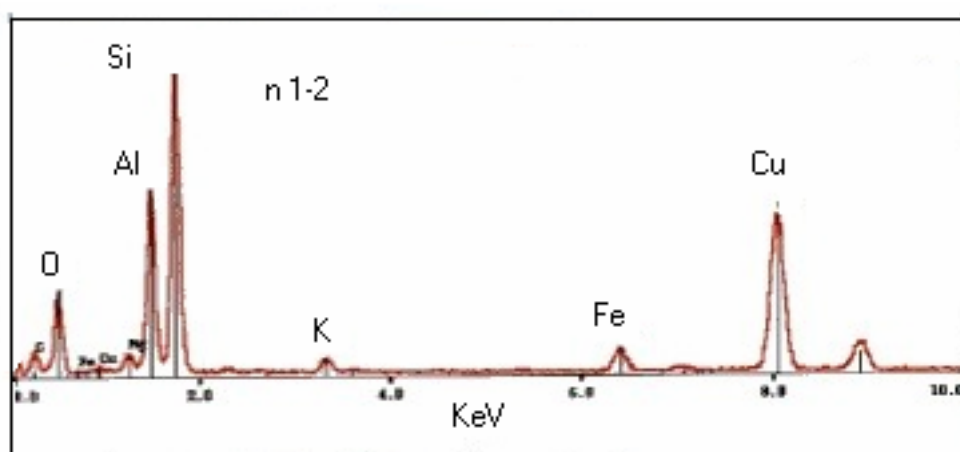


Figure 3: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Cr/Al=0
(n 1-2)

REFERENCES

1. C. Bachir, F. Belkhadem, A . Bengueddach, Colloque Intenational Biskra, Oasis, Water and Population, (2003), 407 p.
2. A. Uribe, P. Bishop, and N. G. Pinto, J. Environ. Eng. Sci. 1 (2002) 123.
3. F. A. Banat and al. Environmental Pollution 107, (2000), 391 p.
4. C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T.Z. Obretenov & A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western algeria, *analisis*, 16, (1988), 292 p.
5. C. Abdelouahab, H. Ait Amar, A. Gaid , .Rev. Int. Sci. de l'eau , 3, (1987), 33 p.
6. M. E. Essington, Soil Science , 158, (3), (1994), 181 p.
7. A. Ioannou, A. Dimirkou, M. Doula , Soil. Sci. Plant Anal., 25, (13), (1994), 2299 p.
8. S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, minéralogie des argiles, (1982).
9. E. Ralph, Grim, Applied Clay mineralogy, (1962).
10. S. Caillere, S. Henin, Minéralogie des argiles, (1963).
11. J. F. Lambert and G. Poncelet, Topics in Catalysis 4, (1997), 43 p.
12. Cristina Volzone, Microporous and Mesoporous Materials 49, (2001), 197 p.
13. M. L. Ocelli, J. E. Lester, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24, (1985), 69 p.

14. R. A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, Pillared clays and pillared layered solids, *Pure Appl. Chem.*, 71, (1999), 2367 p.
15. Antonio Gil and Luis M. Gandia, *Catal. Rev-Sci. ENG.*, 42,(1&2), (2000), 145 p.
16. K. Bahranowski, A. Kielski, E. M. Serwicka, E. Wista-Walsh, K. Wodnicka, *Microporous and Mesoporous Materials* 41, (2000), 201 p.
17. Mikhail Sychev, Roman Prihod'ko, Andrew Stepanenko, Michal Rozwadowski, V. H. J. (san) de Beer, Rutger A. van Santen, 47, (2001), 311 p.
18. Suna Balci, Elif Gokçay, *Materials Chemistry and Physics* 76, (2002), 46 p.
19. Tatsuya Yamazaki, Yuichiro Nakamura, and Sentaro Ozawa, *Journal of Colloid and Interface Science* 239, (2001), 440 p.
20. J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J. M. Tatibouet, A. Louloudi, Papayannakos et N. H. Gangas, *Applied Catalysis B: Environmental* 27, (2000), 225 p.
21. Cesar Catrinescu, Carmen Teodosiu, Matei Macoveanu, Jocelyne Miche-Brendlé, Ronan Le Dred, *Water Research* 37, (2003), 1154 p.
22. Sadok Letaif, Blanca Casal, Pilar Aranda, Maria Angeles Martin-Luengo, Eduardo Ruiz-Hitzky, *Applied Clay Science* 22, (2003), 263 p.
23. S. Letaif, B. Casal, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi-Ayadi, E. Ruiz-Hitzky, *Clay Miner*, 37, (2002), 517 p.
24. J. G. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J. M. Tatibouet, S. Moreno, *Applied Clay Science* 22, (2003), 303 p.
25. E. Guélou, J. Barrault, J. Fournier, J. M. Tatibouet, *applied Catalysis B: Environmental* 44, (2003), 1p.
26. N. Bouchenafa-Saib, R. Isaadi, P. Grange, *Applied Catalysis A : General* 259, (2004), 9 p.

27. D. H. Doff, N. H. J. Gangas, J. E. M. Allan et J. M. D. Coey, *Clay Minerals*, 23, (1988), 367 p.
28. W. Y. Lee et B. J. Tatarchuk, *Hyperfine Interactions*, 41, (1988), 661 p.
29. K. A. Carrado, A. Kostapapas, S. L. Suib et R. W. Coughlin, *Solid State Ionics*, 22, (1986), 117 p.
30. N. D. Skoularikis, R. W. Coughlin, A. Kostapapas, K. A. Carrado et S. L. Suib, *Appl. Catalysis*, 39, (1988), 61 p.
31. W. Y. Lee, R. H. Raythatha et B. J. Tatarchuk, *J. Catal.*, 115, (1989), 159 p.
32. D. Zhao, G. Wang, Y. Yang, X. Guo, Q. Wang et J. Ren, *Clays and Clay Minerals*, 41, (1993), 317 p.
33. F. Bergaya, N. Hassoum, J. Barrault et G. Gattineau, *Clay Minerals*, 28, (1993), 109 p.
34. S. M. Bradley et R. A. Kydd, *J. Catalysis*, 141, (1993), 239 p.
35. S. M. Bradley et R. A. Kydd, *Catalysis Letters*, 8, (1991), 185 p.
36. S. M. Bradley, R. A. Kydd et R. Yamdagni, *Proc. Symp. Fall Meeting MRS Boston, U. S. A.*, 69, (1990).
37. S. M. Bradley et R. A. Kydd, *J. Catalysis*, 142, (1993), 448 p.
38. A. V. Coelho et G. Poncelet, *Appl. Catalysis*, 77, (1991), 303 p.
39. F. Gonzalez, C. Pesquera, C. Blanco, I. Benito et S. Mendioroz, *Inorg. Chem.*, 31, (1992), 727 p.
40. J. Gaaf, R. A. Van Santen, A. Knoester et B. Van Wingerden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 655, (1983).
41. M. L. Occelli, *J. Mol. Catal.* 35, (1986), 377 p.
42. M. L. Occelli, *Proc. Int. Clay Conf. Denver*, 319, (1987).

43. J. Sterte et J. Shabtai, *Clays and Clay Minerals*, 35, (1987), 429 p.
44. D. Zhao , Y. Yang et X. Guo, *Inorg. Chem*, 31, (1992), 4727 p.
45. M. L. Occelli et R. J. Rennard, *prep. Rap.Chem. Soc*, 188th Nat ACS Meeting Div. Fuel Chem. (Philadelphia), Vol 29, (1984), 30 p.
46. M. L. Occelli et D. H. Finseth, *J. Catal.* 99, (1986), 316 p.
47. L. Chirchi, I . Mrad et A. Gorbil, *J. Chem. Phys*, 94, (1997), 1869 p.
48. M. Abdellaoui, J. Barrault, C. Bouchoule, N. F. Srasra et F.Bergaya, *J. Chem. Phys*, 96, (1999), 419 p.
49. A. Drljaca, J. R. Anderson, L. Spiccia and T.W. Turney, *Inorg. Chim. Acta*. 254, (1997), 219 p.
50. A.Bakhti, Z. Derriche, A. Iddou & M. Larid, *Eur. J. Soil Sci*, 52, (2001), 683 p.
51. T. Vengris, R. Binkiene & A. Sveikauskaite, *Appl. Clay Sci.*, 18, (2001) , 183 p.
52. V. Lenoble, O. Bouras, VV. Deluchat, B.Serpaud & J. C.Bollinger, *J..Colloid Interface. SCI.*, 255, (2002), 52 p.
53. P. J. Scheehan, D. M. Meyer, M. M. Sauer, D. J. Paustenbach, *J. Toxicol. Environ. Health* 32, (1991), 161 p.
54. J. N. Lester, *Sources, Analysis, and Legislation*, Vol. 1, (1987), CRC Press, Boca Raton, FL.
55. J. A. Ballantine, J. H. Purnell, J.M. Thomas, *Clay Miner.* 18, (1983), 347 p.
56. J. A. Ballantine, M. Davies, I. Patel, J. H. Purnell, M. Rayanakorn, K. J. Williams, J. M. Thomas, *J. Mol. Catal.* 26, (1984), 37 p.
57. M. P. Atkins, D. J. H. Smith, D. J. Weslake, *Clay Miner*, 18, (1983), 423 p.
58. J. A. Ballantine, M. Davies, R. M.O'Neil, I. Patel, J. H. Purnell, M. Rayanakorn, K. J. Williams, J. M. Thomas, *J. Mol. Catal.* 26, (1984), 57 p.
59. M. S. Tzou, T. J. Pinnavaia, *Catal. Today* 2, (1988), 243 p.

60. T. J. Pinnavaia, M.-S. Tzou, S. D. Landau, *J. Am. Chem. Soc.* 107, (1985), 4783 p.
61. H. Auer, H. Hofmann, *Appl. Catal.* 97, (1993), 23 p.
62. M. Sychev, V. H. J. de Beer, A. Kodentsov, E. M. van Oers, R. A. van Santen, *J. Catal.* 168, (1997), 254 p.
63. T. Mishra and K. Parida, *Appl. Catal. A: Gen.*, 166, (1998), 123p.
64. K. A. Carrado, S. L. Suib, N. D. Skoularikis and R. W. Coughlin, *Inorg. Chem.*, 25, (1986), 4217p.
65. L. Storaro, R. Ganzerla, M. Lenarda, R. Zanoni, A. Jimenez. Lopez, P. Olivera Pastor, and E. Rodriguez Castéllon, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 115, (1997), 329 p.
66. A. Gil, M. A. Vicente, R. Toranzo, M. A. Banares, and L. M. Gandia, *J. Chem. Technol, Biotechnol.*, 72, (1998), 131 p.
67. D. Zhao, Y. Yang, and X. Guo, *Zeolites*, 15, (1995), 58 p.
68. T. Mishra and K. Parida, *Appl. Catal. A: Gen.*, 174, (1998), 91 p.
69. Mehmet Akçay, *Applied Catalysis A: General* 269, (2004), 157 p.
70. M. Sychev et al, *Microporous and Mesoporous Materials* 37, (2000), 187 p.
71. Molinard and E. F. Vansant, *Adsorption*, 1, (1995), 49 p.
72. J. Jamis, A. Drljaca, L. Spiccia, and T. D. Smith, *Chem. Mater.*, 7, (1995), 2078 p.
73. Robert, *Techniques de l'ingénieur*, 1989, J 2730.
74. Dégremont, *Memento technique de l'eau, Tome1*, (1989), 131 p.
75. F. Fiessinger, *Journées Informations. Eaux*, (1980), Tome 1.
76. C. E. Chitour, Ed. OPU, Alger, 1992, 462 p.

77. V. Leclerc, Thèse de Docteur de l'Université de Limoges, 1995.
78. B. Legube, Guide technique, Agence Loire .Bretagne, France, 1996.
79. R. E. Grim, Clay mineralogy, Second Edition, 1968.
80. S. Lebrere, Mauro-Huno, l'Eau -l'Industrie--les Nuisances, 175, (1994), 31 p.
81. S.A. Boyd, S. Shaobai, J. F. Lee, M. Mortland, Clay and Clay Minerals 36, (1988), 125 p.
82. M. Brigatti, F. Corrodini, G. Franchini, S. Mazzoni, L. Medici, L. Poppi, Applied Clay Science, 9, (1995), 383 p.
83. M. Gutierrez, H. Fuents, .Applied Clay Science 11, (1996), 11 p.
84. B. Lo, R. Mak, S. Lee , Journal of Environmental Engineering, 123, (1997), 25 p.
85. S. B. Weed, J. B. Weber, Soil.Sci, Soc., Am.Proc, 33, (1969), 379 p.
86. B. T. Bowman, W. W. Sans, Soil Sci. Soc. Am. J., 41, (1977), 514 p.
87. W. A. Hartman, D. B. Martin, Bulletin of Environmental 33, (1984), 355 p.
88. S. Lipson, G. Stotzky , Canadian Journal of Microbiology 31, (1985), 50 p.
89. S. Cousin, Thèse de doctorat 3ème cycle, Université Paris V, France, 1980.
90. J. B. Carberry, C. J. Twadowski , D. K. Eberhart, J. W. P. C. F , 49 (3), (1977), 452 p.
91. J. Smith, A. Galan, Environ.Sci, Technol , 29 (3), (1995), 685 p.
92. O. Bouras, *thèse de magister*, Université de Blida (Algérie), 1992.
93. H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, Microporous Mater., 8, (1997), 141 p.

94. O. Bouras, H. Khalaf, A. Berrezeg, D. Ghribi (1998), *J. Alg. Chem. Soc. (JSAC)*, 8, (1998).
95. O. Bouras, M. Houari, H. Khalaf, *Toxicol. Environ. Chem.*, 70, (1999a), 221 p.
96. O. Bouras, M. Houari, H. Khalaf (2001), *Environ. Technol.*, 22, (2001), 69 p.
97. O. Bouras, H. Khalaf, M. Houari, F. Moustiri, Jordan International Chemical Engineering Conference III, Amman (Jordan), 27-29 Sept. (1999), 225 p.
98. O. Bouras, T. Chami, M. Houari, H. Khalaf, J. C. Bollinger, M. Baudu, *Environ Technol.*, 23, (2002), 405 p.
99. E. Gonzalez-Pradas, M. Villafranca-Sanchez, M. Fernandez-Perez, M. Socias-Viciano, D. Urena-Amate, *Wat. Res.*, 32, (9), (1998), 2814 p.
100. S. Lubbers, C. Charpentier, M. Feuillet, *vin et milieux modèles, Vitis* 35, (1), (1996), 59 p.
101. R. M. Jekel, *Wat. Res.*, 20, (12), (1986), 1543 p.
102. W. Kummert and Stumm, *Sci*, 75, (1980), 373 p.
103. E. Tipping, C. Woof, P. B. Walters, M. Ohnsted, *Wat. Res.*, 22, (1988), 585 p.
104. N. Seghairi, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, 1998.
105. M. Mazet, L. Angbo, B. Serpaud, *Wat, Res.*, 24, (12), (1990), 1509 p.
106. M. Schnitzer, S. U. Khan, Marcel Dekker, New -York (1972) 327 p.
107. J. Filip et J. Alberts, *The Sci. of the total Environment*, Vol 153, (1994), 141 p.
108. M. Schnitzer, H. Kodama, *minerals in Soil Environments*, *Soil Sci, Soc. Am.*, Madison (1977), 741 p.

109. S. Chegrouche, A. Mellah, S. Telmoune, *Water Research* 31, (1997), 1733 p.
110. A. Mellah, S. Chegrouche, *Water Research* 31, (1997), 621 p.
111. L. Youcef, S. Achour, *Colloque International Biskra, Oasis, Water and Population* (2003), 523 p.
112. T. V. Viaraghavan, A. Kapoor, *Applied Clay Science* 9, (1994), 31 p.
113. M. J. Kramer, M. S. thesis, *Departement of Civil and Environmental Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio* (2000), 97 p. plus appendices.
114. A. Uribe, M.S. thesis, *Departement of Civil and Environmental Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio* (2000), 126 p.
115. M. Houari, *Projet de fin d'études, Université de Blida*, 1992.
116. H. Zouighir, *Projet de fin d'études, Université de Blida*, 1992.
117. Mahdi, *Projet de fin d'études, Université de Blida*, 1993.
118. H. Rezala, *Thèse de Magister, Université de Blida*, 2002.
119. W. M. Naceur, N. Ait Messaoudène, A. Aggoun, *Desalination* 158 (2003) 271 p.
120. P. X. Wu et al., *Environment international* 26 (2001) 401.
121. P. R. Pereira et al, *Separation and Purification Technology* 21 (2001) 237.
122. Joao Pires, Ana Carvalho, Manuela B. de Carvalho, *Microporous and Mesoporous Materials* 43, (2001), 277 p.

123. J. M. Guil et al., *Microporous and Mesoporous Materials* 51, (2002), 145 p.
124. V. Lenoble, Thèse de Docteur de l'Université de Limoges, 2003.
125. P. Pascal, Tome V, Masson et Cie Paris (1962).
126. A. D. Clifford, S. S. Chen and C. Resnik, Vol. 13, (1993), 467 p.
127. Document L'AFEE Rapport n°4 (1972).
128. J.A.Hansen, J. C. Tjell, Ed RD Davis, G. Huker and P. L. Hermite. D reidel pub. Co. Holland, (1982), 91 p.
129. B. J. Alloway, *Heavy metals in soils*. John Wiley and sons, Inc New York. (1990), 100 p.
130. G. Kkonshang O. C. Bockman and O. Kaazstad, In *chemical climatology and Geomedical Problems*. Ed. J. Lag. International symposium, The Norwegian Academy of science and letters, Oslo, (1992), 185 p.
131. T. C. Chen, E. Macauley and A. Hong. *Can. J. Civ. Eng.* 22, (1995), 1185 p.
132. H. Seki and A. Suzuki, *J. Colloid and Interface Science*, 171, (1995), 490 p.
133. A. Chlopecka, J. R. Bacon, M. J. Wilson and J. Kay, *J. Environ. Qual.* 25, (1996), 69 p.
134. K. A. Bolton, S. Sjoberg and L-J. Evans, *J. Soil Scien. Soc. Am.* 60, (1996), 1064 p.
135. G.D. Campbell, H.F. Galicia, P.W. Schindler, *Aust. J. Soil Res.* 25, (1987), 391 p.
136. M. L. Luncan-Bouche', F. Habets, S. Biagianti-Risbourg, G. Vernet, *Fresenius Environ. Bull.* 6, (1997), 719 p.
137. G. D. Redden, J. Li, J. Leckie, in: E.A. Jenne (Ed.), *Academic Press*, New York (1998).

138. B. Batchelor, *Environ. Sci. Technol.* 32, (1998), 1721 p.
139. C. Tiffreau, J. Lu¨ tzenkirchen, P. Behra, *J. Coll. Interface Sci.* 172, (1994), 82 p.
140. P.W. Schindler, P. Liechti, J.C. Westall, *Neth. J. Agri. Sci.* 35, (1987), 219 p.
141. W.R. Roy, I.G. Krapac, J.D. Steele, *J. Environ. Qual.* 22, (3), (1993), 537 p.
142. Y.C. Sharma, G. Prasad, D.C. Rupainwar, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 45, (1), (1991), 11 p.
143. L. Alberga, T. Holm, G. Tiravanti, D. Petruzzelli, *Environ. Technol.* 15, (1994), 245 p.
144. P.W. Schindler, W. Stumm, in: W. Stumm (Ed.), *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley, New York, 1987.
145. K.G. Tiller, J. Gerth, G. Bru¨ mmer, *Geoderma* 34, (1984), 1p.
146. M. Stadler, P.W. Schindler, *Clays Clay Miner.* 41, (6), (1993), 680 p.
147. H. Belmeskine, *Mémoire de Magister*, Université de Blida, 1999.
148. E. J. Did, P. Blazy, J. Bessiere and R. Durand, *Annual Chemical congress of the royal society of chemistry* (1986).
149. R. Isâadi, *Thèse de doctorat*, Université de Blida (Algérie), (2002).
150. J. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. .Masure, *J. Catal.* 119, (1989), 400 p.
151. H. Stunzi, W. Marty, *Inorg. Chem.* 22, (1983), 2145 p.
152. M. Ardon, and R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.* 81, (1959), 3197 p.
153. J. A. Laswick, and R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.* 81, (1959), 3564 p.
154. M. Thompson, and R. E. Connick, *Inorg. Chem.* 20, (1981), 2279 p.
155. R. W. Kolaczowski, and R. A. Plane, *Inorg. Chem.* 3, (1964), 322 p.

156. J. E. Finholt, M. E. Thompson, and R. E. Connick, *Inorg. Chem.* 20, (1981), 4151 p.
157. H. Stünzi, L. Spiccia, R. P. Rotzinger, and W. Marty, *Inorg.Chem.*28, (1989), 66 p.
158. A.Drljaca et al. *Inor. Chem.* 31, (1992), 4894 p.
159. M. S. Tzou , U.M.I. dissertation
160. A. Drljaca , J. R. Anerson, L. Spiccia, T. W. Twrney, *Inorganica Chimica Acta* 256, (1997), 151 p.
161. L. Spiccia, H. Stoeckli-Evans, W. Marky andR. Giovanoli, *Inorg.Chem* 26, (1987), 474 p.
162. H. A. Benesi, R. M. Curtis, H. P. Studer, *J. Catal.* 10,(1968), 328 p.
163. E. M. Farfan Torres, O. Dedecker, P. Grange, (1991), 337 p.
164. S. A. Zubcov, L. M. Kustov, V. B. Kazansky, G.Fetter, D. Tichit et Figueras.*Clays and Clay minerals* 42,(4), (1994), 421 p.
165. H. Khalaf, O. Bouras, & V. Perrichon, *Microporous Mater*, 8, (1997), 141 p.
166. C. F. Baes, R. E. Mesner, *the Hydrolysis of Cations*, Ed.Wiley, New York 1976.
167. D. E. W. Vaughan, *US Patent* 4, 666, (1987), 877 p.
168. F. Barbier, G. Duc, M. Petit-Ramel, *Colloids and Surfaces A:physicochemical and Engineering Aspects* 166, (2000), 153 p.
169. H.T. Shu., D. Li., A. A. Scala, & Y. M. Yi, *Technol.*, 11, (1997), 27 p.
170. O. Bouras., *Thèse de Doctorat de l'université de Limoges*, janvier 2003 .

