Adsorption des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'Extrême-Nord Cameroun

Henriette Zangué Adjia

▶ **To cite this version:**

Henriette Zangué Adjia. Adsorption des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'Extrême-Nord Cameroun. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0389 . tel-01749838

HAL Id: tel-01749838
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749838

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITE DE LORRAINE
Ecole doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement

Ecole Nationale Supérieure de Géologie
UMR INPL-CNRS 7569
Laboratoire Environnement et Minéralurgie

&

Ecole Nationale Supérieure des Sciences Agro-Industrielles de Université de Ngaoundéré/CMR

THESE EN COTUTELLE :

Université de Lorraine (France) ; Ecole Doctorale RP2E
Université de Ngaoundéré (Cameroun) ; Chimie physique interfaces et Environnement.

Thèse pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT/Ph.D
L'Université de Lorraine et de L'Université de Ngaoundéré
Discipline : Géosciences/Chimie Industrielle et Environnement

Henriette ZANGUÉ ADJIA

ADSORPTION DES MÉTAUX LOURDS DES EAUX USÉES PAR LES ARGILES ALLUVIALES DE L'EXTRÊME-NORD CAMEROUN.

Soutenue publiquement le 16 Juillet 2012, devant la commission d'examen :

Jocelyne BRENDLE	Rapporteur	IS2M, Mulhouse
Daniel NJOPWOUO	Rapporteur	Université Yaoundé 1
Lydie LE FORESTIER	Examinateur	ISTO, Orléans
Jacques YVON	Président	LEM, Nancy
Frédéric VILLIÉRAS	Directeur de Thèse	LEM, Nancy
Richard KAMGA	Directeur de Thèse	Université Ngaoundéré
Benoit NGASSOUM	Invité	Université Ngaoundéré

UNIVERSITE DE LORRAINE
Ecole doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement

Ecole Nationale Supérieure de Géologie
UMR INPL-CNRS 7569
Laboratoire Environnement et Minéralurgie

&

Ecole Nationale Supérieure des Sciences Agro-Industrielles de Université de Ngaoundéré/CMR

THESE EN COTUTELLE :

Université de Lorraine (France) ; Ecole Doctorale RP2E
Université de Ngaoundéré (Cameroun) ; Chimie physique interfaces et Environnement.

Thèse pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT/Ph.D
L'Université de Lorraine et de L'Université de Ngaoundéré
Discipline : Géosciences/Chimie Industrielle et Environnement

Henriette ZANGUÉ ADJIA

ADSORPTION DES MÉTAUX LOURDS DES EAUX USÉES PAR LES ARGILES ALLUVIALES DE L'EXTRÊME-NORD CAMEROUN.

Soutenue publiquement le 16 Juillet 2012, devant la commission d'examen :

Jocelyne BRENDLE	Rapporteur	IS2M, Mulhouse
Daniel NJOPWOUO	Rapporteur	Université Yaoundé 1
Lydie LE FORESTIER	Examinateur	ISTO, Orléans
Jacques YVON	Président	LEM, Nancy
Frédéric VILLIÉRAS	Directeur de Thèse	LEM, Nancy
Richard KAMGA	Directeur de Thèse	Université Ngaoundéré
Benoit NGASSOUM	Invité	Université Ngaoundéré

Je dédie ce travail à :

Mes chers Parents M. et Mme **ADJIA** ;

Mes petits frères MM. **Alain, Cyrille, Brice-Hervé et Léonce ADJIA** ;

Ma nièce et mon neveu **Becky-Déborah** et **Dany-Junior ADJIA** ;

Et tous ceux qui me sont très chers.

Qu'ils trouvent ici le fruit de leurs longues années de patience et de privation.

Je vous aime très fort.

REMERCIEMENTS

Au moment d'exposer le résultat de trois années de travail, il m'est particulièrement agréable d'adresser ici, mes remerciements à tous ceux qui y ont contribués d'une façon ou d'une autre.

Cette étude a été initiée grâce au soutien financier du Gouvernement français, représenté par le Service de Coopération et d'Action Culturelle **(SCAC)** au Cameroun et par **EGIDE** en France. De plus par le **CNRS** et **L'Université de Lorraine (UL)**.

La thèse a été réalisée d'une part au sein du Laboratoire d'Environnement et de Minéralurgie**(LEM)** à l'**UL (Nancy/France),** dirigé par **M. Frédéric VILLIERAS** et d'autre part à l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences Agro-Industrielles **(ENSAI)** à l'Université de **Ngaoundéré (Adamaoua/Cameroun)**, dirigé par **M. Richard KAMGA**. Je leur adresse mes remerciements, pour leur présence, leur soutien, leur encadrement, leurs conseils et la confiance dont ils ont toujours fait preuve à mon égard, de plus le temps qu'ils ont accepté de consacrer aux nombreux problèmes qui se sont posés tout au long de ce travail, parfois désagréables et surtout d'ordre « administratifs ».
Leur contributions a été très déterminante pour l'aboutissement de mes travaux de recherche ; merci Fred et papa Richard. J'ai été extrêmement contente d'avoir pu profiter, de la grande culture scientifique ; des prix scientifiques de mon thème de recherche. Je tiens à leur adresser ma profonde reconnaissance. Sans leur aide, ce mémoire n'aurait certainement pas vu le jour.

Je tiens à remercier le Directeur de laboratoire **Fabien THOMAS** qui a permis mon insertion facile dans son laboratoire et malgré ses multiples occupations qui n'a ménagé aucun effort pour la bonne réalisation de mes travaux ; je ne saurais oublier le directeur adjoint **Laurent MICHOT.**

Je ne saurais oublier les présidents de l'UL de Nancy et de l'Université de Ngaoundéré **MM. François LAURENT** et **Henri Amvam ZOLLO** qui ont accepté collaborer pour la signature de cette convention cotutelle me permettant d'avoir les deux titres dans chacune de leur institution ; merci pour votre participation à l'insertion du genre féminin des pays en voie de développement dans le monde scientifique.

Je ne saurais oublier le directeur de l'ENSAI **M. Carl M. MBOFUNG** qui a accepté de me mettre toujours en mission lors de mes séjours en France et qui a donné un avis favorable à ma candidature quand je postulais à la bourse du gouvernement français. Un GRAND merci pour la grande disponibilité qu'il a manifesté en permanence ; je joins aussi à ce remerciement mon directeur de l'école doctorale de l'UL de Nancy (RP2E) **M. Michel BUES**.

Ma profonde gratitude au Chef de Département de Chimie Appliquée de l'ENSAI **M. Jean-Bosco TCHATCHUENG**, qui m'a toujours soutenu moralement et académiquement durant mes dix années de formation à l'ENSAI; qui non seulement est un exemple pour moi, mais a toujours su être disponible pour m'apporter ses conseils et suggestions pour la conduite de ce travail.

Je tiens à remercier **M. Jacques YVON** (mon père adoptif) de m'avoir communiqué sa connaissance et sa passion pour les argiles, de ses encouragements et de sa grande disponibilité.

J'associe à ce remerciement le Groupe Camerounais d'Argiles **(GCA)** qui en 2008 avait organisé une conférence Internationale **(COMAAC)**, qui de plus m'a sûrement propulsé dans le monde scientifique, avec ce deuxième prix que j'ai obtenu, merci **M. Daniel NJOPWOUO** pour mon initiation dans le labyrinthe scientifique.

J'adresse un merci très spécial à Mesdames **Jocelyne BRENDLE**, professeur à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) et **Lydie LEFORESTIER**, Maître des conférences à l' Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) pour la critique de ce travail et pour leur participation à ce jury. De plus à tous les membres de jurys merci pour votre sollicitude.

Il m'est particulièrement agréable de remercier **Monsieur SEJEC**, sur qui j'ai toujours pu compter. Tout au long de ces années, il a été toujours là et a su trouver les mots pour m'encourager et le courage de me «supporter» pendant des moments difficiles. Pour l'aide irremplaçable qu'il m'a apporté, qu'il trouve ici l'expression da ma profonde gratitude.

Je ne peux pas oublier Messieurs et mesdames, **PELLETIER M., MARTINE G., CHRISTINE G., ODILLE B., MAGNABOSCO N., GUIREC, YVES W., CELINE C.,**

ANGELINA R., JAAFAR G., JEROME CRPG, RENAUD G., DELPHINE M., PASCAL, ALLAN B., CHRISTELLE, ISABELLE B., PABLA, les personnages les plus brillants que j'ai pu rencontrer pendant ma thèse. Ils m'ont aidé lors de mes multiples manipulations qui constituent l'élément central de cette thèse. Ils ont toujours eu la gentillesse de m'accorder le temps, malgré le planning souvent chargé que représente leur travail. Qu'ils soient vivement remerciés.

Merci à **M. El AÏD J., TATIANA G., BRUNO L., CARINE D., KONGOLO J.** pour le temps qu'ils ont bien voulu m'accorder et l'intérêt qu'ils ont manifesté à mon travail.

Je tiens tout spécialement à remercier mon amie intime **Noémie TAQUET** pour sa gentillesse permanente, sa présence et ses conseils, **Jean-Aimé MBEY,** un bon ami, un compatriote sera également remercié pour son soutien quotidien (je lui souhaite bon courage pour la suite). Je remercie **Jean-Marie KANDA, VAMOUSSA C., FATOMBI J., Jonas, Jacques MACHE le belge Camerounais, Jean-Eudes BOLINGUI, Sandotin COULIBALY** pour leur présence et leur soutien sans faille,

Ma gratitude à la grande famille de DIEU de chant nouveau de Nancy et pentecôtiste de placieux de Nancy pour leurs prières et plus particulièrement à : **Pierre-Yves, Valérie, Ellen SCHNEIDER** (ma confidente), **mon amie Catalina AVELLA, MASSILVA, Henri-Albert WILHEIN, la famille SCHNEIDER et la famille Baudelaire DJANTOU** pour leurs soutiens spirituels et leurs présences.

Je me garderais d'oublier mes belles sœurs: **Sarah ADJIA BÖNISCH, Chimène ADJIA DJOULDE** et ma grande mère **Fanta PAULINE,** pour leurs prières, leurs soutiens, leurs tendresses et leurs conseils qui m'auront permis de traverser les dures épreuves ayant parsemé mon chemin ces dernières années entre la France et le Cameroun.

Ma gratitude également à mes aînés **MM. Saïdou NAÏNA , Serges DOKA, Philémon DOUA, Sylvain DOUA, MOUSSA Jules., Assan GOMSE, NYONGWEN A., Appolinaire BATOURE, Daïrus DJOMA, Samaki SAMBO, Almeck KETAONA ,ASSANA, Roger DARMAN** pour leurs conseils, leurs reproches scientifiques pour m'encourager et m'orienter dans mes travaux.

Je voudrais associer à ce remerciement mes amis et mes collègues : **Julie KLANG, Dr. Robert BEKA, Clément SAÏDOU, Elisabeth YAOUDAM, Dr. ABOUBAKAR, Nadège NGANOU, Dr. Hélaine EDIMA, Dr. Augustin GOUDOUM, Dr. Ruben MOUANGUE, Dr. Robert ADJIA, Dr. Marie Colette MOUAFFO, Dr. Jean-Baptiste BIKE, DAAWE , Guillaume KOFA, Dr. Sylvère NDI , …**

Je dis un grand merci à l'ensemble **des chercheurs du LEM, du CRPG, du SCEM**, **mon équipe de recherche au Cameroun,** ainsi que tous les techniciens, les thésards, les étudiants en Master qui m'ont fortement encouragé et remonté le moral pendant les coups durs lors de ma recherche, et plus particulièrement: à **Rime** pour son hospitalité, à **Camille RIVARD** pour nos conversations scientifiques, à **Marie-Eve KRAFT** surtout pour son humour bien apprécié, à **Jenny MERLIN « ma co-bureauteuse »** qui était plus qu'une confidente pour moi ; on pleurait ensemble quand les manips nous embêtaient et quand on était incomprise par nos encadrants ; on riait quand tout allait bien ! Merci Jenny, à **Ali**, à **Mounir**, à **Mathilde**, à **Alloul, à Erwan, à Laure PASQUINI** avec qui j'ai passé les derniers moments avant la soutenance elle a été plus que maternelle, merci Laure. Ooooohhh ma grande chercheuse **Lucielle H.** pour sa bonne humeur, ses surprises et son optimisme qui me galvanisaient pour la prochaine journée malgré le stress. Et **DOMINIQUE** qui tôt les matins me soufflait des mots très gentils pour m'encourager.

Mes remerciements vont enfin à toute ma grande famille, particulièrement à MM. **Pierre KAPTENE, Emmanuel OUMAROU S., Godefroy BIAKA, Bertin BOUBA, Lady BAWA, David AOUDI, Marcus SODEA, Haman GAMBO, Saoudi MOHAMADOU, Marcel DJOULDE** et que ceux que j'ai oublié me pardonnent.

Enfin, mes réflexions vont vers moi-même mais comment puis-je m'exprimer? Les autres ne vont pas l'apprécier. Alors, je dis juste un mot: La thèse? C'est déjà du passé. Et la suite?????????

TABLE DES MATIERES

Table des matières

Table des matières ..... **I**
Liste des abréviations XI
Liste des figures XVII
Liste des photos..... XXV
Liste des tableaux..... XXIX
Introduction générale..... 3
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 9
1.1 Pollution des eaux 9
1.1.1 Généralités sur la pollution des eaux..... 9
1.1.2 Pollution industrielle..... 11
1.1.2.1 Textile / Teinture..... 13
1.1.2.1.1 Colorants 13
1.1.2.1.2 Caractéristiques des effluents d'industries textiles 14
1.1.2.2 Tanneries..... 16
1.1.3 Pollution agricole..... 18
1.1.4 Pollution des ménages..... 19
1.1.5 Pollution des eaux en Afrique..... 20
1.1.5.1 Contexte général..... 20
1.1.5.2 Contexte Camerounais..... 20
1.2 Métaux lourds : Origines et Conséquences..... 23
1.2.1 Définition des métaux lourds..... 23
1.2.2 Sources de contamination..... 26
1.2.2.1 Sources naturelles 26
1.2.2.2 Sources anthropogènes..... 26
1.2.3 Bioaccumulation des métaux lourds..... 27
1.2.4 Impacts des métaux lourds sur la santé..... 27
1.2.5 Quelques exemples des métaux lourds..... 30
1.2.5.1 Mercure..... 30
1.2.5.2 Plomb..... 32
1.2.5.3 Chrome..... 34

1.2.5.4 Cuivre……. 35
1.3 Procédés de dépollution des eaux…… 37
1.3.1 Généralités…… 37
1.3.2 Différentes méthodes de dépollution…… 39
1.3.2.1 Les méthodes d'oxydations…… 39
1.3.2.2 Les méthodes microbiologiques…… 40
1.3.2.3 Les méthodes physicochimiques…… 42
1.4 Argiles et leurs utilisations…… 48
1.4.1 Minéralogie, structure et propriétés chimiques des argiles…… 48
1.4.1.1 Minéralogie et cristallochimie des argiles…… 48
1.4.1.2 Types structuraux et classification des argiles…… 50
1.4.1.3 Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique (CEC)…… 52
1.4.2 Organisation texturale des matériaux argileux…… 55
1.4.2.1 Organisation de la phase solide…… 55
1.4.2.2 Empilements…… 57
1.4.3 Organisation des espaces poreux…… 59
1.4.4 Différents types d'eau…… 59
1.4.5 Effet des contraintes sur la texture…… 60
1.4.6 Hydratation des matériaux argileux…… 60
1.4.6.1 Hydratation interfoliaire, gonflement et dispersion des feuillets…… 61
1.4.6.2 Rôle des cations échangeables…… 62
1.4.7 Propriétés macroscopiques…… 63
1.4.7.1 Classement des matériaux argileux selon les propriétés macroscopiques…… 63
1.4.7.2 Phénomènes de transfert dans les argile…… 64
1.4.8 Rétention des métaux lourds par les argiles…… 65
1.4.8.1 Affinité des métaux lourds…… 65
1.4.8.2 Modèles de représentation par isotherme d'adsorption…… 67
1.4.8.3 Modèle d'échange ionique: aperçu général…… 70
1.4.8.4 Modèle de complexation de surface…… 71

1.4.9 Modification des argiles : préparation et application…….…….. 72
1.4.9.1 Traitement chimique et thermique……...…….……... 72
1.4.9.2 Frittage des argiles…….…….. 74
1.4.9.2.1 Définition…….……. 74
1.4.9.2.2 Comportement d'une argile à la cuisson…….…….. 74
1.4.10 Application industrielle des argiles……...…….……... 76
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES…….…….…….…… 81
2.1 Argiles: Echantillonnage, Fractionnement et Activation acide ……...……... 81
2.1.1 Echantillonnage…….……. 81
2.1.2 Fractionnement……...…….……... 85
2.1.2. 1 Fraction 2µm…..…….……...……... 87
2.1.2. 2 Fraction 50µm et fraction 200µm…….…...……...……... 88
2.1.3 Activation acide…….…….……... 88
2.2 Technique de fabrication des boulettes …….…….…… 89
2.2.1 Méthodes de formulation des **boulettes** …….…….……. 89
2.2.2 Caractérisation des **boulettes** …….……..……. 91
2.2.3 Tenue des **boulettes** dans la solution à dépolluer…….……...……..…… 91
2.3 Analyse des propriétés structurales, superficielles et morphologiques …….…. 92
2.3.1 Diffraction des rayons X……..…….……. 92
2.3.1.1 Principe de la diffraction des rayons X…….……. 92
2.3.1.2 Conditions expérimentales……..…..……. 93
2.3.2 Spectroscopie infrarouge…….……... 94
2.3.2.1 Principe de la Spectroscopie infrarouge …….……... 94
2.3.2.2 Conditions expérimentales…….…….……... 95
2.3.3 Analyses thermiques…….…….…… 95
2.3.4 Analyses chimiques élémentaires…...…….……..……. 96
2.3.5 Mesure de la capacité d'échange cationique…….…….……. 97
2.3.6 Microscopies électroniques…….…… 99
2.3.6.1 Microscopie électronique à balayage…….…… 99
2.3.6.2 Microscopie électronique à transmission…….……... 100
2.3.7 Granulométrique…….…… 100

2.3.7.1 Principe de mesure……..……... 101
2.3.7.2 Conditions expérimentales……..……... 101
2.3.8 Mesures électrocinétiques…….. 102
2.3.8.1 Principe de la mesure du potentiel zêta……..……..... 103
2.3.8.2 Conditions expérimentales…….……..... 104
2.4 Analyse des propriétés texturales …….. 106
2.4.1 Evaluation de la surface spécifique ……..……. 106
2.4.2 Techniques expérimentales ……..…….. 112
2.5. Méthode d'étude de l'adsorption des cations métalliques ……..……..... 113
2.5.1 Expérience d'adsorption……..…….. 113
2.5.2 Méthodes d'analyses des cations…… 117

CHAPITRE 3 : MINERALOGIE ET PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES D'UNE ARGILE ALLUVIALE DE L'EXTRÊME-NORD CAMEROUN 123

3.1 Granulométrie ……..……..... 123
3.2 Distribution en masse des fractions ……..……. 125
3.3 Dissolution de l'attaque acide……. 126
3.4. Minéralogie de l'argile alluviale……..... 126
3.5 Phases superficielles……..……..... 129
3.6 Morphologie et structure des phases……..……..... 132
3.7 Evolution aux chauffages thermiques……..... 136
3.8 Composition chimique……. 138
3.9 Capacité d'échange cationique (CEC)……... 142
3.10 Mobilité électrophorétique ……..……..……... 142
3.11 Propriétés texturales…….. 144
3.12 Analyse minéralogique quantitative……..……... 148
3.13 Conclusion partielle……..…….…… 152

CHAPITRE 4 : ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LES ARGILES ALLUVIALES 157

4.1 Cinétique d'adsorption des métaux lourds ……...…… 157
4.2 Isothermes d'adsorption des métaux lourds……..…. 158

4.3 Effet de la température et du pH sur l'adsorption des cations métalliques 161
4.4 Influence de l'activation acide sur l'adsorption des cations métalliques 162
4.5 Co-adsorption des métaux lourds 165
4.6 Modélisation des isothermes 165
4.7 Interprétations et discussion 167
CHAPITRE 5: ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LES BOULETTES D'ARGILES ALLUVIALES **175**
5.1 Caractérisation des boulettes d'argile 175
5.1.1 Les Diffractogrammes X des boulettes d'argile naturelle 175
5.2 Suivi de la perte de masse au cours de la cuisson **176**
5.3 Stabilité de boulettes frittées **178**
5.4 Capacité d'adsorption des métaux lourds par les boulettes d'argile naturelle **184**
5.4 1 Cuivre 184
5.4 2 Plomb 185
5.4 3 Chrome 186
5.4 4 Etude comparative de capacité d'adsorption entre les boulettes non broyées et les boulettes broyées 187
5.5 Interprétations des résultats **188**
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES **193**
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **199**
Annexe 1.1 : normes camerounaises métaux lourds (la loi n° 96/12 du 05 août 1996) 221
Annexe 1.2 Mécanismes de biodégradation de colorants azoïques sulfoniques par P chrysosporium et S chomofuscus (Goszczynski et al., 1995) 227
Annexe 1.3: Comparaison des méthodes d'adsorption **228**
Annexe 1.4: Caractéristiques de quelques métaux lourds **228**
Annexe 1.5: Principaux critères permettant de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique (Sarrazin et al., 2000) 229
Annexe 1.6: Etablissement de l'équation du modèle de Langmuir en considérant 229

une adsorption solide-gazeuse

Annexe 1.7: Différents types d'isothermes (Lowell., 1979)……..... 230

Annexe 1.8 : Schéma illustrant la mobilité des métaux lourds (D'après Shallari, 1997)……..... 231

Annexe 1.9 : Liaisons du mercure et dérivés mercureux et mercuriques (Picot, 2002)…….……..…….. 232

Annexe 2.1 : Localisation lieu d'échantillonnage…….. 233

Annexe 2.2 : four tubulaire monobloc de marque Carbolite……...……. 234

Annexe 3.1 : Pourcentages atomiques des éléments obtenus des analyses EDS couplés au MET (a) A02 & b)A02A)……. 234

Annexe 5.1 : Spectres de DRX des boulettes d'argiles alluviales…….. 236

Annexe 5.2 : Spectres IR des boulettes d'argile alluviale…...…… 243

Annexe 5.3 : Photo Intérieur d'une boulette d'argile naturelle cuit à 600°C…….. 247

AUTORISATION SOUTENANCE

RAPPORT DE SOUTENANCE

PROCES VERBAUX

RESUME

ABSTRACT

LISTE DES ABREVIATIONS

Å : angstroms

A : Aire occupée par une molécule fixée

AC : Argile crue

A02 : Fraction argileuse inférieur à 2µm

A50 : Fraction argileuse inférieur à 50µm

A200 : Fraction argileuse inférieur à 200µm

AFNOR : Association Française de Normalisation

AAS : Spectrométrie d'Absorption Atomique

IARC: International Agency for Research on Cancer

B.E.T : Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller

C.E.C : Capacité d'Echange Cationique

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO : Demande biochimique en oxygène

EPA: Environmental Protection Agency

ETM : éléments Traces Métalliques

FAO : Food and Agriculture Organization (organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture)

GPS : Global Positioning System

K : kelvin

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PAN : pellet argile naturelle

PANB : pellet argile naturelle broyée

pH : potentiel hydrogène

S : Surface spécifique (m^2/g)

TOT : tétraèdre-octaèdre-tétraèdre (feuillet argileux de type 2 :1)

TO : tétraèdre-octaèdre (feuillet argileux de type 1 :1)

B.E.T : Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller

WC :Water closed

LISTE DES FIGURES

Figures

Figure 1.1: Irrigation et épandage des pesticides dans un champ de maïs et pommes de terre 19

Figure 1.2: Photo de quelques activités informelles au Cameroun ……..…….. 22

Figure 1.3: Photo de quelques rejets industrielles au Cameroun …….…….... 23

Figure 1.4: Ttransferts et transformations des espèces de Hg dans l'environnement ……...…… 32

Figure 1.5: Diagramme potentiel-pH simplifié du cuivre en solution……...……. 37

Figure 1.6 **:** Mécanisme de dégradation du rouge de méthyle par *Klebsiella pneumonia* …… 41

Figure 1.7 : Coupe schématique de la phyto-épuration…….. 41

Figure 1.8 : Coupe d'un dispositif d'osmose inverse……. 43

Figure 1.9 : Représentation schématique des feuillets de phyllite 1 :1 et de phyllite 2:1……..... 49-50

Figure 1.10: Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas des cations interfoliaires hydratés……. 53

Figure 1.11 : Différents types d'empilement dans le cas des phyllosilicates (Pédro, 1994). (1 : ordonné ; 2 : semi-ordonné ; 3 : desordoné)……... 57

Figure 1.12: Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée……... 58

Figure 1.13: Différents types d'espaces poraux ……...…….. 59

Figure 2.1 : Carte géologique simplifiée de l'extrême Nord Cameroun (Brabant et *al.*, 1985)…..... 83

Figure 2.2 : Photo A : a) Mayo asséché ; b) lieu de prélèvement. Photo B : mode de prélèvement. Photo C : a) fraction inferieur à 50µm ; b) fraction inférieur à 2µm ; c) fraction inferieur à 200µm……. 84

Figure 2.3 **:** Schéma général de l'extraction des fractions argileuses à partir des agrégats de sol préalablement débarrassés de la matière organique par traitement H_20_2……... 86

Figure 2.4 : Allonge de sédimentation……...…..…… 88

Figure 2.5 : Boulettes d'argile du Cameroun, façonnés à la main puis séchés à 35°C.……. 90

Figure 2.6 : Préparation des boulettes..……...…… 92

Figure 2.7 : Exemple de dispositif de diffraction en optique …..…….…… 101

Figure 2. 8: Double couche et potentiel zêta. Cas d'une particule chargée…… 103

Figure 2.9 : Remplissage des différentes classes de pores le long d'une isotherme d'adsorption-désorption d'azote.……...……..... 107

Figure 2.10: Schéma de principe de la comparaison des isothermes par rapport à un solide de référence non poreux.. 110

Figure 2.11 : Protocole d'évaluation de l'aptitude à la rétention des métaux lourds sur l'argile

alluviale du Cameroun.……..……..... 117

Figure 3.1 : Graphique de la distribution granulométrique de l'argile alluviale de l'extrême-Nord Cameroun.…….……...…….... 124

Figure 3.2 : Diffractogrammes des fractions de sol en préparation désorientée a) Fraction>200µm (A200); b) zoom des : fraction< 2µm (A02) et fraction <50µm (A50). S : Smectite ; K : Kaolinite ; I : illite ; Q : Quartz ; Mc : Microcline ; Al : Albite ; An : Anatase et R : Rutile……... 128

Figure 3.3 : Diffractogrammes de la fraction argileuse (A02) en préparation orientée…..…...…… 129

Figure 3.4 : Spectres IR des échantillons de l'argile alluviale.…….……..... 131

Figure 3.5 **:** Spectres IR des échantillons de l'argile alluviale traitée à l'acide chlorhydrique..... 132

Figure 3.6 : Micrographie MEB de la fraction de taille inférieur à 50µm (A50). a,c) grossissement 200nm ; b) grossissement 2µm…….……... 134

Figure 3.7 : Repérage des phases en fonction du rapport Si/Al sur un micrographie MEB, de la fraction d'argile de taille inférieure à 50µm …….…….…… 135

Figure 3.8 : Clichets MET de la fraction d'argile de taille inférieure à 2µm ……..…….. 136

Figure 3.9: Thermogrammes de la fraction argileuse et de la fraction sablonneuse de l'argile alluviale de l'Extrême-Nord Cameroun ……..……. 137-13

Figure 3.10 : Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH de l'argile alluviale à concentration variable de l'électrolyte……...…… 144

Figure 3.11 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote obtenue par volumétrie point par point, à 77K pour a) fraction argileuse (A02) et la fraction sableuse (A50) b) traitement acide de la fraction argileuse (A02A) et la fraction sableuse (A50A). ●**:** A02 **;** ◊**:** A50…….…….. 146

Figure 3.12 : Courbe de t-plot de la fraction inférieure à 2µm (A02) de l'argile alluviale de l'extrême-Nord Cameroun ……..……..……. 147

Figure 3.13 **:** Diagramme ternaire Al-Si-Fe dess analyses élémentaires obtenues en EDS au MET sur particules des échantillons A02 (Δ) et A02A (■)……. 149

Figure 3.14 **:** Répartition en fréquence de la famille argileuse…….. 150

Figure 4.1 : Cinétique d'adsorption des cations métalliques sur la fraction 50µm ……..……..... 158

Figure 4.2: Isothermes d'adsorption du Cu^{2+} et du Pb^{2+}……..……. 159

Figure 4.3: Isotherme d'adsorption du Cr^{3+} et du Hg^{2+} …….……... 160

Figure 4.4: Effet de la température sur l'adsorption des 4 sels métalliques ……...……...…… 161

Figure 4.5 : Effet du pH sur l'adsorption des cations métalliques ……..... 162

Figure 4.6 : Influence de l'activation acide sur l'adsorption des cations métalliques par la fraction argileuse (<2µm) et la fraction sablonneuse (<50µm)……...……... 163-16

Figure 4.7 : Isotherme de sorption entre le Cu^{2+} et le Pb^{2+} et entre le Cu^{2+} et le Cr^{3+} ; conditions de manipulations: m= 1g ; C= 80 mg/L ; A50 ; [Cu, Pb, Cr] ; t= 30' ; T=30°C ; pH=5,5 ; V=0,035L…… 165

Figure 5.1: Perte de masse des boulettes de trois constitutions différentes pour des cuissons à différentes températures ……...…….…… 178

Figure 5.2 : Aspects d'une boulette de kaolinite et bentonite cuite à 500°C et d'une boulette de kaolinite et bentonite cuite à 600°C), après 48h d'immersion dans l'eau ……..…….. 179

Figure 5.3 : Aspect d'une boulette de kaolinite et poudre de verre cuite à 400°C et d'une boulette de kaolinite et poudre de verre cuite à 500°C, après 48h d'immersion dans l'eau …….……... 181

Figure 5.4 : Boulette d'argile naturelle non cuite en cours de désagrégation et aspect d'une boulette d'argile naturelle cuite à 500°C et laissé 48h dans l'eau après pression mécanique …...……...…….. 183

Figure 5.5 : Isotherme d'adsorption du cuivre par des boulettes frittées ……..…… 185

Figure 5.6 : Isothermes d'adsorption du plomb par des boulettes frittées…… 186

Figure 5.7 : Isotherme d'adsorption du chrome par des boulettes frittées……...…….…… 187

Figure 5.8 : Etude comparative de la capacité d'adsorption des boulettes et de la poudre des boulettes d'argile naturelle …….……..…..... 188

Figure 5.9 : Schéma annoté de boulette …….…... 189

LISTE DES PHOTOGRAPHIES

Photo 5.1 : Intérieur d'un pellet d'argile naturelle cuit à 600°C……..247

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux

Tableau 1.1 : Nature des rejets et leur impact…….. 11-12
Tableau 1.2**:** Les grandes familles de colorants textiles et les types d'interactions qu'ils exercent avec la fibre textile (Capon., 1993)……..……. 14
Tableau 1.3: Consommation des principaux produits chimiques de traitement, agents de tannage et auxiliaires utilisés dans un processus de tannage classique sur peaux de bovins salées……. 16
Tableau 1. 4: Aperçu des entrées/sorties de fabrication pour un processus classique de tannage au chrome sur des peaux salées de bovins, par tonne de peau brute traitée…… 17
Tableau 1.5: Espèces majoritaires ou exclusives du cuivre en fonction du pH……..... 36
Tableau 1.6 : Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1…… 51
Tableau 1.7 : Comportement des argiles à la cuisson (Worrall, 1986 ; Sigg, 1991)…...…… 75
Tableau 2.1 : diamètre moléculaire de l'azote……..……..... 106
Tableau 2.2 : Différentes classes de pores définies par rapport à l'azote (Bardot F., 1998)…… 107
Tableau 2.3: protocole de l'effet de compétition des sels bivalents (Cu et Pb) et trivalent (Cr) sur la capacité d'adsorption.……..... 115
Tableau 3.1 : Teneur en pourcentage de fractionnement et de la dissolution résiduelle.…..... 125
Tableau 3.2: Nombre d'ondes et attribution des bandes.……. 130
Tableau 3.3: Composition chimique (éléments majeurs).……..... 140
Tableau 3.4: Analyse des éléments traces des matériaux étudiés (résultats exprimés en ppm ; LD = valeur inférieure à la limite de détection) ……. 141
Tableau 3.5: CEC (cations échangeables) des argiles naturelles et pH.……... 142
Tableau 3.6: Surface spécifique, Microporosité (t-plot).……..... 146
Tableau 3.7 : Proportion minéralogique quantitative des phases présentes dans l'argile alluviale. …….……..... 151
Tableau 3.8 **:** Calcul de la perte en masse et la CEC…… 151
Tableau 4.1: Le diagramme de répartition des espèces en solution aqueuse en fonction du pH pour le Cr(III), Pb(II), Cu(II) et Hg(II)……..……. 162
Tableau 4.2 : Coefficients corrélation pour les modèles de Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R), Freundlich et paramètres de Freundlich pour l'adsorption des cations métalliques sur les échantillons d'argiles brutes et activées……..... 167
Tableau 5.1 : Evolution des différentes phases minérales déduites des DRX de l'argile 176

alluviale de l'Extrême-Nord Cameroun……...……

Tableau 5.2 : Etat des boulettes composées de 50% de kaolinite et 50% de bentonite en masse et cuites à différentes températures plongées dans l'eau distillée pour différents temps de contact……... 179-180

Tableau 5.3 : Etat des boulettes composées de 50% de kaolinite et 50% de poudre de verre en masse et cuites à différentes températures plongées dans l'eau distillée pour différents temps de contact……. 180-181

Tableau 5.4 : Etat des boulettes composées d'argile naturelle et cuites à différentes températures plongées dans l'eau distillée pour différents temps de contact……..……..… 182

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les problèmes environnementaux sont un des défis majeurs du monde aujourd'hui. En effet les activités humaines sont sources de pollution importante. Les changements climatiques rapides et la diminution de la proportion d'eau potable sur la planète sont souvent attribués à cette pollution. Aussi le souci majeur est de mettre au point des procédés de production peu polluants par le traitement des effluents avant leur rejet dans la nature. Il apparaît donc urgent de rechercher des solutions fiables, peu onéreuses, utilisant des matériaux locaux et adapté au pays technologiquement peu avancés.

Plusieurs méthodes ont été développées pour le traitement des eaux usées. Ces méthodes sont classées en procédés biologiques, chimiques et physiques. Les méthodes biologiques nécessitent généralement de grands espaces et ne sont pas applicables à tous les polluants. Les procédés chimiques sont souvent très onéreux et nécessitent des dispositifs de traitement difficile à mettre en œuvre. L'adsorption est la méthode physique considérée comme la moins onéreuse, la plus facile à mettre en œuvre et qui est efficace. Il faut mentionner que différentes autres méthodes de traitement sont complétées par une étape d'adsorption.

Le choix de l'adsorbant constitue l'une des étapes déterminant dans tous processus d'adsorption de solutés en solution. Le charbon actif et les argiles sont les deux adsorbants les plus mis en œuvre dans l'adsorption à partir de solution. Cependant le charbon actif présente des coûts de production et de régénération bien supérieurs à ceux des argiles.

Les argiles sont très utilisées pour l'adsorption des solutés des solutions. Elles ont en effet été utilisées pour l'adsorption des colorants des huiles végétales (Djoufac *et al.,* 2007 ; Bike *et al.,* 2005 ; Kamga *et al.,* 2000), des composés organiques et des pesticides des eaux (Eric D.Davies et jabeen Nustrat, 2002 et 2003 ; Maqueda et Morillo, 2001 ; Worral *et al.,* 1996 ; Underbeytia *et al.,* 1996 ; Pusino *et al.,* 1991), des pigments et des métaux lourds des solutions (Espantaléon *et al.,* 2003 ; Shawabkeh et Tutunji, 2003 ; Yvon *et al.,* 2002 ; Klugler *et al.,* 2002 ; Bagane et Guiza, 2000). Les capacités adsorbantes des argiles sont liées à leur forte porosité, leurs grandes surfaces spécifiques et leurs fortes capacités d'échange cationique (CEC). Cependant ces propriétés dépendent de l'origine des argiles et des traitements qu'elles ont subi.

Le Cameroun, par sa constitution géologique et les climats qui s'y sont succédés possède d'importants gisements d'argiles susceptibles d'applications industrielles et technologiques (Nguetnkam *et al.,* 2007 ; Woumfo *et al.,* 2006 ; Nguetnkam, 2004 ; Eswaran

et T. Cook, 1988 ; Brabant et Gavaud, 1985 ; Gavaud et Muller, 1980 ; Ségalen, 1976 ; Gavaud et *al*., 1975). Dans les régions septentrionales du Cameroun, les sols sont des vertisols pelliques, des vertisols chromiques, des cordons sableux et des lithosols (Ekodeck, 1976 ; Brabrant et Gavaud., 1985). Les vertisols sont susceptibles de contenir certaines argiles gonflantes de type 2 :1, aux capacités de rétention élevées, susceptibles d'être utilisées pour éliminer les métaux lourds des eaux.

Quelques travaux ont été menés sur la caractérisation des argiles des vertisols de l'extrême-Nord du Cameroun et sur leur utilisation dans la production de ciment et de céramiques (Nguetnkam, 2004 ; Ekodeck, 1976). Jusqu'ici, aucune étude n'a concerné la caractérisation des argiles alluviales de l'extrême-Nord du Cameroun pour leur application dans l'adsorption des métaux lourds des eaux usées.

Le présent travail ambitionne d'évaluer le potentiel des argiles alluviales de la région de l'extrême-Nord du Cameroun en dépollution des eaux, pour améliorer les conditions de vie des populations.

Plus spécifiquement, il s'agira de :

- Caractériser sur les plans minéralogique, cristallochimique et texturale une argile alluviale de la zone tropicale sèche du Cameroun ;
- Purifier et activer une argile alluviale afin d'améliorer ses capacités adsorbantes ;
- Etudier l'influence de différents paramètres (température, pH, rapport massique ; interaction cation-cation et durée) sur l'adsorption des métaux lourds par une argile alluviale ;
- Déterminer la capacité d'adsorption des métaux lourds par des boulettes d'argiles alluviales.

Les retombées novatrices de ces travaux, pour le système économique et industriel national et même de la sous-région, pourront s'évaluer en termes de potentiel de valorisation de ces ressources locales et notamment en termes de :

- Production locale et moins coûteuse d'adsorbants industriels utilisables pour dépolluer les eaux usées. En proposant la formulation d'absorbants locaux relativement moins chers, on favorisera l'installation d'artisans rejetant moins d'effluents polluées ;

- Création d'emplois par la production d'adsorbants locaux ;

- Gain de devises pour le pays par la production d'adsorbants locaux limitant les importations.

Le plan général d'étude adopté sur le terrain et au laboratoire a été le suivant :
Sur le terrain :

- Prospections générales des matériaux argileux alluviaux du Nord Cameroun et prélèvement des échantillons ;
- Description et prélèvement des échantillons ;

Au laboratoire :

- Caractérisation globale des échantillons totaux et des fractions argileuses : analyse des distributions granulaires, détermination des compositions minéralogiques et des propriétés cristallochimiques. L'ambition est ici de dresser une typologie de ces argiles, afin de permettre un choix judicieux de spécimens pour une étude structurale et morphométrique, avant et après leur activation acide ;
- Analyse des propriétés texturales, morphologiques par des techniques d'adsorption de gaz et de Micro-analyse (MEB-EDS) ;
- Détermination des propriétés superficielles par la mesure Infra Rouge (IR) et l'analyse électrocinétique en suspension (potentiel zêta) ;
- Analyse cristallochimique par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge et la Microscopie électronique à transmission (MET-EDS) ;
- Activation acide des argiles sélectionnées ;
- Essais de rétention des métaux lourds par les argiles alluviales naturelles et activées ;
- Formulation de boulettes pour remédier aux soucis de la séparation de l'adsorbat de l'adsorbant.

Ce mémoire est constitué de cinq chapitres en plus de l'Introduction et de la conclusion regroupés comme suit : Le Chapitre 1 est consacré à la synthèse des travaux sur le sujet ; le Chapitre 2 présente le matériel et les méthodes mis en œuvre ; le Chapitre 3 est consacré à la minéralogie et aux propriétés physicochimiques d'une argile alluviale de l'extrême-Nord Cameroun ; le Chapitre 4 est consacré à l'adsorption des métaux lourds par les argiles alluviales ; le Chapitre 5 présente l'adsorption des métaux lourds par les pastilles d'argiles. Les différents résultats, les perspectives de recherche et d'application sont résumés dans la conclusion générale.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 La pollution des eaux.

1.1.1 Généralités sur la pollution des eaux.

La législation européenne définit la pollution comme « l'introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou des écosystèmes terrestres dépendant directement des écosystèmes aquatiques, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier » (Directive 2000/60/CE).

Selon le Dictionnaire de l'environnement*, les termes normalisés de l'AFNOR*, le polluant est définit comme un altéragène biologique, physique ou chimique, qui au delà d'un certain seuil, et parfois dans certaines conditions (potentialisation), développe des impacts négatifs sur tout ou une partie d'un écosystème ou de l'Environnement en général (Lexique français-anglais, AFNOR, 1994).

Dans le cas particulier de l'eau cela concerne tout déversement, écoulement, dépôt direct ou indirect d'eaux ou de matières et plus généralement tout fait susceptible d'altérer la qualité des eaux de surface, souterraines ou marines. Le dictionnaire Larousse définit une eau usée comme une eau résiduaire ou effluente, une eau qui a subi une détérioration après usage. La pollution des eaux dans son sens le plus large est défini comme «tout changement défavorable des caractéristiques naturelles (biologiques ou physico-chimiques) dont les causes sont directement ou indirectement en relation avec les activités humaines ».

L'aspect des eaux résiduaires fraîches est celui d'un liquide brun gris avec une odeur typique, mais généralement faible. Durant leur transport, ces eaux se modifient d'autant plus vite que la température est élevée ; elles deviennent noires et dégagent une odeur d'œufs pourris, signe de la présence d'hydrogène sulfureux (H_2S), dangereux pour les égoutiers et corrosifs pour le béton et les aciers des égouts. Environ un tiers des matières contenues est en suspension, le reste est en solution.

La notion de pollution appelle donc celle de contamination d'un ou plusieurs compartiments des écosystèmes (air, eau, sol), d'un organisme (qui peut être l'Homme) ou d'un groupe d'organismes, ou ayant une incidence sur l'écosystème, au delà d'un *seuil* ou *norme*. La contamination peut notamment s'étendre ou se modifier via le réseau trophique (chaîne alimentaire).

Les discours scientifiques, législatifs et normatifs évoquent souvent la notion de « contamination ». Le mot «pollution» qualifiant alors une contamination dépassant une norme, seuil, loi, ou hypothèse.

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles et/ou les eaux souterraines ; ses origines sont multiples: les villes, les industries, l'agriculture, les décharges de déchets domestiques et industriels. Cette pollution se manifeste par : la présence de produits toxiques provenant d'activités industrielles ou agricoles, la présence de bactéries ou virus dangereux provenant des foyers domestiques ou d'élevages, une prolifération d'algues entraînant une diminution de la teneur en oxygène dissout provoquant, dans certains cas, des mortalités importantes de poissons, une modification physique du milieu récepteur (augmentation de la turbidité de l'eau, modification de la salinité, augmentation de la température).

Ces différentes manifestations permettent de classer la pollution en trois catégories: Physique, chimique, biologique.

Les éléments polluants arrivent au milieu naturel de deux façons différentes : par des rejets localisés (à l'extrémité d'un réseau d'égoûts), par des rejets diffus (lessivage des sols…). Une fois dans l'eau, ces éléments polluants peuvent provoquer des effets immédiats : mort rapide de différents organismes et différés ou à long terme : accumulation des substances chez certains organismes au cours du temps entraînant des maladies ou la mort.

L'eau peut s'infiltrer dans le sous-sol, elle entraîne alors les polluants avec elle, ce qui provoque une pollution des eaux souterraines caractérisée par une propagation lente et durable, une grande difficulté de résorption ou de traitement. Si le niveau de pollution n'atteint pas un seuil critique, l'eau est capable de s'auto-épurer, c'est-à-dire, d'éliminer progressivement les agents polluants. Dans la plupart des cas, le niveau de pollution est trop important pour que cette auto-épuration soit efficace. Il est donc nécessaire de dépolluer l'eau, soit avant son utilisation (eau potable), soit avant de la rejeter dans le milieu naturel (eaux usées). Cette dépollution, ou épuration, est réalisée dans des installations appelées ‘’stations d'épuration’’.

De plus la pollution de l'eau peut avoir diverses origines parmi lesquelles : la pollution de l'eau par les produits phytosanitaires, par les nitrates et phosphates (eutrophisation), par les Polychlorobiphényles (PCB), par les hydrocarbures (marrée noire), par les bactéries (coliformes fécaux), par le drainage minier acide (solution minérale acide s'écoulant régulièrement d'une mine), par les métaux lourds (Cu, Hg, Pb, Cr, etc.) ; ce dernier étant le

sujet qui nous préoccupe ici. Il faudrait parvenir à diminuer la pollution de l'eau par les usines, le drainage agricole et éviter de rejeter les déchets ménagers dans l'eau.

1.1.2 Pollution industrielle.

Toute l'histoire des techniques industrielles est liée à l'utilisation de l'eau. Dans toute activité industrielle, l'eau entre en contact avec des gaz, des solides et des liquides, qu'elle dissout ou entraîne sous forme de matières en suspension diversement dispersées. En réalité, la plupart des procédés produisent des rejets polluants soit continus soit discontinus, qui renferment tous les sous-produits et les pertes de matières premières qui n'ont pu être récupérées, ni recyclées. La nature et la composition des rejets sont très variables d'une industrie à l'autre ; il en est de même de leur impact sur le milieu naturel (eaux superficielles et ou souterraines) comme l'indique le tableau 1.1 **(source technique de l'ingénieur 2011).**

Tableau 1.1 : Nature des rejets et leur impact

Types de pollution	Impact sur le milieu naturel
Pollution insoluble	
Phase polluante solide (minérale et/ou organique : -Débris grossiers -Matières en suspension -Matières colloïdales	 Nuisances esthétiques Dépôt de sédiments Diminution de la photosynthèse
Phase polluante (organique) -Non dispersée -Dispersée (émulsion)	 Diminution des transferts d'oxygène
Pollution soluble	
Pollution de nature minérale :	

-Acidité/basicité -Oxydants ou réducteurs (chromates, cyanures, sulfures…) -Sels toxiques (métaux lourds : Pb, Cu, Hg, Cr, As, Zn, Cd… -Formes minérales de l'azote (ammonium, nitrites, nitrates) et du phosphore (phosphates)	Toxicité aigüe entraînant une mortalité rapide. Toxicité différée par bioaccumulation (troubles du métabolisme des espèces). Eutrophisation : prolifération surabondante d'algues ; toxicité.
Pollution de nature organique :	
-Biodégradable -Non biodégradable -Formes organiques de l'azote (urée) et du phosphore -Substances toxiques (phytosanitaires, hydrocarbures polycycliques aromatiques, composés phénolés…)	Consommation de l'oxygène dissous (mort des poissons par asphyxie). Contamination des chaînes trophiques. Eutrophisation (déséquilibre de l'écosystème, altération de la qualité de l'eau). Toxicité à long terme (trouble de la reproduction des espèces).
Pollution thermique	Diminution de l'oxygène dissous ; modification de l'écosystème.
Pollution microbiologique	Présence des germes pathogènes et des virus, dangereux pour l'homme et les animaux (épidémies)

Ces rejets et leurs impacts résultent de ce que l'eau est impliquée dans bon nombre d'activités industrielles ; les usines utilisent l'eau de manière répétée au cours des stades successifs de la chaîne de fabrication. Pour la plupart des techniques et opérations de fabrication, l'eau entre en contact avec des matières premières minérales ou organiques. Elle les dissout partiellement, voire totalement ou les entraîne à l'état de suspensions colloïdales.

L'industrie, rejette bon nombre de substances qui peuvent polluer les rivières et les nappes, parfois même d'une manière d'autant plus pernicieuse que l'on n'en connaît pas les effets à long terme. Les rejets industriels contiennent des produits divers sous forme insoluble ou soluble d'origine minérale et/ou organique, à caractère plus ou moins biodégradable et

parfois toxique même à très faible concentration (comme par exemple, les métaux lourds, les composés cyanurés ou phénolés, les pesticides et hydrocarbures divers...).

En définitive, nous comprendrons, sous le vocable "eaux résiduaires industrielles", toutes les eaux qui sont en principe rejetées par une usine dans le milieu extérieur, après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport, au refroidissement, etc., en excluant généralement les eaux pluviales, sauf si elles sont polluées par des eaux de ruissellement suite aux lessivages des toitures d'usines à l'origine d'une forte pollution atmosphérique (par exemple, cimenteries, centrales thermiques, etc…) ou des sols de sites industriels en activité ou à l'abandon, contaminés par des substances diverses (composés azotés, hydrocarbures, sels métalliques). D'une façon générale, ces eaux résiduaires industrielles se différencient, en fonction de l'utilisation de l'eau dans l'usine, en différentes catégories.

1.1.2.1 Textile / Teinture

Les colorants sont largement utilisés dans de nombreuses industries, les industries textiles et teintures en utilisent divers types. Ces colorants sont caractérisés par leurs propriétés physicochimiques et leur affinité par rapport aux fibres textiles. Cette partie est consacrée à l'étude des caractéristiques physicochimiques des colorants utilisés dans les industries textiles, leur impact sur la santé et l'environnement et enfin à l'étude des méthodes de décoloration (dépollution) des effluents d'industries textiles.

1.1.2.1.1 Colorants

Les colorants sont des substances responsables de la couleur, ce sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques ou organométalliques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La première matière colorante synthétique fut découverte par William Henry Perkin en 1856 et il l'appela mauvéine (Capon *et al.*, 1993). Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans de nombreux domaines de notre vie, ils jouent un rôle majeur dans la peinture, la teinture, la photographie, les cosmétiques, les feux d'artifices, l'imprimerie, l'agroalimentation etc… La production mondiale est estimée à 700000 tonnes par an, dont environ 140000 (20%) sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'utilisation (Zollinger, 2003).

Les colorants textiles

Les colorants textiles sont ceux utilisés dans l'industrie textile pour teindre les fibres. Le mode de classification généralement utilisé dans l'industrie textile repose sur les structures chimiques des colorants et sur les méthodes d'application de ces colorants sur les fibres textiles. Trois grands groupes de colorants peuvent être ainsi distingués : les colorants azoïques, triarylcarbéniums et les indigoïdes.

Les colorants peuvent également être classés selon leur interaction avec la fibre textile. C'est ainsi que l'on distingue : les interactions covalentes, les liaisons ioniques, formation de solutions solides, formation d'agrégats. Le tableau 1.2 ci dessous résume les grandes familles de colorants organiques, les types d'interactions qu'ils exercent avec la fibre textile et les principales fibres utilisées (Capon., 1993).

Tableau 1.2**:** Les grandes familles de colorants textiles et les types d'interactions qu'ils échangent avec la fibre textile (Capon., 1993).

Familles du colorant	Diazoïque	Azoïque	Trialkylcarbénium	Indigoïde
Exemples	Rouge congo	Rouge para	Vert malachite	Indigo
Types d'interactions avec la fibre	Liaison hydrogène	-Solution solide, -précipitation avec la fibre	-Liaison ionique -liaison de coordination	-Formation d'agrégats
Principales fibres utilisées	-Coton, -Viscose rayonne -Soie	- Polyester : Tergal, Dacron - Acétate de cellulose	Tissu protéique, soie, laine, polyamides (nylon)	-Tissu protéique : soie, laine, polyamides (nylon)

1.1.2.1.2 Caractéristiques des effluents d'industries textiles

Les effluents d'industries textiles désignent les eaux usées qui résultent des procédés de traitement par voie humide, lesquels comprennent généralement : le décreusage, la neutralisation, le désencollage, le mercerisage, le carbonisage, le foulonnage, le blanchiment, la teinture, l'impression ou le finissage (Chen, 1989).

Dans leurs procédés de traitement, les usines de textile utilisent une grande variété de réactifs : des bases, des sels, des agents mouillants, des retardateurs, des accélérateurs, des détergents, des oxydants, des réducteurs, des agents de démontage et des apprêts (Chen, 1989). Une large fraction de ces réactifs ne fait pas partie du produit fini et se trouve éliminée dans les effluents industriels. Les polluants organiques susceptibles d'être présents dans les effluents d'industries textiles non traités sont, selon plusieurs auteurs, les composés

alkylphénoliques substitués, les dérivés éthoxylés et carboxylés du nonylphénol, les composés aromatiques (toluène, éthylbenzène chlorobenzène, naphtalène), les phénols (phénol, chlorophénol, méthylphénol et nitrophénol), les chloroéthylènes, les chloroéthanes et les phtalates, ainsi que les colorants. Une enquête a montré que les métaux et les éléments suivants se retrouvent également dans les effluents rejetés par les usines de textiles : arsenic, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel et zinc, calcium, fer et manganèse (Bennie, 1998; Chen, 1989).

Propriétés physicochimiques des effluents d'industries textiles

Le pH des effluents d'industries textiles non traités affiche des valeurs extrêmes (basique ou acide, selon le procédé utilisé). La température, la demande biologique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO) de ces effluents sont élevées (environ 1380mg/L) (Boeglin, 1990). Ils ont également une forte concentration de matières en suspension (Correia *et al.,* 1994). Les effluents d'industries textiles se caractérisent également par un niveau élevé de coloration dû à la présence de colorants résiduels qui ne se sont pas fixés aux fibres durant le procédé de teinture.

La pollution due aux effluents d'industries textiles se propage par l'intermédiaire de l'eau pour ensuite se retrouver dans les divers compartiments de l'environnement. Parmi les substances polluantes pour l'eau dans ces effluents, on retrouve les colorants et les produits auxiliaires.

Cette partie nous a permis de connaître la grande famille des colorants, et particulièrement ceux utilisés dans les industries textiles. On remarque que les effluents d'industrie textiles comportent une charge organique polluante très élevée à cause de la présence de nombreuses substances organiques utilisées, mais aussi et particulièrement des métaux lourds (plomb, mercure, cuivre et le chrome) entrant dans la composition des colorants ou des matières de traitement qui sont très toxiques pour la santé humaine et l'environnement (Hüseyin et *al.*,2008 ; Zollinger 2003 ; DEPA, 2000). Enfin, on relève que la charge particulaire et la coloration ont un impact écotoxicologique, même s'il ne s'agit pas de toxiques, car elles changent l'intensité et le spectre d'illumination des fonds ce qui peut conduire à une réorientation des flores et même à une rupture très précoce de la chaîne trophique (chlorophytes unicellulaires).

1.1.2.2 Tanneries

Le cuir est un produit dérivé des activités des abattoirs. Il provient du tannage des peaux des animaux abattus et peut être transformé en produits finis très variés. Pour chaque produit fini, le procédé de tannage peut être différent et le type et la quantité de déchets produits peuvent énormément varier. Les produits chimiques traditionnellement utilisés pour le tannage étaient des dérivés de plantes, tandis que le procédé le plus couramment utilisé de nos jours est une combinaison de sels de chrome (tannage au chrome) et d'extraits végétaux prêts à l'emploi (tannage végétal). Dans la plupart des cas, les peaux brutes produites dans les abattoirs sont traitées au sel pour leur conservation lors du stockage. Au cours du tannage, au moins 300 kg de produits chimiques sont ajoutés par tonne de peaux.

Tableau 1.3: Consommation des principaux produits chimiques de traitement, agents de tannage et auxiliaires utilisés dans un processus de tannage classique sur peaux de bovins salées.

Constitution de produits chimiques	% (poids)
Produits inorganiques standard (chaux…)	40
Produits organiques standard non mentionnés ci-dessous (acides formiques, bases, sels)	7
Produits chimiques de tannage (chrome, tannins, autres agents tannants)	23
Colorants et auxilliaires	4
Huiles de nourriture (graissage)	8
Produits chimiques de finissage (pigments, produits chimiques pour effets spéciaux, liants et agents de réticulation)	10
Solvants organiques	5
Tensioactifs	1
Biocides	0,2
Enzymes	1
Autres (produits séquestrants, agents mouillants, agents complexants)	0,8
Total	100

Tableau 1. 4: Aperçu des entrées/sorties de fabrication pour un processus classique de tannage au chrome sur des peaux salées de bovins, par tonne de peau brute traitée.

Entrée		Sortie		
Produits	Quantité	Eléments	Qualité	Quantité
Eau (m^3)	15-50	Eaux usées	-	15- 50 m^3
Cuir brut (tonne)	1	Cuir fini	-	200-250 Kg
Produits chimiques	300 Kg	Déchets Chimiques (Kg)	DCO* DBO* MES* Chrome Sulfures	230-250 Kg 100 Kg 150 Kg 5- 6 Kg 10 Kg
		Déchets solides (40-730 Kg)	Cuir non tanné Cuir tanné (chutes de découpe) Cuir teint/Fini (poussière) Boue de traitement (40% en matière sèche)	200- 470 Kg 225 Kg 32 Kg 500 Kg
		Rejets atmosphériques	Solvants organiques	40 Kg

*DCO : demande chimique en Oxygène

**DBO : Demande Biologique en Oxygène

***MES : Matière En Suspension

Le tannage minéral, reposant principalement sur l'usage de sels de chrome, est le procédé le plus répandu pour le tannage à grande échelle car il agit rapidement et produit un cuir doté de propriétés physiques et chimiques contrôlées. Dans de nombreux pays, les effluents des tanneries sont déversés directement dans des égouts, dans le réseau hydrographique de surface, ou utilisées comme eau d'irrigation. Les fortes concentrations de sels inorganiques (chrome) et organiques affectent la qualité de l'eau jusqu'à la rendre impropre à la consommation. Les corps en suspension (chaux, poils, déchets de décharnage, etc…) rendent l'eau de surface turbide et sédimentent parfois. Ces deux procédés créent des conditions défavorables à la vie aquatique.

Les eaux usées des tanneries minérales déversées sur le sol auront des effets pervers sur la productivité du sol et peuvent le rendre stérile. L'infiltration des eaux usées a de plus des effets pervers sur la qualité des eaux souterraines. Les décharges d'effluents de tannerie

non traités dans les réseaux d'égouts provoquent un dépôt de carbonate de calcium et l'encrassement des égouts. Il est cependant possible de traiter les eaux usées efficacement avant de les déverser dans les eaux de surface. Après cette purification, les niveaux de chrome et de DBO (demande biologique en oxygène) de l'eau purifiée sont relativement faibles. Les boues recueillies dans les systèmes d'eaux usées doivent être entreposées dans des décharges spéciales en raison de leur teneur en chrome.

En définitive la charge polluante très toxique que contiennent les eaux usées de tannerie est le chrome et ses dérivés (Degache et *al*., 2006).

1.1.3 Pollution agricole.

L'agriculture utilise des engrais chimiques azotés et phosphorés, des produits phytosanitaires destinés à protéger les cultures et à faciliter le travail des agriculteurs. Ces produits parfois toxiques lorsqu'ils sont utilisés en excès vont contaminer en période de pluie, les eaux de surface par lessivage et ruissellement, et les nappes par infiltration.

Principaux polluants responsables de la pollution diffuse agricole

Engrais : composés azotés (N) et/ou phosphorés (P), ils représentent la source principale de pollution diffuse agricole (50 % du P et 64 % du N trouvés dans les eaux douces de surface en sont issus). Dès l'apparition de faibles concentrations, les effets en cascade vont de la stimulation de la croissance de certaines plantes aquatiques jusqu'à l'eutrophisation en passant par la perte de la biodiversité, la prolifération explosive d'algues et finalement l'anoxie.

Pesticides et produits vétérinaires : molécules de synthèse, souvent hautement toxiques et ayant des effets sur les écosystèmes et la santé humaine et animale, leur présence dans les milieux aquatiques dérive exclusivement de la pollution diffuse (Figure 1.1). Les risques pour la santé humaine se manifestent, entre autres, par des effets tératogènes et cancérigènes ou des effets hormonaux et immunologiques. Souvent de nature lipophile, ces molécules s'accumulent dans les tissus adipeux (bioaccumulation) et se concentrent le long de la chaîne alimentaire, pour atteindre des concentrations très élevées à son sommet (bioamplification).

Pollution directe : déversement direct des polluants dans les milieux aquatiques de surface. Elle est prépondérante lorsque le sol est tassé (en général dû au piétinement du bétail) et est positivement corrélée à l'inclinaison de la pente et à la force du courant.

Pollution par ruissellement (de surface) : déversement des polluants dans les cours et plans d'eau après ruissellement le long d'une pente. Ce type de pollution est renforcé lorsque plusieurs facteurs interviennent simultanément, parmi lesquels : (i) de fortes précipitations,

c'est-à-dire une grande quantité d'eau tombant au sol par unité de temps et de surface combinée à une force d'impact conduisant à l'arrachement des particules de sol ; (ii) une absorption réduite de l'eau par le sol résultant de l'infiltration, définie comme la quantité d'eau absorbée par unités de surface et de temps, mesurée en cm/h et influencée par les forces capillaires du sol, et de la perméabilité qui est la propriété du sol caractérisant la circulation de l'eau à travers les espaces vides en conditions saturées ; (iii) une pente marquée des sols menant à un cours d'eau.

Pollution par infiltration : passage des polluants dans les milieux aquatiques par le phénomène de lessivage. Les polluants rejoignent dans un premier temps les eaux souterraines (ou nappes phréatiques) avant d'atteindre les cours ou plans d'eau alimentés par celles-ci.

Figure 1.1: irrigation et épandage des pesticides dans un champ de maïs et pommes de terre.

1.1.4 Pollution des ménages

Ce sont essentiellement les eaux usées domestiques qui présentent des caractéristiques particulières et sont biodégradables. La présence de chasses automatiques peut entraîner une dilution assez forte ; en revanche, il faut noter des pointes très accentuées, dues aux rejets des cuisines et cantines, généralement très chargés en graisses et débris très hétérogènes, produits au moment des repas.

La pollution domestique de nos eaux usées urbaines (mélange d'eaux vannes et d'eaux ménagères) est essentiellement constituée de matières organiques biodégradables certes, mais grandes consommatrices d'oxygène, de germes pathogènes (cause d'épidémies) et de produits chimiques (lessives détergentes riches en phosphates) à l'origine des phénomènes d'eutrophisation. Par nos lavabos, nos éviers, nos salles de bains et nos WC passe chaque jour une pollution proportionnelle au nombre d'habitants.

Il faut prendre en compte, également, dans les différents effluents de services généraux:

— les eaux de chaufferie (purge de chaudière, éluat de régénération) ;

— les boues du traitement des eaux d'appoint et les purges d'eaux de réfrigération.

1.1.5 Pollution des eaux en Afrique

1.1.5.1 Contexte général

Une des premières études de la pollution des eaux continentales concerne quatre pays Africains (Kenya, Tanzani, Ouganda et Zambie), et relève qu'en 1970, les eaux douces dans ces pays n'étaient pas polluées. Dix ans plus tard, des travaux réalisés dans ces mêmes pays et dans d'autres (Burundi, Malawi, Soudan, Mali, Côte d'Ivoire, Ghana, Nigeria et le Cameroun) ont remarqué une légère augmentation des charges polluantes dans les écosystèmes aquatiques . En plus des métaux, des résidus organiques ont été identifiés comme les principaux polluants. Cette pollution principalement due aux rejets ménagers et industriels ne constituait pas alors un problème aigu général dans tous ces pays. Pour préserver la qualité des eaux et protéger la vie aquatique, des mesures sur le plan de la législation, de l'expertise et du traitement des eaux usées ont été proposées. Le lagunage, en tant que technologie d'épuration rustique et non coûteuse a été adopté. Malheureusement celle-ci n'a pas trouvé sa place dans les concepts d'assainissement des villes.

Ces dernières années, beaucoup de pays africains ont enregistré une forte croissance démographique accompagnée d'une accélération spectaculaire de l'urbanisation et de l'utilisation des terres à des fins agricoles et industrielles (industries textiles, papetières, caoutchoutière, chimiques ; usines de transformation des produits carnés, laiteries, sucreries, brasseries, distilleries et huileries). Cette hyper urbanisation a été accompagnée d'un grave dysfonctionnement dans l'assainissement des rejets urbains et industriels. L'Afrique vit actuellement une situation désastreuse. Les eaux usées non traitées sont évacuées directement dans la nature exposant la population aux risques de maladies et posent des problèmes très sérieux de pollution .

1.1.5.2 Contexte Camerounais

Le développement industriel du Cameroun va probablement s'accompagner d'une production de plus en plus importante de déchets toxiques, à l'image des pays industrialisés. Actuellement les déchets, principalement constitués d'ordures ménagères, sont déjà une source de nuisances et de danger. En effet, ils ne subissent généralement aucun traitement avant d'être mis en décharge non contrôlée, avec tous les inconvénients liés à cette pratique. Au delà de la pollution de l'air (l'effet le plus marqué concerne les odeurs nauséabondes) et la

prolifération d'insectes et de rongeurs, on attend un risque de pollution de sols, des eaux de surface et des nappes phréatiques. Les grandes décharges du Cameroun, soulèvent donc aujourd'hui des inquiétudes légitimes au sein de la population et en particulier des riverains, car le seuil de saturation semble atteint (OMS, 2008).

De plus, au Cameroun, le développement anarchique d'activités dites informelles (figure 1.2) contribuent largement à la pollution en laissant les ordures sur leur lieu de production, en polluant les eaux de ruissellement et les sols parce que d'une part la législation est embryonnaire, mal connue et très peu appliquée et que, d'autre part, les méthodes de contrôle appropriées manquent. A titre d'exemple les garagistes rejettent dans la nature sans aucune précaution les huiles de vidange. De même les industriels évacuent, sans aucun traitement, les effluents de leurs unités de production dans les égouts, et les eaux de surface (figure 1.3). C'est le cas également des abattoirs, des hôpitaux et des autres structures sanitaires. Ainsi divers produits toxiques industriels et sanitaires dont les métaux lourds se répandent dans les eaux et les sols.

Figure 1.2: Photo de quelques activités informelles au Cameroun.

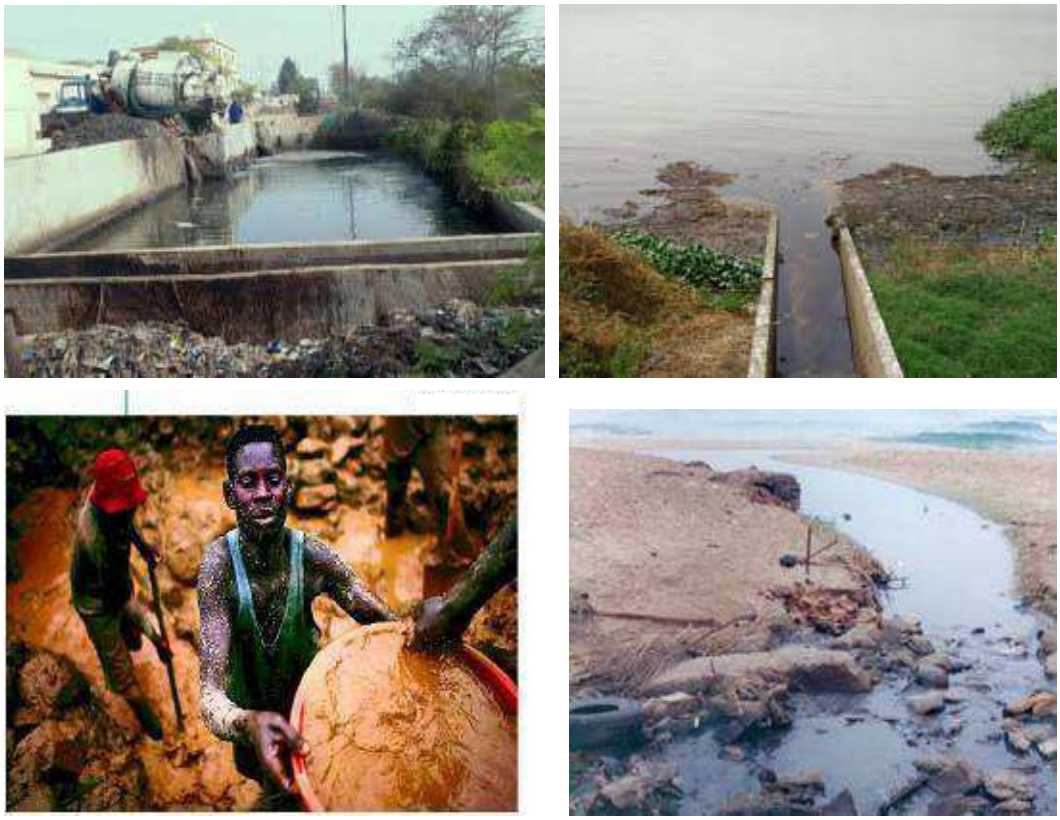


Figure 1.3: Photo de quelques rejets industriels au Cameroun.

1.2 Métaux lourds : Origines et Conséquences

1.2.1 Définition des métaux lourds

La notion de métaux lourds est apparue lorsque les premiers biologistes ont cherché à caractériser les protéines qui contenaient du soufre. Les sels de plomb, de mercure et de cadmium solubles dans l'eau, ajoutés à une solution aqueuse d'une protéine, conduisaient à la formation de précipités volumineux et très denses dus à une combinaison solide entre les fonctions soufrées de ces protéines et ces ions métalliques, selon la réaction suivante :

2 [Protéine-SH] + M^{++} → [Protéine]-S-M-S-[Protéine] (Picot, 2002).

SH : fonction soufrée de la protéine (S = soufre, H = hydrogène)

M^{++} : forme ionisée divalente du métal lourd (Hg^{++} pour le mercure, Pb^{++} pour le plomb et Cd^{++} pour le cadmium). Les propriétés néfastes du mercure, du plomb et du cadmium, à savoir : grande affinité pour le soufre, forte bioaccumulation dans les chaînes alimentaires et importante toxicité pour de nombreux êtres vivants (microbes, plantes, animaux, Homme), se retrouvent aussi chez certains autres éléments comme le thallium,

l'argent ou l'or… tous reconnus toxiques mais qui ne doivent pas être classés parmi les « métaux lourds », terme uniquement réservé au mercure, au plomb et au cadmium (Picot, 2002). Ils sont dangereux pour l'environnement car ils ne sont pas dégradables.

Les métaux lourds ont diverses origines : les roches du sol (arsenic, plomb…) la pollution atmosphérique (plomb, cadmium…), les engrais (cadmium, plomb, arsenic…), les boues urbaines (mercure, plomb, cadmium…) , les produits manufacturés...

Le rapport d'information au Sénat français « *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé* » (Rapport nº 261, Sénat français, 2001), indique : « L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique ». C'est pourquoi la classification des métaux lourds est souvent discutée.

Par confusion, compte tenu du caractère potentiellement toxique des composés de certains des métaux lourds (mercure, plomb, cadmium en particulier), on inclut même parfois dans la catégorie des métaux lourds certains éléments toxiques comme l'arsenic (élément non métallique), voire certains composés organiques. Il vaut mieux dans ce cas parler d'"éléments traces".

Cette notion de « métaux lourds » est maintenant uniquement médiatique et sans valeur scientifique (Picot, 2002). Toujours, selon le même auteur, pour les scientifiques, ces métaux lourds doivent être regroupés dans ce que l'on appelle les éléments Traces Métalliques (ETM), car, normalement, on les retrouve dans les milieux naturels, en très faibles concentrations. Les ETM sont des éléments naturellement présents dans les sols dont certains sont indispensables aux plantes. Les ETM font partie des oligo-éléments et des Éléments Traces.

Les ETM sont conventionnellement définis comme les métaux dont la concentration naturelle moyenne dans la croûte continentale supérieure est inférieure à 1000 $mg.kg^{-1}$. Parmi eux, certains sont indispensables au fonctionnement des processus biologiques : ce sont les oligo-éléments. Ils peuvent néanmoins s'avérer toxiques pour diverses formes de vie, à des teneurs plus élevées (ex : Cu et Zn). Les ETM les plus connus pour leur dangerosité sont le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn). Il faut ajouter à cette liste l'arsenic (As) et le sélénium (Se), qui ne sont que des Eléments Traces et pas des métaux.

Selon, le dictionnaire environnement et développement durable : Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal. Il est un bon conducteur de chaleur et d'électricité. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes, les métaux caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm^3. Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents "en traces". Ils sont aussi "la trace" du passé géologique et de l'activité de l'homme.

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites (Annexe 1.1 normes camerounaises des rejets). Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité :

- Dans les sols acides et pauvres en humus, les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé ;

- Les sols basiques riches en humus piègent les métaux lourds, il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être libérés quand l'environnement est modifié (acidification du sol sous l'effet des changements de température, d'humidité, etc.).

En définitive, d'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux. D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique. D'un point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

(i) Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du millimolaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses

réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides .

(ii) Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Le terme métaux lourds, « heavy metal », implique aussi une notion de toxicité. Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et les environnements.

1.2.2 Sources de contamination

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes.

1.2.2.1 Sources naturelles

Parmi les plus importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts .

Il y a d'une part, les oxydes et silicates ; les oxydes étant libérés de la roche par érosion et transportés tels quels dans les sols et sédiments. Et, il y a d'autre part, les sulfures et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement. Les métaux changeront de support. Une partie soluble sera évacuée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique. Une autre partie sera piégée dans les argiles et sédiments.

1.2.2.2 Sources anthropogènes

Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- Effluents d'extractions minières ;
- Effluents industriels ;
- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains ;
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides ;
- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides ;
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles ;

- Activités pétrochimiques.

Les milieux aquatiques sont très sensibles aux éléments en traces par la coexistence de deux phénomènes de bioaccumulation et de biomagnification : les éléments en traces se concentrent au fur et à mesure des absorptions dans la chaîne alimentaire (eau-plancton-poisson herbivore-poisson carnivore-homme...)

L'industrie est responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets n'est plus discutée.

1.2.3 Bioaccumulation des métaux lourds

La bioaccumulation désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou substances toxiques indésirables). La bioaccumulation est subdivisée en deux sous groupes : la bioaccumulation par l'individu qui est aussi la bioconcentration et la bioaccumulation entre individus ou la bioamplification.

Le mot « bioconcentration » désigne le phénomène d'augmentation de la concentration d'un élément (oligoélément, polluant, radionucléide...) par le fait d'un organisme vivant ou d'une association d'êtres vivants capable de capter cet élément à partir du milieu et de le conserver.

La bioaccumulation s'effectue par le biais de l'alimentation d'organismes, et via tout le réseau trophique. Naturellement, plus la chaîne trophique est longue, plus l'accumulation est importante et plus les effets délétères risquent d'être marqués. Les prédateurs, situés en parties terminales des chaînes alimentaires sont donc particulièrement vulnérables à ce type de pollution, et leur présence est le signe d'une qualité satisfaisante du milieu où ils ont effectué l'essentiel de leur croissance (Picot, 2002).

1.2.4 Impacts des métaux lourds sur la santé

Parmi les éléments chimiques minéraux, les métaux occupent une place prépondérante dans notre monde moderne car ils interviennent dans la plupart des secteurs d'activité. Par ailleurs, ils sont, pour beaucoup d'entre eux, indispensables au monde vivant (fer, zinc…) parfois en très faible quantité (oligo-éléments essentiels). Certains de ces oligo-éléments (chrome, nickel, manganèse…) indispensables à petite dose, deviennent toxiques à forte

concentration. Enfin, il y a des métaux comme le mercure, le plomb et le cadmium qui sont uniquement toxiques pour les organismes vivants (Picot, 2002).

Le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et le mercure (Hg) sous sa forme organique (méthylmercure, MeHg), sont les polluants particulièrement visés, à cause de leur large distribution et de leurs implications profondes dans la santé humaine.

L'intoxication au cadmium chez la femme enceinte a été corrélée à la diminution, de la durée de la grossesse, du poids du nouveau-né et récemment, au disfonctionnement du système endocrinien et/ou immunitaire chez l'enfant.

Les mécanismes d'action toxique du plomb sont l'inhibition enzymatique de la biosynthèse de l'hème, par fixation sur les groupes SH (mécanisme thioloprive), ayant pour conséquence, l'accumulation de l'ALA dans le sang et l'urine puis l'apparition d'une anémie. De plus, il diminue la durée de vie des hématies, modifie le métabolisme du fer par diminution de sa capacité de fixation. A dose d'exposition faible mais prolongée, ils agissent sur le système nerveux (déficits neuropsychiques) et la pression sanguine (hypertension). Le plomb, substance toxique cumulative, entraîne notamment des troubles digestifs, neurologiques et rénaux lors des intoxications (saturnisme pour l'empoisonnement chronique). L'intoxication chronique par le plomb appelée saturnisme peut se manifester de façon extrêmement différente d'une personne à l'autre. Les manifestations digestives se traduisent par la "colique de plomb", caractéristique d'empoisonnements aigus, crise douloureuse abdominale très violente évoluant par paroxysmes. Il n'y a pas de contracture et les douleurs s'accompagnent d'un pouls calme, bien frappé, d'une élévation modérée de la tension artérielle et d'une constipation (Lidsky et Schneider, 2003). Les effets hématologiques se traduisent par une anémie. L'atteinte rénale, tardive dans le saturnisme, provoque une insuffisance rénale chronique. L'hypertension artérielle est liée à l'action du métal sur la musculature vasculaire. Des crises de goutte peuvent s'observer chez l'adulte, le plomb augmentant la réabsorption tubulaire de l'acide urique. Le plomb peut affecter la fertilité chez l'homme par oligospermie. Son effet tératogène n'est pas démontré dans l'espèce humaine. Il est foetotoxique et peut être responsable de mort in utéro, de prématurité ou de troubles du développement cérébral. Une plombémie de 200 µg/l chez l'homme, correspondrait à une dose sans effets objectifs pour 98% de la population.

D'après l'étude de J. Perrin (2007) sur les effets de l'environnement sur la reproduction, et particulièrement sur :

- l'influence des expositions in utero/néonatale sur la santé reproductive et
- l'influence des expositions à l'âge adulte sur la fertilité et le développement, le taux

plasmatique du plomb est corrélé à :

–la baisse des hormones sexuelles ;

– la baisse des paramètres spermatiques ;

– une augmentation du délai à concevoir ;

– une baisse du taux de fécondité . Selon Perrin, un taux plasmatique du plomb > 45 µg/dl : implique une altération du sperme et de la fertilité.

Le mercure a une forte tendance à la bioconcentration dans la chaîne alimentaire. De par sa liposolubilité, le cation méthylmercurique va pénétrer très facilement dans l'organisme par la voie intestinale (95 à 100 %) puis se répartira dans le sang et ira rapidement se localiser dans le système nerveux tant central que périphérique ; sa neurotoxicité engendrera souvent encéphalite et polynévrite. Grâce à sa solubilité dans les lipides, le mercure métallique (Hg^0) va se concentrer dans le système nerveux, surtout au niveau du cerveau, entraînant un processus inflammatoire de type encéphalite. Sous forme de sel mercurique (Hg^{++}) hydrosoluble, la cible principale sera les reins, dont l'inflammation va conduire à une néphrite souvent mortelle.

Chez l'homme, les concentrations les plus importantes de chrome se trouvent dans la peau, les muscles et la graisse; la plus élevée se situe dans les poumons. Le contenu total moyen du corps en chrome est d'environ 6 mg mais les concentrations observées dans les tissus varient selon le sexe, l'âge et l'endroit où habite le sujet. Sur le plan métabolique, les dérivés du chrome sont absorbés par voie pulmonaire avec une clairance décroissante des dérivés hexavalents solubles, aux dérivés hexavalents insolubles et aux dérivés trivalents. Il en est de même au niveau cutané et digestif. Le Cr (VI) pénètre dans les cellules où il peut être réduit en Cr (III) avec formation d'espèces intermédiaires. Le mécanisme d'action du Cr (VI) réside dans sa métabolisation, c'est-à-dire la formation d'espèces Cr (V), Cr (IV) et Cr (III). Ces réductions nécessitent du glutathion, du NADH et du NADPH, mais des protéines à groupement thiol, la cystéine ou l'eau oxygénée peuvent jouer ce rôle redox. Les effets toxiques connus du chrome chez l'homme sont attribuables surtout au chrome hexavalent. Une seule dose orale de 10 mg de chrome hexavalent par kilogramme de poids corporel entraîne, chez l'homme, une nécrose du foie, une néphrite et la mort. Une dose plus faible produit une irritation et une ulcération de la muqueuse gastro-intestinale et, occasionnellement, une encéphalite ainsi qu'un grossissement du foie. On n'a recueilli aucune preuve de malformations congénitales (teratogénicité) ou de stérilité causées par l'exposition aux composés du chrome.

Le cuivre et les composés cupriques peuvent avoir une action toxique par inhalation, ingestion, voies cutanée et oculaire. Les sels de cuivre sont des agents particulièrement irritants. Les principales formes toxiques chez l'homme et l'animal sont les formes solubles du cuivre c'est-à-dire les sels du cuivre II (acétate, carbonate, chlorure, hydroxyde, nitrate, oxyde, oxychlorure et sulfate). Par exemple : Les concentrations dans les eaux non impactées par l'Homme sont généralement inférieures à 1 – 8 µg/L, alors qu'elles peuvent atteindre plus de 70 µg/L dans les eaux polluées et plusieurs milliers de µg/g dans le sédiment. L'empoisonnement chronique conduit à une affection du foie appelée "Stéatose" qui peut être mortelle.

1.2.5 Quelques exemples des métaux lourds

1.2.5.1 Mercure

Dans la nature, le mercure peut se rencontrer à l'état élémentaire métallique, dans les minerais, il est sous forme de sulfure (cinabre) et de sulfures polymétalliques (tétraédrite tenantite). Dans l'organisme, le mercure pénétrera surtout sous forme de vapeurs, par la voie respiratoire. Le mercure peut aussi se rencontrer sous forme ionisée, principalement à l'état de cation divalent mercurique (Hg^{++}), par exemple dans les oxydes (HgO), les sulfures (HgS) ou les sels hydrosolubles comme le nitrate ($Hg(NO_3)_2$). Tous ces composés peuvent se retrouver dans les minerais présents dans le sol, ou dans les process de la métallurgie du mercure (Picot, 2002). Le cation méthylmercurique correspond à la forme organométallique, espèce dans laquelle se retrouve principalement le mercure dans les animaux marins contaminés comme les poissons gras (thons, espadons, requins…), les crustacés, les huîtres et les moules. Chez l'Homme, l'apport de mercure par l'alimentation est majoritairement (au moins 90 %) sous forme de cation méthylmercurique, fourni pour l'essentiel par la consommation de produits marins. En France, la dose moyenne d'ingestion du mercure est de 267 µg par semaine et par personne, pour une dose hebdomadaire tolérable fixée par l'OMS à 200 µg (Picot, 2002).

Ainsi, sous sa forme ionisée Hg^{++}, en faible concentration dans une eau peu active (lacs, baies fermées…) peut facilement être stocké par les bactéries présentes dans les sédiments (vase) qui vont le transformer en une molécule soluble dans les graisses : le cation méthylmercurique. Les bactéries servant de nourriture au plancton, qui lui-même est consommé par les poissons herbivores, proies à leur tour de poissons carnivores (thons, requins…) forment une chaîne alimentaire de bioconcentration très importante. Le facteur de concentration du mercure de l'eau jusqu'aux poissons gras carnivores, qui servent de nourriture à l'Homme (le chaînon final), est de l'ordre du million, ce qui est considérable, ce

qui a conduit plusieurs pays (Suède, Canada…) à conseiller de limiter la consommation de ces aliments marins (Picot, 2002).

Le mercure peut exister sous trois formes différentes : le mercure élémentaire (Hg^0), le cation mercureux (Hg^+) et le cation mercurique (Hg^{++}). Le mercure élémentaire, le seul métal liquide à température ambiante, peut facilement passer à l'état gazeux. Ainsi, à l'état de vapeur, le mercure va pénétrer préférentiellement (80 %) dans l'organisme par les voies respiratoires. La légère liposolubilité du mercure va lui permettre de traverser facilement les alvéoles pulmonaires et de passer dans le sang, grâce auquel il va se répartir dans tout l'organisme.

Les réactions équilibrées entre une forme réduite (Hg^+) et une forme oxydée (Hg^{++}) constituent un couple oxydoréducteur. De tels couples oxydoréducteurs peuvent jouer un rôle important dans les processus inflammatoires et toxiques.

De par sa structure renfermant une partie ionisée et une partie lipophile, la solubilité du cation méthylmercurique sera partagée entre l'eau et les graisses, comme l'indique le schéma ci-dessous :

Partie lipophile ---- > CH_3 - Hg^+ < ---- Partie hydrophile (Picot, 2002).

Dans une seconde étape, le cation méthylmercurique pourra se lier avec un nouveau groupement méthyle, formant ainsi le diméthylmercure (CH_3-Hg-CH_3), molécule organométallique neutre, totalement soluble dans les graisses et d'une toxicité redoutable.

L'absorption des composés mercureux ou mercuriques par voie digestive, principalement au niveau intestinal, est peu importante (moins de 5 % sera absorbé, le reste étant éliminé dans les selles).

Le processus de transport et de transfert des espèces de Hg entre les différents milieux aquatiques, comme les fleuves, les lacs, les nappes ou les estuaires sont complexes et fortement dépendants des propriétés physico-chimiques des eaux. De nombreux échanges sont possibles entre les quatre grands compartiments de l'environnement qui sont l'atmosphère, l'eau, les sédiments et la biomasse (Figure 1.4).

Dans l'eau, les espèces mercurielles peuvent passer d'une phase à l'autre, de la phase dissoute à la phase particulaire et vice-versa, en fonction des paramètres physico-chimiques du milieu, des apports en éléments chimiques susceptibles de se complexer au Hg et de l'activité biologique. Les sédiments et la biomasse peuvent constituer soit une source, soit un piège de Hg.

Dans la chaîne trophique, les composés de Hg peuvent être assimilés en fonction du mode d'alimentation puis stockés dans les organismes ou évacués par excrétion.

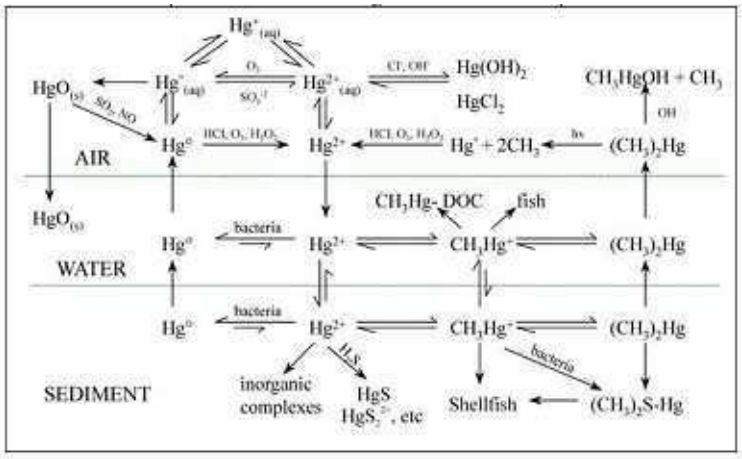


Figure 1.4: Transferts et transformations des espèces de Hg dans l'environnement.

1.2.5.2 Plomb

La contamination par le plomb peut être liée à l'activité professionnelle ou à des sources environnementales. Les principales sources de plomb sont :

- la circulation automobile par combustion des additifs au plomb dans les moteurs à essence (plomb tétraéthyl) ;
- l'exploitation et le traitement des minerais de plomb (galène et cérusite) ;
- l'eau de distribution, qui, si elle est agressive (c'est à dire peu minéralisée), peut être contaminée au contact de vieilles tuyauteries en plomb, actuellement interdites ;
- l'alimentation : le plomb provient des procédés de stockage et de fabrication (conserverie) et des boissons alcoolisées. Certains récipients, vernissés au plomb ou en alliage plomb-étain (faux "étains") ou en cristal, peuvent libérer du plomb au contact des aliments ;
- les peintures riches en plomb (céruse) des habitations anciennes (ingestion d'écailles ou de poussières par les enfants). L'intoxication par le plomb, ou saturnisme est la première maladie reconnue d'origine professionnelle en France (Danel, 1997).

L'absorption est surtout respiratoire en milieu professionnel (rétention pulmonaire de 40 à 70%), digestive (= 10% du plomb ingéré chez l'adulte mais 50% chez l'enfant où l'absorption est favorisée / vitamine D, graisses et carence en calcium et en fer). Une résorption cutanée est possible pour les composés organiques du plomb (Danel, 1997).

La cinétique du plomb se présente comme suit ; Distribution – Stockage : 90% sont véhiculés par les globules rouges (sous forme liée non diffusible). Le stockage est assuré à plus de 90% par l'os (de 10 à 20 ans) (la libération est possible en cas de décalcification, fractures, grossesse, ménopause), 5-10% sont stockés dans les tissus mous. Les passages transplacentaire (risque d'intoxication fœtale lorsque la mère est exposée) et hémato-

encéphalique (important chez l'enfant) sont possibles. En général, l'élévation du taux de plomb dans le sang traduit une exposition récente au métal. Le passage plus important du métal à travers la barrière hémato-encéphalique chez l'enfant rend compte de la prédominance des manifestations encéphaliques dans le saturnisme de l'enfant (Danel, 1997).

L'élimination du plomb est essentiellement fécale chez le sujet non exposé (directement ou par voie biliaire). La voie urinaire (80%) est la principale voie d'excrétion du plomb absorbé, mais elle est lente, T ½ vie dans le sang environ 30 jours ; T ½ vie dans les os 10 ans (Danel, 1997).

Le plomb a une stéréochimie plus variée, dans le cas des hydroxydes complexes nucléaires, il forme plutôt des formes bi, tri ou tétradentées (hydroxy-complexes polynucléaires du plomb) Stumm et Morgan 1981.

La formation de ces hydroxy-complexes multidentés est symptomatique de la propension du plomb à former des liaisons multiples. Ce comportement est général et se retrouve aussi pour la fixation sur la matrice.

La spéciation du plomb peut être étudiée à partir des réactions suivantes :

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	log K = -14
$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	log K = -6,3
$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$	log K= -10
$Pb^{2+} + H_2O \leftrightarrow PbOH^+ + H^+$	log K= -7,9
$Pb^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Pb(OH)_2$	log K= 11
$Pb^{2+} + 3OH^- \leftrightarrow Pb(OH)_3^-$	log K= 14
$2Pb^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow Pb_2(OH)_3^+ + 3H^+$	log K = -6,4
$Pb^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow PbHCO_3^+$	log K= 3,5
$Pb^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow PbCO_3^0$	log K= 6,3
$Pb^{2+} + 2CO_3^{2-} \leftrightarrow Pb(CO_3)_2^{2-}$	log K = 9,5
$PbCO_3$ (s) + $2H^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + H_2CO_3$	log K = 3,5
$Pb_3(CO_3)_2$ $(OH)_2$ (s) + $6H^+ \leftrightarrow 3Pb^{2+} + 2H_2CO_3$	log K= 14
PbO (s) + $2H^+ \leftrightarrow Pb^{2+}$ + H2O	log K = 12,72
Pb(OH) (s) + $2H^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	log K = 8,2

Les constantes thermodynamiques sont extraites de Baes *et al.,* (1976) pour les réactions de compexations en solution et de Stumm et Morgan (1981) pour les réactions de précipitation-dissolution.

1.2.5.3 Chrome

Le chrome provient d'un minerai, la chromite ($FeOCr_2O_3$), qui est aussi à la base de la métallurgie et de la fabrication des briques réfractaires. Le chrome existe sous plusieurs

valences de -2 à 6, mais c'est surtout sous l'état trivalent ou hexavalent qu'on le trouve dans la nature. L'oxyde chromique Cr_2O_3 (escolaïte) est utilisé comme pigment vert dans l'industrie du verre, de la céramique et de la cosmétique, comme catalyseur, comme abrasif ou pour la fabrication de réfractaires. Certains sels sont utilisés dans le tannage des cuirs, le mordançage des textiles. Les dérivés du Cr (VI) sont utilisés dans le tannage des peaux, en gravure, en photographie. Le trioxyde CrO_3 est très employé dans le chromage électrolytique, dans la préservation des bois et comme inhibiteur de corrosion. Les chromates (CrO_4^{2-}) solubles de sodium, potassium sont des mordants en teinturerie pour les textiles naturels et artificiels. Les bichromates ($Cr_2O_7^{2-}$) de sodium et potassium, également hydrosolubles, sont les bases de la chimie du chrome. La fabrication des chromates et bichromates expose à des teneurs importantes en Cr (VI). Les chromates peu solubles (de plomb, calcium, strontium, baryum, zinc) sont utilisés comme pigments pour peintures, encres et en pyrotechnie (IARC, 1990).

Les eaux résiduaires chromifères de l'industrie et les eaux des circuits de refroidissement contenant des chromates inhibiteurs de corrosion peuvent contaminer les eaux naturelles. La teneur en chrome total dissout est le paramètre le plus mesuré lors des analyses des oligoéléments présents dans les eaux superficielles et souterraines. Dans les eaux lacustres naturelles, le Cr (III) se transforme très lentement en Cr (VI)**.** Dans l'eau potable chlorée, le chrome est habituellement présent sous son état hexavalent.

Seuls les chromes trivalent et hexavalent semblent jouer un rôle dans les milieux biologiques et seul le chrome trivalent apparaît comme un oligo-élément indispensable. Les différents équilibres existants en milieux acides sont donnés par les équations suivantes :

$H_2CrO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCrO_4^-$ $K_1=1,21$

$HCrO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CrO_4^{2-}$ $K_2= 3,21.10^{-7}$

$2HCrO_4^- \leftrightarrow H_2O + Cr_2O_7^{2-}$ $K_3= 98$

$H_2Cr_2O_7 + H_2O \leftrightarrow H_3O+ + HCrO_7^-$ $K_4= 10^{+6}$

$HCr_2O_7^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + Cr_2O_7^{2-}$ $K_5 = 0,85$

En milieux H_2SO_4 deux équilibres supplémentaires doivent être envisagés :

$HSO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + SO_4^{2+}$ $K_6 = 7,7.10^{-3}$

$HSO_4^- + HCrO_4^- \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $K_7= 4,1$

En définitive, Les données sur les effets toxiques du chrome hexavalent proviennent presque toutes de l'exposition professionnelle, les lésions les plus importantes apparaissent sur la peau et dans l'appareil respiratoire. A la concentration maximale acceptable

actuellement pour l'eau potable (0,05 mg/L), le chrome hexavalent ne paraît pas produire d'effets nocifs sur la santé de l'homme ou des animaux.

1.2.5.4 Cuivre

Le cuivre présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. L'excellente conductivité thermique et électrique du cuivre en fait un métal de choix dans l'industrie électrique et électronique. Il est aussi utilisé pour la fabrication d'alliages ou de céramiques. Le cuivre est aussi utilisé comme biocide pour protéger le bois ou les coques de bateaux ou comme fongicide et herbicide en agriculture. Sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 ppm (30 à 100 ppm).

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition.

Les principales sources anthropiques sont : l'industrie du cuivre et des métaux en général ; l'industrie du bois ; l'incinération des ordures ménagères ; la combustion du charbon, d'huile et d'essence ; la fabrication de fertilisants (phosphate), Les phytosanitaires (bouillie bordelaise).

Le milieu environnemental le plus exposé au cuivre est le sol : 97% du cuivre libéré dans l'environnement, s'y retrouve contre seulement environ 3% dans les eaux et 0,04% dans l'air. Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau : 68% ; de la contamination par le sulfate de cuivre : 13% ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du cuivre, même après traitement.

L'oxyde cuivreux, Cu_2O est insoluble dans l'eau. En revanche, le cuivre est légèrement soluble dans l'acide dilué et lentement soluble dans l'eau ammoniaquée (HSDB, 2002). Les formes $CuSO_4$, $Cu(OH)_2$ et $CuCl_2$ sont solubles dans l'eau.

L'ion Cu^+ est instable dans l'eau sauf en présence d'un ligand stabilisateur comme les sulfures, les cyanures ou les fluorures. L'ion Cu^{2+} forme des nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, comme des chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques.

Dans les milieux aqueux, le comportement du cuivre est influencé par de nombreux processus : complexation avec des ligands organiques (surtout sur les groupes $–NH_2$ et –SH, et dans une moindre mesure sur le groupe –OH) ou minéraux, adsorption sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulaires, bioaccumulation, présence

des cations de compétition (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} …), présences des sels (OH^-, S^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-} …), échange entre les sédiments et l'eau.

La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. Dans l'eau le cuivre particulaire représenterait de 40 à 90% du cuivre. Après introduction du cuivre dans le milieu aquatique, l'équilibre chimique est atteint en 24 heures.

Nous distinguons par conséquent trois zones de pH, pour lesquelles les espèces représentatives de chaque degré d'oxydation sont indiquées dans le tableau 1.5.

Tableau 1.5: Espèces majoritaires ou exclusives du cuivre en fonction du pH.

	pH < 2,0	2,0 < pH < 5,0	pH > 5,0
degré 0	Cu	Cu	Cu
degré I	Cu^+	Cu_2O	Cu_2O
degré II	Cu^{2+}	Cu^{2+}	$Cu(OH)_2$

Nous rassemblons ces résultats sur le diagramme ci-après :

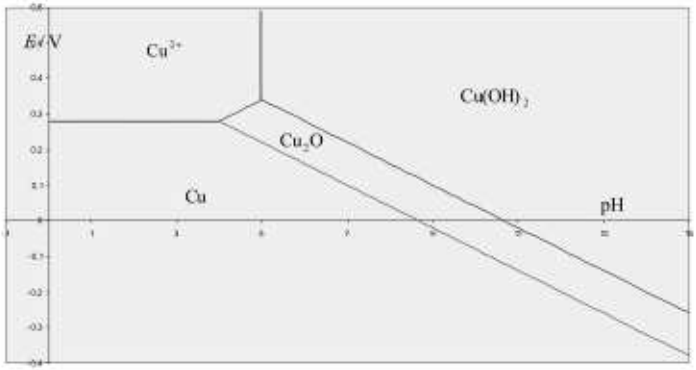


Figure 1.5: Diagramme potentiel-pH simplifié du cuivre en solution.

En définitive les métaux lourds sont ciblés lors de la dépollution des ERI, par ce qu'ils sont les éléments de base d'industries telles que : la métallurgie, la chimie, la tannerie, la teinture, l'énergie, la pharmacie… (Lin *et al.,* 2000). Leur particularité est que dans la nature, ils sont très persistants et très mobiles, affectant toute la chaîne et. impactant d'une part, l'environnement (contamination de l'air, des sols, des eaux) (Ulmanu *et al.,* 2003) et d'autre part la santé (troubles nerveux, rénaux, affections respiratoires, etc…).

Les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement dans le traitement des déchets liquides : sont l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn), le cuivre (Cu).

1.3 Procédés de dépollution des eaux

1.3.1 Généralités

Deux types d'actions sont possibles, selon qu'on se place avant ou après la pollution :

Actions préventives de la lutte contre la pollution

Il faut tout d'abord rappeler que dans toute activité industrielle, produire c'est gérer un bilan matières et du travail. Lutter contre la pollution consiste à analyser ce bilan matière au regard de tous les sous-produits et contaminants susceptibles de disséminations. Il en découle que dans le cadre d'une démarche de non-pollution, il conviendra impérativement d'inciter les industriels dans un stade préliminaire, à investir dans la prévention par une technologie propre.

Actions curatives : traitements des rejets industriels

Les activités industrielles rejettent selon le ou les types de fabrication des polluants extrêmement divers. On a affaire à des mélanges de composition hétérogène, qui renferment des matières organiques et minérales à l'état insoluble ou dissoutes dont certaines peuvent avoir un caractère toxique plus ou moins marqué.

La dépollution des rejets industriels, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitements assurant par étapes successives, l'élimination des différents polluants en fonction des objectifs visés pour la qualité de l'eau traitée. En général, on procède toujours, dans un premier stade, par l'élimination de la pollution insoluble (solides en suspension, diversement dispersés, liquides non miscibles à l'eau) par l'intermédiaire :

- de prétraitements consistant en un certain nombre d'opérations mécaniques et physiques (Dégrillage, dessablage, déshuilage...) destinées à extraire de l'eau les éléments dont la nature et les dimensions constitueraient une gêne pour les étapes ultérieures du traitement;
- puis de traitements physiques ou physico-chimiques de coagulation et floculation assurant une séparation solide-liquide avec pour objet une clarification plus ou moins poussée des rejets. Ces traitements se situent pratiquement toujours en amont des traitements par voie biologique auxquels on a recours pour assurer la dégradation de la pollution organique biodégradable qu'elle se trouve à l'état colloïdal ou en solution.

Les procédés mis en œuvre généralement du type aérobie et parfois du type anaérobie (essentiellement pour la dégradation des pollutions très concentrées), peuvent utiliser des cultures bactériennes libres en suspension dans l'eau ou fixées sur un support. Si un affinage complémentaire de la qualité de l'eau est nécessaire, on pratique, en aval de l'épuration biologique, des traitements tertiaires dans le but d'éliminer les substances nutritives à base d'azote et phosphore responsables de l'eutrophisation, de réduire la pollution non biodégradable (DCO « dure ») ou de limiter la pollution microbiologique en réalisant une désinfection finale. À noter que certaines activités industrielles (comme le traitement de surface) produisent des rejets acides et ou basiques qui renferment des substances solubles essentiellement minérales à caractère toxique (cyanures, chromates, métaux lourds). Leur élimination sera assurée soit par des traitements d'oxydoréduction et de précipitation chimique soit par des méthodes de séparation et concentration utilisant l'échange d'ions ou des techniques membranaires (comme l'osmose inverse).

La quasi-totalité des procédés d'épuration des rejets industriels conduit à la concentration des polluants sous la forme de suspensions aqueuses ou boues qui constituent des déchets volumineux.

Dans le cadre de leur traitement, il convient tout d'abord :

— d'assurer la stabilisation des boues si elles possèdent un caractère fermentescible, pour limiter les nuisances olfactives ;

— puis de réaliser leur réduction de volume (par épaississement et déshydratation mécanique) afin de faciliter leur manutention et leur élimination finale. (Enviroprotect, 2007 ; Boeglin,1990).

On distingue trois destinations finales des boues : valorisation généralement agricole, mise en décharge contrôlée, incinération, le choix devra se faire en tenant compte évidemment d'impératifs technico-économiques, tout en étant compatible avec la préservation de l'environnement et un cadre règlementaire de plus en plus sévère.

1.3.2 Différentes méthodes de dépollution

1.3.2.1 Les méthodes d'oxydation

Les méthodes d'oxydation consistent à oxyder les molécules organiques présentes dans les effluents d'industries. Plusieurs modes d'oxydations existent, on distingue :

L'oxydation photochimique.

Elle consiste en une oxydation des molécules en présence de lumière, avec ou sans catalyseurs. La décoloration des effluents par voie photochimique est efficace et s'opère généralement après 30 à 45 minutes, voire même plus (Zayani *et al*., 2002 ; Bousselmi *et al*., 2000). La dégradation photochimique est souvent associée à l'utilisation d'un catalyseur à base de dioxyde de Titane TiO_2, ce qui permet de réduire le temps de décoloration (Zayani *et al*., 2002). La cinétique de dégradation est généralement du premier ordre et il y a formation de nouveaux composés tels que les nitrates, les sulfates et les ammoniums (Zayani *et al*., 2002 ; Bousselmi *et al*., 2000) qui, lorsqu'ils sont rejetés sans traitement préalable dans l'environnement peuvent être à l'origine du phénomène d'eutrophisation des cours d'eaux.

L'ozonation

L'ozonation est une technique de destruction par oxydation poussée en présence d'ozone O_3. L'ozone, très instable, est produit *in situ* à partir d'air ou d'oxygène pur ; il réagit avec l'effluent à traiter dans un réacteur de contact de façon rapide et sélective par rupture d'une double liaison et perte d'un atome d'oxygène. Le temps d'équilibre lors de l'ozonation des polluants varie selon le type de composés. Il peut passer de quatre heures pour le removal black (Wang *et al*., 2003) à 10 minutes pour le reactiv blue. Mais généralement, ces réactions s'accompagnent de formation de nouveaux composés qui se sont révélés toxiques pour les cellules hépatiques des rats (Wang *et al.,* 2003).

L' électro-oxydation

L'électrolyse est une réaction électrochimique fondée sur le passage du courant entre deux électrodes (anode et cathode), qui entraîne la décomposition chimique de certaines substances en solution. Dans le cas d'effluents issus d'industries textiles, les substances concernées sont les molécules de colorants. Le courant électrique créé entre les deux électrodes permet de fragmenter les molécules des polluants qui perdent alors leur couleur. En fait, lorsque toutes les conditions sont réunies par exemple (différence de potentiel convenable entre les électrodes), la liaison azo des colorants azoiques est détruite (Li Fan *et al.,* 2008).

Le temps d'équilibre obtenu par Sheng et Chi., (1995) lors du traitement d'un effluent textile à partir de cette méthode était de 20 minutes, avec de meilleurs résultats à pH neutre. Mais, cette méthode consomme une grande quantité d'énergie électrique et est difficile à mettre en œuvre.

1.3.2.2 Les méthodes microbiologiques

De nombreuses études concernent la dépollution d'effluents industriels. En effet, les microorganismes ont la capacité de dégrader certains composés organiques qu'ils utilisent comme substrat pour leur métabolisme. La méthode microbiologique consiste donc à isoler les microorganismes susceptibles de dégrader les polluants et de les incuber en présence de ces polluants. Dans cette méthode, la dégradation est effectuée par les enzymes produites par ces microorganismes (Ilaria *et al.,* 2008 ; Wong et Yueng., 1996 ; Goszczynski *et al*., 1995). Le temps de dépollution généralement de 2 à 3 heures varie selon le type d'enzyme et la structure du polluant (Wong et Yueng, 1996 ; Goszczynski *et al*., 1995), mais le temps peut être assez long (5 jours) pour certains cas (Mustafa et Delia, 2003). En condition aérobie, on n'observe généralement aucune dégradation (Mustafa et Delia, 2003 ; Goszczynski *et al*., 1995), alors qu'en milieu anaérobie ou microaérophile la dégradation est effective. De nombreuses espèces bactériennes ont été utilisées, par exemple *Phanerochaete chrysosporium* par Goszczynski *et al*., (1995) pour la dégradation du colorant acide 3,5-dimethyl-4-hydroxy-azobenzene-4'-sulfonique ; *Escherichia coli* par Mustafa et Delia, (2003) pour la dégradation du rouge congo. Une association de médiateurs chimiques à l'enzyme peut augmenter l'efficacité de la dépollution (Ilaria *et al.,* 2008). Dans le cas des colorants azoïques, il y a formation d'amines aromatiques telles que la benzidine et ses homologues qui se sont révélés cancérigènes (La figure 1.6 et l'annexe 1.2 proposent des mécanismes de biodégradation de colorants azoïques par des bactéries (Goszczynski *et al*., 1995 ; Wong et Yueng, 1996).

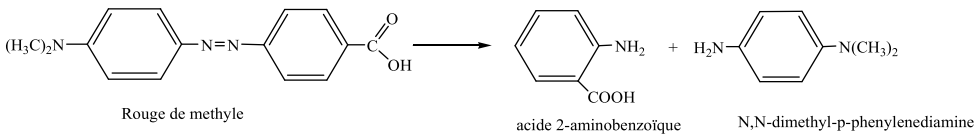


Figure 1.6 **:** Mécanisme de dégradation du rouge de méthyle par *Klebsiella pneumonia*.

De plus la phytoremédiation est une technique de dépollution fondée sur les plantes et leurs interactions avec le sol et les microorganismes. Cette technique concerne plus particulièrement l'épuration des eaux et la dépollution des sols. En conjonction avec les microorganismes du sol, les plantes et les algues réduisent la mobilité de certains polluants (phytostabilisation), les absorbent (phytoextraction), les fixent dans leurs tissus (phytostabilisation) ou les métabolisent, permettant la détoxification et leur élimination (phytodégradation). La phytoremédiation bénéficie de sa générale innocuité, de son faible coût et de la possibilité de valoriser la matière végétale ou les éléments fixés. En revanche, le

processus est lent et laisse s'échapper une part des polluants. Il est en outre inadapté à certaines pollutions et impossible en cas de toxicité trop élevée pour les plantes. La figure 1.7 ci-dessous présente un exemple de principe de fonctionnement de la phytorémediation.

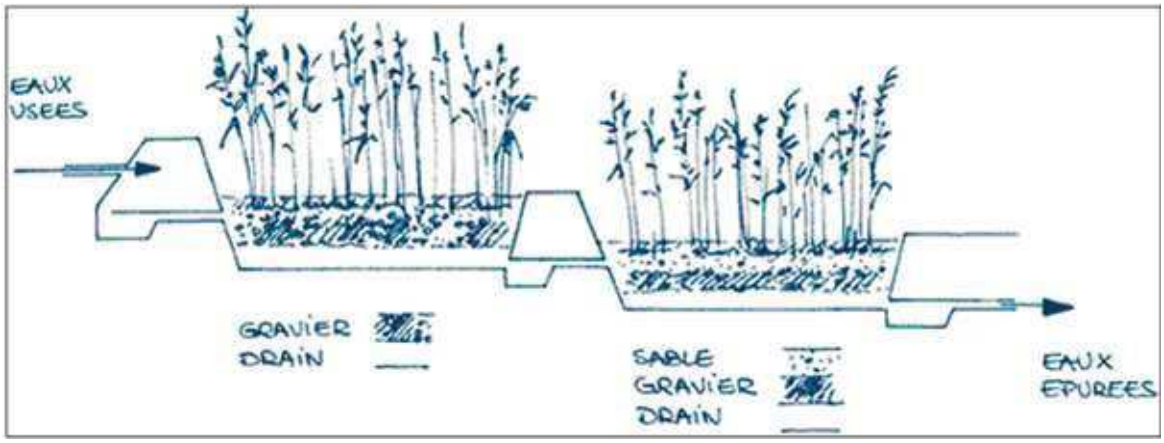


Figure 1.7 : Coupe schématique de la phyto-épuration.

1.3.2.3 Les méthodes physicochimiques.

La coagulation-floculation

Dans cette méthode, certains composés sont utilisés pour agglomérer des particules dispersées dans un fluide, ceci a pour effet de former des agrégats plus denses. Par la suite, les particules denses formées sont susceptibles de sédimenter par gravité ou d'être immobilisées par un matériau tel que l'argile. De nombreux auteurs ont utilisé les chitosanes et certains de leurs dérivés en raison de la présence sur leur structure de nombreux groupements hydroxyles et amines (Gurusamy *et al.,* 2008 ; Wang et Wang, 2008). Les temps d'équilibres sont généralement assez longs (environ 5 heures), et la dépollution est meilleure en milieu basique. L'isotherme de Freundlich est généralement le mieux adapté comme modèle d'adsorption (Wang et Wang, 2008 ; Parac-Osterman, 2003). Par ailleurs, la présence de groupement COOH sur le chitosane augmente sa capacité de floculation, et de ce fait, optimise la dépollution. L'adsorption est généralement de type chimique (Gurusamy *et al.,* 2008 ; Wang et Wang, 2008).

La filtration sur membrane

La filtration consiste à utiliser des membranes pour retenir des polluants. Selon Suksaroj (2006), lors du traitement d'un effluent de teinturerie, la perméabilité de la membrane aux colorants augmente lorsque le pH tend vers la basicité, il a alors obtenu une

décoloration totale de cet effluent. Mais le colmatage des membranes lors du traitement limite les performances du procédé.

L'osmose Inverse

Le principe de l'osmose inverse pour le traitement de l'eau est de faire passer cette eau à travers une membrane ultrafine (jusqu'à 0.001 micron) afin de ne laisser passer que les molécules d'H_20. Ce procédé très efficace permet d'éliminer de 95% à 99% des particules présentes dans l'eau et d'en diminuer nettement la dureté. L'eau passant à travers cette membrane doit être au préalable bien filtrée afin de ne pas saturer l'osmoseur.

Le principe de la pression osmotique appliquée ici concentre les sels dans l'eau restante. On se retrouve alors avec deux compartiments, l'un chargé en sels minéraux et très concentré et un autre compartiment très peu concentré en sels. Avec cette technique, on perd en général plus de 25% de l'eau à traiter qui restera très chargée et devra être traitée à nouveau. La membrane, s'usant à force d'utilisation, doit être périodiquement remplacée.

L'osmose inverse présente plusieurs inconvénients, comme, par exemple, les grandes perte d'eau et d'énergie qui rendent le prix de l'eau osmosée élevé pour l'usager. En effet, le coût énergétique du pompage de l'eau est élevé ; le coût des membranes est aussi très élevé et s'y ajoutent les pertes d'eau trop chargée. Malgré ces inconvénients, cette technique est très utilisée notamment pour ces résultats très satisfaisants dans la dépollution.

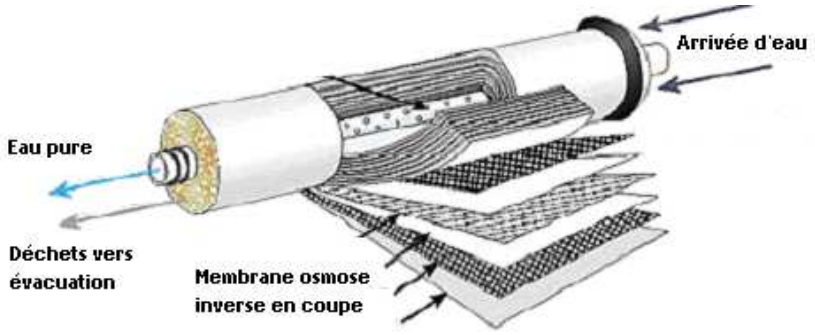


Figure 1.8 : Coupe d'un dispositif d'osmose inverse.

L'adsorption

Le terme générique « adsorption » est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide ou gazeuse et des surfaces solides. C'est une interaction réversible ou non (Sposito, 1989). L'adsorbat est l'espèce adsorbée, l'adsorbant est le support solide (Adamson, 1990). L'adsorption est donc la rétention d'un liquide ou d'un gaz à la surface des particules solides, de molécules ou ions présents dans la phase aqueuse ou

gazeuse. Elle peut se produire sur la matière organique, ou les factions minérales (Chatain, 2004). Selon les énergies de liaisons mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : la chimisorption et la physisorption. L'adsorption chimique ou chimisorption est le résultat de l'établissement des liaisons de type ionique entre cations (ou anions) de charges négatives (ou positives) de surface. Il peut également s'établir des liaisons covalentes de coordination entre atomes d'oxygènes (-O) et métaux de transition par exemple, l'un et l'autre de ces éléments pouvant appartenir, soit à la surface du solide, soit à l'ion adsorbé ; ou encore des liaisons hydrogènes mettant en jeu les groupements hydroxylés (-OH) de la surface et ceux des ions complexes hydroxylés de la solution (Espiau, 1994). L'ion ou l'atome fixé se situe à une distance très proche de la surface du solide, et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide. Cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. L'énergie de liaison mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est de l'ordre de 200 kJ.moles^{-1}. L'adsorption physique ou physisorption est due à l'existence de charges électriques non neutralisées à la surface et/ou à l'intérieur de certains minéraux ou colloïdes (Espiau, 1994). Dans l'adsorption physique, l'énergie de liaison mise en jeu est faible, de l'ordre de 30 KJ.mole^{-1} et les forces de liaison sont de trois types : les forces de dispersion (Van der Waals), les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores, des liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyles ou amines (Espiau, 1994). L'annexe 1.4 donne les principaux critères qui permettent de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique selon Sarrazin *et al.,* (2000).

Les critères de performance d'un adsorbant sont :

- ✓ La capacité d'adsorption pour les composants à retenir.
- ✓ La sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer.

La désorbabilité (capacité à la désorption dans des conditions de température et de pression acceptable) des composants retenus qu'il est nécessaire de récupérer lorsque l'adsorbant est saturé.

La cinétique d'adsorption dépend de plusieurs paramètres tels que : la concentration, la taille des particules à adsorber, la température, etc. plusieurs modèles cinétique ont été élaborés pour l'adsorption des solutés sur les solides.

a) Modèle cinétique du pseudopremier ordre

La pseudo équation du premier ordre a été décrit par Largegen en 1898 et est exprimée par la relation $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$

K_1 est la constante d'adsorption de la pseudo équation du premier ordre.

Après intégration et application des conditions limites ($t = 0$, $q = 0$), on obtient :

$Ln(q_e - q) = -k_1 t + Lnq_e$. (Où q est la quantité adsorbée après une durée d'agitation t ; q_e est la concentration à l'équilibre).

La fonction $Ln(q_e - q) = f(t)$ est une droite de pente $-k_1$ et d'ordonnée à l'origine Lnq_e.

b) Modèle cinétique du pseudosecond ordre

Elle s'exprime par la relation

$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$. Où q_t est la quantité de soluté adsorbée après un temps t, q_e la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre et k_2 la constante d'équilibre du pseudosecond ordre.

Après intégration et applications aux conditions limites (t=0, $q_t = q_e$), on obtient :

$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$ D'où $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$.

La fonction $\frac{t}{q_t} = f(t)$ est une droite de pente $\frac{1}{q_e}$et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_2 q_e^2}$

On distingue cinq grands types d'adsorbant : les charbons actifs, les zéolites, les alumines ; les gels de silice, les argiles (Somasundaran & Krishnakumar, 1997).

a) Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse.

- Adsorption des polluants par les charbons actifs.

Les charbons actifs ont été largement utilisés pour l'adsorption des polluants. Ils ont plusieurs origines, ils peuvent être obtenus à partir des coques de noix de coco (Senthilkumaar *et al.,*2006 ; Santhy et Selvapathy., 2006), du bois, (Mei *et al*., 2008), du bambou (Chan *et al.,* 2008) ou des déchets agricoles (Hameed et Daud, 2008). Le modèle cinétique est généralement du pseudosecond ordre (Hameed et El-Khariary, 2008 ; Hameed et Daud, 2008 ; Emad *et al.,* 2008 ; Santhy et Selvapathy, 2006), mais selon certains auteurs, pour certains polluants, le modèle du pseudo premier ordre convient le mieux (Valderrama *et al*., 2008). Les temps d'équilibres varient selon l'origine du charbon actif et le type de polluant, il peut passer de 15 minutes (Meshko *et al*., 2001) à 2 ou 5 heures (Santhy et Selvapathy, 2006 ; Senthilkumaar *et al.,* 2006). L'adsorption des polluants peut être favorable en milieu basique (Chan *et al.,* 2008 ; Valderrama *et al*., 2008) ou en milieu acide (Santhy et Selvapathy., 2006 ;

Senthilkumaar *et al.,* 2006), mais elle est parfois indépendante du pH (Mei *et al*., 2008). Le modèle de Langmuir décrit généralement le mieux l'adsorption des polluants tels les colorants (Kavitha et Namasivayam, 2008 ; Mei *et al*., 2008 ; Senthilkumaar *et al.,* 2006) mais certains auteurs ont trouvés une meilleure corrélation avec le modèle de Freundlich (Noroozi *et al*., 2008 ; Santhy et Selvapathy, 2006). Selon les valeurs d'enthalpie d'adsorption et de l'énergie d'activation, l'adsorption obtenue peut être de type chimique (Noroozi *et al*., (2008) pour l'adsorption du Basic Red 18 et Senthilkumaar *et al.,* (2006) pour l'adsorption du réactiv red), ou physique (Kavitha et Namasivayam., (2008) pour l'adsorption du basic yellow). Le coût de production du charbon actif est élevé, ce qui limite son utilisation comme agent de traitement des effluents industriels.

b) Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3, 0.5 H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles.

c) Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés de diverses manières. L'attaque acide d'un silicate de sodium la solution d'acide orthosilicique polymérise rapidement, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. On peut pratiquer à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm) appelées micelles, stables, car trop petites pour décanter). On peut pratiquer par hydrolyse d'un alcoxy-silane. On peut enfin procéder par combustion de chlorure de silicium. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogènes. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles ; et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores.

d) Les argiles

Les argiles sont des phyllosilicates naturels de formule brute proche des zéolites, mais de structure cristalline différente, elles comptent une multitude d'applications. le prochain paragraphe est consacré uniquement à l'étude des argiles et à leur utilisation comme adsorbant des polluants tels les métaux lourds).

e) Les zéolites.

Les zéolites, ou zéolithes (du latin zeolithus, du grec zeô ou zein : « bouillir » et lithos : « la pierre ») sont des tectosilicates hydratés de métaux des groupes IA et IIA du tableau périodique des éléments, tels le calcium, le magnésium et le potassium. Ce sont des polymères inorganiques cristallins dont la particularité est de présenter des structures nanoporeuses interconnectées.

- Adsorption des polluants par les zéolites.

Des études sur l'adsorption des colorants ont été effectuées. C'est ainsi que le modèle cinétique du pseudo second ordre a été décrit comme le meilleur pour l'adsorption du bleu de méthylène et de la rhodamine B en solution aqueuse par la zéolite (Shaobin et Zhu, 2006). En ce qui concerne les types d'isothermes, Shaobin et Zhu, (2006) ont montré que le modèle de Langmuir et de Freundlich décrivent l'un et l'autre l'adsorption du violet de gentiane et de la rhodamine B. Par ailleurs, Benkli *et al.,* (2005) ont montré que la zéolithe pouvait être modifiée par pontage à l'aide d'une amine quaternaire (l'hexadécyl triméthyl ammonium bromide (HTAB)). Au terme de cette modification, la zéolite s'avère être meilleure adsorbant que la zéolite non modifiée.

f) Les autres adsorbants utilisés pour la dépollution des effluents industriels.

Hors mis les adsorbants habituels, d'autres adsorbants ont été utilisés pour retirer les polluants en solution aqueuse. C'est ainsi que le son de riz, les écorces d'arbres, le charbon de bois ont été utilisés pour l'adsorption du bleu de méthylène par exemple (McKay *et al.,* 1999). Des sédiments de barrages, la cendre, les sciures de bois, les coquilles d'œufs broyés, le sable, les déchets domestiques et les épluchures de fruits se sont révélés également comme adsorbants potentiels de polluants (Ayse *et al.,* 2008 ; Flavio *et al*., 2008 ; Hüseyin *et al*., 2008; Rauf *et al.,* 2008 ; Wen-Tien Tsai *et al.,* 2008 ; Pavel *et al.,* 2003). Dans tous les cas pour ces études, l'adsorption obéit au modèle cinétique du pseudo second ordre, ainsi qu'au modèle d'isotherme de Langmuir. Les temps d'adsorption trouvés par ces auteurs sont généralement de 120 minutes. L'annexe 1.3 donne une comparaison des méthodes d'adsorption.

En définitive, les méthodes de dépollution des effluents industriels sont nombreuses, mais la plupart d'entre elles se sont révélées soit peu efficaces soit très coûteuses soit encore difficile à mettre en œuvre. La biodégradation des polluants par les microorganismes est efficace mais de nouveaux composés, plus toxiques que les polluants, se forment tels que la benzidine et d'autres amines aromatiques et la manipulation des microorganismes nécessite beaucoup d'habileté pour éviter d'éventuelles contaminations. Il était donc important de s'orienter vers une méthode peu onéreuse et facile à mettre en œuvre dans le contexte réel des pays en voie de développement : l'utilisation des adsorbants locaux.

Dans le cadre de cette valorisation des produits locaux plusieurs sous produits ont été utilisés pour la dépollution des eaux usées à savoir : des sous produits agricoles (Samantaroy et *al*., 1997), des scories (Curkovic et *al*., 2001), des fibres de coconette (Pino et *al*., 2005; Ulku et haluk, 2001), des matériaux usagés (Namasivayam et yamuna, 1995), des matériaux argileux tels que les palygorskite (Potgieter et *al*., 2006 ; Harvey et chantawong, 2001) ; mais il se pourrait qu'aucune étude de dépollution n'ait été effectuée à l'aide d'argiles alluviales, plus précisément les argiles alluviales de l'extrême-Nord Cameroun.

L'argile alluviale est définie comme un dépôt de matières arrachées aux sols et matériaux des zones amont et de granularité diverse et transportées sur des distances, qui peuvent être importantes, par les rivières et les fleuves. Lorsque le dépôt se forme le long des berges, les alluvions sont dites fluviatiles. Lorsque les alluvions atteignent la mer et se déposent le long des côtes et des estuaires elles sont dites fluvio-marines ou marines. Les alluvions fluviatiles sont généralement sableuses, les alluvions marines sont plutôt argileuses.

Le Cameroun, par sa constitution géologique et les climats qui s'y sont succédés possède d'importants gisements d'argiles susceptibles d'applications industrielles et technologiques ; mais ce potentiel reste encore peu connu et peu valorisé. C'est dans cette optique que depuis quelques années, notre équipe mène des recherches sur la genèse, la caractérisation et la valorisation des matériaux argileux (comme solution fiable à moindre coût) dans les procédés des industries agroalimentaires, et actuellement dans la protection de l'environnement par la réduction de la pollution.

1.4 Les argiles et leurs utilisations

"Le terme "argile" est en dehors de toute systématique. Pour certains, les argiles sont les solides géologiques plus fins qu'une taille donnée (généralement 2 µm, parfois 5 µm) ; pour d'autres, les matières qui deviennent plastiques à partir d'une certaine teneur en eau (généralement 20 %) ; pour d'autres, des minéraux appartenant à une liste dont la majeure partie sont des phyllosilicates. Une définition due à un pionnier (R.E. Grim) énonce même que les argiles… sont les argiles!" (Yvon, 2006). Une matière première argileuse naturelle renferme aussi des minéraux non argileux, dits accessoires, et/ou de la matière première (Pialy, 2009).

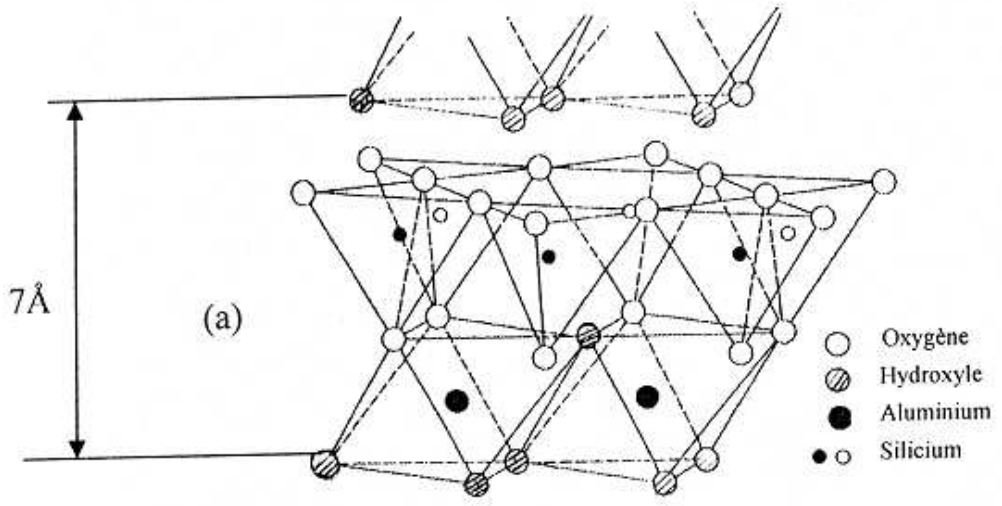
1.4.1 Minéralogie, structure et propriétés chimiques des argiles

1.4.1.1 Minéralogie et cristallochimie des argiles

Les minéraux argileux montrent une structure composée de deux unités : la couche tétraédrique et la couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches (Figure 1.9.b). L'organisation structurale (Caillère *et al.,* 1982) des phyllosilicates repose sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^{-}. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^{-}) et tétraédriques O^{2-}. Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent) la structure est dite *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure est *trioctaédrique*.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($Si^{4+}\rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et/ou octaédrique ($Al^{3+}\rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+}, ou $Mg^{2+}\rightarrow Li^{+}$). Ces substitutions si elles sont hétérovalentes entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.



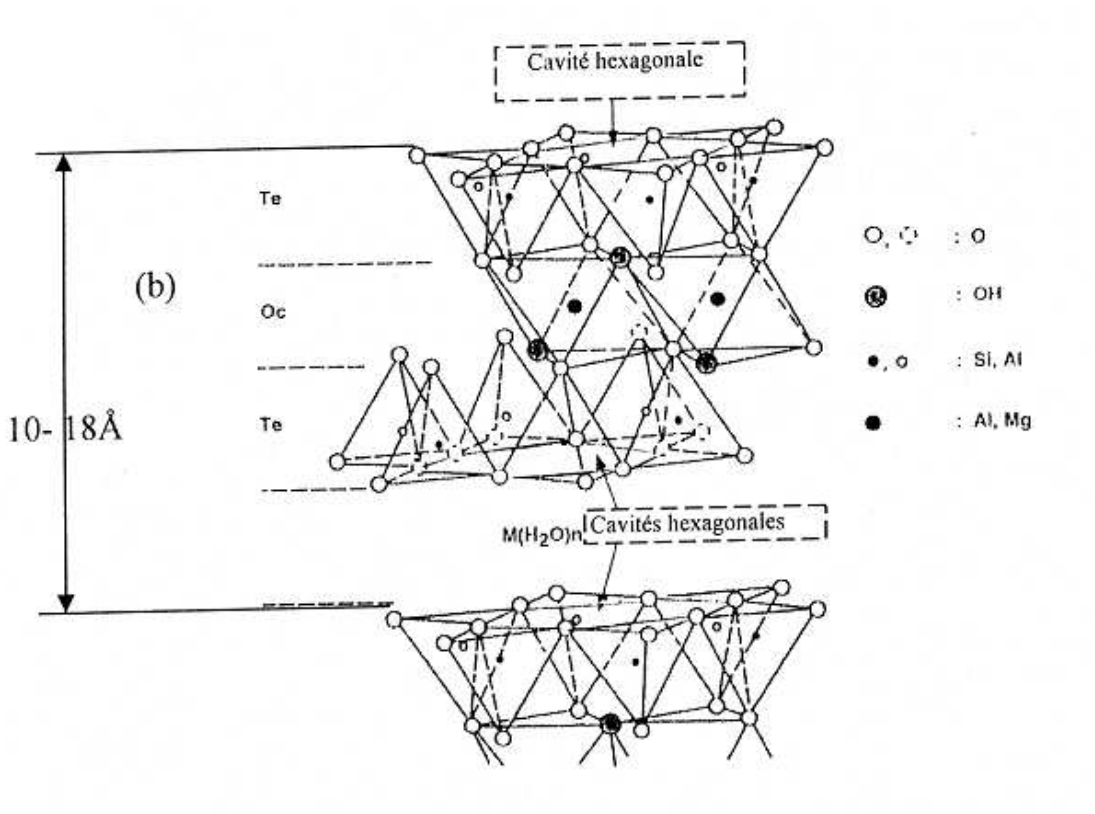


Figure 1.9 : Représentation schématique des feuillets de phyllite 1 :1 et de phyllite 2:1.

1.4.1.2 Types structuraux et classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) et plus tard ceux de Pédro (1994) ont permis d'aboutir à une classification (Tableau 1.6) qui repose sur l'utilisation des critères suivants : type de feuillets 2:1 ou 1:1 charge globale du feuillet nature des cations interfoliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique repose sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de TO ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

Minéraux à 14 Å: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets TOT et de couches octaédriques interfoliaires.

Minéraux interstratifiés : ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier de feuillets appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (Tableau 1.6). Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996).

Tableau 1.6 : Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1.

Feuillet	Charge par maille	Dioctaédriques	Trioctaédriques
1: 1	0	Kaolinite $(Si_4)(Al_4)0_{10}(OH)_8$	Antigorite $(Si_4)(Mg_3)0_{10}(OH)_8$
	#0		Berthierines $(Si_{4-x}Al_x)(Mg^{2+}_{6-x}M^{3+}_x)0_{10}(OH)_8$
	#0	Pyrophyllite $(Si_8)(Al_4)0_{20}(OH)_4$	Talc $(Si_8)(Mg_6)0_{20}(OH)_4$
2: 1		SMECTITES	
	0.4 à 1.2	Montmorillonite $(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4,M_y^+$ Beidellite $(Si_{8-x}Al_x)Al_4\ O_{20}(OH)_4,M_x^+$	Hectorite $(Si_8)\ (Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4M_y^+$ Saponite $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4,M_x^+$
	1.2 a 1.8	Illites $(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2+}_y)O_{20}(OH)_4$ K^+_{x+y}	Vermiculites $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M^{3+}_y)O_{20}(OH)_4$ K^+_{x-y}
		MICAS	
	2	Muscovite $(Si_6Al_2)(Al_4)0_{20}(OH)_2K^+_2$	Phlogopite $(Si_6Al_2)(Mg_6)0_{20}(OH)_2K^+_2$
	4	Margarite $(Si_4Al_4)(Al_4)0_{20}(OH)_2Ca^{2+}_2$	Clintonite $(Si_4Al_4)(Mg_6)0_{20}(OH)_2Ca^{2+}_2$

Parmi l'ensemble d'argiles citées dans le tableau 1.6, les trois groupes les plus importants sont les kaolinites, les illites et les smectites.

Kaolinite : Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ par demi-maille (Pédro, 1994). Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères.

Smectites : Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite, la saponite et la stévensite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de

l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'«argiles gonflantes». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable. A titre d'exemple, la ***montmorillonite*** est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédrique peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut d'autre part remplacer jusqu'à 15 % du silicium dans la couche tétraédrique.

Illite : Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative plus élevée que celle des smectites ce qui augmente la cohésion et empêche le gonflement, elle est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires.

1.4.1.3 Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique (CEC)

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis : Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de Van der Waals dans le cas des minéraux 2:1 type talc ou pyrophyllite (Pédro, 1994). Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique (Pédro, 1994). Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont : Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Li^{+}.

Phyllosilicates non-expansibles

Les feuillets d'illite, où la charge est compensée par du potassium, constituent un exemple de ce type d'arrangement. La cohésion des feuillets est telle que l'échange du cation compensateur par d'autres cations ne peut se réaliser dans les conditions naturelles. Nous avons affaire à des minéraux à l'espace interfoliaire anhydre et présentant des équidistances entre 2 feuillets constantes, voisines de l'épaisseur du feuillet (~10Å).

Phyllosilicates expansibles

Dans ce cas les cations compensateurs sont hydratés et la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourt à leur écartement. On parle alors de minéraux expansibles. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par

des cations organiques et minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (Figure1.10). On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer, à pH 7, aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral déshydraté.

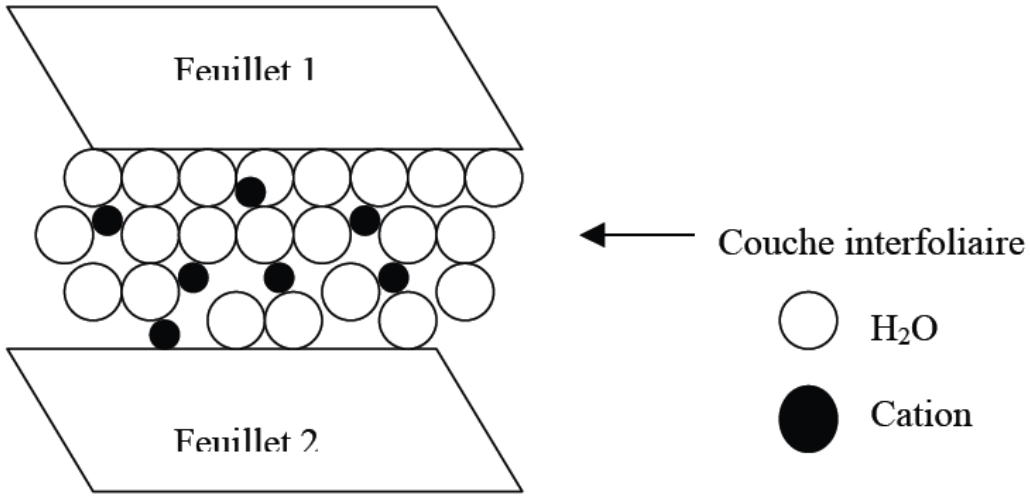


Figure 1.10: Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas des cations interfoliaires hydratés.

CEC: Origine et méthodes de mesures

Il y a, dans les argiles, trois principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et deux autres externes (Glaeser, 1953, Yvon *et al.,* 1987).

La présence de substitutions isomorphiques hétérovalentes (CEC interne) : la plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile (Caillère *et al.,* 1982), la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles;

Les phénomènes de bordure (CEC externe) : Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH. Un auteur a montré que les charges de bordure de feuillet

prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent entre 10% et 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite.

Enfin certains ions octaédriques peuvent migrer vers la solution, ce qui engendre un déficit de charge, (Yvon et al., 1987). Cette origine de CEC peut être quatre fois plus important que la dissociation des sites de bordure, par exemple dans les chlorites magnésiennes.

Mesures de la CEC : La détermination de la CEC se heurte à deux problèmes principaux : le pH auquel sont effectué la mesure et le choix du cation à utiliser pour cette mesure.

A) Concernant le pH de la suspension, trois possibilités, présentant chacune des inconvénients, sont envisageables :

1. Le pH peut être fixé à une valeur arbitraire qui est généralement pH 7. L'abaissement ou l'élévation du pH nécessite alors l'introduction d'un acide ou d'une base dans la suspension. Le cation choisi comme témoin est alors mis en compétition plus ou moins poussée avec le cation de l'acide ou de la base (généralement H^+ ou Na^+). Le risque est donc d'engendrer une diminution de la quantité de cation témoin fixé, et de sous-estimer la CEC.

2. Le pH est fixé à une valeur particulière correspondant soit au point de charge nulle, soit au point isoélectrique.

3. Le pH n'est pas imposé. La mesure est réalisée à pH non fixé. Ce dernier dépendra de la solution utilisée pour la mesure et de l'argile étudiée (effet tampon caractéristique de chaque famille d'argile). L'inconvénient de cette méthode est que le pH de la mesure peut ne pas être représentatif des pH rencontrés en milieux naturels, ni des pH utilisés pour des expériences ultérieures.

B) Le second point problématique lors de la mesure de la CEC est le choix du cation témoin. Une revue rapide de la littérature montre que ce choix est très vaste et qu'un grand nombre de cations a déjà été proposé pour servir d'indicateur. Ces cations ont été utilisés sous forme non complexée tels que le calcium, le sodium, le potassium, le magnésium, le baryum, l'ammonium (Ravina et Gurovich, 1977) mais également sous forme de complexes organiques, tels que l'acétate d'ammonium, (Hendershot et Duquette, 1986), l'argentthiourée, la cobaltihexamine (Morel, 1957; Mantin et Glaeser, 1960), ou encore l'éthylènediamine-cuivre (Bergaya et Vayer, 1997), ou des ions alkylamonium (Senkayi *et al.,* 1985).

Les CEC mesurées sur un même échantillon avec différents cations témoins, peuvent varier de façon très significative (Ravina et Gurovich, 1977; Amacher *et al.,* 1990). Face aux

différents problèmes de détermination expérimentale, il apparaît donc important de relativiser la notion de capacité d'échange cationique qui se révèle être une grandeur conditionnelle.

1.4.2 Organisation texturale des matériaux argileux

Grâce à l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion des Rayons X aux petits angles (DPAX), la Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), les différents auteurs ont identifié trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, définissant, aussi, différents types de porosité.

1.4.2.1 Organisation de la phase solide

Trois unités structurales composent la phase solide : le feuillet (15-25 Å), la particule (200-1500Å) et l'agrégat (1,5-16 µm) (Touret *et al.,* 1990).

Les feuillets :

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Séparés les uns des autres par une quantité d'eau variable, ils sont regroupés parallèlement au sein d'édifices que nous appellerons *particules*.

La particule :

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques (ions des feuillets interstratifiés) parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. La structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets montre qu'elle peut être ordonnée (distance interfoliaire constante) ou désordonnée (distance interfoliaire variable) (Pons, 1980). Il existe un nombre important de termes pour designer les particules. Le plus petit élément cristallin (le plus petit volume cohérent) produisant des interférences dans un phénomène de diffraction X a été appelé par Mering et Oberlin (1971) particule primaire. Il s'agit d'une particule monocristalline qui correspond au « domaine de cohérence interférenciel » (Drits et Tchoubar, 1990). La particule plus grossière obtenue après une dispersion dans certaines conditions, constituée par l'association de plusieurs particules primaires, désignée par Mering et Oberlin (1971) comme particule libre.

La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale dans le plan (*a b*), est particulièrement importante. (Ben Rhaiem *et al.,* 1986 ; Pons *et al.,* 1982 et 1987 ; Tessier 1984). Ces auteurs avaient été amenés à concevoir une juxtaposition, par les bords, des cristallites présentant une

légère désorientation les unes par rapport aux autres. Toujours dans le cas de la montmorillonite Aylmore et Quirk (1971) avait introduit la formation, par chevauchement face-à face à partir de particules libres ou primaires, d'édifices à extension latérale considérable : les «domaines». Si nous restons limités à la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique au Rayons X des réflexions *001*, à une dizaine de feuillets (Longuet-Escard *et al.,* 1961; Pédro, 1981).

Dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées, l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission ont permis à Pons *et al.,* (1982) et (1987), de définir la particule comme étant un empilement parallèle quel que soit le degré d'ordre dans la répétition de ces feuillets à l'intérieur de l'empilement. Ces particules constituent les «parois» du réseau de pores développé au sein de l'échantillon et ont une épaisseur extrêmement variable en fonction de la teneur en eau de l'échantillon.

L'agrégat :

L'agrégat est un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et le degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein *d'agrégats*, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. Tessier (1975), en prenant pour référence les données de Mering et Oberlin (1971) et de Van Olphen (1963), portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules : bord à bord et face-face. L'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé «unité morphologique».

Le dernier niveau d'organisation est constitué par les *super-agrégats*, où se regroupent les agrégats. Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature du matériau considéré, l'organisation sera plus ou moins poussée. Il en résulte différents types de structuration. La montmorillonite est une argile possédant des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, étant donné qu'il n'existe pas ou peu d'association face-face des particules primaires conduisant à des agrégats, mais seulement des liaisons bord-bord entre particules primaires, qui joueraient un rôle de charnières (Tessier, 1975). Mais cette déformation est certainement limitée du fait que les particules possèdent une certaine rigidité.

1.4.2.2 Empilements

Types d'empilements dans le cas des minéraux homogènes

Si on considère les principales espèces minéralogiques, trois grands types d'empilements sont à considérer (Pédro, 1994).

i) Empilement ordonné (Figure 1.11.1). Dans ce cas, les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (kaolinites ou illites).

ii) Empilement semi-ordonné (ou désordre translationnel) (Figure 1.11.2). Les feuillets successifs présentent des translations «semi-définies». Les feuillets sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.

iii) Empilement désordonné (ou désordre turbostratique) (Figure 1.11.3). Dans ce cas d'empilement, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule.

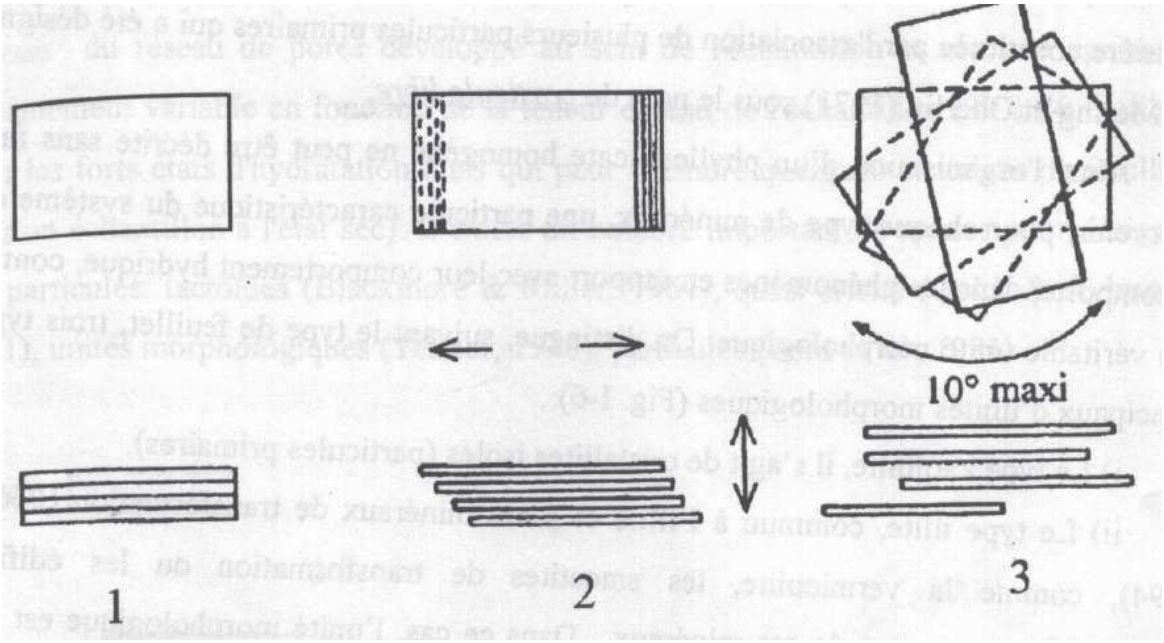


Figure 1.11 : Différents types d'empilement dans le cas des phyllosilicates (Pédro, 1994). (1 : ordonné ; 2 : semi-ordonné ; 3 : désordonné).

Types d'empilements dans le cas des minéraux interstratifies

Ces minéraux sont constitués par la superposition de feuillets qui sont soit :

- de natures différentes : *kaolinite smectite*, *illite-smectite, vermiculite-smectite, etc…*

- de même nature mais qui diffèrent par leurs remplissages interfoliaires : cas de la montmorillonite hydratée où l'espace interfoliaire peut contenir une, deux, trois ou quatre couches d'eau (Ben Rhaiem *et al.*, 1986 et 1987),
- par la nature et le remplissage interfoliaire : illite-smectite avec des feuillets de smectite dans des états d'hydratation variables.

Parmi ces minéraux, les interstatifiés illite/smectite sont les plus étudiés (Ahn et Peacor, 1986 ; Andreoli *et al*., 1989; Moore et Reynolds, 1989; Drits et Kossovskaya, 1991; Elssas *et al.,*1997).

Dans le cas des minéraux interstratifiés, l'empilement se caractérise essentiellement par le mode de succession des feuillets de nature différente suivant la normale à leur plan.

Ainsi si on considère un minéral interstratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager trois types d'interstratifiés :

i) ségrégés: une particule donnée présente des séquences AAABBB (Figure 1.12.a). Le diagramme de diffraction X est la superposition des diagrammes produits par chacun des constituants.

ii) réguliers: une particule donnée comporte alors des séquences ABABAB…AB (Figure 1.12.b) . Une sur-structure montre une équidistance d'empilement égale à la somme des épaisseurs des deux feuillets (dT=dA+dB). Le diagramme de diffraction X comporte alors des réflexions basales de surstructure correspondant à dT.

iii)aléatoires: c'est-à-dire tous les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment (Figure 1.12.c) . Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X présentent des réflexions *(00l)* irrationnelles (Méring, 1949; Pédro, 1994), et leur interprétation est très délicate.

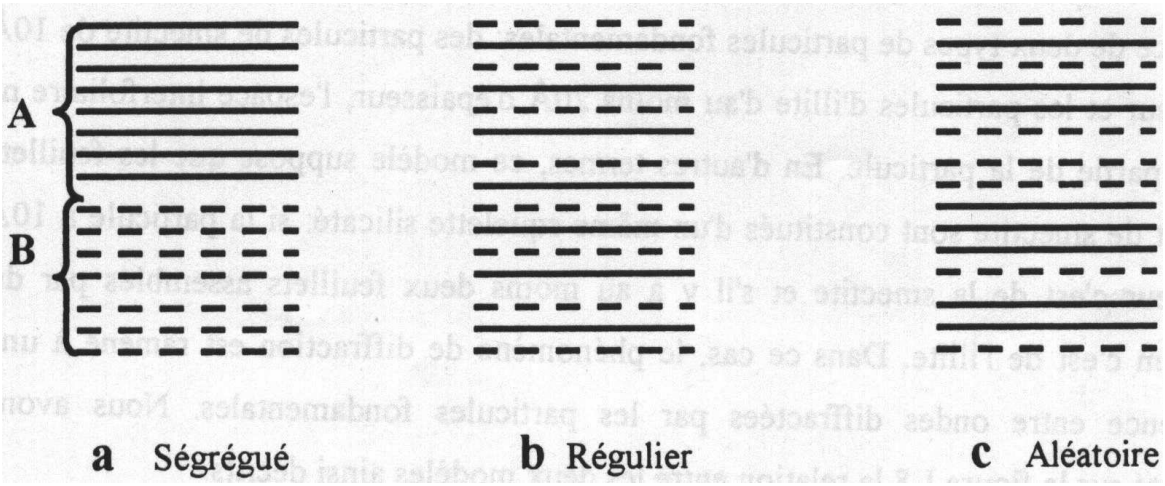


Figure 1.12: Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité d'interstratifié.

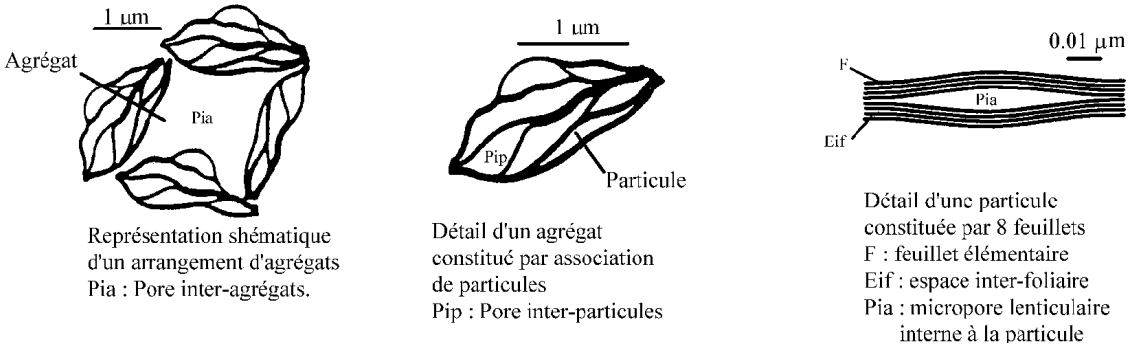
1.4.3 Organisation des espaces poreux

L'organisation des matériaux argileux (du feuillet à l'assemblage d'agrégat) ne peut être interprétée qu'en considérant l'organisation de l'espace poral. La dimension, la forme la distribution des espaces poraux dépendent de la granularité du matériau argileux, de son caractère gonflant, du fluide interstitiel et des contraintes. Touret et Pons (1989) ont décrit trois types d'espaces lié à l'organisation de la phase solide (Figure 1.13).

i) L'espace interfoliaire sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.

ii) L'espace interparticulaire séparant les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées (Pusch, 1982); dans ce type d'espace la double couche peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.

iii) L'espace interagrégat a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche.



Représentation shématique d'un arrangement d'agrégats
Pia : Pore inter-agrégats.

Détail d'un agrégat constitué par association de particules
Pip : Pore inter-particules

Détail d'une particule constituée par 8 feuillets
F : feuillet élémentaire
Eif : espace inter-foliaire
Pia : micropore lenticulaire interne à la particule

Figure 1.13: Différents types d'espaces poraux.

1.4.4 Différents types d'eau

La répartition de l'eau au sein des différents types de porosité donne une vision intéressante de l'évolution structurale et texturale des suspensions. La présence d'eau sous forme liquide ou gazeuse joue aussi un rôle important sur le comportement rhéologique d'un matériau argileux. On définit notamment :

à l'échelle des particules:

- L'eau adsorbée constituée de :

- L'eau d'hydratation des feuillets (1 à 4 couches). L'écoulement de cette eau interfoliaire est de type diffusif ;
- L'eau située dans les micropores (3 à 5 nm) adsorbée sur la surface externe. (Ben Rhaiem *et al.,* 1986) ;
- L'eau capillaire située dans les espaces interparticulaires des argiles partiellement saturées Elle coexiste avec l'air à l'échelle de l'agrégat ;
- L'eau libre qui se trouve dans l'espace inter-agrégats (Gaboriau, 1991, Faisandier, 1997, Berend et *al*., 1991). Son écoulement entre les grains est gouverné par la loi de Darcy.

1.4.5 Effet des contraintes sur la texture

Les matériaux argileux, en tant que matériaux naturels, sont soumis à de nombreuses contraintes environnementales, de genèse ou d'évolution. Leurs applications industrielles se diversifiant (stockage de déchets, traitement des eaux, industries pharmaceutiques, pétrolière, cosmétique, fonderie), il devient nécessaire de comprendre leur comportement sous les contraintes les plus variées afin de maîtriser leur évolution. Que ce soit au niveau du sol ou des couches géologiques, ces minéraux sont soumis à des contraintes qui entraînent des variations de l'état hydrique, à l'origine de changements à tous les niveaux d'organisation.

Les travaux publiés ont dû considérer les contraintes suivantes :
- succion hydrostatique (Tessier, 1978; Turki, 1987; Ben Rhaiem *et al*., 1986 et 1987 ; Andreoli, 1989 ; Bérend, 1991) ;
- pression mécanique : application d'une charge uniaxiale (Norrish et Rausel-Colom, 1963) ;
- pression hydraulique (Touret, 1988);
- contrainte thermique : congélation des gels d'argiles (Pons *et al*., 1981 ; 1982) et chauffage des solutions avant imbibition (Turki, 1987)

1.4.6 Hydratation des matériaux argileux

Les minéraux argileux présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir une argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. Ce phénomène d'ordre capillaire est naturellement très important pour l'ensemble des matériaux argileux en raison de leur très fine granularité. La présence de charges à la surface des feuillets est un paramètre supplémentaire qui contribue à accentuer les interactions argile - eau.

1.4.6.1 Hydratation interfoliaire, gonflement et dispersion des feuillets

La propriété commune à tous les phyllosilicates à CEC non nulle est de gonfler, en présence d'eau, pour former des solides hydratés, des gels et/ou des suspensions diversement stables. La pénétration des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires engendre une augmentation du volume, et donc l'apparition d'une pression de gonflement. Il peut y avoir d'une à quatre couches d'eau en fonction de la quantité d'eau interfoliaire.

Suite à l'hydratation d'une montmorillonite initialement sèche, l'espace interfoliaire augmente. Lors de ce phénomène, l'écartement des feuillets d'argile sera d'autant plus faible que le rayon ionique hydraté du cation compensateur sera petit. Il s'agit d'un *gonflement intracristallin*. Dans le cas d'une Montmorillonite-Ca, le phénomène de gonflement est réduit à ce mécanisme.

Dans le cas d'une Montmorillonite-Na il existe aussi un *gonflement osmotique* qui résulte de la formation d'une couche diffuse. La raison du gonflement osmotique est la différence de concentration entre la solution interne (Na^+ dans l'espace interfolliaire) et externe, avec une concentration inférieure en Na^+. Cause de la fixation électrostatique de Na^+, cette différence ne peut être compensée que par une quantité supplémentaire d'eau entrant dans l'espace inter feuillets (Egloffstein, 1997).

La pression de gonflement P dépend de la distance entre les feuillets et de la valence du cations échangeable. Dans le cas d'une bentonite sodique les pressions de gonflement sont approximativement de 2 MPa pour la première couche d'eau adsorbée, 100 MPa pour la deuxième et 27 MPa pour la troisième et la quatrième (Madsen et Mitchell, 1989). A deux échelles différentes, on observe les processus suivants :

- la pénétration des molécules d'eau entre les particules élémentaires : c'est la dispersion interparticulaire ;
- la pénétration des molécules d'eau entre les feuillets qui constituent une particule (Hendricks *et al.,* 1940 ; Méring, 1946; Pons, 1980; Cases et François, 1982). Ce phénomène d'hydratation interfoliaire augmente la distance entre les feuillets. La diffraction des Rayons X (DRX) de phyllosilicates hydratés sous pression relative contrôlée montrent que l'eau s'y organise en couches moléculaires planes (Ben Brahim, 1985). D'autres auteurs ont montré l'existence, pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydrates successifs à 1, 2, 3 et 4 couches d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,6; 15,6; 18,6; 21,6 Å respectivement. Le plus souvent, on observe des états interstratifiés entre ces différents états homogènes (Bradley *et al.,* 1937, Méring, 1949; Douglas *et al*., 1980 ; Pons, 1980 ; Ben Rhaiem *et al*., 1986 : Bérend, 1991 ; Gaboriau, 1991). A ce stade des faibles états

d'hydratation, entre 1 et 4 couches d'eau interfoliaires, le minéral reste dans un état que Pons et *al.,* (1981) et Ben Rhaiem *et al*., (1986) qualifient de solide hydraté.

L'insertion de l'eau se poursuit au-delà de 4 couches par un deuxième processus, continu cette fois, qui est le gonflement proprement dit. Il est principalement dû à la formation, entre feuillets adjacents, d'une «double couche diffuse» (Norish, 1954 ; Norish et Raussel-Colom, 1963). Les distances interfoliaires passent brusquement de 21,6 Å (hydrate à 4 couches d'eau) à 30 Å et au-delà, sans que l'on puisse mettre en évidence de distances comprises entre ces deux valeurs (Ben Rhaiem *et al*., 1987 ; Pons *et al*., 1987).

Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. Mammy (1968) a montré que l'aptitude d'un phyllosilicate à s'hydrater résultait de la concurrence entre :

EA - l'énergie d'attraction des molécules d'eau (la somme des interactions eau-cations, eau-eau et eau-feuillets) et *EC* - l'énergie de cohésion interfeuillets (qui dépend des cations interfoliaires, de l'origine de la charge du feuillet et de leur mode d'empilement).

On peut donc expliquer l'existence de divers modes de gonflement sur une base énergétique :

- Lorsque la cohésion reste élevée, l'hydratation est limitée à quelques couches d'eau. Le cas typique est la montmorillonite-Ca, pour laquelle $EC > EA$ dés l'adsorption de la deuxième couche d'eau ;
- Lorsque la cohésion interfeuillets devient très faible, on a toujours EA > EC et le nombre de couches d'eau insérées peut devenir très élevé, conduisant, comme dans le cas de la montmorillonite-Na, à la dispersion des feuillets.

1.4.6.2 Rôle des cations échangeables

Le gonflement tel que nous venons de le décrire peut être qualifié d'idéal. Il n'est en fait observé que sous des conditions bien précises, dépendant du couple matériau-cation compensateur. Hendricks *et al*. (1940) se sont les premiers intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Il ressort des nombreuses études ultérieures (Méring et Glaeser, 1954 ; Norrish, 1954 ; Suquet, 1978 ; Besson, 1980 ; Pons *et al.,* 1981, 1982 ; Ben Rhaiem *et al*., 1986 ; Touret *et al*., 1990 ; Faisandier, 1997) qu'il existe deux groupes de cations compensateurs :

- Ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation : Na^+, Li^+, H^+ et Ag^+;

- Ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral) : Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}.

Norrish (1954) a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant pour la série des alcalins et le calcium: $Li^{+}>Na^{+}>Ca^{2+}>K^{+}$

Si ce classement rend bien compte des comportements de Li^{+} et Na^{+} d'une part (gonflement illimité permis) et Ca^{2+} d'autre part (hydratation limitée) il ne permet pas d'expliquer le cas particulier de K^{+}, qui tantôt se comporte comme Na^{+}, tantôt comme Ca^{2+}.

En ce qui concerne le potassium, Faisandier (1997), a montré que son effet principal est de provoquer la formation de systèmes hétérogènes où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectite hydratés et des feuillets collapsés (distance à 10 Å).

Un certain nombre de travaux ont montré que la présence des certains métaux comme cations échangeables pouvait diminuer le gonflement interfoliaire (Kozaki *et al*., 1999 ; Auboiroux, 1998 ; Krishna Mohan *et al.,* 1999). Certains essais fait avec des cations d'un grand rayon ionique tels que le plomb ou le césium ont montré le rôle des «grands cations» à la diminution de la capacité d'hydratation interfoliaire (Güven, 1991 ; Bereket *et al.,* 1997 ; Auboiroux, 1998).

1.4.7 Propriétés macroscopiques

1.4.7.1 Classement des matériaux argileux selon les propriétés macroscopiques

Les propriétés mécaniques et d'hydratation conduisent à classer les argiles en deux grandes catégories:

Smectites – Argiles gonflantes. Les smectites sodiques ont les propriétés les plus utiles (Shackelford *et al.,* 2000). Les particules constituées de feuillets de grande extension latérale qui peuvent «glisser» les uns sur les autres, sont flexibles. Lorsqu'une smectite sodique subit une contrainte hydrique ou mécanique, les particules se déforment et tendent à se placer parallèlement les unes aux autres. Il en résulte que la porosité diminue dans les mêmes proportions que la teneur en eau et la taille des pores est très faible par rapport à celle des particules. Ces caractéristiques d'ordre textural et les propriétés de gonflement expliquent la faible perméabilité des smectites sodiques. Les smectites calciques présentent des propriétés d'hydratation et de gonflement ainsi que des perméabilités intermédiaires entre celles des smectites sodiques et celles des argiles non gonflantes.

Argiles non gonflantes –Illite et Kaolinite. Les propriétés de rétention d'eau de ces argiles sont très nettement inférieures à celles de smectites. Dans le deux cas, les particules

argileuses, constituées de feuillets fortement associés les uns aux autres, sont peu déformables. Très schématiquement, lorsque des matériaux de ce type subissent une contrainte hydrique ou mécanique, les particules se rapprochent sans se déformer jusqu'à ce qu'elles forment des édifices stables (limite de retrait). La porosité qui reste élevée est d'une taille voisine de celle des particules. Ceci aussi explique que ces argiles soient plus perméables et moins plastiques que les smectites.

1.4.7.2 Phénomènes de transfert dans les argiles

Les transferts de masse de l'eau liquide sont gouvernés par deux mécanismes, l'un convectif (advectif) et l'autre diffusif. Les transferts de l'eau libre et de l'eau peu liée sont généralement considérés comme convectifs / advectifs, tandis que celui de l'eau fortement liée est pris comme diffusif.

Le mécanisme mis en jeu dans les transferts d'eau convectifs / advectifs est décrit classiquement par la loi de Darcy généralisée. Celle-ci précise que la relation entre l'écoulement et le gradient hydraulique est linéaire, le coefficient de proportionnalité étant le coefficient de conductivité hydraulique ou coefficient de perméabilité, k. Donc, pour l'écoulement hydraulique on utilise *la loi de Darcy* $q=ki$ où i est le gradient hydraulique et k est le coefficient de conductivité hydraulique.

La validité de la loi de Darcy est limitée. Pour des valeurs extrêmes du gradient hydraulique il peut y avoir des non-linéarités entre la vitesse d'écoulement et le gradient. Les gradients hydrauliques typiquement utilisés en laboratoire sont supérieurs à 10 (Comeaga, 1997 ; Mitchell, 1993).

Le transfert des solutés suit d'une part les mouvements de l'eau et s'effectue d'autre part par diffusion. Pour les argiles, qui ont de faibles perméabilités ($<10^{-9}$ m/s), le transport chimique des solutés est principalement contrôlé par la diffusion dans l'eau interstitielle. Dans les matériaux très peu perméables, la diffusion devient le mécanisme dominant du transport (Wagner et Egloffstein, 1990, Shackelford, 1991, Roehl et Czurda, 1998). Le mécanisme diffusif est décrit par la loi de Fick. La loi de Fick décrit le processus de diffusion en gradient chimique et définit un coefficient de diffusion, D. Le cas où la diffusion dans les sols est la plus lente et la plus complexe, est celui des sols argileux. Ceci est dû à la fois à :

- la réduction de la surface d'écoulement à cause de la présence des particules ;
- l'influence du champs de forces électriques de la double couche ;
- le retardement de certaines espèces comme résultat de l'échange ionique et de l'adsorption par les minéraux argileux ;

- le transport osmotique.

1.4.8 Rétention des métaux lourds par les argiles

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide. Ces mécanismes sont :

- *la précipitation*, engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral. Elle résulte d'une rupture de sursaturation, après nucléation hétérogène ;
- *l'absorption,* correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide ;
- *l'adsorption*, correspondant à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments Dissous ;
- *l'échange d'ions,* correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (ex : interfoliaire), par un ion présent à l'état dissout.

Dans cette partie on se limitera à l'adsorption et à l'échange d'ion. En première approximation, nous pouvons considérer que les phénomènes de sorption sur les faces basales répondent aux mécanismes d'échange d'ion tandis que sur les faces latérales, il faudra faire appel aux mécanismes d'adsorption.

1.4.8.1 Affinité des métaux lourds

Adsorption de sphère externe

Les cations peuvent se fixer en «sphère externe», à la surface des argiles. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. A valence égale, ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe. Il existe une corrélation entre la tendance d'un cation à former des paires d'ions en solution et sa tendance à former des complexes de sphère externe.

Adsorption de sphère interne

Il existe une corrélation entre la tendance du cation métallique M^{2+} à former des complexes de sphère interne et sa tendance à former des complexes en solution, en particulier du type MOH (Sigg *et al*., 1994). Aussi la constante d'équilibre KH de la réaction en solution $M^{2+}+H_2O = MOH^{+}+H^{+}$ détermine-t-elle le comportement à l'adsorption de chaque métal

(Evans, 1989 ; Alloway, 1990 ; Yong et Mohamed, 1992). La proportion d'adsorption en sphère interne sera d'autant plus grande que pKH est faible.

Ainsi, selon Brummer (in Marcos, 2001), le plomb (pKH = 7.7) se fixe en sphère interne dans des proportions plus grandes que le zinc (pKH = 9). La complexation en sphère interne suppose en effet la rupture de la sphère d'hydratation du métal et la formation d'une liaison chimique avec un groupement réactionnel de surface. La présomption de fixation du plomb en sphère interne est, par ailleurs, tout à fait confirmée par des considérations spectroscopiques (Manceau *et al.,* 1992).

Influence du pH

Dans la plupart des cas, l'adsorption des métaux en traces augmente avec le pH. Cette constatation n'est pas nécessairement vérifiée dans des systèmes compétitifs où les métaux en traces coexistent avec certains agents complexants comme la matière organique dissoute (Marcos, 2001). En dehors de ces cas particuliers et de façon générale, en milieu acide, l'échange de cations prédomine (Alberga *et al*., 1994), alors que l'adsorption de sphère interne est prépondérante à pH neutre ou alcalin (Alloway, 1990). Lorsque le pH augmente, la proportion de métal fixé augmente sur une plage de pH étroite (Sigg *et al*.,1994). Ce phénomène a été clairement observé pour la fixation de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur deux montmorillonites par Barbier *et al*., (2000). Deux facteurs expliquent ce phénomène. Lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent se déprotoner et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu.

Cinétique de fixation

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Certains travaux abordent la cinétique de fixation. Ils vont de temps courts (quelques minutes à 2 heures, Garcia-Miragaya et Page, 1977 ; Staunton et Roubaund, 1997 ; Auboiroux, 1998), jusqu'à des durées dépassant 24 heures (Elprince *et al.,*1980 ; Siantar et Fripiat, 1995 ; Kim *et al*., 1996).

Selon Auboiroux (1998), d'après ses résultats expérimentaux sur la fixation de plomb et de zinc sur la montmorillonite-Ca du Wyoming, l'adsorption est une réaction assez rapide qui atteint l'équilibre en moins de 30 minutes. Christensen (1984a,b), a montré que 95% du Cadmium est fixé dans les 10 premières minutes sur deux sols naturels. La fixation continue ensuite mais très lentement. La cinétique d'adsorption des cations se déroule en deux phases. La première phase rapide est une adsorption sur la surface externe des matériaux. La

deuxième phase, beaucoup plus lente, est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur de l'oxyde (Coughlin et Stone, 1995). Le métal forme de façon quasi irréversible plusieurs liaisons fortes avec des sites de fixation internes. Cette irréversibilité de la fixation se traduit par une hystérèse d'adsorption-désorption. Les expériences de fixation étant effectuées à surface constante et pour un rapport liquide/solide déterminé (masses de bentonite et de solution fixées), il est possible de rechercher assez simplement la dépendance entre la vitesse et la concentration en métal dissout. Bereket *et al*., (1997) étudiant la fixation de Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} et Zn^{2+} montrent d'assez bonnes régularités autorisant à penser que la cinétique est d'ordre 1.

1.4.8.2 Modèles de représentation par isotherme d'adsorption

Les modèles fournissent une relation entre la concentration C d'une espèce en solution et la quantité S de cette espèce adsorbée par unité de masse (ou parfois de volume) de substrat. Cette relation permet alors de réduire le nombre d'inconnues dans l'équation de convection dispersion et simplifie considérablement la modélisation (Weber *et al*., 1991, Wierenga et Brusseau, 1995).

a) Coefficient de distribution. Isotherme d'adsorption linéaire

Le coefficient de distribution exprime la distribution de l'élément considéré entre phase solide et phase liquide par le rapport des concentrations de l'élément dans les deux phases à l'équilibre (respectivement x_i et X_i). Il correspond donc à la pente de la partie linéaire des courbes de rétention:

$$K_d = D = \frac{x_i}{X_i} \qquad \text{(I.1)}$$

Le coefficient de distribution a été essentiellement utilisé pour caractériser la rétention de cations à faibles concentrations, par des matériaux polyphasés comme les sols (Tiller, 1984). L'isotherme linéaire est le plus simple des modèles empiriques. La relation est la suivante :

$$S = K_d . C \qquad \text{(I.2)}$$

avec:

S : masse de l'espèce adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant [$M.M^{-1}$] ;

C : concentration de l'espèce en solution à l'équilibre [$M.L^{-3}$] ;

K_d : coefficient de distribution [$L^{-3}.M^{-1}$] supposé constant dans la zone de concentration C.

Cette relation repose sur les hypothèses suivantes :

- la capacité d'adsorption du milieu est illimitée ;

- l'affinité chimique des sites réactionnels est constante.

La description de l'adsorption à l'aide d'un coefficient de distribution présente l'avantage de la simplicité mais l'utilisation du K_d est en général très critiquée. Dans la plupart des cas le concept de coefficient de distribution est inadapté à la description de l'adsorption. Yong et Mohamed (1992), font remarquer que très peu d'isothermes expérimentales ont une allure linéaire, sauf aux très faibles concentrations (loi de Henry). K_d est un paramètre dépendant des conditions physico-chimiques : concentration en sites de surface, composition chimique de la solution aqueuse (présence de complexants, de cations compétiteurs), quantités adsorbées, pH (Sigg *et al*., 1994 ; Goyette et Lewis, 1995).

b) Isotherme d'adsorption de Freundlich

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$S = K_F . C^n \qquad \text{(I.3)}$$

avec :

K_F : capacité d'adsorption;

n : intensité d'adsorption.

Ce modèle a été très utilisé pour décrire l'adsorption des métaux en traces et des pesticides. Les coefficients K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme :

$$\text{Log } S = \log (K_F . C^n) \qquad \text{(I.4)}$$

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit de fonctions puissance, elles ne tendent pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration s'élève. Les argiles ayant un déficit de charge fini (exprimé par la valeur de la CEC), ce modèle ne peut théoriquement pas s'appliquer à une description complète de l'adsorption sur les minéraux argileux.

c) Isotherme d'adsorption de Langmuir

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$S = \frac{Sm.b.C}{1+b.C} \qquad \text{(I.5)}$$

avec:

b : constante d'équilibre [$L^3.M^{-1}T^{-1}$ ou $L^{-3}.mol^{-1}.T^{-1}$] ;

S_m : capacité maximale d'adsorption [$M.M^{-1}$ ou $mol.M^{-1}$]

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes:

- un seul type de sites de surface ;
- un seul type d'adsorbant ;
- réaction instantanée et réversible ;
- pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

Contrairement à l'isotherme de Freundlich, l'existence d'une valeur de plateau (Sm) implique un nombre fini de sites d'adsorption et explique la plus large utilisation de l'isotherme de Langmuir (ou d'équations dérivées) pour l'étude de l'adsorption de métaux (Al, Pb, Zn, Cd, Cu, Hg) par exemple sur des argiles (McBride et Bloom, 1977 ; Viraraghavan et Kapoor, 1994 ; Brigatti *et al.,* 1995 ; Roehl et Czurdra, 1997).

La faiblesse des modèles de Langmuir et de Freundlich tient au fait qu'ils ne prennent pas en compte une éventuelle compétition entre deux ou plusieurs éléments pour un même site et que leur utilisation implique l'existence d'une seule valeur de coefficient de distribution sur toute la gamme de concentration (Langmuir, 1997).

d) Isotherme d'adsorption de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich a été développé pour décrire l'adsorption des substances à l'état de traces en phase aqueuse sur les solides poreux. Ce modèle, suppose une adsorption sur monocouche et permet d'évaluer la capacité d'adsorption maximale et de prévoir le mécanisme d'adsorption. L'isotherme de D-R est plus générale que celle de Langmuir puisqu'elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel d'adsorption constant.

L'équation de D-R est la suivante :

$$X_{ad}=(X_{ad})_m \exp(-B_D[RT\ln(1+1/C_e)]^2) \qquad (I.6)$$

Où X_{ad} est la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g), $(X_{ad})_m$ la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant par unité de masse, T la température (K), C_e la concentration du soluté à l'équilibre, R (J/mol.K) la constante des gaz parfaits, et B_D (mol^2/J^2) une constante relative à l'énergie moyenne d'adsorption donnée par :

$$E = 1/ (2B_D)^{1/2} \qquad (I.7)$$

1.4.8.3 Modèle d'échange ionique: aperçu général

Son application permet de décrire macroscopiquement les phénomènes d'adsorption à la surface d'un solide. La théorie des échanges d'ions repose sur l'électroneutralité globale des solides. Elle peut s'appliquer à tous les systèmes formés d'un solide présentant une charge de surface compensée par un ion de charge opposée, mis en contact avec une solution. Pour un site porteur d'une charge négative, noté (X^-), à la surface d'un solide, l'équation générale de l'échange d'un cation A par un cation B est:

$$aB^{b+} + b\left(X_a^- \equiv A^{a+}\right) \quad \Leftrightarrow \quad bA^{a+} + a\left(X_b^- \equiv B^{b+}\right) \qquad \text{(I.8)}$$

a et b sont les valences respectives des cations A et B

L'expression de la constante d'équilibre, implique la connaissance des activités des espèces mises en jeu qui sont proportionnelles aux concentrations dissoutes et adsorbées et au rapport des coefficients d'activité des espèces dissoutes (γ) et des espèces adsorbées (f). Les coefficients d'activité des espèces dissoutes peuvent se calculer grâce aux équations proposées par Debye-Hückel ou Davies, ceux des espèces adsorbées sont plus difficiles à apprécier.

$$K = \frac{\left[A^{a+}\right]^b}{\left[B^{b+}\right]^a}\frac{\left[X_b^- \equiv B^{b+}\right]^a}{\left[X_a^- \equiv A^{a+}\right]^b}\quad \frac{\gamma_{A^{a+}}^b \; f_{X_b^- \equiv B^{b+}}^a}{\gamma_{B^{b+}}^a \; f_{X_a^- \equiv A^{a+}}^b} \qquad \text{(I.9)}$$

Le coefficient de sélectivité qui repose sur la théorie de l'échange d'ion, est utilisé pour mesurer empiriquement la sélectivité d'une surface pour un ou plusieurs éléments lors d'une réaction d'adsorption.

Il y a trois conventions principales pour calculer ce coefficient (Auboiroux 1998) :

- La convention de Vanselow (1932), celle de Gapon (1933) et la convention de Gaines et Thomas (1953). Gaines et Thomas (1953) déterminent le coefficient de sélectivité expérimental comme étant :

$$K_{G-T} = \frac{\left(a_{A^{a+}}\right)^b}{\left(a_{B^{b+}}\right)^a}\frac{\left(E_{X^- \equiv B^{b+}}\right)^a}{\left(E_{X^- \equiv A^{a+}}\right)^b} \qquad \text{(I.10)}$$

où

E est la fraction équivalente des espèces adsorbées ; *a et b* sont les activités des espèces dissoutes.

Application du modèle d'échange d'ions

Le modèle d'échange d'ions est largement utilisé dans les codes de calcul, en particulier pour l'étude du transfert des métaux en traces dans des milieux poreux argileux. On trouve dans la littérature des exemples de telles simulations avec la bentonite (ex : Wu et Li, 1998). L'utilisation d'un code de transport couplé avec un modèle d'échange d'ions présente l'avantage d'utiliser les bases de données thermodynamiques existantes, comme celle de Bolt (1982). Cernik *et al.,* (1994), ont effectué des expérimentations de transferts de cations majeurs en colonnes de sable argilo-limoneux et des simulations à partir du modèle d'échanges d'ions. Gorgeon (1994) souligne certains avantages de ce modèle : il ne nécessite aucune hypothèse sur la répartition des ions à l'interface, contrairement aux modèles de complexation de surface. De plus la modélisation par échange d'ions se prête bien à l'utilisation de plusieurs types de sites réactionnels différents. Cette multiplicité des types de sites correspond à une réalité clairement mise en évidence sur différentes argiles (Gorgeon, 1994 ; Lefèvre, 1996 ; André, 1997).

1.4.8.4 Modèle de complexation de surface

Les isothermes d'adsorption et le modèle d'échange ionique ont des limites concernant leur application. Ils ne tiennent pas compte de la dépendance de la charge de surface vis-à-vis du pH, ni de la nature des liaisons chimiques mises en jeu.

Les modèles de complexation de surface se sont construits sur la base de la théorie de la double couche électrique en intégrant plusieurs paramètres importants tels que l'influence de la force ionique, la variation de pH, le spéciation des éléments dissous et la complexation de sites de surface. Tous ces modèles utilisent la loi d'action de masse, corrigée par les effets électrostatiques, pour décrire les réactions à la surface des solides.

Les trois principaux modèles de complexation de surface portent les dénominations suivantes:

- couche diffuse ;
- capacité surfacique constante ;
- triple couche.

Théorie de la double couche diffuse

Cette théorie propose l'existence d'une couche de solution, à l'interface solide-solution, présentant des caractéristiques différentes de celles de la solution éloignée du solide. Cette couche à la surface du solide est composée de deux parties : la plus proche de la surface

est la couche compacte, la plus externe est la couche diffuse. Elles se séparent l'une de l'autre par le plan dénommé (d). Le potentiel électrostatique est le même en d et à l'interface.

Dans la couche compacte, il y a une concentration d'ions adsorbés (ions compensant les charges de surface). Dans cette couche seule les ions à forte affinité pour la surface peuvent venir en perdant en partie ou en totalité leur sphère d'hydratation. Dans la couche diffuse le potentiel électrostatique est décroissant. Au-delà de la couche diffuse, la solution est considérée comme non perturbé par la charge de surface du solide. Cette théorie a été proposée par Gouy et Chapman. Elle ne tient pas compte du volume des ions qui les empêche de s'approcher de la surface à une distance inférieure à leur rayon ionique. Stern a proposé un modèle avec une couche d'épaisseur égale à un rayon ionique (r), appelée couche de Stern.

Modèle de Capacité Surfacique Constante

Ce modèle apparaît comme un cas particulier du modèle de la couche diffuse. Il est supposé que les espèces adsorbées sont des complexes de sphère interne. La couche diffuse se limite au plan (d). La double couche électrique est réduite à la couche compacte et le plan (d) marque la frontière de la couche de solution perturbée par la surface solide.

Modèle de la triple couche

Ce modèle attribue un rôle plus important à la force ionique de la solution. Les autres modèles ne tiennent pas compte de l'adsorption sous forme de complexes de sphère externe. Donc il a été introduit un plan β (plan interne de Helmholtz) à l'intérieur de la couche compacte. Les ions adsorbés non spécifiquement (complexes de sphère externe) se placent entre β et d.

1.4.9 Modification des argiles : préparation et application.

1.4.9.1 Traitement chimique et thermique

L'activation acide consiste à traiter l'argile par une solution concentrée d'acide fort pendant un temps assez long. Ce traitement conduit à un matériau doté d'une nouvelle microstructure riche en silice amorphe et de propriétés d'adsorption plus importantes que celles de l'argile initiale (Konta., 1995 ; Nguetnkam *et al.,* 2005). Les matériaux obtenus trouvent une application dans l'industrie agroalimentaire où ils servent à l'élimination des pigments des huiles végétales. Les argiles activées sont également utilisées comme catalyseurs lors des réactions de cracking dans l'industrie pétrolière (Konta, 1995).

L'activation thermique quant à elle, consiste à calciner le matériau argileux pour donner un produit amorphe ayant un grand pouvoir adsorbant. L'activation thermique de la kaolinite à 650°C par exemple conduit à sa déshydroxylation ; la métakaolinite, produit de ce traitement thermique est un excellent diélectrique. Un traitement à 1050°C conduit au spinelle ayant un grand éclat et une grande opacité, utilisé pour réduire le coût de fabrication de titane (Murray, 1999).

a) L'activation acide et basique

L'activation acide permet un échange cationique entre les ions métalliques des argiles et les ions H^+ de l'acide et induit en même temps l'augmentation de leur surface spécifique et leur capacité d'adsorption. En outre le traitement à l'acide minéral permet d'éliminer les impuretés organiques et/ou minérales contenues dans les interstices des argiles, libérant ainsi un espace poral présentant de nombreux sites acides. L'activation acide procède par dissolution partielle des smectites et se caractérise par un remplacement initial des cations interfoliaires par les ions H^+ suivi par une dissolution des cavités octaèdriques qui provoque un lessivage des cations structuraux qui sont entraînés dans l'ordre suivant Mg^{2+} supérieur Fe^{2+} supérieur Fe^{3+} supérieur Al^{3+} (Christidis et *al*., 1997). Les produits qui se forment au cours de l'activation acide sont principalement de la silice amorphe, qui peut être faiblement alumineuse, et de l'argile protonée (Nguetnkam et *al*., 2005).

Les argiles ainsi activées sont en général utilisés dans la protection de l'environnement, l'industrie du papier, l'industrie chimique et surtout l'industrie agro-alimentaire (Christidis et *al*., 1997).

Le traitement acide et basique est à l'origine de la purification des minéraux ; de plus ce traitement basique induit la modification de la structure cristalline de l'argile en structure ionique facilitant une bonne adsorption du support.

La différence que l'on peut noter entre ces deux types de traitement est que l'activation acide attaque les sites octraèdriques tandis que l'activation basique se contente des sites tétraèdriques. Par ailleurs les solutions utilisées pour l'activation acide sont : l'acide sulfurique, l'acide chloridrique…. ; en revanche, pour l'activation basique : la soude, la potasse…..

En définitive après une étude comparative effectuée entre ces deux types d'activation Grzegorz J. et Grzegorz B. (2002) ont prouvé que le traitement acide de l'argile affecte plus la surface spécifique de cette dernière tout en améliorant son pouvoir adsorbant.

b) Le pontage

Les argiles sont utilisées comme catalyseur, mais à haute température elles se déshydratent et leurs feuillets s'affaissent. Pour palier ce problème, on peut réaliser le pontage des argiles à feuillets expansibles. Le pontage consiste à prendre comme réseau hôte un silicate lamellaire et d'y intercaler par échange cationique des espèces polymériques de taille importante et parfois double du feuillet intrinsèque, puis à convertir par calcination ces espèces en piliers fixes. Un exemple de polymère utilisé pour le pontage à piliers inorganiques est le polymère $(Al_{13}O_4(OH)_{24+X}(H_2O)_{12-X})^{(7-X)+}$(Bergaya : in Decarreau, 1990). Le pontage des argiles leur confère une grande résistance thermique, une grande surface spécifique et une porosité importante ; il développe également leur acidité. Les matériaux pontés sont utilisés comme tamis moléculaires, et comme catalyseurs dans l'industrie pétrolière. Les travaux effectués par Pathavuth et Punnama, (2008) sur l'adsorption des colorants par les argiles pontées ont donné des résultats meilleurs que ceux de l'argile simple.

1.4.9.2 Frittage des argiles

1.4.9.2.1 Définition

Le **frittage** est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants. Sous l'effet de la chaleur sans atteindre sa température de fusion les grains de poudre d'un corps pur se soudent les uns aux autres. Le frittage se traduit par une diminution de longueur par un retrait et une diminution de la porosité.

Dans le cadre de notre étude, le frittage de l'adsorbant peut être intéressant car il donnerait une cohésion aux pellets d'argile sans pour autant les transformer en matière amorphe inefficace quant à l'adsorption.

1.4.9.2.2 Comportement d'une argile à la cuisson

La cuisson d'un matériau argileux conduit à des phénomènes physico-chimiques pouvant être étudiés par plusieurs techniques d'analyse, généralement complémentaires : analyse thermique différentielle (A.T.D), analyse thermogravimétrique (A.T.G.), calorimétrie différentielle à balayage ou differential scanning calorimetry (D.S.C.) et analyse

dilatométrique (A.D.). Les différentes transformations subies par une argile donnée à la cuisson sont résumées dans le tableau 1.7.

Tableau 1.7 : Comportement des argiles à la cuisson (Worrall, 1986 ; Sigg, 1991).

Minéral	T (°C) initiale	T (°C) finale	Processus et nouveaux minéraux présents
Kaolinite	25	100	Départ d'eau adsorbée
	470	650	Départ d'eau de constitution, formation d'une phase amorphe et métastable (métakaolinite)
	850	970	Formation possible d'une phase spinelle + silice amorphe
	970	1300	Formation de mullite + silice cristallisée
	1250	1425	Formation de cristoballite à partir de la silice résiduelle
Illite	130		Départ d'eau adsorbée
	400	850	Départ d'eau de constitution
	900	1000	Formation possible d'une phase spinelle
	1050	1200	Fusion partielle et progressive
Montmorillonite	150	250	Départ d'eau interfoliaire et de celle pouvant être liée aux cations échangeables
	500		Départ d'eau de constitution
	800		Apparition possible d'une phase spinelle
	1050	1300	Formation de cristoballite et cristallisation de mullite associées à une phase vitreuse
Chlorite	700		Elimination d'eau de constitution de la couche hydroxyde
	780	850	Départ d'eau de constitution du réseau micacé trioctaèdrique
	850	900	Formation d'olivine + enstatite, + spinelle
	1000		Formation progressive d'une phase vitreuse
Pyrophyllite	600		Départ d'eau de constitution
	800	1000	Modification du réseau et passage à une phase amorphe
	1400		Formation de mullite

1.4.10 Application industrielle des argiles

Les matériaux argileux sont largement utilisés dans l'industrie qui exploite leur minéralogie et les propriétés liées à leur structure.

- Les phyllithes 1:1 sont des argiles dont l'espace interfoliaire est neutre. Quand elles sont de taille inférieure à 5 µm, elles sont utilisées comme charge minérale dans l'industrie du papier, du caoutchouc, des plastiques et de la peinture. La kaolinite, une argile de cette famille, est souple et a une dureté de 2 - 2,5 sur l'échelle de Mohs. C'est pour cela qu'elle est utilisée pour recouvrir le papier dans le but de lui donner une bonne qualité d'impression (Murray, 1999). La kaolinite est un minéral de base pour diverses céramiques dont les porcelaines. La kaolinite a aussi été utilisée en dépollution, mais seule la kaolinite ayant subit une modification a révélé un bon pouvoir adsorbant pour l'adsorption de quatre colorants cationiques (Rodney *et al*., 2006).

- Les smectites ont des particules très fines et possèdent des propriétés d'échanges cationiques qui confèrent à cette famille d'argiles la capacité d'absorber et d'adsorber des espèces chimiques. Les applications à grand volume des smectites sont la constitution des moules de fonderie, le forage et le génie civil. Cependant, leur champ d'applications est très diversifié et elles sont utilisées pour la clarification de la bière, des vins et des huiles, dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique (Konta, 1995), dans la décoloration des huiles végétales (Nguetnkam *et al.,* 2005), dans les formulations d'insecticides biodégradables (H. Zangué *et al.,* 2008). Les smectites sont des argiles gonflantes, c'est pourquoi elles sont utilisées dans les filtres à eau. De plus, les argiles de type 2 :1 grâce à leurs propriétés absorbantes et surtout à leur forte capacité d'échanges cationiques se sont révélées comme étant de bons adsorbants de colorants (Dali-Youcef *et al.*, 2006) et de pigments (Bike *et al.,* 2005). Les temps d'équilibre d'adsorption obtenus par certains auteurs sont d'environ 45 min (Dali-Youcef *et al.*, 2006 ; Bike *et al.,* 2005). Le modèle cinétique du pseudo second ordre est généralement le mieux adapté pour l'adsorption des polluants par l'argile (Pathavuth et Punnama, 2008; Tsai *et al*., 2005). Les capacités maximales d'adsorption dépendent généralement de la structure de l'argile et de sa région de prélèvement (Dali-Youcef *et al.*, 2006 ; Bagane et Guiza, 2000).

Par ailleurs, le pH du milieu a une influence sur l'adsorption des polluants, certains auteurs ont trouvé une meilleure adsorption en milieu acide (Sylvia *et al*., 2008), alors que d'autres ont montré que certains colorants sont fortement adsorbés en milieu basique (Min-yu et Su-hsia, 2006 ; Tsai *et al*., 2005). L'isotherme de Langmuir est généralement le mieux adapté pour l'adsorption des polluants par les argiles (Sylvia *et al*., 2008 ; Dali-Youcef *et al.*,

2006). Les modifications de la structure des argiles peuvent augmenter leur pouvoir adsorbant par augmentation de leur surface spécifique, ce qui permet d'optimiser le processus d'adsorption (Pathavuth et Punnama, 2008 ; Bouberka *et al*., 2005).

- La palygorskite et la sépiolite sont deux argiles fibreuses et nanoporeuses, leurs applications à grands volume font appel à leurs propriétés adsorptives, comme les litières pour animaux. Elles ne floculent pas facilement, c'est pour cette raison qu'elles sont utilisées comme agent de suspension dans la peinture et dans l'industrie pharmaceutique. Les argiles sont également utilisées pour préparer des hybrides organiques-inorganiques ou inorganiques-inorganiques ayant des propriétés plus intéressantes et qui trouvent des applications dans l'industrie dans la protection de l'environnement. Une application particulière des sépiolites est la fabrication de fourneaux de pipes dits en "écume de mer". Enfin, elles sont utilisés au Cameroun comme matériaux de construction, médicaments traditionnels ou encore dans l'artisanat.

En conclusion, les argiles sont des matériaux ayant des propriétés de surface très importantes (présence de nombreux sites, surfaces spécifiques relativement élevés, capacité d'échange cationique importante,…). Elles sont utilisées dans de nombreux domaines de la vie. Leur fort pouvoir adsorbant pourrait être exploité particulièrement pour la dépollution des effluents industriels contenant les métaux lourds.

MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES

2.1 Argiles : échantillonnage, fractionnement et activation acide.

Ce chapitre présente l'origine des matériaux, les techniques mises en œuvre ainsi que les différentes méthodes employées tout au long de ce travail.

2.1.1 Echantillonnage.

Le lieu de prélèvement est le lit d'un mayo asséché de la zone tropicale sèche du Cameroun, situé près de la ville de Maroua (tronçon entre Kaélé et Maroua), ses cordonnés GPS sont les suivants : 10°02883N et 014°23.084E. Sa superficie est d'environ 25 000 km^2 (Figure 2.1 et annexe 2.1).

Cette zone est marquée par un climat soudano sahélien, avec une saison sèche de 7 à 8 mois et une saison de pluie de 4 à 5 mois. La saison des pluies est commandée par le déplacement du Front Intertropical (FIT) qui est la limite entre les masses d'air équatoriale et tropicale. En avril, le FIT se déplace vers le Nord, la masse d'air équatoriale à basse pression occupe progressivement la région et s'installe jusqu'en octobre, apportant les pluies.

L'essentiel des précipitations a lieu en juillet et août, avec plus de 50-60% des totaux pluviaux (Ngounou Ngatcha, 1993). En septembre et octobre, on note une forte baisse des précipitations due au recul du FIT vers le Sud.

La température moyenne annuelle de la zone d'étude oscille entre 28°C et 29°C (Ngounou Ngatcha, 1993), l'amplitude thermique diurne ou annuelle étant partout élevée.

L'humidité relative de l'air est faible durant toute la saison sèche ; autour de la ville de Maroua par exemple, le taux d'humidité minimum est de l'ordre de 26% en février (saison sèche). Pendant la saison des pluies, les teneurs augmentent fortement et peuvent même dépasser 80% en août.

Les vents sont liés à la position du Front Intertropical. Au cours de la saison sèche, les vents soufflent du N et du NE, apportant de l'air sec et chaud. Au cours de la saison des pluies, les vents soufflent du S et du SW, et sont chargés d'humidité.

L'insolation est importante dans toute la région de l'Extrême Nord, elle est en moyenne de 2950 heures.

L'évaporation (qui caractérise les précipitations) est intense dans toute la région. Toutefois, elle est plus accentuée dans sa partie Nord (3945 mm de moyenne annuelle dans la région de Kousseri) que dans sa partie Sud (2685 mm par an à Maroua).

L'extrême Nord est drainé par deux bassins : le bassin du lac Tchad en grande partie, et le bassin atlantique qui a une influence moindre. Le ruissellement y est caractérisé par l'existence de deux systèmes de drainage : les mayos ou rivières saisonnières et le Logone inférieur. Ces réseaux hydrographiques sont à l'origine des argiles alluviales dans notre zone d'étude. A cela se sont ajoutées, les fluctuations du niveau de la nappe phréatique résultant des différentes phases transgressives du bassin du lac Tchad.

Les travaux d'Ekodeck (1976) et de Branbant et *al*., (1985) montrent la répartition des vertisols appelés karral par les Foulbés, (pelliques, chromiques, des cordons sableux et des lithosols) dans cette zone d'étude.

Par définition, les vertisols selon les géologues sont les sols fertiles sujets à des fortes différenciations saisonnières (grande sécheresse puis extrême humidité) courant dans les régions tropicales et continentales. De plus, les pédologues les définissent comme des sols riche en argile du type 2/1 (voir titre 1.4.1). Il s'agit de smectites qui comprennent en particulier le type "montmorillonite". On trouve d'ailleurs, dans la littérature un peu ancienne, le terme "montmorillonite" pour caractériser les argiles des vertisols. On sait maintenant qu'il s'agit souvent de types voisins de la montmorillonite mais avec du fer dans le réseau cristallin. Le principal est que les smectites sont des argiles qui gonflent ou dégonflent en fonction de l'humidité relative. Les vertisols sont donc affectés de fentes de retrait à la dessiccation et de phénomènes de pression au gonflement ce qui provoque l'ondulation de la surface du sol. En gonflant et se rétractant les feuillets des argiles piègent un peu de matière organique si bien que ces sols argileux très caractéristiques sont souvent brun foncé ou même complètement noirs (Legros, 2007).

Les smectites de l'extrême Nord Cameroun se rencontrent dans les vertisols. Les vertisols sont des sols à complexes absorbants saturés, essentiellement caractérisés par l'abondance d'argiles gonflantes (Lozet et Mathieu, 1986). Morphologiquement, ce sont des sols de couleur foncée (Photo A). La classification française distingue deux sous classes (CPCS, 1967) :

- Les vertisols à drainage externe nul ou réduit, formés en zones planes ou déprimées. Ce sont des vertisols topomorphes ou vertisols hydromorphes. Ils sont généralement de couleur très foncée et correspondent aux vertisols pelliques de la classification FAO.

- Les vertisols à drainage externe possible, sur pentes plus ou moins prononcées. Ce sont des vertisols lithomorphes ou vertisols à pédoclimat sec. Ils sont de couleur moins foncée et correspondent aux vertisols chromiques de la classification FAO.

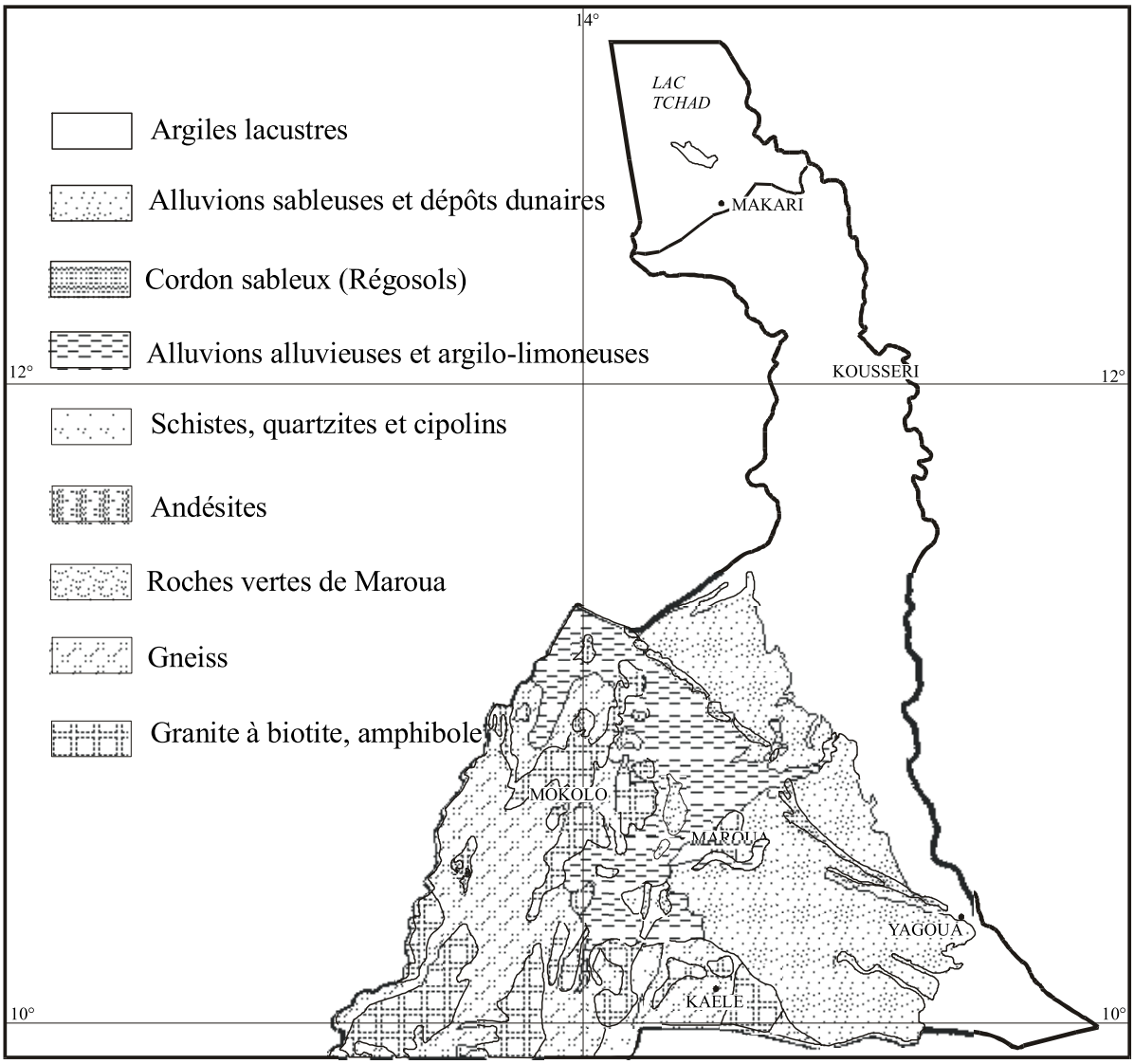
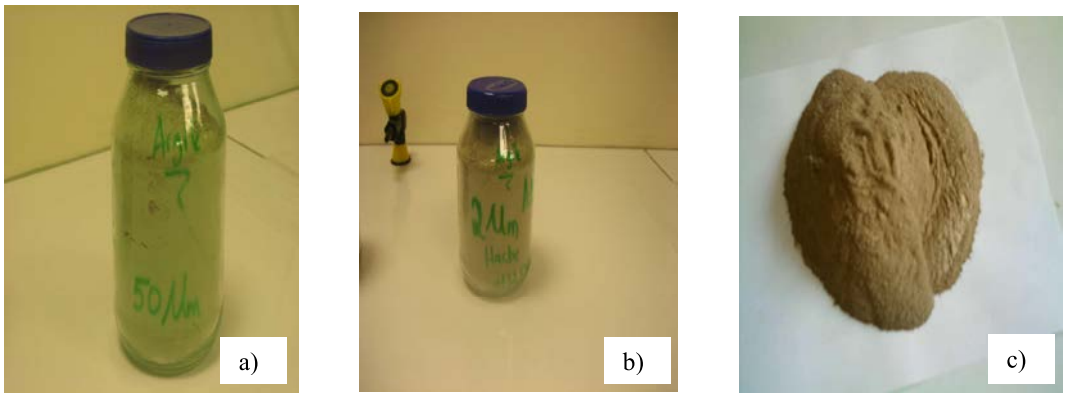


Figure 2.1 : carte géologique simplifiée de l'extrème Nord Cameroun (Brabant et *al.*, 1985).

Photo A

Photo B (10°02883N et 014°23.084E)



PhotoC

Figure 2.2 : Photo A : a) Mayo asséché ; b) lieu de prélèvement. Photo B : mode de prélèvement. Photo C : a) fraction inférieure à 50µm ; b) fraction inférieure à 2µm ; c) fraction inférieure à 200µm.

Mode de prélèvement des échantillons.

Avec l'appui technique des géologues de l'équipe de recherche, la zone de prélèvement a été déterminée et différents points de prélèvement ont été localisés. A l'aide d'un système de positionnement par satellite portatif de type GPS (Global Positioning System), les coordonnés géographiques exactes des différents points de prélèvement ont été déterminées (Figure2.2 Ba). Le prélèvement d'échantillon s'est fait sur le lit les plus représentatifs.

2.1.2 Fractionnement.

Les échantillons de sol prélevés sont mis dans des sacs en polyéthylène haute densité et transportés au laboratoire. Ils ont ensuite été concassés avec un concasseur artisanal, broyés manuellement puis séchés à température ambiante du laboratoire pendant 72 h. Après homogénéisation, les fractions sont prélevées par quartage pour les différentes analyses. Le « quartage » permet de partager le matériau sec concassé et homogénéisé en plusieurs parties identiques, à l'aide d'un dispositif approprié, de sorte que chaque partie soit autant que possible représentative du matériau global.

Dans le cadre de cette étude, trois fractions ont été recueillies notamment la fraction<2µm, la fraction<50µm et la fraction<200µm (2µm but scientifique, 50µm but technologique et 200µm but vulgarisateur). L'échantillon de sol a été oxydé par l'eau oxygéné (H_20_2) afin d'éliminer la matière organique avant d'effectuer le fractionnement.

Deux types de séparation granulaires ont été réalisés sur l'échantillon : la séparation par sédimentation gravitaire libre et la séparation par tamisage humide. La figure ci-dessous présente le schéma général d'extraction des différentes fractions argileuses à partir des agrégats de sol (Figure 2.3).

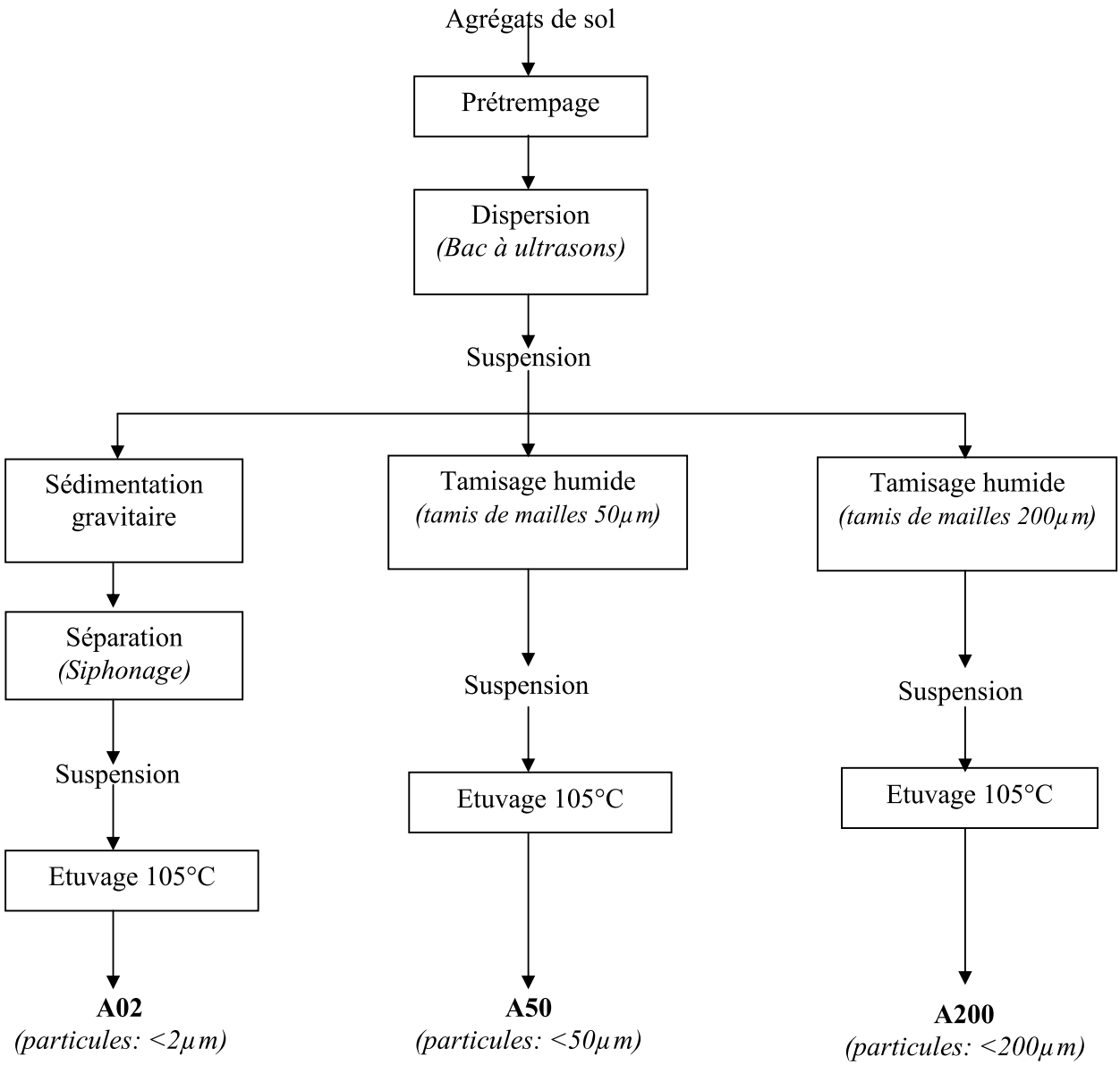


Figure 2.3 **:** Schéma général de l'extraction des fractions argileuses à partir des agrégats de sol préalablement débarrassés de la matière organique par traitement H_20_2.

2.1.2. 1 Fraction 2µm.

Cette séparation repose sur la loi de Stockes selon laquelle : une particule sphérique de rayon "r", de masse volumique "ρ_s" se déplaçant dans un liquide de viscosité "η" et de masse volumique "ρ_l" au repos, tombe sous l'influence de son poids apparent et atteint très rapidement une vitesse constante "V". A cet état stationnaire, la force de frottement qui s'oppose au mouvement de la particule ($F = 6\pi\eta V$) est égale à son poids apparent $P = \frac{4}{3}\pi r 3g(\rho s - \rho l)$; où "g" est l'accélération de la pesanteur (Hiemenz, 1988).

La particule est donc soumise à la vitesse de chute V= αr^2; où "C" est la constante de Stockes d'expression $\alpha = \frac{2}{3} \times \frac{(\rho s - \rho l)g}{\eta}$. Par ailleurs, la vitesse d'une particule peut aussi être évaluée selon l'expression $V = \frac{x}{t}$ où "x" est la distance parcourue par la particule pendant le temps "t". On peut alors déterminer le temps au bout du quel toutes les particules dont la vitesse de chute est supérieure à une certaine valeur "V" auront parcouru la distance "x".

En général, pour une particule de diamètre supérieur à 2 µm, il faut environ 8 h pour parcourir dans l'eau une distance x=10 cm . Après ce temps, entre le niveau supérieur de la suspension (trait de jauge) et la profondeur x=10 cm, ne se trouvent que les particules de dimensions inférieure à 2µm.

La séparation par sédimentation gravitaire libre à été réalisée d'après le protocole expérimental suivant : 3000 g de poudre fine obtenue après broyage sont prétrempés dans de l'eau ultra pure pendant 24 h afin d'assurer une bonne hydratation de l'échantillon. Le mélange est ensuite homogénéisé puis placé dans un bac à ultrasons de type ELMA TRANSSONIC T310 de fréquence 50KHz pendant 20 minutes. La suspension obtenue est transvasée dans une allonge de sédimentation (voir figure 2.4). Après le temps requis, on prélève par le robinet de l'allonge de sédimentation le mélange se trouvant au dessus de la distance x maximale de chute. Ce mélange est ensuite étuvé à 105°C jusqu'à évaporation. Le résidu constitué d'une pâte consistante et sèche d'argile est pulvérisée dans un mortier en Agathe, est pesé puis conditionné.

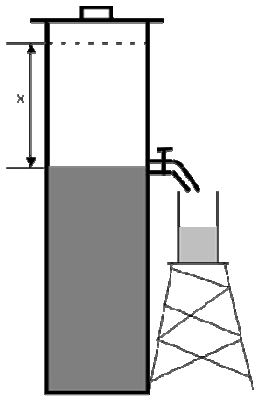


Figure 2.4 : Allonge de sédimentation

2.1.2. 2 Fraction 50µm et fraction 200µm.

Cette séparation à permis d'obtenir les A50 et A200 dont les tailles de particules sont respectivement inférieures à 50 et à 200 µm. On été utilisés ici des tamis dont les grilles sont en polyéthylène. A cet effet, 3000 g de poudre obtenue après broyage sont prétrempées dans de l'eau ultra pure pendant 24h. Le mélange est ensuite homogénéisé puis placé dans un bac à ultrasons de type ELMA TRANSSONIC T310 de fréquence 50 KHz pendant 20 minutes. Après dispersion, le mélange est tamisée à l'aide d'un tamis en polyéthylène de mailles 50 µm pour obtenir la fraction argileuse A50 ; ou un tamis en polyéthylène de mailles 200µm pour obtenir la fraction A200. Les particules de taille non désirée sont retenues par le tamis. Le mélange obtenu est séché à 105°C jusqu'à évaporation complète et pulvérisée dans un mortier en Agathe.

L'équation suivante permet de calculer la teneur en fraction granulaire des agrégats de sol traités.

$$TA = \frac{M_a}{M_o} \times 100$$

où TA est la teneur en argile, M_a la masse de la fraction granulaire obtenue et M_o la masse d'agrégat de sol traité.

2.1.3 Activation acide.

L'activation dans cette étude, est un traitement acide humide à faible pH qu'on soumet à l'adsorbant dans le but d'échanger les cations compensateurs tels que les Na^+ par les ions H^+ en protonant la surface de l'argile sans trop modifier sa structure. En milieu acide, les particules d'argile subissent des désagrégations qui augmentent ainsi sa surface spécifique. Par ailleurs, les traitements acides permettent aussi l'élimination de certaines impuretés

organiques rencontrées dans les argiles. Le protocole d'activation mis en œuvre dans le présent travail est décrit par B. Hameed, 2007. Dans ce protocole, l'activation est réalisée à froid.

A cet effet on introduit dans un bêcher, 100 g d'argile et 250 ml de solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,5M. Le mélange est agité 48 h à 30 rpm et à température ambiante (30°C) ; ensuite la suspension est filtrée. Le gâteau est rincé plusieurs fois à l'eau ultra pure jusqu'à obtention du pH de l'eau ultra pure (neutralité du gâteau). Le gâteau est alors filtré, puis séché à l'étuve à 105°C jusqu'à disparition totale d'eau. Après séchage, l'argile est pulvérisée finement dans un mortier en porcelaine puis conservée pour servir aux expériences d'adsorption.

Deux fractions granulaires du même échantillon ont été activées par HCl 0.5M, et un échantillon non activé de chaque fraction granulaire a été conservé. La nomenclature adoptée pour les identifier est la suivante : Fraction < 2µm (A02) ; fraction < 50µm (A50) ; fraction <200µm (A200). Ainsi les deux fractions activées sont : Fraction < 2µm activée à 0,5M (A02A) et Fraction < 50µm activée à 0,5M (A50A).

2.2 Technique de fabrication des boulettes.

L'étude de la structure des minéraux argileux, de leurs propriétés, des mécanismes chimiques de rétention des métaux lourds par ces minéraux ainsi que des modifications induites par la cuisson a été indispensable ici. La partie expérimentale a deux objectifs :

- relier les modifications minéralogiques induites par le frittage à leurs manifestations macroscopiques (aspect, masse, solidité…)

- tester différentes formulations du matériau argileux et déterminer celle qui est la plus adaptée à un système d'épuration des eaux chargées en métaux lourds.

2.2.1 Méthodes de formulation des boulettes.

Les expérimentations ont été menées sur des boulettes cuites à différentes températures (400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C). La tenue de boulette dans l'eau, sa résistance mécanique et sa capacité à adsorber des métaux lourds sont les critères à évaluer pour déterminer si la mise en forme de l'adsorbant convient pour l'utilisation souhaitée.

Des boulettes de 1 cm de diamètre et 1g de masse environ ont été façonnés à la main à partir des mélanges de matériaux mélangés à de l'eau distillée (Figure 2.5). Les boulettes sont donc de tailles centimétriques et globalement sphériques mais ils ne sont pas exactement identiques les uns aux autres. La proportion entre la quantité de matériau sec et la quantité

d'eau était de 65g/20ml. Elle a été déterminée par la consistance du mélange qui doit être celle d'une pâte permettant de mettre en forme les boulettes.

Figure 2.5 : Boulettes d'argile du Cameroun, façonnés à la main puis séchés à 35°C.

Les boulettes d'argile naturelle en revanche ont été séchés à l'étuve à 35°C pendant 2 jours entiers. Cette température de séchage a été choisie pour reproduire des conditions de séchage proche de celles du Cameroun où le séchage se fera à l'air libre au soleil.

Le four utilisé est un four tubulaire monobloc de marque Carbolite (annexe 2.2). Les échantillons sont placés dans une nacelle en silice et poussés jusqu'au centre du four au moyen d'une tige.

Dans un premier temps, la nacelle contenant les pellets a été poussée directement au centre du four (mode de cuisson direct). Puis, afin de pallier à l'éclatement des boulettes d'argile survenant à partir d'une certaine température avec ce mode de cuisson, la nacelle a été poussée de façon progressive au centre du four (mode de cuisson progressif).

Mode de cuisson direct : l'échantillon est poussé rapidement au centre du four. . Il passe donc directement de la température ambiante à la température de consigne du four.

Mode de cuisson progressif : l'échantillon est poussé à l'intérieur du four par étapes. Il passe donc par des paliers de températures commençant à la température ambiante et finissante à la température de consigne du four. L'échantillon est laissé 1,5 min à l'entrée du four, puis 1,5 min à mi chemin entre l'entrée et le centre du four puis 2 min au centre du four.

Les capacités d'adsorption des métaux lourds par ces différents boulettes ont été comparées à celle de l'argile en poudre. Pour une même température de cuisson, la

comparaison de la capacité d'adsorption des boulettes entières avec celles des boulettes sous forme de poudre permet d'évaluer les effets cinétiques liés à la forme de l'adsorbant.

Après un temps requis de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant, le surnageant est versé dans un pot directement pour l'analyse en Spectrométrie d'Absorption Atomique (AAS).

2.2.2 Caractérisation des boulettes.

Afin de déterminer les phases apparaissant ou disparaissant au cours du frittage, les séries de boulettes cuits aux différentes températures ont été analysés par diffraction des rayons X et par Spectroscopie infrarouge (IR). Ces méthodes seront plus détaillées dans le paragraphe suivant (Cf. **2.3.1 et 2.3.2**)

Mode opératoire

Comme l'analyse par diffraction des rayons X et par Spectroscopie infrarouge (IR) se fait sur des poudres, tous les boulettes ont été broyés manuellement dans un mortier en porcelaine.

2.2.3 Tenue des boulettes dans la solution à dépolluer.

La mise en forme de l'argile sous forme de boulettes à été retenue pour faciliter la séparation entre les phases argileuse et liquide. Les boulettes qui seront utilisés pour l'adsorption des métaux lourds doivent donc avoir une bonne tenue mécanique dans l'eau. Cette expérience cherche à déterminer à partir de quelle température de cuisson, les boulettes acquièrent une cohésion qui résiste à l'eau.

Mode opératoire

Le mode opératoire est très simple. Il consiste seulement à immerger les boulettes dans des récipients contenant les solutions salines préparées au laboratoire et à observer s'ils se délitent ou pas, et si oui au bout de combien de temps.

Figure 2.6 : Préparation des boulettes.

2.3 Analyse des propriétés structurales, superficielles et morphologiques.

2.3.1 Diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité (Delineau, 1994). Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux (Guinier, 1964 ; Brindley. and Brown, 1980). Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

2.3.1.1 Principe de la diffraction des rayons X.

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les particules composant la matière, principalement par les électrons. Dans les solides cristallins, où les atomes sont disposés de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans

les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois (n= nombre entier) leur longueur d'onde :

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

avec λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

θ : l'angle d'incidence ;

d' : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ;

n : l'ordre de réflexion.

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractantes en phase. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent. Il peut être déterminé en appliquant la formule de Sherrer (1918):

$$D_{hkl} = \frac{k'\lambda}{l_{hkl}\cos\theta}$$ Où

$\mathbf{D_{hkl}}$ = la longueur du domaine cohérent selon la direction hkl ;

$\mathbf{l_{hkl}}$ = la largeur angulaire à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radian) ;

k' = une constante caractéristique du montage utilisé ;

λ = la longueur d'onde du rayonnement ;

θ = l'angle de diffraction.

2.3.1.2 Conditions expérimentales.

Les deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X (DRX) les plus utilisées dans les laboratoires d'analyses permettent de déterminer qualitativement et / ou quantitativement les minéraux argileux.

- La première méthode, dite méthode des poudres, consiste en l'analyse d'une poudre totale sèche et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.
- La deuxième méthode consiste à l'analyse de la fraction argileuse (fraction < 2µm) extraite du matériau et préparée sous forme d'agrégats orientés, qui est complétée par un traitement

thermique de l'échantillon à 550°C et un traitement à l'éthylène glycol (En préparation orientée, les intensités diffractées relatives aux plans basaux (001) et leurs harmoniques (00l) sont renforcées par rapport à celles relatives aux plans sécants (hkl)).

Cette analyse permet une bonne estimation qualitative et semi-quantitative des divers composants argileux en petites quantités, dont les raies seraient masquées, par d'autres composants abondants. Dans le cadre de ce travail, les mesures de diffraction X ont été effectuées en roche totale (matériau global) et sur la fraction extraite de granularité inférieure à 2 µm, soit en lame normale, soit par chauffage à 550°C et traitement à l'éthylène glycol. Le rayonnement monochromatique utilisé pour les mesures est la raie K_α du cobalt (Co = 1.7889 Å). L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 de BRUCKER ASX opérant par réflexion et muni d'un détecteur pas à pas. Un logiciel permet de traiter les données en continu. La limite de détection est de 1% en masse du solide étudié et la constante k' est égale à 0,90. Les diagrammes ont été réalisés au Laboratoire Environnement et Minéralogie de Nancy.

Les conditions de préparation de tous les échantillons sont rigoureusement identiques en utilisant la méthode des dépôts orientés. Les suspensions diluées à 1 % dans l'eau MilliQ sont déposées sur des lames de verre (30 x 45 mm^2) et séchées à l'abri d'éventuelles contaminations par les produits organiques volatils ou de toutes autres perturbations. Ainsi, les feuillets de l'argile sédimentent préférentiellement suivant leurs faces 001. Après 24 heures de séchage, à température ambiante, nous obtenons une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

2.3.2 Spectroscopie infrarouge.

Dans cette étude, la spectrométrie IR est utilisée en complément de la diffraction des rayons X comme outil d'analyse minéralogique. La diffraction des rayons X, sur un matériau argileux, permet de déterminer la nature des phases cristallisées. Les phases amorphes ou mal cristallisées ne sont pas observables par cette méthode.

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

2.3.2.1 Principe de la Spectroscopie infrarouge.

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires (e.g. élongations, déformations…). Si ces constituants sont exposés à un rayonnement

électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y alors absorption d'énergie.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones:

- proche infrarouge : λ = 0,8 à 2,5 μm (ou ν = 4000 à 12500 cm^{-1}) ;
- moyen infrarouge : λ = 2,5 à 25 μm (ou ν = 400 à 4000 cm^{-1}) ;
- lointain infrarouge : λ = 25 à 1000 μm (ou ν = 10 à 400 cm^{-1}).

2.3.2.2 Conditions expérimentales.

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr (70 mg d'échantillon pour 370 mg de KBr) pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique.

La réflexion diffuse présente un double avantage. Elle permet :

- d'exalter les raies de faibles intensités ;
- de s'affranchir de l'orientation des grains et des éventuelles réactions liées au pastillage.

Les spectres IR ont été obtenus dans le domaine du moyen infrarouge. L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Brucker IFS55). Il est muni d'un laser He-Ne et équipé d'un détecteur de type MCT (Tellurure de Mercure et de Cadmium) à large bande (6000-600 cm^{-1}) à haute sensibilité et refroidi à 77K. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire Environnement et Minéralogie de Nancy. Un spectre de réflexion diffuse représentant la moyenne de 200 accumulations avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} est réalisé en moins d'une minute.

En réflexion diffuse, les spectres sont donnés en logarithme décimal du ratio ($R_{ref}/R_{éch}$) où R_{ref} est l'intensité diffusée par la référence (poudre de KBr) et $R_{éch}$ est l'intensité diffusée par l'échantillon (KBr + échantillon).

2.3.3 Analyses thermiques.

L'Analyse Thermique a pour objectif la caractérisation des produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps. Les principales techniques d'analyse thermique sont la calorimétrie et la méthode plus simple

d'analyse thermique différentielle (A.T.D. ou D.T.A. en anglais) ainsi que la thermogravimétrie (A.T.G., ou T.G.A.)

Analyse thermique différentielle :

La méthode d'analyse thermique différentielle permet, comme la calorimétrie, d'étudier la libération ou alors l'absorption d'énergie des transformations internes des échantillons ou des réactions de l'échantillon avec l'extérieur.

En ATD on mesure la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence inerte, pendant qu'on les chauffe dans les mêmes conditions, on enregistre la différence de température en fonction de la température. Un dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons. En l'absence de réaction ou de transformation, l'écart de température est faible et régulier: c'est la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle DT est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction d'une loi de chauffe. (ici 10°C/min, pour une température de 20-1200°C)

Analyse thermogravimétrique :

Certains phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ceux-ci sont soumis à un changement de température ; soit en perte (déhydroxylation, décarbonatation, évaporation…) soit en gain, (oxydation, nitruration…). La thermogravimétrie repose sur l'enregistrement de la variation de masse de l'échantillon au cours de son chauffage suivant une loi de chauffe précise entre la température ambiante et 900°C pour les échantillons d'argile étudiés. On dispose de 3 variables, la masse m, le temps t et la température θ. Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. Dans le cas le plus simple, on enregistre, à l'aide d'une thermo-balance, la variation de poids accompagnant les transformations d'un composé donné en fonction de la température.

2.3.4 Analyses chimiques élémentaires.

Les analyses chimiques permettent de connaître la composition du matériau, de déterminer, d'une part les impuretés et les oxydes naturellement associés, et d'autre part la nature des cations interfoliaires. L'analyse chimique a été réalisée en roche totale. Les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Na, Ca, K, Ti, P) ont été analysés à l'aide d'un ensemble Thermoscientific Icap 6500. Les teneurs des éléments en traces (Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, etc.) ont été déterminées à l'aide d'un ensemble Thermo

scientific X 7. Les quantités mesurées sont exprimées en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon pris à 110°C pour les majeurs, tandis que les traces sont exprimées en partie par million (ppm) d'éléments par rapport au poids de l'échantillon à 110°C. L'incertitude relative de l'analyse quantométrique avoisine 1% à répartir proportionnellement entre les teneurs de chaque oxyde ; pour les traces, elle est de 5 % sur les valeurs supérieures à 100 ppm, de 10 % au voisinage de 50 ppm et peut atteindre 50 % pour 10 ppm et moins.

La perte au feu a été déterminée par pesées.

Le soufre total (Stotal) a été analysé par coulométrie à impulsion. Le résultat est exprimé en pourcentage par rapport au poids de l'échantillon à 110°C, avec une incertitude relative de 0,3 %.

L'ensemble de ces analyses a été réalisé au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du Centre de Recherche Pétrographique et géochimique (CRPG) à Vandoeuvre - lès- Nancy.

2.3.5 Mesure de la capacité d'échange cationique.

La capacité d'échange cationique d'une argile est la quantité de cations qui peut être fixée à sa surface pour annuler sa charge superficielle négative à pH= 7. Elle s'exprime en mole d'équivalents (Me) pour 1 kilogramme de matière sèche. Un milliéquivalent (méq) équivaut à la charge d'une millimole de cations adsorbés. Dans le système international, cette unité est remplacée par le moleKg^{-1} (100 meq/ 100 g = 1 mole Kg^{-1}).

La fixation de cations est due à l'existence d'une charge superficielle négative. Par type d'argile, les ordres de grandeur de la CEC (en méq/100g) sont les suivants (Bardon, 1983) : Kaolinite : 3 à 10 ; Illite : 10 à 40 ; Smectite 80 à 120.

Dans le cadre de cette étude, la mesure de la CEC a été réalisée par déplacement des cations échangeables par la cobaltihexamine (ion cobalt-hexammonium $[Co(NH_3)_6]^{3+}$) qui donne des solutions de couleur orange. Le pH final des solutions varie entre 2,5 et 5,5 selon les échantillons. Ainsi, la réaction n'est pas influencée par la présence éventuelle de matières organiques (Fallavier *et al.,* 1985). Cette méthode simple et rapide est très fiable car l'ion cobalthexammonium a un pouvoir très élevé de déplacement de l'ensemble des cations échangeables (Morel, 1957).

La méthode consiste à mettre en suspension une masse m d'échantillon dans 30 ml de solution de cobaltihexamine 0,05 M. La quantité d'échantillon est déterminée de manière à ce que la charge apportée par l'échantillon soit comprise entre 1/10 et 1/3 de celle apportée par la

solution. Le mélange est agité pendant 2 heures à la température constante de 30°C puis centrifugé à 19000 tours par minute pendant 1 heure.

Après réaction, l'ion cobalhexammonium dans le surnageant est ensuite dosé au LEM par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 2100. Une droite d'étalonnage établie à partir de cinq solutions étalons (normalité = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 et 0,05N) de cobaltihexamine sert de référence. La quantité retenue est déterminée par la méthode des restes.

Dans le cas de la technique utilisée, la formule reliant l'absorbance mesurée au maximum de la bande à 473 nm (bande d'absorption maximale du cobalthexammonium) et la CEC est la suivante :

$CEC = (C_i - C_f).(V/m).100$

Avec : CEC en méq/100g d'échantillon

C_i = concentration initiale exprimée en normalité = 0,05 N

C_f = absorbance à 473 nm

V = volume de solution en mL = 30 dans notre cas

m = masse d'échantillon en grammes.

Mesure du pH :

Le potentiel d'hydrogène est l'un des paramètres caractéristiques du statut acido-basique d'un sol. Dans le cas des matériaux argileux, cette mesure reflète les propriétés de l'interaction de l'eau ou d'une solution de KCl, avec la surface des minéraux présents dans le matériau.

Le pH est une grandeur intensive dont le protocole de mesure est normalisé. La suspension est préparée dans l'eau ultrapure dans un rapport (matériau/eau) de 1/5 (AFNOR, 1999). Avant toute mesure, on étalonne le pHmètre avec des solutions étalons qu'on a préparées (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10). L'échantillon de sol est préalablement pesé dans un bécher de 100 ml, nous avons ajouté de l'eau et l'ensemble est homogénéisé et laissé en contact pendant 30 minutes en agitant avant la lecture proprement dite.

Dans cette étude, le pH mesuré est noté pH eau. L'eau peut être remplacée par une solution molaire de chlorure de potassium (Espiau et Peyronel, 1976). Dans ce cas le pH mesuré est noté pH « KCl ». En effet, les ions K^+ ont l'avantage de pouvoir déplacer les ions H^+ mais aussi des ions Al^{3+} échangeables. L'écart (pH eau- pH KCl) est utilisé comme indicateur de statut du matériau (COMIFER, 1995).

2.3.6 Microscopies électroniques.

2.3.6.1 Microscopie électronique à balayage.

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique fondée sur l'analyse des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. L'interaction d'un faisceau électronique avec la matière solide est accompagnée de différents effets, dont le pouvoir ré-émissif de la surface qui est une fonction de l'orientation de celle-ci et permet l'imagerie en électrons secondaires qui révèle la forme des objets, la ré-émission par chocs élastiques qui révèle les contrastes de densité, et la fluorescence d'émission qui révèle la composition chimique.

Principe général

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les meilleurs microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2 µm. Pour observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

Dans un MEB moderne : un fin faisceau d'électrons, produit par un canon à électrons balaie l'échantillon à analyser. À chaque point d'impact correspondent des signaux électriques captés par divers détecteurs et qui sont traités. Une platine porte-objet permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. L'observation au MEB nécessite que la surface du matériau observé soit conductrice ; pour cela, les échantillons sont vaporisés de carbone. Les observations sont réalisées sur roche et sur poudres.

Appareillage :

La microscopie électronique à balayage a été employée afin d'étudier la morphologie des particules et suivre les premiers stades d'altération. On a utilisé un microscope électronique à balayage (Ensemble Hitashi FEG S 4800) doté d'un canon à hexaborure de lantane, équipé d'un spectroscope en dispersion d'énergie (Ensemble Si-Li Thermo-Noran) et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Le spectroscope permet l'analyse élémentaire

quantitative avec une résolution spatiale maximale de 3 micromètres cube. La technique exploite le spectre d'émission des photons-X, en discrimination d'énergie (spectroscopie EDS).
Les mesures ont été effectuées au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses de l'Université de Lorraine.

2.3.6.2 Microscopie électronique à transmission.

La microscopie électronique en transmission (MET) a été mise en œuvre pour déterminer la forme et la taille des argiles alluviales de l'Extrême-Nord du Cameroun, avant et après l'activation acide, mais aussi pour déterminer leur composition chimique élémentaire. En outre, elle permet d'obtenir une information structurale par l'intermédiaire de la diffraction électronique.

Le microscope utilisé (Philips CM 20) opère sous une tension d'accélération de 200 kV, il est muni d'un canon à filament d'hexaborure de lanthane (LaB6) et dispose d'un pouvoir séparateur de 0,3 nm. Les observations sont effectuées sur des échantillons ultra-minces de quelques micromètres. Dans l'enceinte du microscope, le vide avoisine 10^{-5} à 10^{-6} torr.

Le microscope est couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie (EDS), ce qui permet l'analyse élémentaire quantitative des objets pour les éléments de masse atomique supérieure ou égale à 12.

Les échantillons ont été préparés en dispersant l'argile dans l'alcool. Une goutte de suspension est ensuite prélevée puis déposée sur un film de carbone supporté par une grille de cuivre rhodié (3 mm de diamètre).

Les observations des particules élémentaires d'argiles naturelles ou activées ont été effectuées au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses de l'Université de Lorraine.

2.3.7 Granulométrie.

La distribution en taille des grains a été déterminée par diffusion laser à l'aide d'un granulomètre de type HELOS Sympatec. Cette technique repose sur l'interaction entre un rayonnement laser et un ensemble de particules supposées sphériques. Lorsqu'une particule sphérique est soumise à un faisceau parallèle de lumière monochromatique cohérente, il apparaît un motif de diffusion sous forme de franges (ou couronnes) concentriques alternativement claires et sombres. Le rayonnement est d'autant plus dévié que la particule est

petite et l'intensité diffusée du rayonnement, mesurée en un point du détecteur est d'autant plus grande que l'abondance de la classe granulaire correspondante est forte.

Cette technique est adaptée pour la caractérisation des particules de taille comprise entre plus de 2000 et environ 0.01µm. Les principales limitations de cette technique apparaissent lorsque les particules sont non sphériques, lorsque la différence entre l'indice de réfraction du dispersant et celui de la poudre est faible, et lorsque la taille des grains avoisine la longueur d'onde du faisceau (ici, 633 nm).

2.3.7.1 Principe de mesure.

La méthode utilisée repose sur la théorie de la diffraction de Fraunhofer ; qui repose sur une description en champ lointain du phénomène diffusion qui apparaît lorsqu'une onde rencontre une ouverture ou un objet. Elle s'oppose à la diffraction de Fresnel qui décrit le même phénomène de diffraction mais en champ proche.

La figure ci-dessous montre un exemple de dispositif de diffraction en optique ; en fonction de la position de l'écran à droite, on obtient la diffusion de Fresnel (écran proche) ou celle de Fraunhofer (écran lointain).

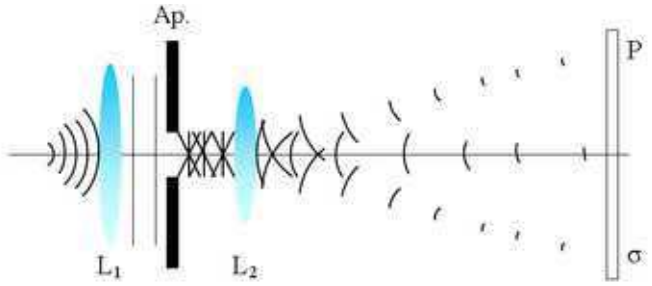


Figure 2.7 : Exemple de dispositif de diffusion en optique.

La théorie de Fraunhofer est cependant limitée, elle ne s'applique qu'à des particules de taille supérieure à la longueur d'onde. Dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde, la théorie de Fraunhofer cesse d'être valable et on utilise la théorie de Mie, fondée, pour sa part, sur les approximations de Rayleigh.

2.3.7.2 Conditions expérimentales.

Les matériaux utilisés au cours de cette étude ont été au préalable broyés. La distribution de taille des particules a été obtenue après mise en suspension dans une solution aqueuse d'hexa-métaphosphate de sodium (jouant un rôle de dispersant) de concentration

0.1% en masse (50ml de $NaPO_3$/1g argile). Les suspensions ont été vigoureusement agitées sous ultrasons pendant 10 minutes avant l'acquisition des résultats.

3500 µl de la suspension sont introduits dans la cuve, une cellule à circulation est éclairée par un faisceau laser de faible intensité (2mW) et de longueur d'onde 633 nm. Les courbes de distribution sont exprimées en fonction du diamètre du disque de surface égale à la surface projetée de la particule diffusante.

La feuille de résultats donne également directement les mailles correspondant à 90, 50 et 10% soit respectivement les valeurs d90, d50, d10. Les valeurs d75 et d25 peuvent être calculées.

2.3.8 Mesures électrocinétiques.

Les propriétés macroscopiques des mélanges argile-eau dépendent des différentes forces qui s'exercent à l'échelle microscopique entre les particules argileuses chargées, en suspension aqueuse. L'adsorption et le transport d'espèces ioniques ou non (polluants organiques et minéraux par exemples) modifient les propriétés interfaciales des particules.

En effet, l'immersion d'un solide doté d'une charge électrique superficielle dans une solution électrolytique, perturbe la répartition des ions en solution. Cette perturbation est à l'origine de différents phénomènes électrocinétiques dont la compréhension repose sur la théorie de la double couche électrique. Cette théorie permet de donner une définition du potentiel zêta, qui caractérise expérimentalement les propriétés de l'interface particules chargées-solution.

Les charges électriques (fixes et variables) des solides sont à l'origine des propriétés électrostatiques à l'interface solide-liquide. Ces charges sont compensées par un nuage d'ions en solution qui se développe à proximité de la surface chargée ; on appelle ce nuage, la double couche. Différents modèles successifs ont été élaborés pour décrire cette double couche.

Les études des interfaces solide-solution ont toujours été très influencées par les travaux des électrochimistes. Les premiers modèles qui décrivaient l'interface Hg-solution, ont été élaborés par Von Helmholtz (1879). Le modèle établi par Gouy (1910) et modifié par Chapman (1913), repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une couche dite diffuse dans laquelle la concentration en ions est extrêmement élevée à la surface du solide et décroît, en s'en éloignant, de façon exponentielle, pour s'annuler à une distance infinie.

Ce modèle a été ensuite amélioré par Stern en 1924 (Stern, 1924). Il suppose en effet, l'existence d'une quantité finie d'ions structurés à la surface du solide qui forment ainsi, la couche dite de Stern. Le plan moyen des contre-ions en interaction directe avec les sites de

surface du solide qui délimite la couche de Stern est dit plan interne de Helmhotz (figure 2.8 (a)).

Au delà de cette première couche de contre-ions immobiles, est rencontrée la couche diffuse des ions hydratés n'ayant pas de contact direct avec la surface, mais en interaction électrostatique avec la charge résiduelle.

La couche de Stern et la couche diffuse sont séparées par un deuxième plan dit plan externe de Helmholtz. La distribution des charges dans la couche diffuse obéit au modèle de Gouy et Chapman. Dans ces différents modèles, l'épaisseur de la couche diffuse apparaît comme un paramètre essentiel permettant de caractériser la décroissance du potentiel au voisinage de la surface (figure 2.8 (b)).

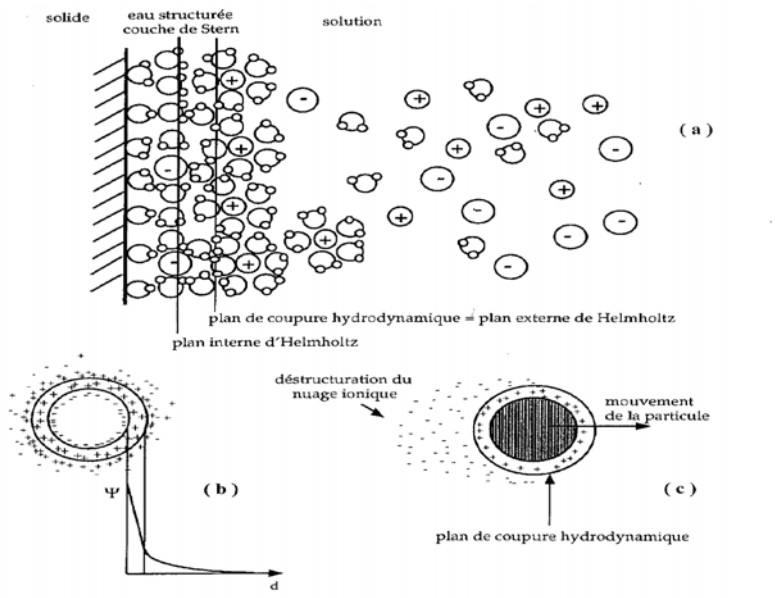


Figure 2. 8: Double couche et potentiel zêta. Cas d'une particule chargée.

2.3.8.1 Principe de la mesure du potentiel zêta.

La charge résiduelle d'une particule, c'est à dire la fraction de la charge de surface non compensée par la couche de Stern, influence directement sa mobilité électrocinétique au sein d'un électrolyte. Les mesures électrocinétiques permettent ainsi d'évaluer les charges de surface non compensées et d'en déduire les interactions électrostatiques entre les particules argileuses en suspensions aqueuses diluées.

L'expérience montre que, lors d'un déplacement relatif de la particule et du milieu, sous l'action d'un champ électrique (figure 2.8 (c)), il s'établit un plan de coupure hydrodynamique au-delà de la couche de Stern (début de la couche diffuse). Ce plan coïncide

approximativement avec le plan externe d'Helmhotz (Bottero et *al.*, 1988), qui peut alors être confondu avec le plan de coupure hydrodynamique.

Le potentiel mesuré au niveau de ce plan est le potentiel zêta qui traduit les distances d'approche des particules. Dans le cas des suspensions colloïdales, l'électrophorèse et le potentiel de sédimentation sont généralement employés. Dans notre étude, les propriétés électrocinétiques ont été déterminées par microélectrophorèse.

2.3.8.2 Conditions expérimentales

Les mesures ont été réalisées, à la température ambiante, sur des échantillons purifiés et activés. Les argiles sont dispersées dans les solutions de $NaNO_3$ à 10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3} mol/l, en suspension de concentration solide de 100mg/l. Le rapport argile/$NaNO_3$ est de 1mg/20ml, le pH est ajusté à la valeur souhaitée par addition du NaOH ou HNO_3 à 0.01M. Les échantillons s'enrichissent en sodium par échange avec la solution.

Le potentiel zêta (ζ) des particules d'argiles permet une estimation de la charge de surface portée par ceux-ci et, par conséquent, peut aider à interpréter les résultats obtenus lors de l'adsorption de composés ioniques.

Le zétamètre mesure le potentiel zêta de particules colloïdales en déterminant le taux de déplacement de ces particules dans un champ électrique connu. Les colloïdes sont placés dans une chambre d'électrophorèse constituée de deux compartiments d'électrode et d'une chambre de connexion. Une tension appliquée entre les deux électrodes produit un champ électrique uniforme dans la chambre de connexion et les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. Pour des particules sphériques, la vitesse des particules est directement proportionnelle à la magnitude de la charge de la particule au plan de cisaillement ou potentiel zêta.

L'équation de Smoluchowski décrit l'évolution de particules pouvant s'agglomérer pour former de plus gros assemblages, ou se fragmenter en particules plus petites. Dans la suite, on ne considérera que le processus d'agglomération.

On note c(x,t) le nombre de particules de masse x à l'instant t. Et on suppose que deux particules de masses x et y ont une probabilité K(x,y)dt de s'agglomérer pendant un temps dt. Physiquement, on suppose que le nombre et la masse totale des particules sont finis pour tout temps, c'est-à-dire pour tout t, ∫ c(x,t)dx et ∫ xc (x,t)dx sont finies. De plus, c et K sont des fonctions positives et K est symétrique (K(x,y) =K(y,x)). Pendant un temps dt, l'ensemble des particules de masse x gagne $\frac{1}{2}\int_0^x K(y,x-y)c(y,t)c(x-y,t)dy\,dt$ particules (quand des

particules de masses inférieures se regroupent) et perd $\int_0^\infty K(x,y)c(x,t)c(y,t)dy\,dt$ particules (quand des particules de masse x se regroupent avec d'autres). On obtient donc l'équation suivante : $\frac{\partial}{\partial t}c(x,t) = \frac{1}{2}\int_0^x K(x-y,y)c(x-y,t)c(y,t)dy - \int_0^\infty K(x,y)c(x,t)c(y,t)dy$.

L'appareil Zêtaphoremeter III modèle Z3000 calcule la mobilité électrophorétique à partir de la vitesse de déplacement des particules dans le plan stationnaire d'une cellule en quartz de section rectangulaire, lors de l'application d'un champ électrique de tension 80 V traversant la cellule. Au niveau du plan stationnaire, le profil de vitesse n'est plus influencé par les phénomènes d'électro-osmose se produisant le long des bords de la cellule. La cellule de mesure se compose de deux réservoirs cylindriques reliés au capillaire en quartz calibré et étalonné. Deux électrodes sont placées dans les deux réservoirs cylindriques. L'analyse des trajectoires des particules est réalisée à l'aide d'un microscope optique, surmonté d'une caméra vidéo et muni d'un laser He-Ne dont le faisceau traverse horizontalement le canal de la cellule. La diffusion du faisceau laser par les particules les rend facilement visibles par la caméra. Ce dispositif est couplé à un ordinateur équipé d'un logiciel d'analyse d'images ; pour déterminer la trajectoire et la vitesse des particules éclairées.

Pour des matériaux sphériques de granulométrie inférieure à 2 μ m (cas des minéraux argileux), le potentiel zêta(**ζ**) est donné par l'équation de Helmholtz-Smoluchowski suivante :

$$\zeta = \mu\eta / \varepsilon$$

Où μ est la mobilité électrophorétique, ε , la permittivité du milieu et η , la viscosité.

Les erreurs expérimentales sur les mesures sont en moyennes de 3 mV.

Des tests sur l'influence du rapport solide/liquide ont montré que le potentiel zêta est indépendant de la quantité de solide. Cependant, la mesure par analyse d'images impose un nombre optimal de particules analysées. A force ionique élevée, celles-ci ont tendance à s'agréger et le nombre d'objets analysés (particules+agrégats) diminue très fortement. Aussi, les rapports solide/liquide ont été fixés à 100 mg/l pour l'étude de l'influence du pH, de manière à avoir suffisamment de particules pour une statistique satisfaisante, sans atteindre les limites de calcul de l'appareil.

2.4 Analyse des propriétés texturales.

L'adsorption de gaz ou de vapeur est utilisée depuis longtemps pour l'étude des solides poreux et/ou divisés (Brunauer *et al.,* 1938). De nombreuses théories relatives à la caractérisation de la surface spécifique et de la porosité des solides ont été dévéloppés (Greeg et Sing, 1982 ; Sing et *al*., 1985 ; Rouquerol et *al*., 1988).

L'amélioration de l'appareillage et du mode d'acquisition des données a permis une meilleure exploration des premiers stades de l'adsorption qui renferment d'importantes informations concernant l'hétérogénéïté superficielle des solides. Ainsi des modèles permettant une interprétation et une bonne compréhension des résultats expérimentaux ont été proposées notamment pour l'étude des phases argileuses (Michot, 1990 ; Michot *et al.,* 1990 ; Villieras *et al.,* 1992 et 1998).

2.4.1 Evaluation de la surface spécifique.

L'isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption-désorption d'un gaz constitue un outil privilégié pour l'étude des propriétés texturales des solides. En effet, lorsqu'une substance gazeuse est au voisinage d'une surface solide, sa concentration augmente au voisinage de l'interface. Les molécules en surface n'ont pas le même environnement qu'au sein du solide. Ce phénomène s'appelle l'adsorption, le solide l'adsorbant et la phase gazeuse l'adsorbat.

Si l'échantillon est poreux, les molécules de gaz se condensent dans les pores dont la taille est supérieure au diamètre cinétique de l'adsorbat (tableau 2.1). La pression de condensation du gaz dans le pore est fonction de l'adsorbât, de la taille et de la forme des pores. Inversement, pour une taille de pore donnée, le mécanisme d'adsorption est fonction de l'adsorbât.

Tableau 2.1 : diamètre moléculaire de l'azote.

Diamètre moléculaire (Å)	**N_2**
Par mesure de viscosité	3,15
D'après l'équation de Van der Waals	3,15
Par mesure de la conductivité thermique	3,53

L'azote est le gaz généralement utilisé dans les études de texture. Pour cet adsorbat, les différentes classes de pore définies sont données dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Différentes classes de pores définies par rapport à l'azote (Bardot, 1998).

Classe de pores	**Micropores**	**Mésopores**	**Macropores**
Diamètre des pores (**Å**)	8 à 20	20 à 500	>500
Pression relative	$P/P_0<0,4$	$0,4<P/P_0<0,98$	$P/P_0> 0,98$

L'isotherme d'adsorption est la courbe obtenue par la mesure de la quantité de gaz adsorbée sur la surface d'un matériau de masse ou de volume connu, en fonction de la pression relative en gaz (P/P_0) et pour une température donnée (Figure 2.9). P : pression d'équilibre du gaz, P_0 : pression de vapeur saturante du gaz.

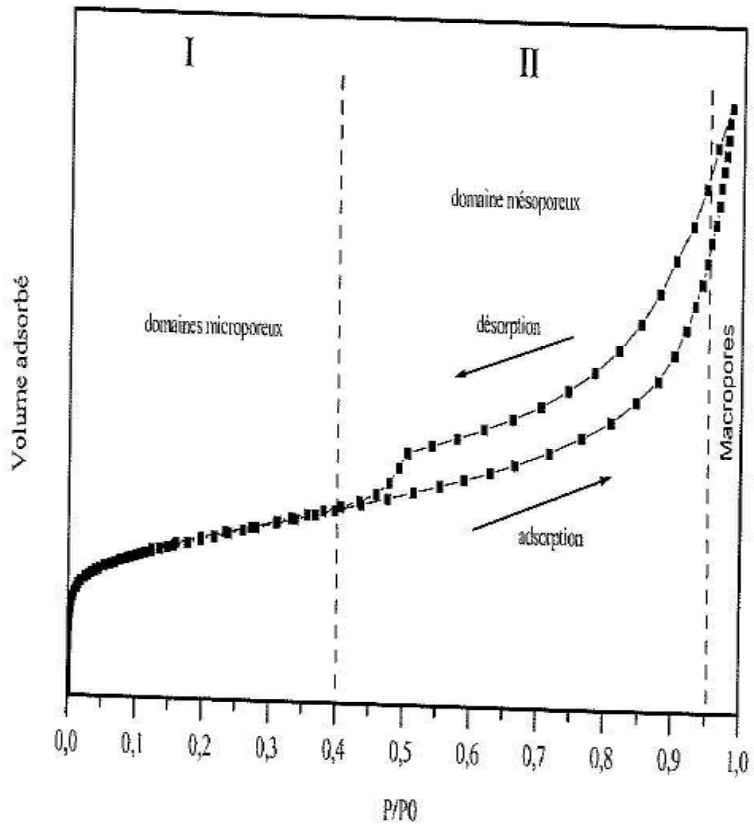


Figure 2.9 : Remplissage des différentes classes de pores le long d'une isotherme d'adsorption-désorption d'azote.

Cette figure traduit le recouvrement progressif du solide par une couche de gaz adsorbée en commençant par les sites les plus actifs. Les couples de valeurs : volume adsorbé

et pression relative, constituent les données de base pour l'étude de la texture. Ainsi, l'isotherme permet d'accéder aux paramètres suivants :

- la surface spécifique évaluée à partir de la branche d'adsorption pour les pressions relatives inférieures à 0,25 ;
- la microporosité de l'adsorbant étudiée par comparaison de l'isotherme d'adsorption avec celle d'un solide de référence non poreux bien choisi ;
- la mésoporosité de l'adsorbant déterminée par la branche de désorption de l'isotherme.

Les principales méthodes d'analyse de ces différents paramètres texturaux sont décrites de manière succincte dans le paragraphe suivant, basé sur les monographies de Gregg et Sing, (1982) et Sing *et al.,* (1985).

Les Méthodes de traitement des isothermes :

a)Détermination de la surface spécifique

La transformée BET (Brunauer *et al.,* 1938) est la méthode la plus couramment utilisée pour évaluer la surface spécifique d'un matériau. Elle consiste en une linéarisation de l'équation BET :

$$\Theta = (C.P/P_0)/(1-P/P_0)[1+(C-1)P/P_0]$$

P_0 est la pression d'équilibre du gaz avec sa propre phase condensée et **C**, la constante donnée par la relation : $C = e^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_L)/KT}$

Avec ε_1=l'énergie moléculaire normale d'adsorption de la première couche et ε_L= l'énergie moléculaire de liquéfaction de l'adsorbât.

Brunauer *et al.,* (1938) ont montré que pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,25 ; la transformée BET (équation ci-dessous) est généralement linéaire en fonction de P/P_o.

$$(P/P_0)/Vads.[1-P/P_0] = (1/VmC) + [(C-1)/VmC].P/P_0$$

Avec **Vads** : volume adsorbée à la pression relative P/P_0;

Vm : volume de gaz nécessaire au remplissage d'une monocouche, dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) ;

C : constante énergétique qui traduit l'affinité de l'adsorbât pour la surface.

Si l'adsorption étudiée suit le modèle BET, la courbe (P/P_0, $Vads.[1-P/P_0]$) doit être une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déduire la constante C et le volume à la monocouche Vm, qui n'ont de signification physique que dans le cas rare où la surface est énergétiquement homogène.

Dans le cas de solides microporeux, Vm (volume à la monocouche) peut-être entaché d'erreurs importantes. Cependant, pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,25

les résultats sont cohérents même pour des adsorbats et adsorbants éloignés de ce modèle simple d'adsorption.

Le volume adsorbé à la monocouche, noté Vm est proportionnel à la surface spécifique Ss exprimée en m^2/g d'échantillon. Le coefficient de proportionnalité est calculé à partir de l'encombrement statistique σ de l'adsorbat dans un état adsorbé compact. Dans le cas général, la relation liant le volume à la monocouche (Vm) à la surface spécifique Ss est :

$Ss=(N/m).(Vm/22145).\sigma.10^{-18}$

Ss : surface spécifique en m^2/g ;

N : nombre d'Avogadro ($6,023.10^{23}$) ;

m : masse de l'échantillon en grammes ;

Vm :en cm^3, σ en nm^2 et 22145 le volume molaire d'un gaz parfait en cm^3 mesuré dans les conditions normales de températures et de pression (CNTP).

Ainsi, Ss=4,37 Vm, dans le cas particulier de l'azote à 77 K, en admettant un encombrement par molécule de 16,2 $Å^2$

b) Evaluation de la microporosité

Le terme de micropore est utilisé lorsque l'ouverture des pores ne dépasse pas quelques diamètres moléculaires de l'adsorbat. Le remplissage des micropores est réalisé aux faibles voire très faibles pressions relatives et recouvre le domaine de l'adsorption de la première couche sur les surfaces externes. Le remplissage des micropores et l'adsorption de la première couche sur les surfaces externes sont deux phénomènes qui sont distingués par comparaison de l'isotherme expérimentale à une isotherme de référence, obtenue pour un solide non poreux de nature chimique et de constante énergétique analogues à celles de l'adsorbant étudié (Figure 2.10).

Si l'échantillon étudié est non poreux, ce type de représentation donne une droite (a) qui passe par l'origine des axes. La pente de cette droite est proportionnelle à la surface totale de l'échantillon.

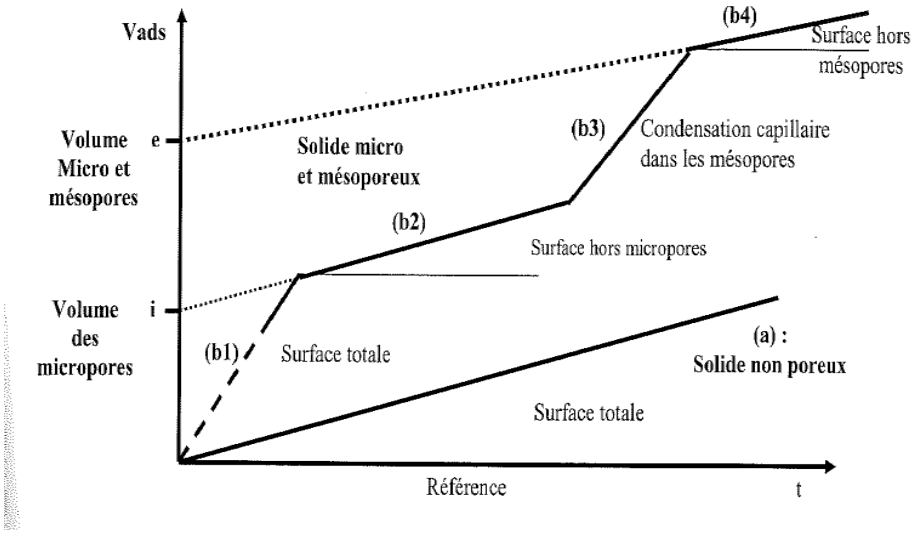


Figure 2.10 : Schéma de principe de la comparaison des isothermes par rapport à un solide de référence non poreux.

Si le solide étudié est poreux, la courbe (b) obtenue ressemble à une succession de segments de droites (b1, b2, b3 et b4) :

- La pente du segment b1 permet le calcul de la surface totale de l'échantillon.
- Le point i, intersection du segment b2 avec l'axe des ordonnées montre la présence de microporosité ayant un volume total équivalent à la valeur de i ; la pente b2 permet de calculer la surface hors micropores.
- Les segments b3 et b4 sont caractéristiques de la condensation capillaire dans les mésopores (cavités de largeur comprise entre 20 et 400Å). La valeur du point e, intersection du segment b4 avec l'axe des ordonnées, convertie en volume adsorbé, donne le volume total des mésopores et la pente du segment b4 permet le calcul de la surface externe moins la surface des mésopores.

Dans le cas de l'azote, deBoer *et al.,* (1965) ont proposé de normaliser l'isotherme de référence par rapport à l'épaisseur statistique t (Å) de la couche adsorbée. L'épaisseur d'une couche d'azote est évaluée à 3,54 Å, pour un empilement hexagonal compact des molécules en surface. Ainsi, à chaque pression relative correspond une valeur de t : c'est la méthode du t-plot. La formule reliant la pente des droites dans le repère [t (Å), Vads (cm^3/g)] aux surfaces spécifiques (en m^2/g) est la suivante :

$S = 15,47x(Vads/t)$

L'isotherme de référence retenue à l'azote, pour les échantillons étudiés au cours de ce travail, est celle deBoer *et al.,* (1965). Elle est obtenue à partir d'isothermes réalisées sur différents oxydes métalliques. Les volumes poreux (υ_{gaz}) peuvent être transformés en volume géométrique (V) à partir de la masse volumique de la forme condensée de l'adsorbât, selon la formule :

$V(cm^3\ liq/g) = [\ \upsilon_{gaz}\ (cm^3\ STP/g).M]/\ \rho.V$

Avec M : masse molaire de l'adsorbat et ρ sa densité à la température d'adsorption

$\rho_{N2} = 0{,}808\ g/\ cm^3$ à 77 K.

c) Analyse de la mésoporosité

Les mésopores sont des cavités de largeur comprise entre 20 et 500 Å. Ils sont révélés par une hystérèse à la désorption. Les méthodes de détermination de la taille des mésopores reposent sur le phénomène de condensation capillaire, donc sur l'équation de Gibbs-Thomson ou loi de Kelvin :

$Ln(P/P_0) = -(2\gamma V_M/RT).(\cos\beta/r_k)$

Où $\mathbf{r_k}$: rayon du pore ; $\mathbf{V_M}$:volume molaire ; $\boldsymbol{\gamma}$: tension superficielle du liquide à T et $\boldsymbol{\beta}$: angle de contact.

Selon cette loi, pour une température T donnée et pour une pression relative P/P_0 inférieure à l'unité, il existe une phase liquide dans le pore de taille inférieure au rayon critique de condensation de l'adsorbat (r_k). En effet, si la courbure est prise en compte, la tension de vapeur de saturation est abaissée. L'expression est applicable entre 0,42 et 0,97 en pression relative, à l'adsorption comme à la désorption, même si des mécanismes différents (Wheeler, 1951) conduisent à une hystérèse entre adsorption et désorption.

Les origines de l'hystérèse peuvent être multiples :

- Lors de l'adsorption, il y a croissance d'une couche d'épaisseur statique t qui épouse la forme d'un pore globalement hémicylindrique, cependant qu'à la désorption, le rayon critique de vidange du pore est celui d'un ménisque hémisphérique.
- A la désorption, la surface est parfaitement mouillée (=0) et le rayon critique d'évaporation est donnée par l'équation de Kelvin. Après l'évaporation, le pore reste recouvert d'une couche de molécules d'épaisseur t, identique à celle adsorbée sur la surface externe.
    - Il peut exister des problèmes cinétiques de nucléation de la phase condensée dans le pore et donc un risque de ne pas être à l'équilibre thermodynamique.

- L'angle de contact β, lors de l'adsorption, est supérieur à l'angle lors de la désorption. Il y a donc un risque à l'adsorption. Cependant, dans le cas de l'azote, β peut-être considéré comme nul pour l'adsorption et la désorption du fait de la faible valeur de sa tension superficielle (8,85mN/m).
- La présence de pore en forme de bouteille ou d'un réseau poreux provoque une hystérèse à la désorption. L'adsorption a toujours lieu à la pression de Kelvin correspondant à la taille du pore. La pression de vidange est la pression de Kelvin associée à sa section d'accès. En conséquence, le spectre de mésoporosité se calcule de préférence sur la courbe de désorption.

2.4.2 Techniques expérimentales.

L'analyse énergétique et texturale a été principalement conduite par adsorption d'azote, en volumétrie discontinue et/ou de quasi-équilibre à 77K. Les surfaces spécifiques sont calculées en considérant un encombrement moyen de 0,162 nm^2 pour l'azote. Dans le cas de solides microporeux, les quantités adsorbées, données dans les conditions normales de pression et de température, peuvent être converties en volume liquide en considérant la densité de l'azote liquide égale à 0,808.

La volumétrie point par point ou discontinue.

La technique consiste à mesurer, à une température donnée et dans une enceinte à vide secondaire, la quantité de gaz adsorbée à la surface des particules solides en fonction de la pression relative P/P_0 du gaz.

- Les échantillons sont préalablement dégazés sous vide statique (10^{-4} Torr à 110°C-120°C pendant 18 heures), pour nettoyer la surface et obtenir des mesures reproductibles ;
- Les mesures volumétriques sont effectuées en conditions d'équilibre. Une certaine quantité d'azote est introduite dans le système, l'échantillon est mis en contact avec le fluide jusqu'à l'équilibre (10 à 30 min), puis la pression est mesurée. La quantité adsorbée est donc évaluée par différence entre la pression initiale et la pression finale.

Quand il s'agit principalement de déterminer la surface spécifique, la microporosité et éventuellement la mésoporosité, les isothermes d'adsorption sont construites jusqu'à des pressions relatives voisines de 0,98. Le montage et la procédure relative à cette technique sont décrits par Delon et Cases, (1970) et Michot (1990).

2.5 Méthode d'étude de l'adsorption des cations métalliques.

Des expériences ont été menées pour connaître, en milieu dispersé, la fixation de métaux lourds sur les argiles alluviales du Cameroun, sur les fractions <50µm (A50), <2µm (A02), et ces mêmes matériaux traités à l'acide chlorhydrique, respectivement référencés A50A et A02A.

La première partie concerne la préparation des solutions salines au laboratoire et la seconde partie, la réalisation des expériences proprement dite.

2.5.1 Expérience d'adsorption

Préparation des solutions salines :

Les cations métalliques bivalents et trivalents sous forme de nitrates de cuivre, plomb, chrome et mercure sont les réactifs que nous avons utilisés pour la préparation de ces solutions salines. Le choix résulte de que l'étude préliminaire effectuée par l'équipe de recherche sur les rejets récurrents dans la zone d'étude avait révélé une charge polluante majoritairement constituée de Cu^{II}, Pb^{II}, Cr^{III} et Hg^{II}. Il s'est porté sur les nitrates, en raison de leurs de solubilités et d'indifférences envers d'autres éléments chimiques en solution. Les réactifs utilisés ici pour préparer les solutions expérimentales sont : le nitrate trihydrate de cuivre (II) ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$) ; le nitrate de plomb (II) ($Pb(NO_3)_2$) ; le nitrate nonahydrate de chrome (III) ($Cr(NO_3)_3.9H_2O$) ; le nitrate de mercure monohydrate ($Hg(NO_3)_2.H_2O$), tous de qualité analytique.

Les expériences sont réalisées dans des conditions bien précises (Température ambiante ; pH=5,5) ; ces paramètres sont variés lors de leur étude. De plus ces conditions ont considéré les pH de précipitation des hydroxydes de ces sels qui sont : pour le cuivre pH=8,00 ; pour le plomb pH=6,99; pour le chrome pH=8,00 et pour le mercure pH=10,00.

Préparation de la solution mère et des solutions de concentrations recherchées :

Pour ces quatre sels, on a préparé une solution mère de concentration 500mg/l qui a ensuite subi une dilution à 20, 40; 60, 80 et 100mg/l. Ces dilutions correspondent aux titres minimaux et maximaux en ces métaux dans les eaux usées selon les normes en vigueur.

Pour limiter au plus la formation de complexes minéraux en solution, on a choisi d'introduire les métaux en solution sous forme de nitrates (préparation de laboratoire). Il est plus représentatif de certains milieux naturels que les perchlorates et à priori moins complexant que les chlorures. Le solvant est l'eau ultrapure de qualité supérieure (type I,résistivité 18, 2M Ω cm). Elle est fournie par un dispositif MILLIPORE Milli-Q+.

Réalisation des expériences des fixations des métaux lourds :

Nous avons effectué une étude des réactions d'échange du matériau étudié avec des cations métalliques bivalents et trivalent. Cette étude a pour objectifs:

- de mettre en évidence le phénomène d'échange ionique et les phénomènes annexes ;
- d'observer l'affinité du matériau pour différents métaux lourds dans le cadre de la dépollution des eaux usées.

L'argile suivant les granularités (A02 et A50) et le traitement acide (A02A et A50A) a été mise en suspension par l'agitation dans les solutions diluées de nitrates suivant ces proportions (Δm/35ml). La suspension vigoureusement agitée dans une enceinte thermostatée à 30°C pendant une heure est ensuite centrifugée à la température ambiante, soit 25°C pendant trente minutes à 19000 rpm dans une centrifugeuse PROLABO munie d'un rotor F 28/50. Les surnageants sont récupérés et acidifiés par une goutte de HNO_3 1,4 N pour éviter la précipitation ; puis conservés au réfrigérateur jusqu'à leur analyse par Spectrométrie d'Absorption Atomique (AAS).

Effet de la masse et de la fraction d'argile sur la capacité d'adsorption :

Le plan expérimental est le suivant : quatre fractions d'argile (A02, A50, A02A et A50A) x quatre sels (Cu, Pb, Cr et Hg) x cinq masses d'adsorbant (0,1g ; 0,25g ; 0,5g ; 0,75g ; 1g) x une température ambiante x un pH x trois essais = 240 expériences.

Les paramètres étant fixés et définis nous réalisons des expériences d'adsorption des métaux lourds sur l'argile.

Effet de la concentration des sels métalliques sur la capacité d'adsorption :

Le plan expérimental est : quatre fractions d'argile (A02, A50, A02A et A50A) x quatre sels (Cu, Pb, Cr et Hg) x cinq masses d'adsorbant (0,1g ; 0,25g ; 0,5g ; 0,75g ; 1g) x une température ambiante x un pH x cinq concentrations (20mg/l ; 40mg/l ; 60mg/l ; 80mg/l ; 100mg/l) x trois essais = 1200 expériences.

Effet de l'activation du support sur la capacité d'adsorption :

Le plan expérimental pour l'effet de l'activation est : quatre fractions d'argile (A02, A50, A02A et A50A) x quatre sels (Cu, Pb, Cr et Hg) x cinq masses d'adsorbant (0,1g ; 0,25g ; 0,5g ; 0,75g ; 1g) x une température ambiante x un pH x cinq concentrations (20mg/l ; 40mg/l ; 60mg/l ; 80mg/l ; 100mg/l) x trois essais = 1200 expériences.

Effet de compétition des ions sur la capacité d'adsorption :

La compétition entre deux cations suivants ces quatre sels est au centre de cette étude. Le plan factoriel ci-dessus est aussi appliqué dans cette étude, le tableau 2.3 ci-dessous présente le protocole de manipulation.

Tableau 2.3: protocole de l'effet de compétition des sels bivalents (Cu et Pb) et trivalent (Cr) sur la capacité d'adsorption.

Fractions	A02 et A50				
Masse (g)	1				
C (mg/L)	20; 40; 60; 80; 100				
	Cu/Pb		Cu/Cr		
Proportions	100/0 ; 0/100 ; 50/50 ; 75/25 ; 25/75				
Temps agitation	30'	30'	30'	30'	30'
T°C	30	30	30	30	30
pH	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
V (ml)	35	35	35	35	35

Etude du temps de contact :

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernent la cinétique de fixation. Ils vont de temps courts (quelques minutes à 2 heures, Garcia-Miragaya et Page, 1977 ; Staunton et Roubaund, 1997 ; Auboiroux, 1998), jusqu'à des durées dépassant 24 heures (Elprince et *al.*, 1980 ; Siantar et Fripiat, 1995 ; Kim et *al.*, 1996).

Le plan factoriel de la variation du temps d'agitation est le suivant : treize temps (1 min ; 2 min ; 4 min ; 6 min ; 8 min ; 10 min ; 15 min ; 20 min ; 25 min ; 30 min ; 40 min ; 50 min ; 60 min) x quatre fractions d'argile (A02, A50, A02A et A50A) x quatre sels (Cu, Pb, Cr et Hg) x cinq masses d'adsorbant (0,1g ; 0,25g ; 0,5g ; 0,75g ; 1g) x une température ambiante x un pH x trois essais = 3120 expériences.

Etude de la température :

Le plan factoriel de l'étude de la température est le suivant : quatre fractions d'argile (A02, A50, A02A et A50A) x quatre sels (Cu, Pb, Cr et Hg) x cinq masses d'adsorbant (0,1g ; 0,25g ; 0,5g ; 0,75g ; 1g) x quatre températures (20°C, 30°C, 40°C et 45°C) x un pH x trois essais = 960 expériences.

Etude du pH :

Le plan factoriel pour l'effet du pH est : quatre fractions d'argile (A02, A50, A02A et A50A) x quatre sels (Cu, Pb, Cr et Hg) x cinq masses d'adsorbant (0,1g ; 0,25g ; 0,5g ; 0,75g ; 1g) x une température ambiante x sept pH (3 ; 4 ;5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9) x cinq concentrations (20mg/l ; 40mg/l ; 60mg/l ; 80mg/l ; 100mg/l) x trois essais = 8400 expériences.

Présentation des résultats :

Pour mettre en évidence l'existence d'un échange ionique de l'ensemble des cations compensateurs par un cation métallique, M^{2+}, il est nécessaire d'obtenir des quantités de cations fixés et libérés équivalentes.

La quantité de métal fixé (Q_M) en mmol/g est:

$$Q_M = \frac{C_{iM} - C_{fM}}{m * M_M} * v \quad (.1)$$

C_{iM} et **C_{fM}** concentrations dans les solutions initiales et finales en mg/l

M_M masse molaire du métal M considéré (en mg/mmol)

v volume de solution expérimentale (0,1 l)

m masse sèche de la prise d'essai d'argile (en g)

La quantité de cation désorbée (Q_N) en mmol/g est:

$$Q_N = \frac{C_{fN} - C_{iN}}{m * M_N} * v \quad (.2)$$

M_N : masse molaire du cation

C_{fN} concentrations du cation dans les solutions finales

C_{iN} concentrations du cation dans les solutions initiales

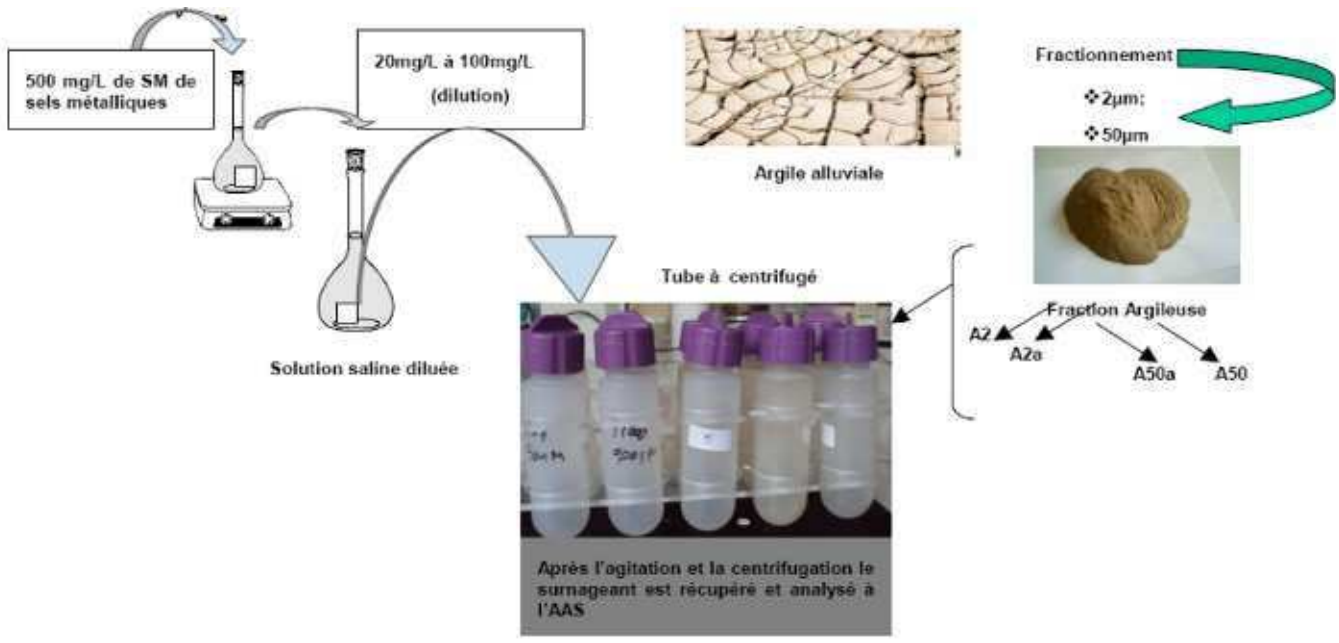


Figure 2.11 : Protocole d'évaluation de l'aptitude à la rétention des métaux lourds sur l'argile alluviale du Cameroun.

2.5.2 Méthodes d'analyses des cations.

On prélève 5 ml de chaque solution préparée pour déterminer les concentrations initiales et finales exactes. Les dosages sont effectués par Spectrométrie d'Absorption Atomique (AAS) en se référant à des standards usuels de qualité analytique.

Principe de la Spectrométrie d'Absorption Atomique (AAS) :

La concentration des métaux dans les surnageant a été déterminée par absorption atomique.

Un atome, initialement à l'état fondamental, peut passer dans un état excité à condition qu'on lui fournisse un quantum d'énergie égal à la différence d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental. En spectroscopie d'absorption atomique, cette énergie est fournie sous forme lumineuse, c'est-à-dire sous forme de photons d'énergie hv, où h est la constante de Planck ($6{,}6260755.10^{-34}$ J.s) et ν la fréquence de l'onde lumineuse en s^{-1}. L'échantillon à analyser est vaporisé et éclairé par un rayonnement d'intensité I_0. Lors du passage de ce rayonnement au travers du nuage atomique, les atomes passent de l'état fondamental à l'état excité en absorbant des photons de telle sorte qu'à la sortie du nuage, l'intensité lumineuse est égale à I. L'absorbance A dépend des intensités I_0 et I : $A = \log (I_0 / I)$ (Loi de Beer Lambert).

Dans le domaine linéaire (domaine où la courbe d'étalonnage est une droite), la loi de Beer Lambert donne la relation entre l'absorbance A, le coefficient d'absorption K, longueur du chemin optique dans l'atomiseur l et le nombre d'atomes à l'état fondamental par unité de volume dans l'atomiseur N_0 : $A=K.l.N_0$ (Vandegans et *al.*, 1997).

L'estimation du nombre de photons absorbés permet donc de déterminer la concentration de l'élément dans la solution à analyser.

Chapitre 2 : Matériel & Méthodes

MINERALOGIE ET PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES

CHAPITRE 3 : MINERALOGIE ET PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES D'UNE ARGILE ALLUVIALE DE L'EXTRÊME-NORD CAMEROUN.

L'argile alluviale de l'Extrême-Nord Cameroun apparaît comme un nouveau support dans la dépollution des eaux usées au Cameroun. La caractérisation minéralogique et physico-chimique nous permettra d'identifier la nature de ses phases cristallisées, mal cristallisées ou amorphes, sa composition structurale, sa capacité d'échange, sa surface spécifique et sa charge superficielle pour mieux l'utiliser comme adsorbant.

3.1 Granulométrie.

Pour l'échantillon A02 on observe une distribution gaussienne centré sur 2µm. La courbe de taille cumulée des particules montrent que plus de 95% des particules sont de dimensions inférieure à 7µm (Figure 3.1a).

La courbe de distribution en taille de l'échantillon A50 présente plutôt deux maxima à 5µm et 30µm respectivement. Le premier pic contient des particules de taille comprise entre 2,5µm et 20µm, dont la fraction granulaire représente environ 90% de la masse totale. Les autres 10% sont des particules de dimension comprise entre 20µm et 60µm (Figure 3.b).

Néanmoins, les analyses granulométriques n'ont pas été réalisées avec les mêmes plans focaux, ce qui suggère une incertitude sur la distribution des fines de A50.

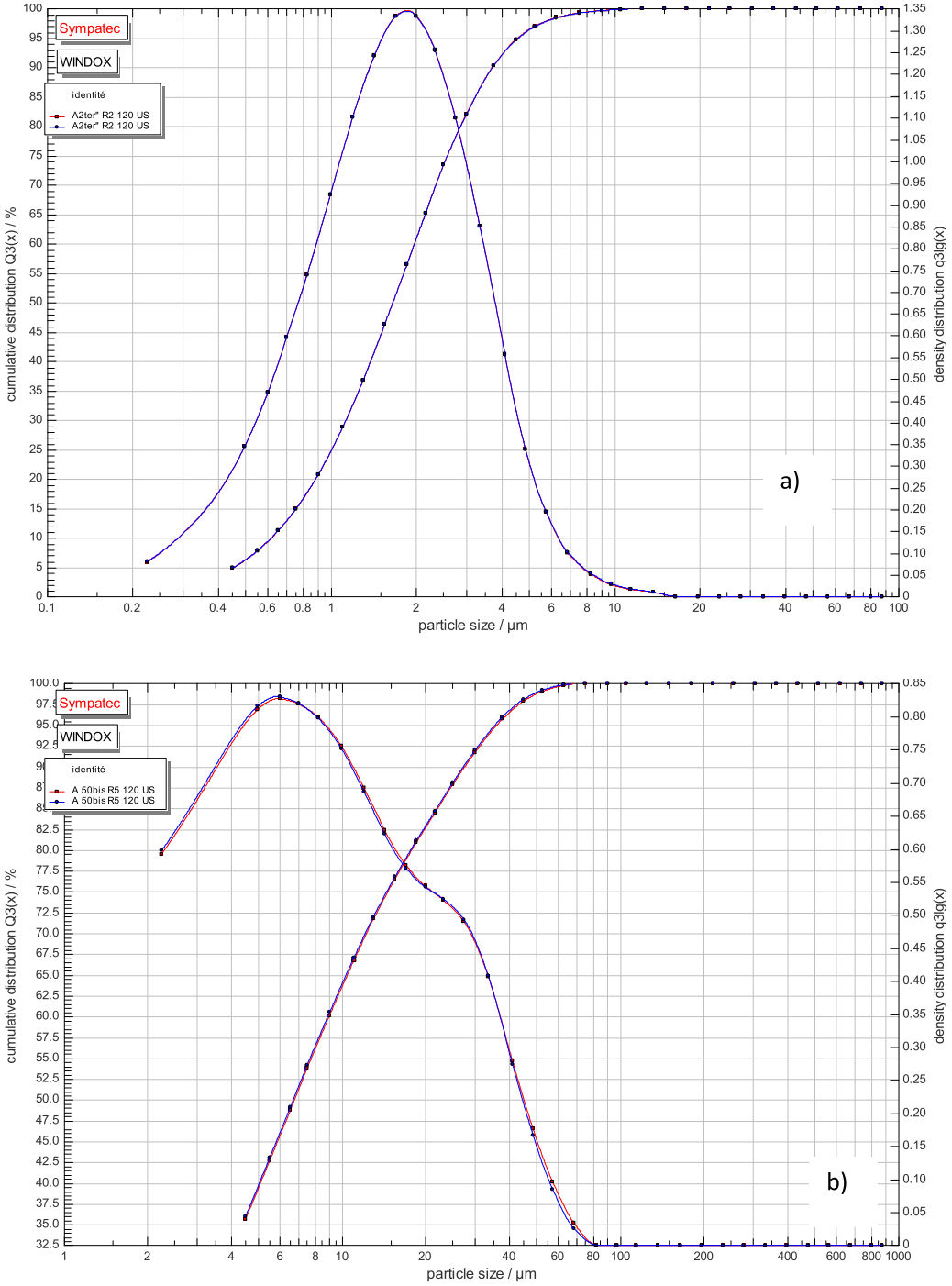


Figure 3.1 Graphique de la distribution granulométrique de l'argile alluviale de l'extrême-Nord Cameroun.

3.2 Distribution en masse des fractions.

Les teneurs des fractions inférieures à 2 µm (noté A02), à 50 µm (noté A50) et à 200µm (noté A200), obtenues après le fractionnement de l'échantillon du sol, sont présentées dans le tableau 3.1. La fraction de taille >200µm présente un pourcentage de distribution (99 %) supérieur à celui de la fraction de taille < 50 µm ; qui présente un pourcentage de distribution (67%) supérieur à celui de la fraction de taille < 2 µm (38%). Ceci s'explique tout simplement par le fait que d'une part la fraction de taille < 50 µm est constituée des fractions de taille < 2µm et des fractions de taille, comprises entre 2 µm et 50 µm et d'autre part la fraction de taille >200µm est le grand ensemble de toutes ces fractions de ce fait, son rendement doit être plus élevé. A partir des valeurs obtenues, les teneurs déduites, des fractions comprises entre 2 µm et 50 µm, sont de 29% ; on a 32 % pour les fractions comprises entre 200µm et 50 µm.

D'après l'échelle internationale, les différentes classes granulaires se présentent comme suit : 0-2µm (argiles); 2-20µm (limons fins); 20-50µm (limons grossiers); 50-100µm (sables très fins); 100-200µm (sables fins); 200-2000µm (sables grossiers) et >2mm (éléments grossiers). En définitive, suivant donc cette échelle granulaire dans le cadre de notre étude nous avons d'une part les argiles, les limons fins, les limons grossiers et d'autre part la famille des sables.

Tableau 3.1 : Teneur en pourcentage de fractionnement et de la dissolution résiduelle.

Échantillon du sol (g)	Rendement d'extraction (%)	Rendement solide de l'attaque acide (%)
A200	99± 1	/
A50	67 ± 1	93 ± 1
A02	38 ± 1	82 ± 1

3.3 Dissolution à l'attaque acide.

Les rendements de l'activation acide, sont présentés dans le tableau 3.1. L'activation acide induit une dissolution de 18,9% de la fraction A02 et 7,7% seulement de la fraction A50. Cette différence de dissolution à l'attaque peut être attribuée à la différence de composition et de granularité des deux fractions. En effet le quartz est plus abondant dans la fraction A50 que dans la fraction inférieure A02; or la dissolution du quartz nécessite des concentrations très élevées d'acide et des températures relativement élevée 300°C à 400°C ; comparativement à la solution de HCl à 0,5M utilisée ici. Il faut même parfois recourir à l'acide fluoridrique (HF) et une température très élevée pour une réelle mise en solution du quartz. Par ailleurs les particules de la fraction A50 sont de dimensions supérieures à celles des particules de la A02 ; il est logique qu'à compositions identiques, les particules de plus grandes tailles se dissolvent moins rapidement.

La dissolution d'argile est généralement attribuée au remplacement des cations échangeables (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}) et à la dissolution des hydroxydes ou des carbonates. De nombreux auteurs [Chritidis *et al*., (1997), Vicente *et al.,* (1996), Nguetnkam *et al*., (2005)] ont montré que la destruction même partielle de la structure de l'argile a lieu lorsqu'on utilise des solutions d'acides de concentration élevée (4N à 8N) associé à des longs temps de contact (72H). Nous avons utilisé ici une solution peu concentrée de 0,5N d'acide chlorhydrique et un temps de contact de 48H.

3.4 Minéralogie de l'argile alluviale

Les diffractogrammes-X en poudres désorientées des différentes fractions argileuses, révèlent que, l'argile alluviale de l'extrême-Nord Cameroun est constituée essentiellement des minéraux suivantes: la smectite identifié par son pic à 2θ=7° et correspond à une équidistance de bande d=15,20Å typique de smectite calcique hydratée à 2 couches d'eau. L'illite identifié par son pic à 2θ=10° correspond à une équidistance d=10,21Å ; la kaolinite correspond à une équidistance basale de 7,1Å et identifié par ses pics à 2θ =13,18°, 23°, 28°, 43°; la rutile à 2θ =32° (d=3,25Å) ; l'anatase à 2θ =29,5° (d=3,52Å) ; le quartz à 2θ =24,3° (d=4,27). (Figure 3.2).

En somme les diffractogrammes présentent les même pics, cependant la fraction argileuse présente un pic en smectite très important, la fraction A50 présente plutôt un pic de

quartz très intense. On peut donc déduire que la fraction A02 présente une forte proportion de smectite comparée à la fraction A50, de même le taux de quartz dans A02 est beaucoup plus faible que dans A50.

Le traitement à l'éthylène glycol déplace le pic de 15,18 Å à 18,29 Å, ce déplacement est caractéristique des smectites de type 2 :1. L'absence de bande à 17,8 Å indique l'absence de beidellite. La montmorillonite et la beidellite ont été identifiées par Nguetnkam et *al*., (2005, 2007b) dans les argiles de vertisols de la région de l'extrême-Nord du Cameroun. La présence de smectite 2 :1 est également confirmé par la disparition du pic à 15,18 Å après chauffage à 550°C.

Par ailleurs la figure 3.3 présente le diffractogramme de la fraction argileuse traitée à l'acide chlorhydrique ; cette figure nous révèle que les composants majoritaires sont des smectites mal structurées. Leur mauvaise organisation est marquée sur les diffractogrammes de lames orientées par un bruit de fond relativement élevé et un plateau dans la région comprise entre 5 et 9° (2θ) qui traduit l'irrégularité de l'empilement. La bonne expression des plans sécants (02, 11.) traduit une difficulté à s'orienter. La kaolinite désordonnée (raie (001) assez large) constitue une phase minoritaire. Ces deux minéraux argileux sont associés à du quartz fin.

De plus, Le diffractogramme en poudre désorientée de la fraction A200, révèle qu'elle est constituée majoritairement de quartz, en accord avec la répartition granulaire de la littérature pour une telle fraction. Par ailleurs, elle renferme les minéraux mineurs suivants : la smectite, la kaolinite, le rutile, l'anatase, le microcline et l'albite.

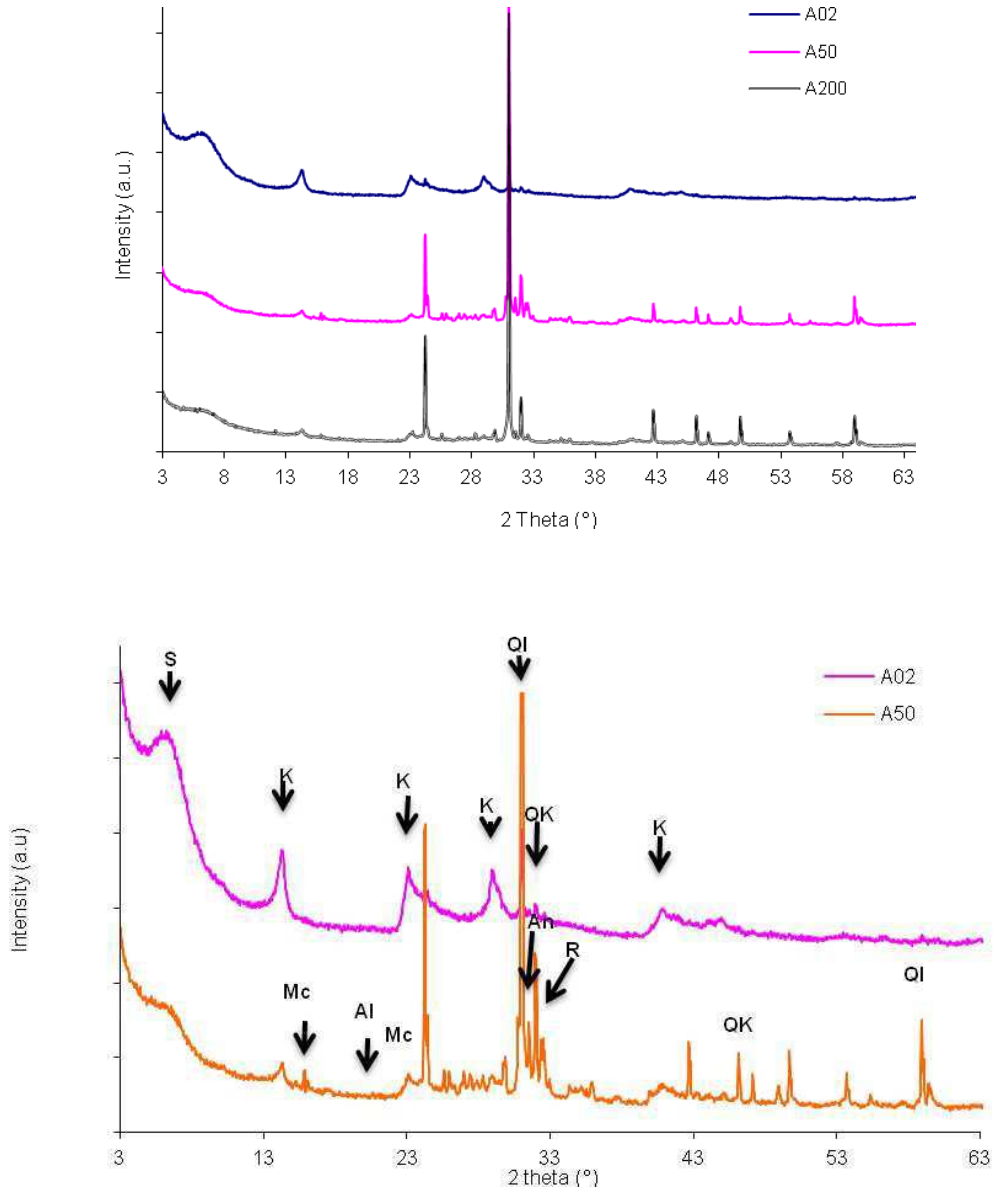


Figure 3.2 : Diffractogrammes des fractions de sol en préparation désorientée a) Fraction>200µm (A200); b) zoom des : fraction< 2µm(A02) et fraction <50µm (A50). S : Smectite ; K : Kaolinite ; I : illite ; Q : Quartz ; Mc : Microcline ; Al : Albite ; An : Anatase et R : Rutile.

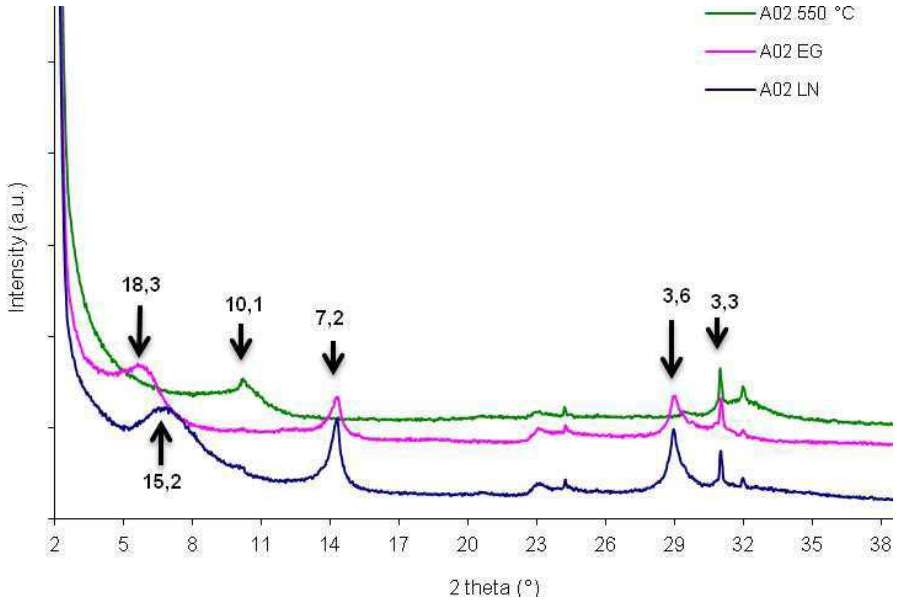


Figure 3.3 : Diffractogrammes de la fraction argileuse (A02) en préparation orientée.

3.5 Phases superficielles.

L'identification des minéraux par diffractométrie des rayons X (DRX), a été complété par l'analyse infrarouge. L'attribution des bandes IR des argiles est assez complexe à cause de la complexité de leur structure cristalline et notamment du nombre élevé de défauts, cependant, les groupements fonctionnels (essentiellement les OH structuraux) sont largement utilisés comme sondes spectroscopiques locale de leur structure (Petit *et al.,* 1995).

L'attribution des bandes s'est effectuée en comparant les spectres des échantillons aux jeux de bandes des références (Farmer, 1974 ; Van der marel et Beutelspacher, 1976). Les résultats sont présentés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2: Nombre d'ondes et attribution des bandes.

Nombre d'ondes	Attribution des bandes
3698 cm^{-1} 3651 cm^{-1}	Vibration d'élongation νOH du réseau, principalement Al-OH-Al (kaolinite)
3620 cm^{-1}	Vibration d'élongation νOH attribuée à la kaolinite et/ou à une argile 2/1
3390 cm^{-1}	νOH de l'eau, groupements hydroxydes engagés dans des liaisons hydrogènes (smectite, bande large)
1859 cm^{-1}	Vibration d'élongation attribuée à la dolomie
1612 cm^{-1}	Vibration de déformation δOH de l'eau
1425 cm^{-1}	Vibration d'élongation attribué au groupe carbonate
1111 et 989 cm^{-1}	Vibration d'élongation du groupe orthosilicate
910 cm^{-1}	Vibration de déformation δOH de Al-OH-Al (argile 2/1 dioctaédrique)
880 cm^{-1}	Vibration de déformation δOH de AlFeOH (argile 2/1 dioctaédrique)
797 et 780 cm^{-1}	Doublet attribué au quartz
767 cm^{-1}	Vibration de déformation δOH attribuée à la kaolinite
692 cm^{-1}	Si-O-Al (kaolinite et argile 2/1)

L'observation des spectres IR des échantillons A02 et A50 (Figure 3.4) et l'attribution des bandes du tableau 3.2 permettent de conclure que les spectres infrarouges des matériaux étudiés sont similaires et comportent quatre groupes principaux de bandes d'absorption : Les bandes observées à 3698, 3651, 3620 et 3390 cm^{-1} .

La bande à 3390 cm^{-1} est habituellement attribuée à l'eau intercalée entre les feuillets d'une argile de type 2/1 (smectites). Cette bande diminue légèrement après l'activation acide de l'argile (figure 3.5). Le pic intense à 3698 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation OH de kaolinite, tandis que la bande à 3620 cm^{-1} est caractéristique de vibration d'élongation d'OH de kaolinite et d'AlAlOH ou le groupe AlMgOH de smectite de type 2 :1. La bande à 1612 cm^{-1} est aussi attribuée à l'eau intercalée entre les feuillets du smectite de type 2 :1. Ces deux bandes ne sont pas modifiées par le traitement acide de l'argile. Cette analyse IR

confirme que la smectite de type 2 :1 et la kaolinite sont les principales phases dans nos échantillons d'argile alluviale. Elles ne mettent pas de composés organiques en évidence, traduisant l'éfficacité du traitement à H_2O_2. De même, les spectres IR ne montrent pas la présence de carbonates ce qui signifie que les taux de dissolution correspondent probablement à des altérations des silicates, voire à des pertes de très petites particules lors de la séparation solide-liquide. Enfin le pic représentatif de la kaolinite étant large prouve son caractère désordonné et la présence du fer dans sa structure.

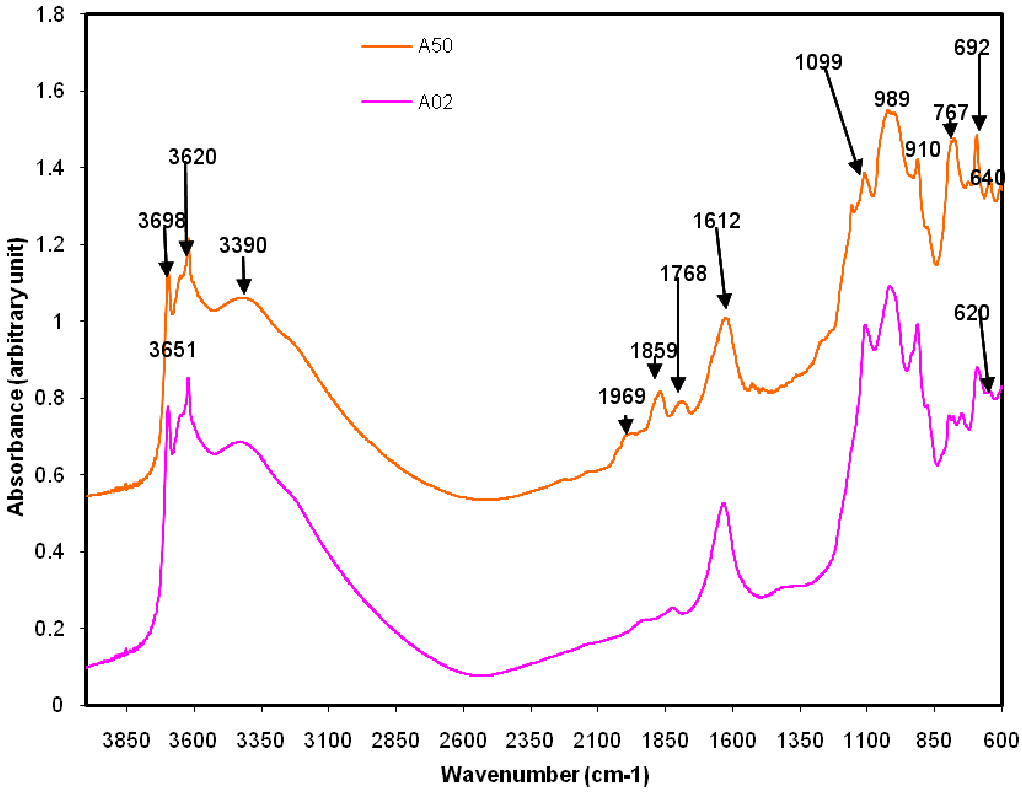


Figure 3.4 : Spectres IR des échantillons de l'argile alluviale.

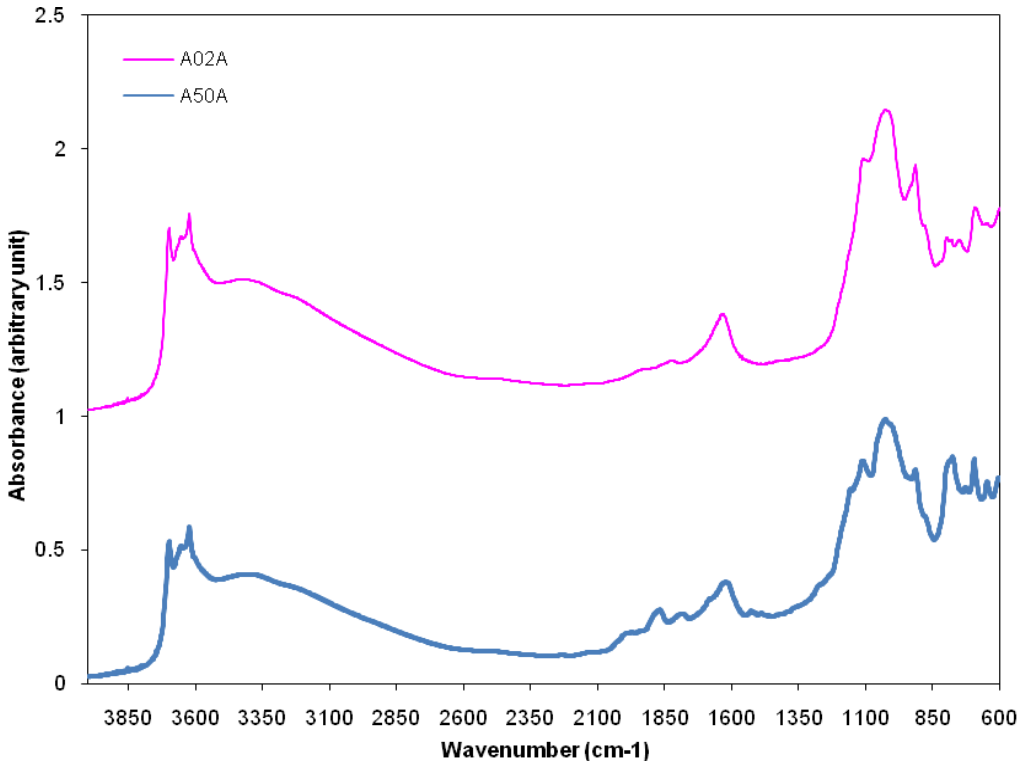


Figure 3.5 **:** Spectres IR des échantillons de l'argile alluviale traitée à l'acide chlorhydrique.

3.6 Morphologie et structure des phases.

Les morphologies de l'argile alluviale de l'extrême-Nord Cameroun, obtenues au MEB sont présentées sur les figures 3.6 a, b, c. Les échantillons présentent des formes émoussées, la structure est feuilletée (les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance du type d'argile, les propriétés physicochimiques ainsi que le comportement macroscopiques) ce qui confirme que l'échantillon est un phyllosilicate et contient des pores. Les particules argileuses se présentent sous forme d'amas très fins de plaquettes aux contours irréguliers et de taille micronique. Il s'agit d'une morphologie rencontrée aussi bien pour des kaolinites mal cristallisées que pour des illites comme l'a observé Konan (2006) (figure 3.6b).

Par ailleurs, les compositions chimiques (EDS) en fonction des repérages effectués sur le cliché MEB (figure 3.7) montrent que l'argile alluviale est multiphasée ceci rejoint les observations en DRX et l'IR. Les phases déterminées en fonction des éléments chimiques fournis par (EDS) et le rapport Si/Al sont : la smectite et l'oxyde de titane (point A et

Si/Al=2) ; le microcline (point B ; E et Si/Al=2,8 et 3) ; le quartz (point C et Si/Al=ID) ; la kaolinite, l'illite et les interstratifiés (point D et Si/Al=1,6).

Les observations au MET qui étaient exclusivement réalisées sur la A02 et la A02A ont permis d'identifier deux morphologies de smectites, en voile et sous forme de flocons (Cf. figure 3.8.a), et de noter la présence des particules constituées d'un mélange de smectites et de kaolinites (figure 3.8.b). La diffraction des rayons X (DRX) confirment ces observations. De plus pour les échantillons analysés par EDS nous observons aussi la présence de feldspath, d'oxy-hydroxyde de fer. Une analyse quantitative fera l'objet du paragraphe 3.12.

Par ailleurs le traitement acide de l'argile a modifié sa morphologie (figure 3.8.c)) qui est éparpillé par rapport aux fractions pures 3.8.a) et 3.8.b) qui sont en amas. On a l'impression que l'argile brute en amas a été dispersée et rongé par l'acide.

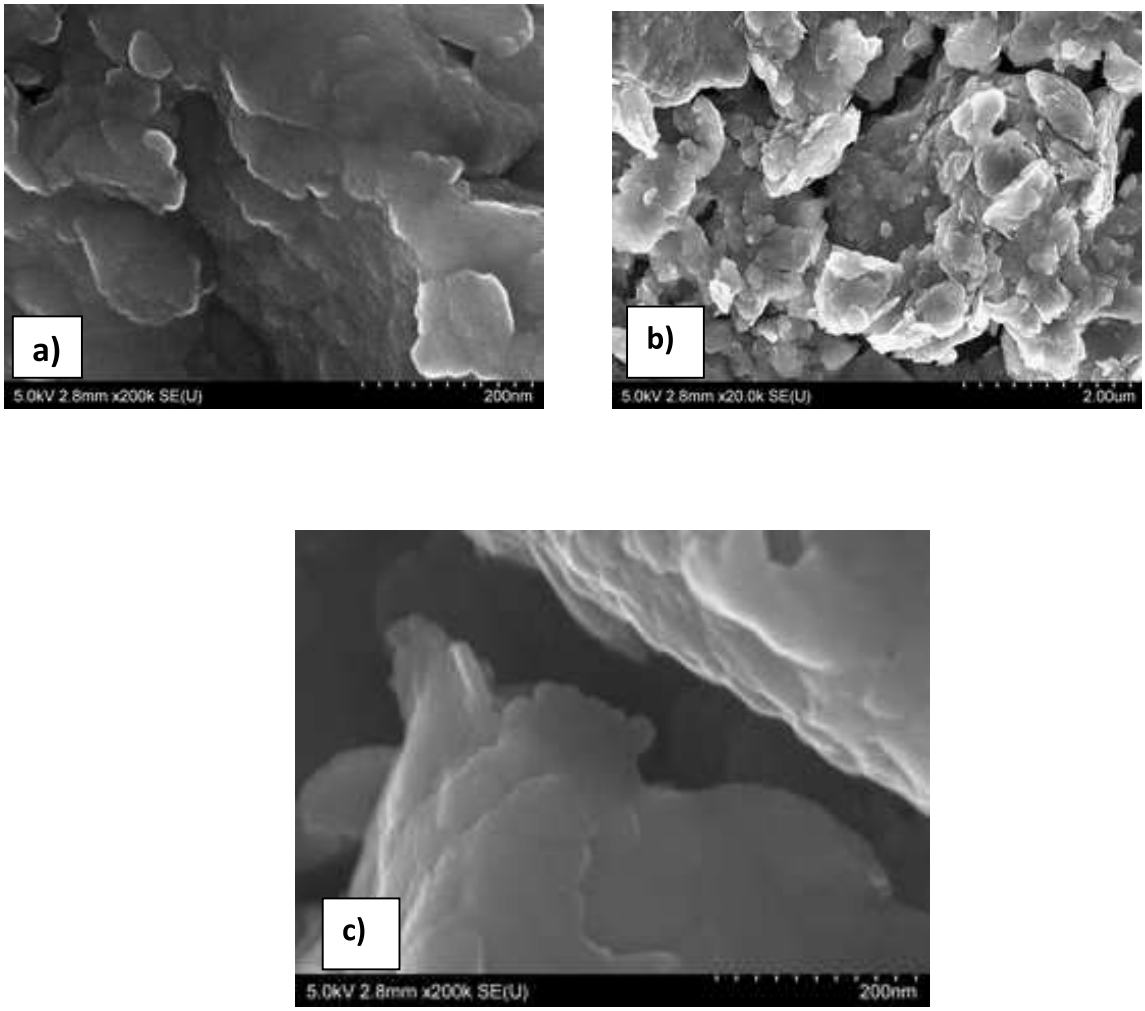


Figure 3.6 : Micrographie MEB de la fraction de taille inférieur à 50µm (A50). a,c) grossissement 200nm ; b) grossissement 2µm.

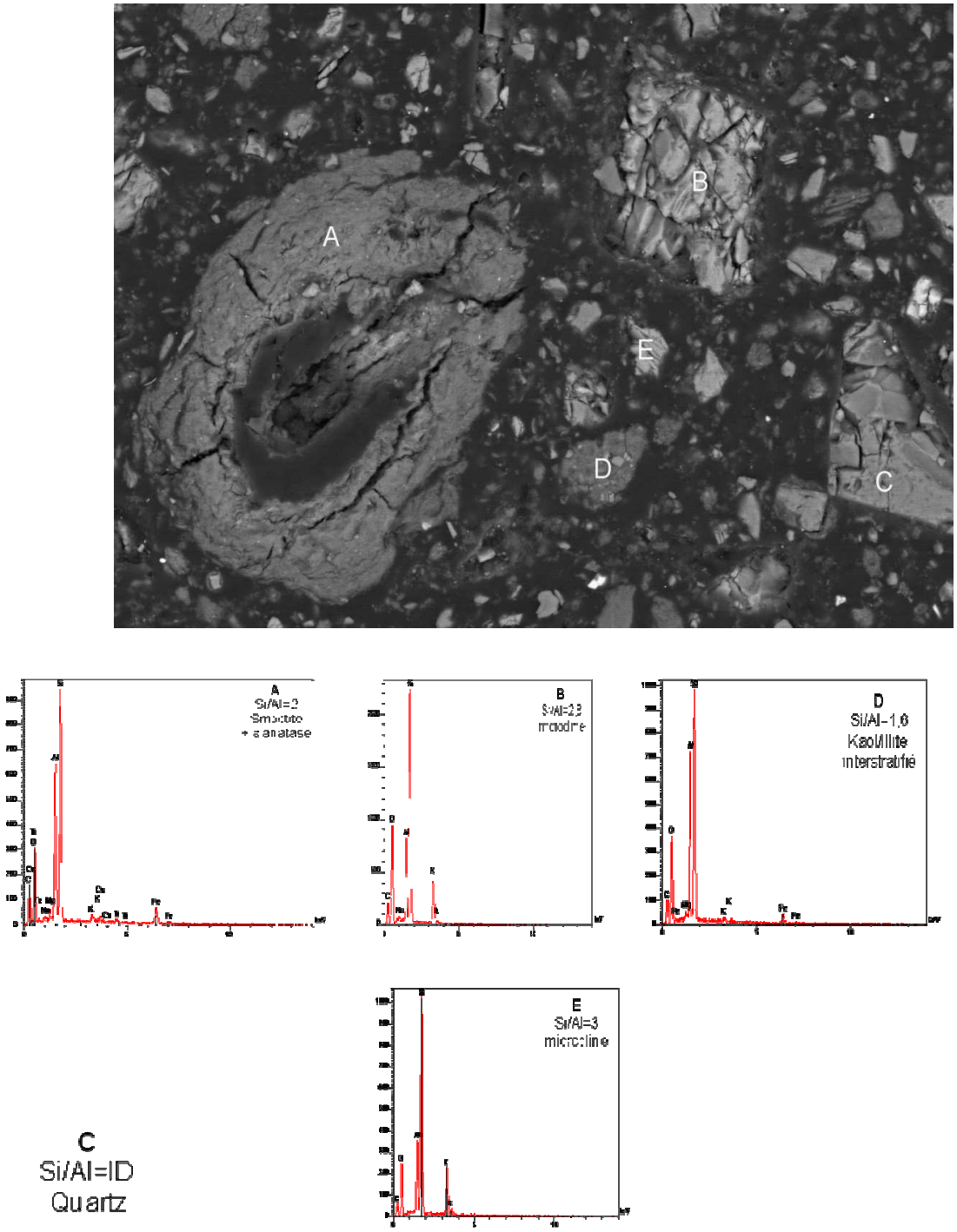


Figure 3.7 : Repérage des phases en fonction du rapport Si/Al sur un micrographie MEB, de la fraction d'argile de taille inférieure à 50µm.

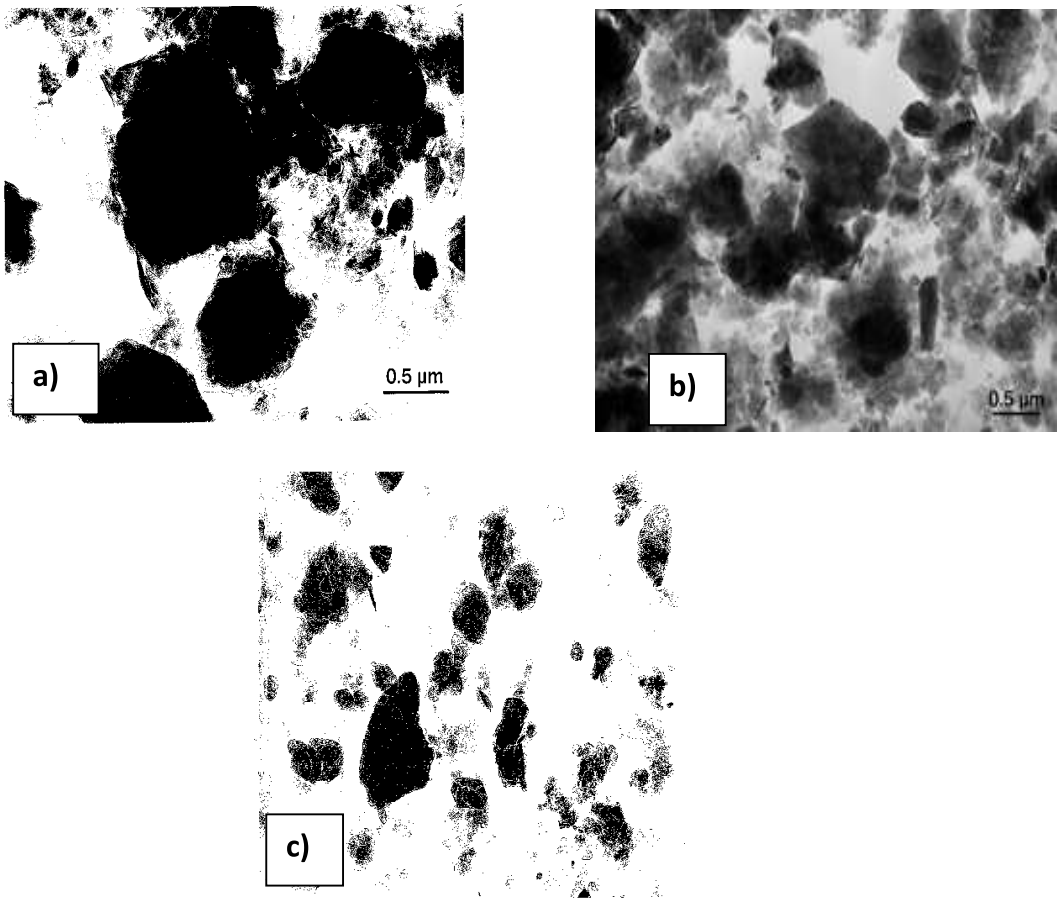


Figure 3.8 : Clichets MET de la fraction d'argile de taille inférieure à 2µm.

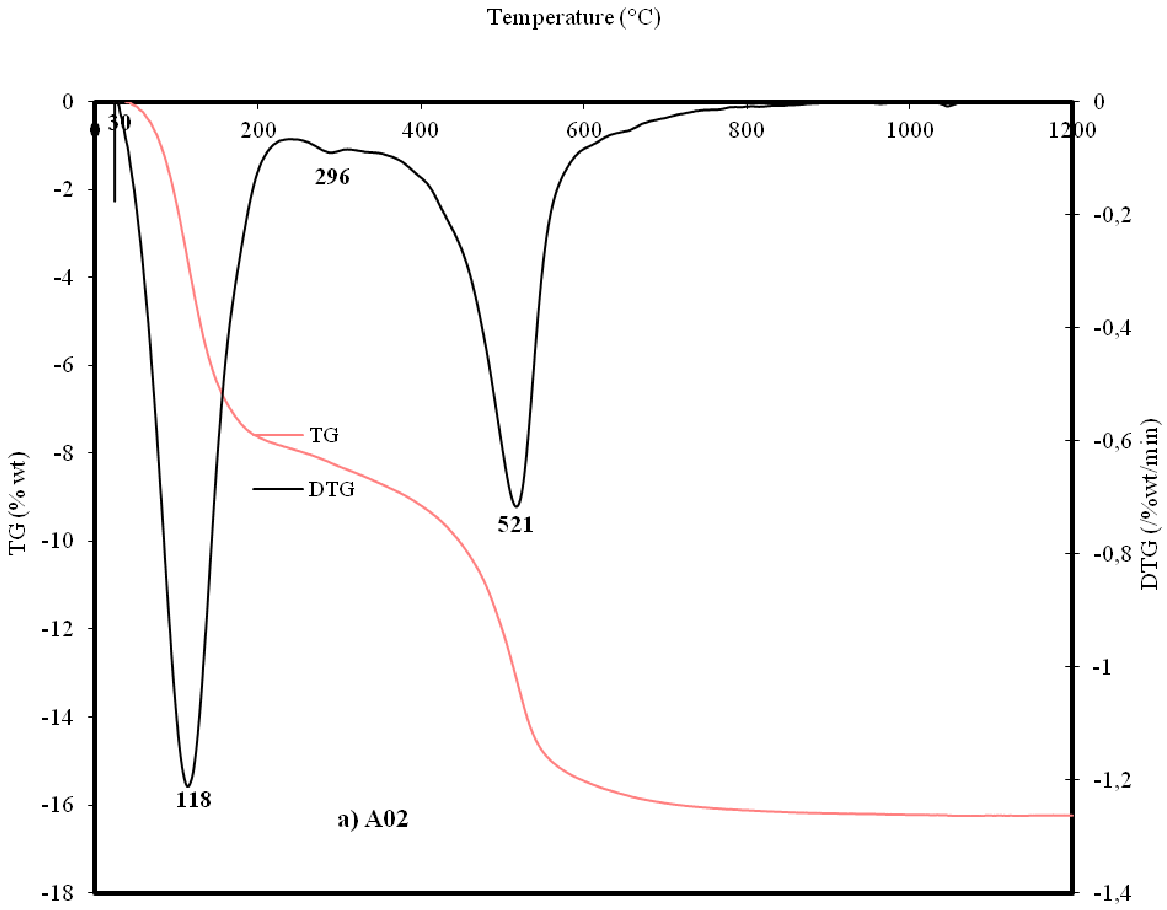
3.7 Evolution aux chauffages thermiques.

Les courbes d'analyses thermiques des deux fractions (A02 et A50) présentée sur les figures 3.9 a) et b) ont les mêmes allures. On observe sur les dérivées courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) deux pics importants. Le premier entre 40°C et 200°C, correspond au départ de l'eau contenu entre les feuillets de la smectite de type 2 :1. Le second pic correspond à la déshydroxylation de la kaolinite, de l'illite et de la smectite de type 2 :1 (mackenzie, 1957). A ces deux pics correspondent des pertes de masse importantes sur les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG).

Le pic à 296°C correspond probablement à des oxy-hydroxydes de fer et/ou d'aluminium mal cristallisés (invisibles aux DRX, IR). La superposition des phénomènes de déshydroxylation par la kaolinite et les argiles 2 :1 suggère que toutes ces phases sont de très

petites tailles, même dans la fraction A50. Cela interdit aussi l'analyse quantitative à partir des pertes de masse.

L'échantillon A50 ne présente pas de pertes de masses liées à d'autres phases que celles observées dans A02. Le rapport de pertes de masse entre les deux fractions est ≈ 0,59 %, très proche de la teneur en fraction à 2µm de l'échantillon A50 (tableau 3.1) ce qui montre que le rendement d'extraction de la fraction à 2µm était optimal.



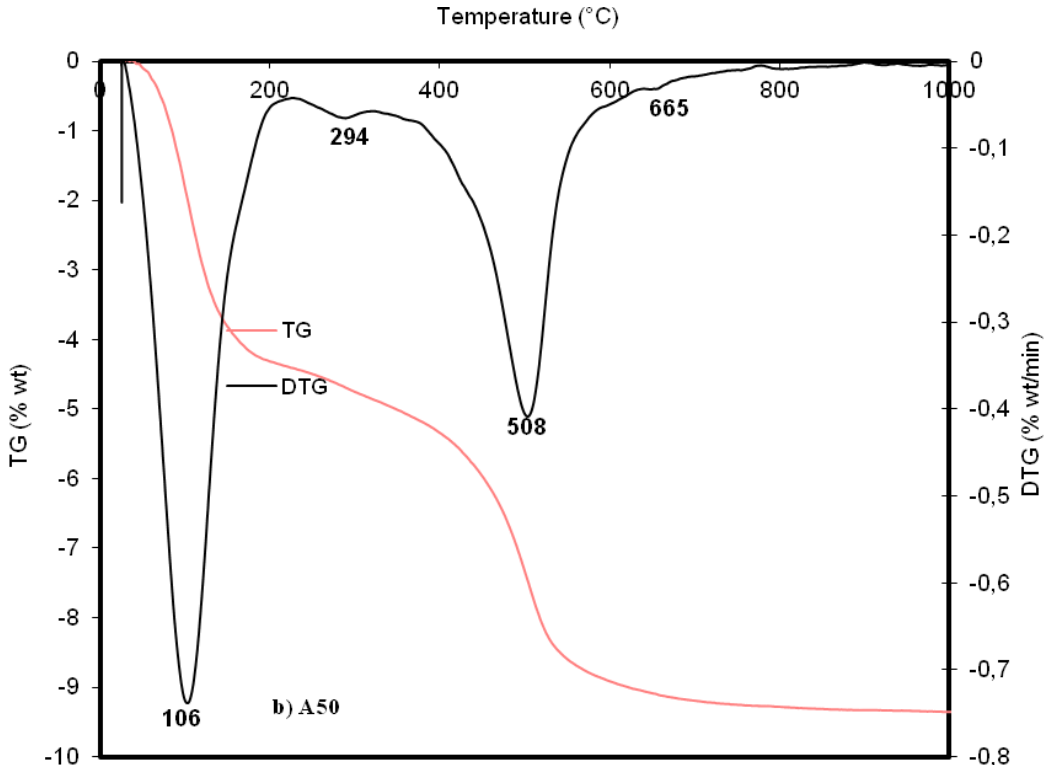


Figure 3.9: Thermogrammes de la fraction argileuse et de la fraction sablonneuse de l'argile alluviale de l'Extrême-Nord Cameroun.

3.8 Composition chimique.

La composition chimique en élément majeurs des fractions brutes et activées de l'argile alluviale sont présentées dans le tableau 3.4. Il se dégage de ce tableau que la silice (SiO_2) est le composant le plus abondant, suivi de l'alumine (Al_2O_3) et de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) dans tous les échantillons, mais les proportions sont variables.

La fraction sableuse (A50) présente une forte proportion 60,7% comparativement à la fraction argileuse (A02) avec 46,4%. A contrario la fraction A02 possède une proportion d'alumine 22,9% supérieure à celle de la fraction A50. La fraction A50 contient donc une forte quantité de quartz comparativement à A02. Les proportions de Fe_2O_3 sont presque équivalent dans les deux échantillons.

Le traitement à l'acide chlorhydrique 0,5M entraîne une augmentation de la proportion de silice et d'alumine, ceci peut être attribué au lessivage du fer et des cations échangeables Mg^{2+}, Ca^{+} et Na^{+} notamment. Le lessivage du fer indique qu'une partie de ce fer est inclus

dans la structure de l'argile et l'autre partie se trouve sous forme d'hématite ou d'hydroxyde de fer. C'est cette seconde partie qui est lessivée au cours de l'attaque acide, ce qui montre que le K^+ n'est pas un cation échangeable dans cette étude, mais fait plutôt partie de la structure des argiles.

Les autres oxydes présentent des valeurs relativement faibles ; la présence d'éléments à des faibles quantités comme MgO, Na_2O, K_2O et MnO indique l'existence de la smectite, de l'illite et des feldspaths. Le rapport SiO_2 / Al_2O_3 est supérieur à 2 pour les fractions A50 ce qui indiquerait la présence de quantités notables de quartz dans ces matériaux. La PF de la fraction A02 (16,5%) est légèrement supérieure aux valeurs rencontrées pour les argiles kaolinitiques (12 à 15%) (Caillère *et al.,* 1982 ; Caillère *et al.,* 1989 ; Abba *et al.,* 2001 ; Saikia *et al.,* 2003), ceci est conforme au fait qu'on a un mélange de kaolinite et de smectite. La faible PF de la fraction A50 (9,45%) résulte de la dilution des phases argileuses par le quartz et les feldspaths (57% d'argiles).

La détermination des éléments en traces (tableau 3.4) montre leur présence majoritaire dans la fraction argileuse brute ou traité à l'acide, ce sont Ba (1396 ppm), Ce (161,8 ppm), Cr (104 ppm), Rb (134,6 ppm), Sr (244,9 ppm), V(121,9 ppm), Zn (103,6 ppm), Zr(342 ppm). Par ailleurs on observe l'absence de cadmium, antimoine, indium, d'arsenic (< LD pour A50), et de très faibles quantités de Bi (0,222 ppm), de Cu (24,15 ppm) et de Pb **(**22,5792 ppm**)** ; ce qui permet leur possible utilisation en dépollution des eaux usées contenant les métaux lourds et aussi dans les papeteries (Ekosse, 2001). Enfin, ces matériaux ne peuvent pas être utilisé comme charge dans les industries plastiques à cause de leurs teneurs en Mn, Fe, et Cu supérieures à 5 ppm (Ekosse, 2000 ; 2001) et surtout de leur proportion en sable élevé.

Enfin, nous remarquons que les variations du pourcentage des éléments en traces sont influencés par le traitement acide. Il ressort de cette observation qu'il n y a pas d'impact sensible et qu'il n y a pas libération des métaux en quantité significative. Associés aux phases εsolubles/échangeables nous observons une forte quantité du Ba et Sr et une faible quantité de As, Be, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Gd, Lu, Nd, Ni, Pr, Sm, Tb, U, Y, Zn.

La faiblesse des rendements d'extraction entre A50 et A02 s'explique par le fait que l'hydratation et la perte de fine entre ces deux fractions ne sont pas les mêmes. L'attaque acide a peu d'effet de dissolution, nous observons seulement de l'échange avec des H^+.

Par ailleurs l'activation acide augmente le pourcentage des éléments suivants : Cr, Cs, Ge, Hf, Nb, Rb, Sn, Ta, Th, W. En général, le comportement des traces est le même entre la A02 et la A50, on pourrait conclure que les éléments sont essentiellement liés aux argiles ; au moins pour les phases solubles.

Tableau 3.3: Composition chimique (éléments majeurs).

Échantillons(%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	PF	Total
A02	46.37	22.88	9.21	0.04	1.27	0.87	0.56	1.05	1.26	0.08	16.5	100.0
A02A	47.06	23.44	9.49	0.03	1.01	0.19	0.16	1.01	1.29	0.09	16.3	100.0
A50	60.66	17.04	5.88	0.09	0.75	0.77	0.94	3.18	1.34	0.06	9.45	100.1
A50A	61.94	17.27	5.91	0.06	0.58	0.34	0.77	3.29	1.41	0.06	8.98	100.6

Note PF: Perte au Feu.

Tableau 3.4: Analyse des éléments traces des matériaux étudiés (résultats exprimés en ppm ; LD = valeur inférieure à la limite de détection)

Eléments	A02	A02A	A50	A50A
As	1,319	1,236	< L.D.	1,233
Ba	717	384,5	1396	1160
Be	4,619	3,452	2,922	2,079
Bi	0,237	0,241	0,222	0,237
Cd	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Ce	120,5	113,5	161,8	156,3
Co	19,6	17,77	18,74	12,61
Cr	134,4	137,4	104	106,7
Cs	4,581	4,628	3,213	3,312
Cu	39,95	35,39	29,62	24,15
Dy	6,613	5,456	7,098	5,391
Er	3,279	2,751	3,725	2,965
Eu	2,403	1,955	2,386	1,71
Ga	34,97	35,77	24,01	24,16
Gd	8,491	6,781	8,645	6,181
Ge	1,826	1,884	1,392	1,468
Hf	3,644	3,81	8,821	8,957
Ho	1,193	0,981	1,32	1,031
In	0,109	< L.D.	< L.D.	< L.D.
La	75,82	64,76	67,14	51,39
Lu	0,497	0,416	0,565	0,48
Mo	0,887	1,052	0,782	0,785
Nb	28,25	28,25	29,24	30,45
Nd	61,27	50,48	59,46	42,33
Ni	62,62	61,77	42,77	36,48
Pb	25,977	22,5792	37,105	32,614
Pr	16,78	13,93	15,87	11,67
Rb	104,8	105,4	130	134,6
Sb	0,213	0,233	0,236	0,234
Sm	11,24	9,192	11	7,799
Sn	4,207	4,338	3,329	3,364
Sr	156,6	76,36	244,9	200,1
Ta	2,145	2,2	2,312	2,439
Tb	1,212	0,989	1,265	0,927
Th	20,28	20,47	22,58	24,32
Tm	0,479	0,397	0,547	0,455
U	5,146	3,968	5,197	4,2
V	130	121,9	106,2	106
W	1,47	1,531	1,399	1,502
Y	34,66	27,86	37,87	28,59
Yb	3,188	2,676	3,68	3,073
Zn	103,6	96,45	77,15	53,75
Zr	137,2	141,1	342	340,6

N.B : L.D. est de 1 % pour les oxydes; pour les traces, elle est de 5 % sur les valeurs supérieures à 100 ppm, de 10 % au voisinage de 50 ppm et peut atteindre 50 % pour 10 ppm.

3.9 Capacité d'échange cationique (CEC).

La CEC de la A02 est de 62,3 meq/100g (tableau 3.5), proche de la valeur généralement reportée dans la littérature pour les smectites (Tsai *et al.,* 2002) (60 -150 meq/100g). La faible valeur de la CEC de la fraction A50 à comparer à la fraction A02 est due à sa faible proportion en smectite de type 2 :1. En effet le quartz et la kaolinite contribuent peu à la CEC des échantillons.

La CEC de l'argile activée (A02A) ne représente que 33% de la CEC de l'échantillon initial (A02). Cette diminution de la CEC traduit la conversion d'une partie de la smectite en gel de silice, ce qui est compatible avec le fait que les concentrations en ions Na^{+}, Ca^{2+} et Mg^{2+} ne représente à peu près que le tiers de leur valeur initiale.

Les pH des échantillons bruts sont respectivement de 9,2 à 9,5 pour la fraction A02 et A50 respectivement (tableau 3.5) ; l'argile alluviale est basique. Après activation acide, le pH de l'argile alluviale chute à 4,9. Cette baisse du pH traduit le remplacement des cations interfoliaires par des ions H^{+} au cours du traitement acide.

Tableau 3.5: CEC (cations échangeables) des argiles naturelles et pH.

Échantillons	Ph	CEC (chem) meq/100g	CEC (UV) meq/100g	Na^{+} (mg/l)	K^{+} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)
A02	9,2	58,4	62,2	37,0	6,2	63,4	17,1
A50	9,5	30,5	34,4	16,1	2,9	35,5	8,6
A02A	4,9	21,2	24,3	12,5	1,7	24,8	6,5

Note Chem: dérive de l'analyse chimique et la position des cations. UV: dérive de la mesure de concentration de cobaltihexamine par spectroscopie UV-visible.

3.10 Mobilité électrophorétique.

L'évolution de la mobilité électrophorétique des particules d'argiles en fonction du pH et pour différentes concentrations de l'électrolyte ($NaNO_3$) est présentée sur la figure 3.10. ξ=

f(pH). Les mobilités électrophorétiques ont été déterminées sur les échantillons de granularités inférieures à 2µm. Pour des tailles supérieure, les particules décantent dans la cellule de mesure, la détermination de la mobilité électrophorétique devient alors impossible.

La charge des particules d'argiles est négative quelque soient le pH, la force ionique et le traitement acide. Une telle évolution de la mobilité électrophorétique des particules de smectite de type 2 :1 avec le pH et la force ionique a été observée par différents auteurs (Bouras, 2003 ; Thomas *et al.,* 1999 ; Delgado *et al.,* 1986). Ces auteurs ont par ailleurs démontré que cette évolution est commune aux smectites de type 2 :1 de CEC inférieure à 100 meq/100g.

Une observation attentive de la figure 3.10 révèle que la mobilité électrophorétique des particules d'argiles décroit légèrement avec le pH quand la force ionique est de 10^{-1} M ou 10^{-3} M. En revanche, lorsque la force ionique est de 10^{-2} M, la mobilité électrophorétique est constante entre pH 2 et 8, puis croît pour les pH supérieurs à 8. L'activation acide induit une augmentation de la mobilité électrophorétique en milieu très acide, cependant l'amplitude de ce phénomène diminue avec la force ionique. Cette évolution de la mobilité électrophorétique peut s'expliquer par le fait que le traitement acide provoque le remplacement des cations bivalents Ca^{2+}, Mg^{2+} notamment par les ions H^{+}. En milieu très acide les protons H^{+} neutralisent les charges négatives des feuillets de la smectite de type 2 :1, on a donc augmentation de la mobilité électrophorétique. A pH élevé et à forte force ionique, les ions Na^{+} remplacent les ions H^{+}, l'argile revient à peu près à sa configuration initiale, alors la mobilité électrophorétique approche celle de l'argile naturelle. De plus l'activation acide à forte force ionique est à l'origine de la saturation des surfaces et il n y a pas d'échange tandis qu'à faible force ionique il y a déprotonnation.

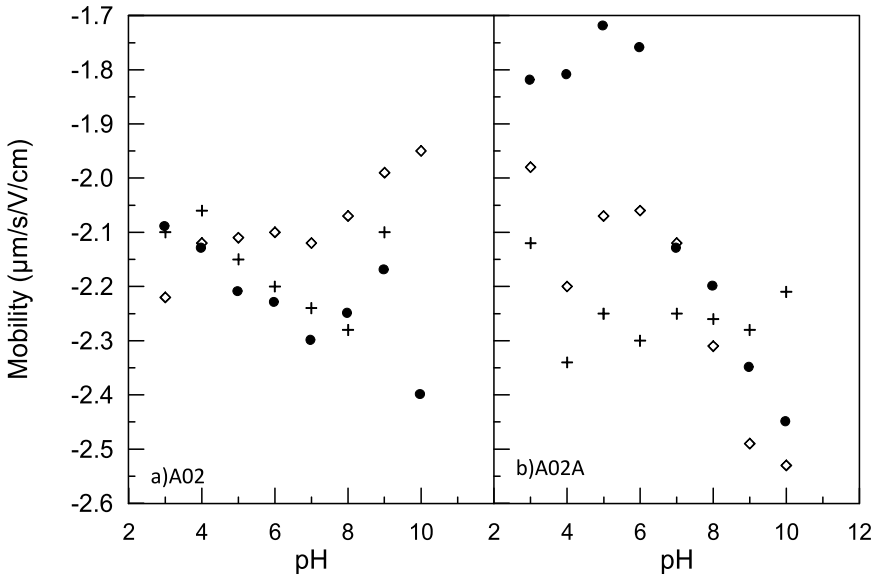


Figure 3.10 : Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH de l'argile alluviale à concentration variable de l'électrolyte ●: 10^{-1} M ; ◊:10^{-2} M ; +: 10^{-3} M.

3.11 Propriétés texturales.

L'étude texturale des argiles alluviales de l'extrême-Nord Cameroun a été réalisée par volumétrie point par point d'adsorption - désorption d'azote (figures 3.11), qui rend compte des surfaces externes. Les isothermes tracées dans le plan pression relative/quantité adsorbée (P/P_0 – Qads) sont toutes de type IV de la classification de l'IUPAC. Elles présentent une hystérèse qui se ferme à des pressions relatives supérieures ou égales à 0.40, qui indique la présence d'une mésoporosité ouverte. Par ailleurs, la présence d'une branche verticale bien marquée au début de l'isotherme d'adsorption suggère que ces argiles sont microporeuses. Ceci est confirmé par l'observation des courbes en coordonnées t-plot (figure 3.12) qui montrent bien l'existence des micropores.

Les valeurs numériques déduites des isothermes d'adsorption sont reportées dans le tableau 3.7. La constante énergétique (C), la surface spécifique de chaque échantillon ont été déterminés par traitement BET. Le volume microporeux, la surface micropores et la surface hors micropore ont été déterminés par la méthode du t-plot.

La surface spécifique de la fraction A02 (103,6 m^2/g) se trouve dans la gamme des valeurs généralement admises dans la littérature pour les smectites de type 2 :1 à l'état naturel (40-100 m^2/g par la méthode BET ; et de l'ordre de 600-800 m^2/g par la méthode au bleu de

méthylène). Cette valeur est pratiquement le double de la surface spécifique de la fraction A50, cette différence de surface spécifique est ici aussi due à la proportion de quartz et d'argile dans les deux fractions (valeur calculée = 54 % d'argile dans A50). L'analyse DRX et l'analyse chimique ont montré que la fraction A50 avait une forte proportion de quartz par rapport à la fraction A02, et le quartz est connu pour avoir une très faible surface spécifique (inférieure à 1 m^2/g). Parallèlement la surface spécifique et le volume des micropores sont plus élevés pour A02 que pour A50, ce qui montre qu'ils sont portés par l'argile contenue dans les échantillons. La surface hors micropores élevée des échantillons suggère qu'ils peuvent être mis en œuvre dans l'élimination, par adsorption, des impuretés contenues dans une eau.

Le traitement des fractions par une solution d'HCl à 0,5M réduit la constante énergétique C des deux échantillons, fait généralement observé pour des surfaces protonnées (Villiéras, communication personnelle). Cependant on n'observe pas de modification significative de la surface spécifique ni du volume des micropores. Certes plusieurs auteurs (Nguetnkam *et al.,* 2005 et 2007) ont observé une augmentation de la surface spécifique et du volume microporeux au cours du traitement de la smectite de type 2 :1 par un acide minéral. Ils ont attribué ces observations à la présence de silice amorphe provenant de la lixiviation, au moins partielle, des couches octaédriques des argiles. Toutefois il faut souligner que ces auteurs ont utilisé des solutions acides de concentrations supérieures à 0,5N et des temps de contact supérieurs à celui mis en œuvre ici.

En définitive l'attaque acide n'entraîne pas de modification de surface spécifique, ce résultat est compatible avec la faible évolution chimique telle que déduite des analyses des éléments en traces.

Tableau 3.6: Surface spécifique, Microporosité (t-plot).

Échantillons	Constante C BET	SS BET (m^2/g)	Surfaces hors micropore (m^2/g)	Surfaces micropores (m^2/g)	Volume micropores (cm^3/g)
A02	215	103.6 ± 1.0	81.8	26.0	0.0091
A02A	162	101.1 ± 1.1	82.1	21.5	0.0076
A50	337	56.0 ±1.0	44.0	15.0	0.0053
A50A	239	52.3 ± 0.9	42.4	12.0	0.0042

Note SS: Surface spécifique.

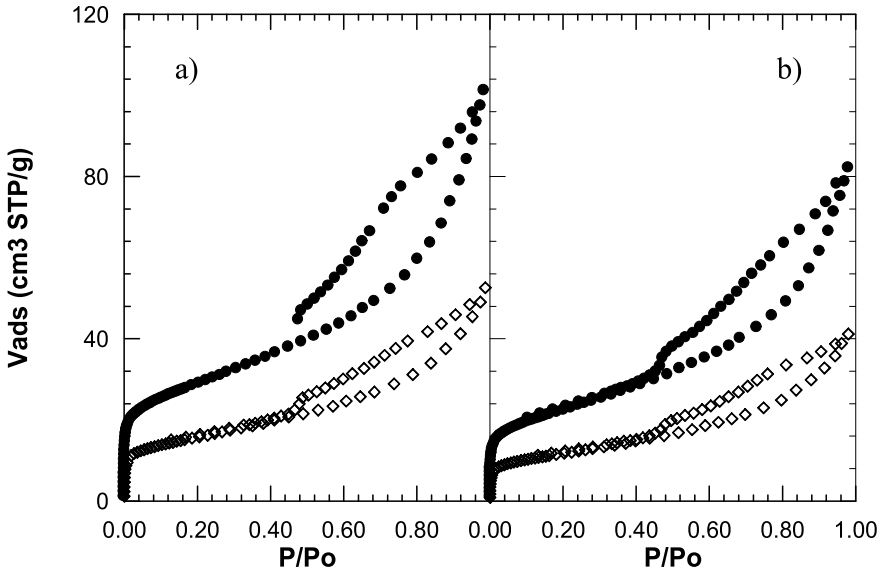


Figure 3.11 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote obtenue par volumétrie point par point, à 77K pour a) fraction argileuse (A02) et la fraction sableuse (A50) b) traitement acide de la fraction argileuse (A02A) et la fraction sableuse (A50A). ●: A02 ; ◊: A50

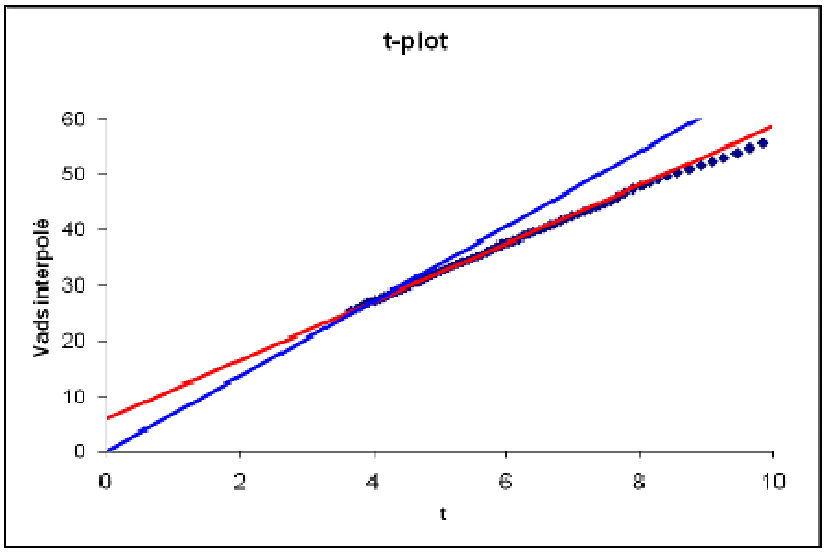


Figure 3.12 : Courbe de t-plot de la fraction inférieure à 2µm (A02) de l'argile alluviale de l'extrême-Nord Cameroun.

3.12 Analyse minéralogique quantitative

Les analyses de caractérisation précédentes présentent des résultats concordant quant à la teneur de 50% en argile dans la fraction A50, qui se justifie par le rapport de rendement d'extraction entre la A50 et la A02. Le rendement calculé par la granulométrie est de 57%, 54% par la BET, 55% par la CEC et 59% par l'analyse thermique. Cette concordance indique que la fraction argileuse A02 extraite de l'échantillon A50 est répresentative de l'ensemble de la fraction argileuse initialement présente.

L'étude minéralogique quantitative de la fraction A02 donnera une image réaliste de la fraction réactive de l'échantillon. Nous savons que notre matériau contient de la kaolinite désordonnée et des interstratifiés smectite/kaolinite. On peut proposer une analyse minéralogique quantitative de la fraction active en titant parti des analyses EDS couplées aux photos MET. Le rapport Si/Al suivant les pourcentages atomiques des éléments obtenus à l'annexe 3.1 a permis de recenser les différentes phases présentes dans l'argile alluviale. A l'aide de ces mêmes donnés on a tracé un diagramme ternaire Al-Si-Fe (Cf. Figure 3.14) qui permet de faire ressortir les compositions des quelques minéraux accessoires et de montrer que pour la A02 l'ensemble des analyses se situe sur une droite de mélange entre pôles purs : une kaolinite (représenté par le point d'analyse A2005, dont le rapport Al/Si est le plus faible) et un pôle pur smectite (représenté par le point d'analyse A2004).

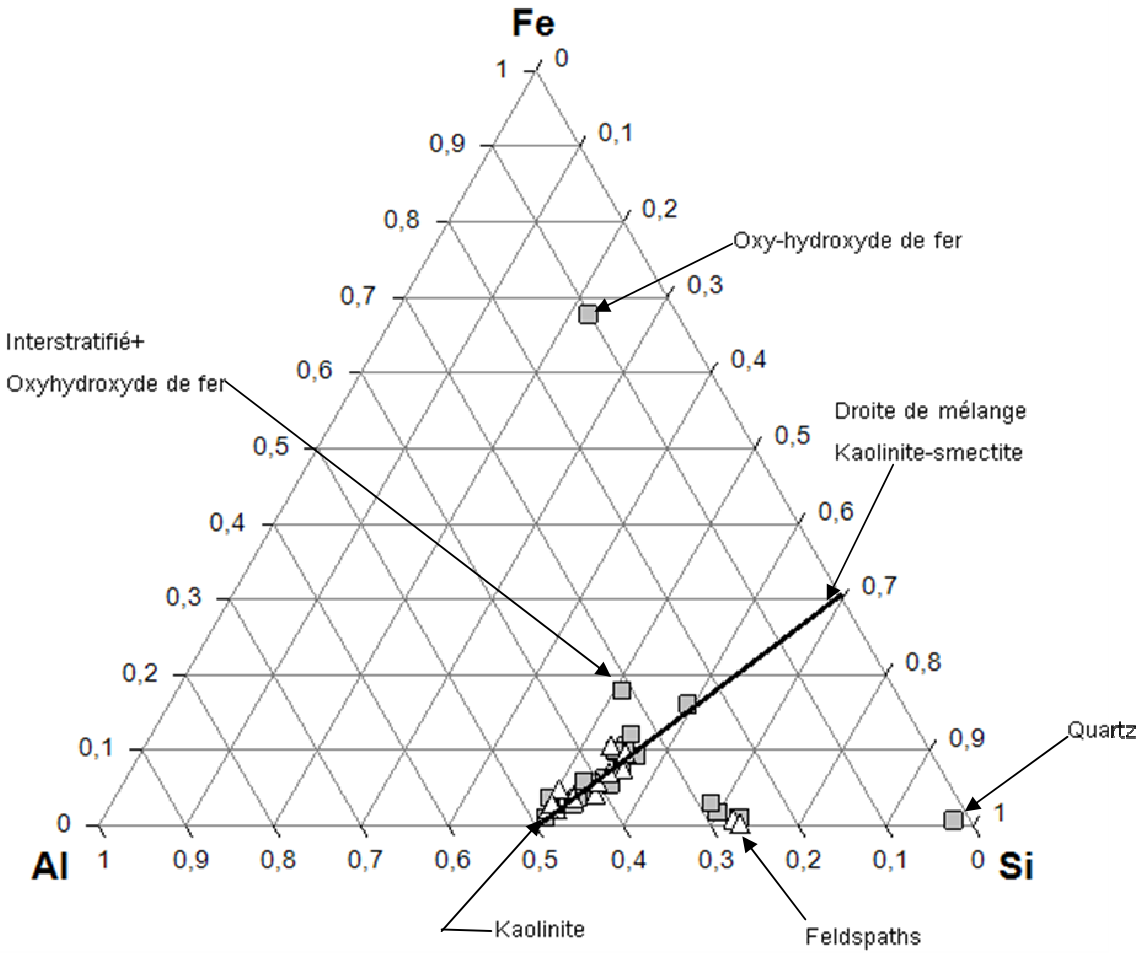


Figure 3.13 **:** Diagramme ternaire Al-Si-Fe dess analyses élémentaires obtenues en EDS au MET sur particules des échantillons A02 (Δ) et A02A (■).

Ces analyses permettent de proposer une formule structurale pour la kaolinite : Si_2 $Al_{1,95}$ $Fe_{0,05}$ O_5 $(OH)_4$, avec une teneur non négligeable en fer qui est en accord avec le caractère désordonné observé en spectroscopie infrarouge. De plus ces analyses permettent de proposer une formule structurale de la smectite : $(Si_{3,42}$ $Al_{0,58})_{tétra}$ $Al_{0,87}$ $Fe_{0,96}$ $Mg_{0,17}$ O_{10} $(OH)_2$ $(C^+)_{0,75}$.

Pour aboutir à ces calculs plusieurs hypothèses ont été posées : TiO_2 est considéré uniquement sous forme d'anatase ou de rutile (Cf. Figure 3.2) et n'est pas pris en compte dans les formules structurales ; le fer est structural et exclusivement trivalent ; la composition octaèdrique a été légèrement corrigée par rapport aux valeurs calculées et la composition totale ayant été ramené de 1,92 à 2 (total théorique par ½ maille). De plus d'autres hypothèses sont : les analyses élémentaires en Na et K sont probablement sous estimées, problème classique de volatisation d'éléments sous le faisceau et ne sont pas pris en considération dans

les calculs ; l'analyse de la CEC montre que tout le Ca échangeable correspond à la quantité totale en Ca de l'échantillon (feuillets calciques hydratables), que 75% du Mg est en position structurale et que moins de 10% de potassium est échangeable ce qui est compatible avec la présence des feuillets fermés et une possible contribution du microcline ; le point choisi comme pôle smectite de référence sur le diagramme ternaire Al-Si-Fe est pur et ne contient pas de feuillet de kaolinite. La smectite calculée présente un double caractère beidellite-smectite avec une charge tétraèdrique de 0,58 supérieure à la charge octaèdrique de 0,17. C'est donc une smectite haute charge, ce qui est compatible avec un caractère partiellement gonflant en présence de K^+ parmi les cations échangeables.

A partir des compositions élémentaires des pôles purs, on peut calculer le pourcentage de smectite dans chaque particule interstratifiée. La figure 3.14 présente la répartition en fréquence obtenue à partir de 27 particules des deux échantillons A02 et A02A. Il ressort de cette observation qu'il y a une famille d'interstratifiée autour de 20% de smectite issu du calcul et une famille équilibrée entre kaolinite et smectite (distribution large).

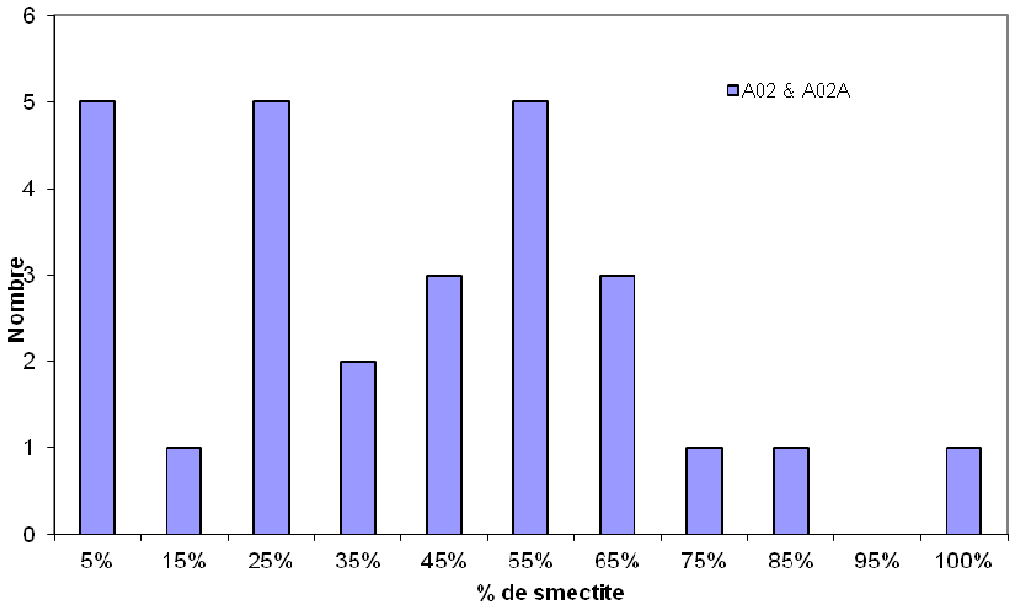


Figure 3.14 : Répartition en fréquence de la famille argileuse.

Les formules structurales de smectite et de kaolinite ayant été établies, il est possible d'estimer une proportion minéralogique quantitative (Tableau 3.7) en faisant comme hypothèse que le feldspath et l'oxy-hydroxyde de fer sont en quantité négligeables ; ce qui n'est pas le cas pour le quartz visible en DRX. On estime ainsi, par moindres carrés, la

quantité de quartz, de kaolinite et de smectite à partir des teneurs en Si, Al, Mg et Fe de l'analyse chimique du tableau 3.3. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3.7 avec une marge d'erreur de 3 à 5% pour le quartz, la smectite et la kaolinite.

Tableau 3.7 : Proportion minéralogique quantitative des phases présentes dans l'argile alluviale.

A02	**Pourcentage**
quartz	5
kaolinite	38
smectites	46
TIO_2	1
autres	1
hydratation	9
Total	100

La perte de masse calculée lors de la deshydroxylation du mélange est de l'ordre de 7,3% (Tableau 3.8) ce qui est compatible avec les résultats de TG de l'ordre de 8%.

La CEC théorique sur produit déshydratée est de 96 meq/100g ce qui est largement supérieure à la CEC mesurée autour de 62 meq/100g (Cf. Tableau 3.5).

Tableau 3.8 **:** Calcul de la perte en masse et de la CEC

		Masse molaire (g/mol)	%	Dm théorique	%	CEC	
Quartz	0,09	60	5	0	0	0	0
Kaolinite	0,14	260	38	13,9	5,2	2	1
Smectite	0,12	402	46	4,5	2,1	186	86
			89	total	7,3	CEC tot	87
				DM sur sec	8,1	CECsec	96

Ce dernier résultat confirme qu'il existe des feuillets non gonflants dans A02 tel que suggéré par la forte charge structurale calculée pour le pôle smectite sur le diagramme ternaire. Le rapport de CEC indique que le pourcentage de feuillets non gonflant est de l'ordre de 35%.

En définitive, de toutes ces observations, on a une distribution très hétérogène des rapports kaolinite-Smectite (Figure 3.13) et des teneurs en potassium très variables (annexe 3.1).

3.13 Conclusion partielle.

Il ressort de nos travaux que l'argile alluviale de la région de l'extrême-Nord Cameroun mise en œuvre dans cette étude est essentiellement constitué de smectite (beidellite à haute charge), de kaolinite, de quartz et de très peu d'illite. Ses propriétés texturales, physicochimiques et électriques sont conformes à une forte teneur en smectites. Les travaux de Nguetnkam *et al.,* (2005, 2007, 2010) et Ekodeck, (1976) ont montré que les argiles de type 2 :1 sont les principaux minéraux contenus dans les vertisols de la région de l'extrême-Nord du Cameroun. L'argile étudiée présente donc des propriétés cohérentes avec ces précédentes travaux.

Les smectites, du fait de leurs propriétés de gonflement et de leurs capacités d'échange cationique, font partie des minéraux les plus utilisés pour l'adsorption des matières dissoutes en solution ; on peut donc espérer que l'argile alluviale par ses caractéristiques et sa charge superficielle globalement négative peut être utilisée pour l'adsorption des métaux lourds des eaux usées du Cameroun.

ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LES ARGILES

CHAPITRE 4 : ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LES ARGILES ALLUVIALES.

Ce chapitre traite des phénomènes d'adsorption entre les métaux lourds des eaux usées et l'argile alluviale de l'extrême-Nord Cameroun. Pour mieux comprendre l'interaction entre les cations métalliques et la surface de l'argile, c'est-à-dire sans tenir compte de la présence d'impuretés telles que les matières organiques, nous avons préparé au laboratoire, des solutions modèles de nitrates de cuivre, de plomb, de chrome et de mercure ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$; $Pb(NO_3)_2$; $Hg(NO_3)_2$; $Cr(NO_3)_3.9H_2O$), respectivement, dont les concentrations avoisinnent celles mesurées dans les eaux usées rejetées au Cameroun. Le travail a été effectué sur deux fractions de matériaux extraits, A02 (fraction argileuse) et A50 (la fraction sableuse) ; ces fractions ont subi de traitement acide à froid. Les tests d'adsorption ont été effectués suivant le protocole décrit au chapitre 2 (Cf. paragraphe 2.5).

4.1 Cinétique d'adsorption des métaux lourds.

La figure 4.1 montre la cinétique d'adsorption des cations métalliques Cu^{2+} ; Pb^{2+} ; Cr^{3+} et Hg^{2+} par unité de masse d'argiles à pH=5,5 et à 30°C.

Pour chacun des quatre métaux, la quantité adsorbée augmente rapidement en fonction du temps puis devient constante. L'équilibre est atteint au bout d'environ deux minutes. Ce résultat suggére qu'il existe une bonne affinité entre l'argile et les ions métalliques utilisés. Les quantités adsorbées à l'équilibre varient cependant ; ces valeurs sont de 70µmol/g, 80µmol/g, 100µmol/g et 140µmol/g respectivement pour le mercure, le chrome, le plomb et le cuivre. Sachant que la CEC de A50 est 350µmol/g, pour le cas du plomb, du cuivre et du mercure on a une valeur de 175 µmol/g et celui de chrome de 120 µmol/g. Ces quantités adsorbées pour chaque ion métallique sont inférieures à la CEC. La répartition entre CEC structurale et de bordure n'étant pas connue, la CEC considérée ici est la CEC totale.

Divers travaux concernent l'adsorption des métaux lourds sur différents matériaux, cependant les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre sont supérieurs à ceux obtenus ici [Miranda-Trevino et Coles, (2003) ; Morendo-Pirajan *et al.*, (2011) ; Vengris *et al.,* (2001)]. Nos résultats sont cependant conforme à ceux de Potgieter *et al.,* (2006), qui ont étudié l'adsorption des Pb(II), Cu(II), Ni(II) et Cr (VI) sur les palygorskites.

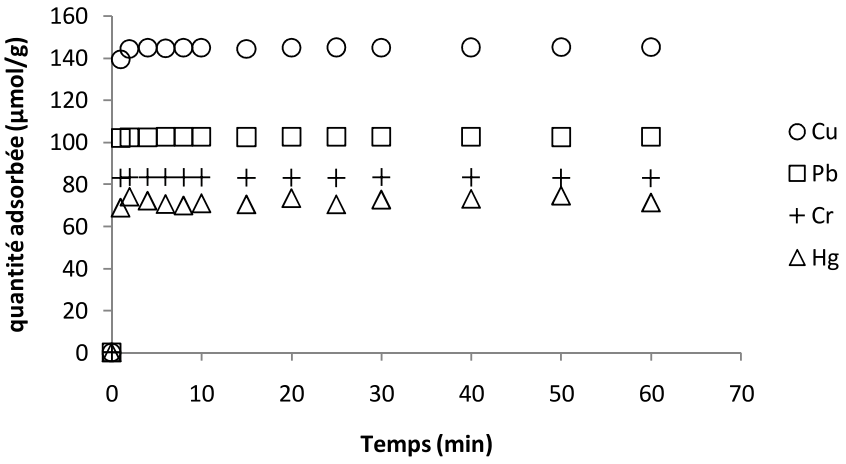


Figure 4.1 : Cinétique d'adsorption des cations métalliques sur la fraction 50µm.

4.2 Isothermes d'adsorption des métaux lourds.

L'étude cinétique a montré que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des métaux lourds sur l'argile alluviale est inférieur à 5 minutes, la température n'influence pas le phénomène d'adsorption et le pH pour une bonne rétention se situe dans le domaine de 2,5 à 5. Les isothermes d'adsorption ont été construites en respectant un temps d'équilibre de 30 minutes, une température de 30°C et un pH=5.5.

La figure 4.2 a représente les isothermes d'adsorption du Cuivre sur les fractions 2 µm et 50 µm, respectivement. Quelque soit la fraction considérée, l'adsorption du Cu^{2+} est très forte à faible concentration résiduelle, ce qui indique une forte affinité entre le cuivre et l'adsorbant. A des concentrations résiduelles de Cu^{2+} inférieures à 5,0 µmol/L, les capacités d'adsorption du Cu^{2+} sur les fractions 2µm et 50µm sont égales, au-delà de cette concentration, l'adsorption de Cu^{2+} par la fraction 2µm est beaucoup plus forte comparativement à la fraction 50µm, cependant les deux isothermes tendent à la saturation pour une concentration supérieur à 70µmol/L.

Les isothermes d'adsorption du plomb par les argiles ont les mêmes caractéristiques que les isothermes d'adsorption du cuivre (figure 4.2 b) on note notamment que la fraction 2µm adsorbe plus de Pb^{2+} que la fraction 50µm. Cette différence peut être attribuée à la plus forte proportion de smectite dans la fraction 2µm (46%). L'analyse cristallochimique a montré en effet que la fraction de 50µm possédait une forte proportion de quartz, or le quartz du fait de sa faible surface spécifique et de sa faible porosité n'est pas en général un bon adsorbant.

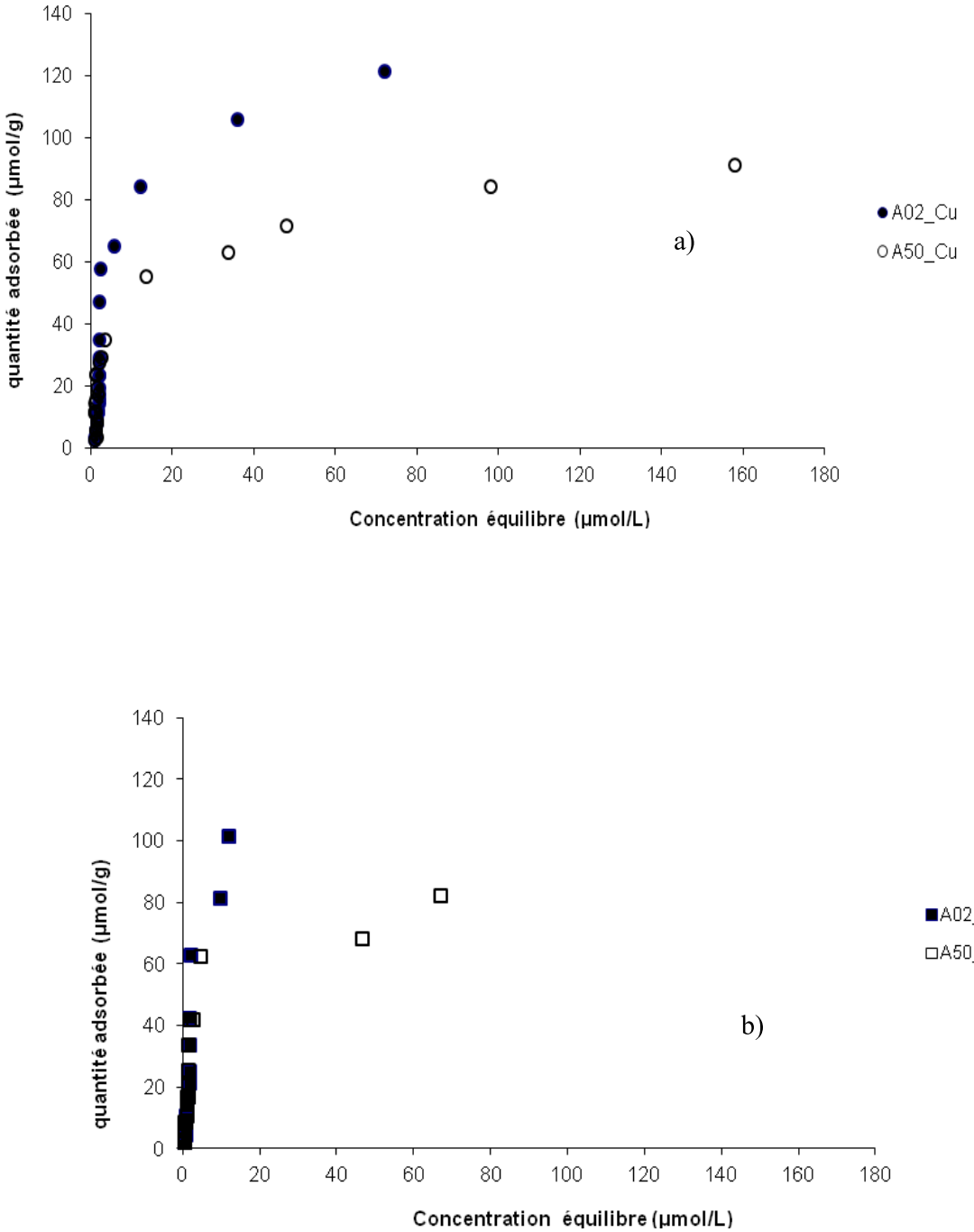


Figure 4.2 Isothermes d'adsorption du Cu^{2+} et du Pb^{2+}

Les isothermes d'adsorption du Chrome (Cr^{3+}) et du Mercure (Hg^{2+}) montrent que ces cations ont peu d'affinité avec la surface des argiles (figures 4.3a et 4.3b). Il apparait d'une part, que ces conditions ne permettent pas la saturation du Cr^{3+} et d'autre part entre 0-

50µmol/L une plage de latence du Hg^{2+} ensuite une adsorption progressive sans atteindre un palier de saturation. On peut remarquer cependant que ce phénomène est plus important pour l'adsorption de Cr^{3+} que pour l'adsorption de Hg^{2+}. On peut également souligner qu'il y a une influence de la fraction sur l'adsorption du Cr^{3+} et du Hg^{2+} tout comme l'observation faite précédemment.

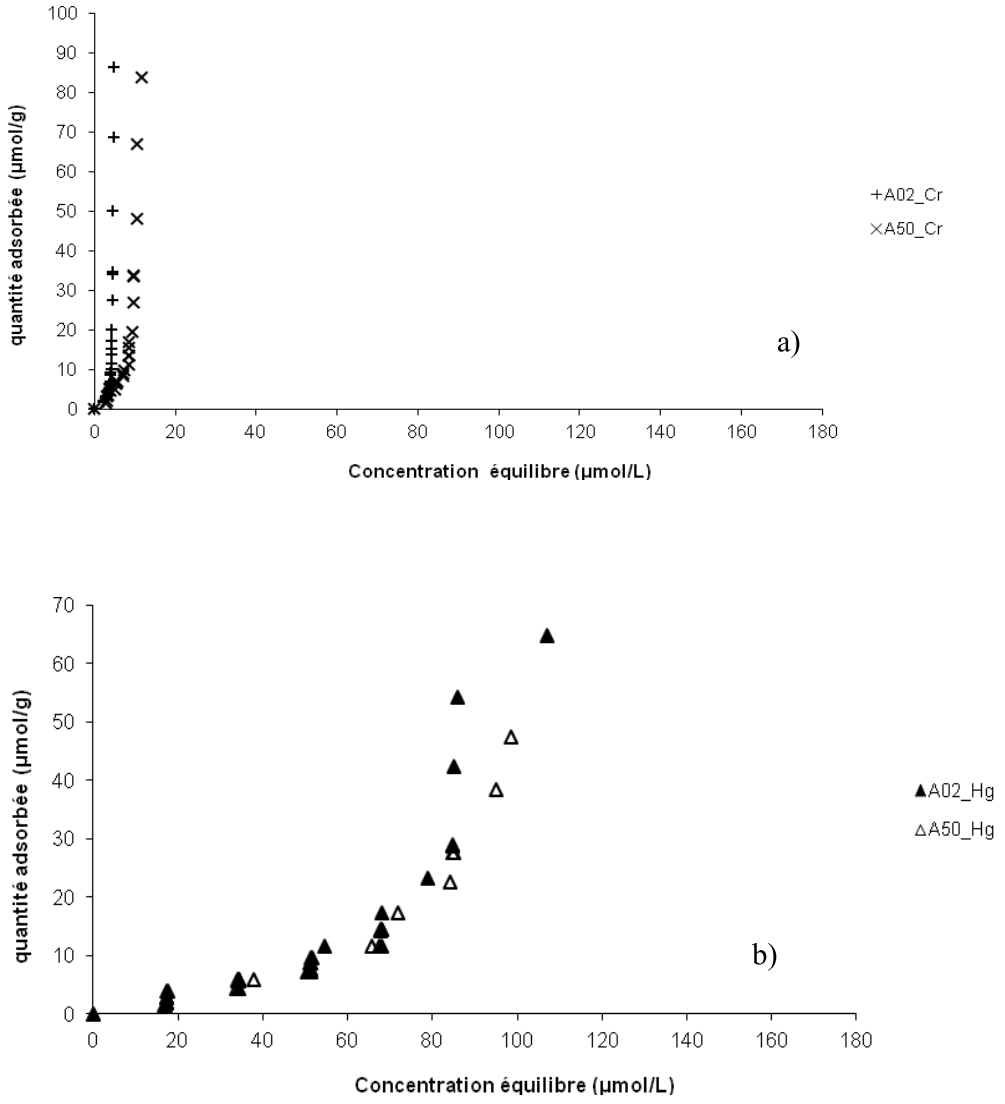


Figure 4.3: Isotherme d'adsorption du Cr^{3+} et du Hg^{2+}.

4.3 Effet de la température et du pH sur l'adsorption des cations métalliques.

La figure 4.4 présente l'effet de la température sur l'adsorption par la fraction 50µm des sels de Cu^{2+} ; Pb^{2+} ; Cr^{3+} et Hg^{2+}, le temps d'agitation étant de 1h et le pH fixé à 5,5. Les quantités de métaux adsorbées varient peu avec la température. Nous remarquons que ces

valeurs sont inférieures à la CEC de chaque métal, mais nous notons que dans le cas du cuivre, du plomb et du mercure les quantités adsorbées sont respectivement de 140µmol/g, 100µmol/g et 70µmol/g, soit 2/3 de la CEC. De plus, la quantité de chrome adsorbé est de 80µmol/g, soit 3/2 de la CEC.

De même, la variation du pH (figure 4.5) influence peu l'adsorption de Cu^{2+}, Pb^{2+}et Cr^{3+} sur le matériau (excepté aux pH de précipitation de chaque métal). Pour Hg^{2+} on observe, à l'inverse, une réduction quasi linéaire de la quantité adsorbée avec le pH. Cette réduction est cependant faible, elle est inférieure à 20% lorsque le pH passe de 3 à 9 (figure 4.5).

Le tableau 4.1 présente la répartition des espèces en solution aqueuse en fonction du pH pour les quatre ions métalliques étudiés. Il ressort de cette observation que le pH de précipitation de cuivre couvre la plage de 6 à 8, de 7 à 8 pour le plomb, de 7 à 9 pour le chrome et au delà de 10 pour le mercure. Compte tenu des variations de spéciation avec le pH, pour une bonne adsorption de ces métaux le pH doit être acide c'est-à-dire dans la zone 2,5-5.

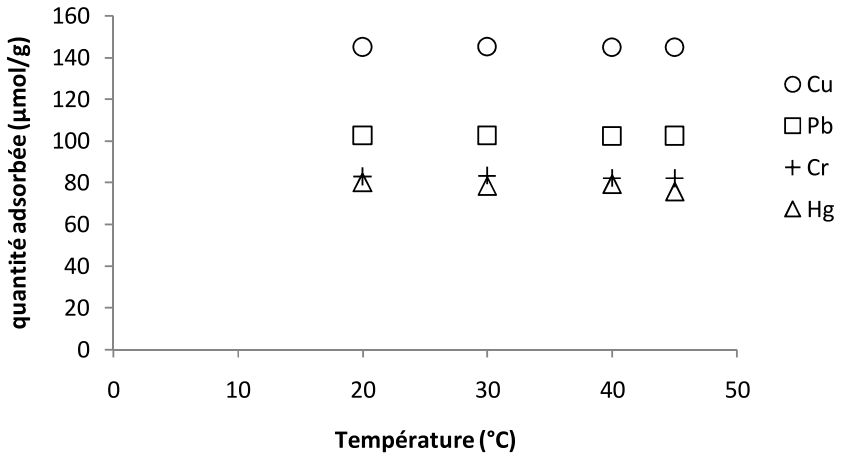


Figure 4.4: Effet de la température sur l'adsorption des 4 sels métalliques.

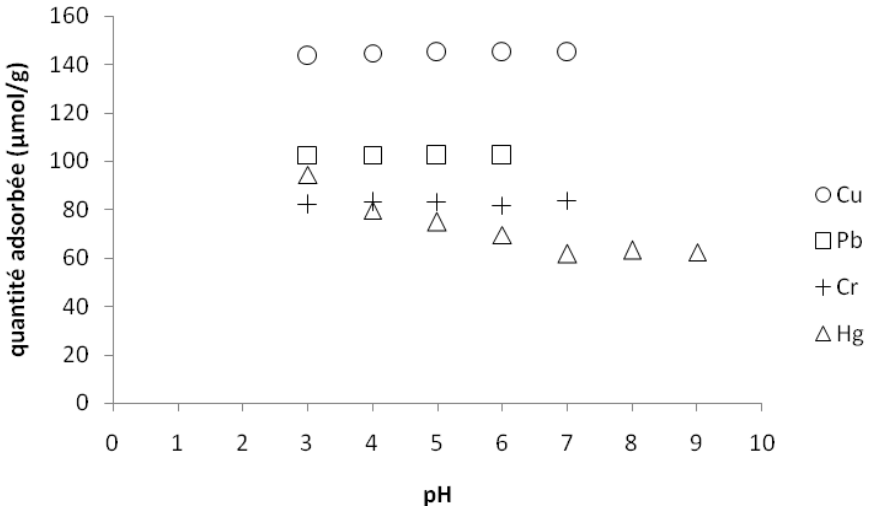


Figure 4.5 : Effet du pH sur l'adsorption des cations métalliques.

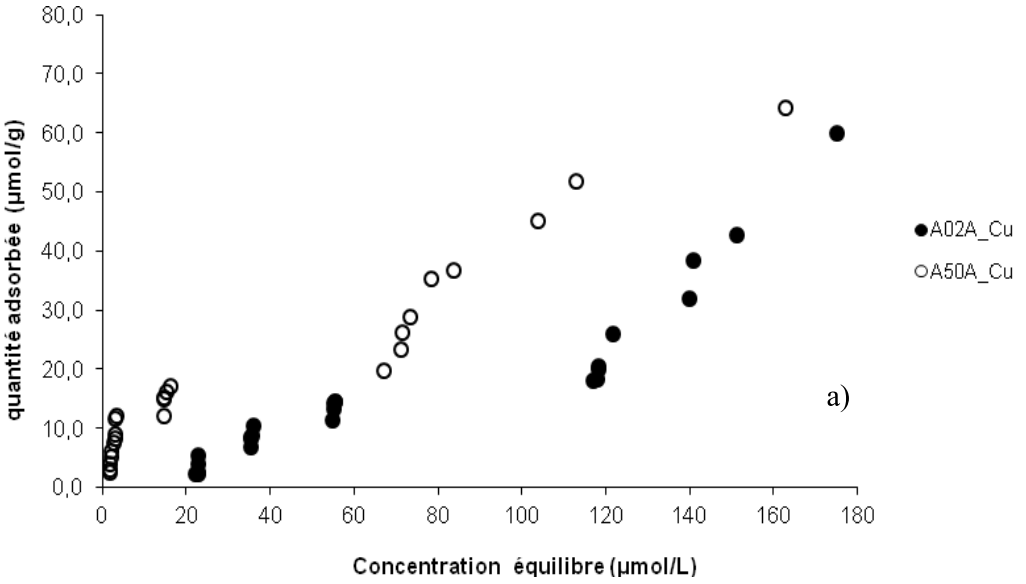
Tableau 4.1 : Diagramme de répartition des espèces en solution aqueuse en fonction du pH pour le Cr(III), Pb(II), Cu(II) et Hg(II).

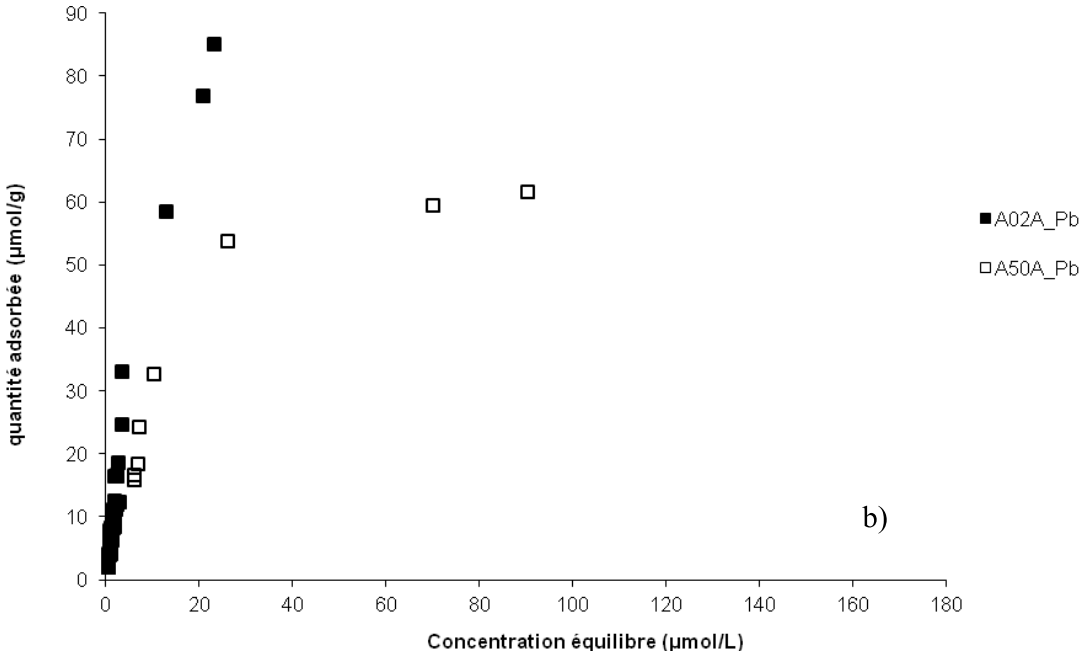
	Ions métalliques			
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Hg^{2+}
pH de précipitation	6-8	7-8	7-9	Supérieur à 10
pH d'adsorption	2.5-5	3-4		
pH de modèle	2-7	2-6	2-5	2-8
Espèces en solution	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Hg^{2+}
	$CuOH^{+}$	$PbOH^{+}$	$[Cr(OH)]^{2+}$	$[Hg(OH)]^{+}$
	$Cu(OH)_2$	$[Pb(OH)_2]$	$[Cr(OH_2)]^{+}$	$[Hg(OH)]_2$
	$Cu_2(OH)_2{}^{2+}$	$[Pb(OH)_3]^{-}$	$[Cr(OH)_3]$	
		$[Pb_2(OH_3)^{+}]$	$[Cr(OH)_4]^{-}$	

4.4 Influence de l'activation acide sur l'adsorption des cations métalliques.

La figure 4.6 a), b), c) et d) présente l'influence de l'activation acide des échantillons d'argile sur leurs capacités d'adsorption du Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+} et Hg^{2+}. L'activation acide change l'isotherme d'adsorption de Cu^{2+} de la parabole à l'hyperbole ce qui dénote une réduction de l'affinité de Cu^{2+} pour la surface de l'argile. La réduction de l'affinité du Cu^{2+} pour la fraction A50 activée (A50A) est moins marquée que pour A02A. On relève également que pour les fortes concentrations résiduelles les capacités d'adsorption de A50A et de A02A sont comparables. Contrairement au Cu^{2+}, l'activation de l'argile ne modifie pas les formes des isothermes d'adsorption du plomb (figure 4.6 b), cependant les quantités adsorbées par

l'argile activée sont inférieures à celle, de l'argile non activée, quelque soit la fraction considérée. En ce qui concerne le Cr^{3+} et Hg^{2+} l'activation acide ne modifie pas de façon notable la forme des isothermes, ni les quantités adsorbées.





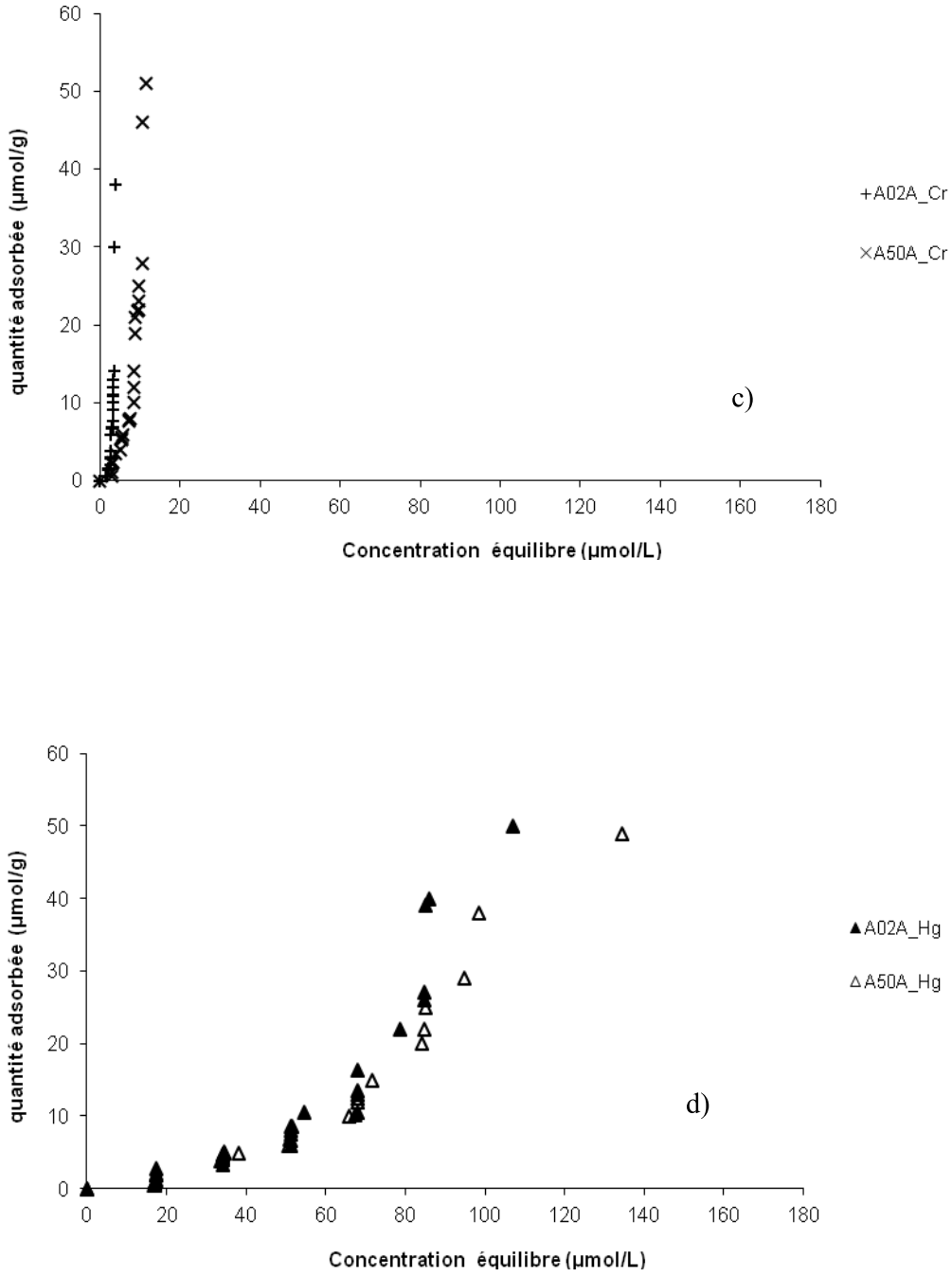


Figure 4.6 : Influence de l'activation acide sur l'adsorption des cations métalliques par la fraction argileuse (<2µm) et la fraction sablonneuse (<50µm).

Cette figure ci montrerait des classes de sites homogènes sur fond d'hétérogéneité avec une chute d'affinité très marquée pour la fraction sableuse.

4.5 Co-adsorption des métaux lourds.

La figure 4.7 présente les quantités de Cu^{2+} adsorbées en présence de Pb^{2+} ou de Cr^{3+}. Il ressort de cette observation que la présence du Pb^{2+} ou du Cr^{3+} n'a pas d'influence notable sur l'adsorption du Cu^{2+}. De même la présence de Cu^{2+} ne modifie pas de façon sensible les quantités de Pb^{2+} ou Cr^{3+} adsorbées. On peut donc à priori conclure que ces différents cations ne s'adsorbent pas sur les mêmes sites et donc les mécanismes mis en jeu sont différents.

Par ailleurs la quantité adsorbée en situation de compétition est plus élevée (de l'ordre de 120µmol/g) que l'adsorption individuelle des cations de l'ordre de 90µmol/g pour le cuivre seul, 80µmol/g pour le plomb seul, de 70 µmol/g pour le chrome seul. L'effet de compétition influence la capacité d'adsorption des métaux lourds. Cette observation suggère une forme d'adsorption coopérative, peut être sur des précipités de surface.

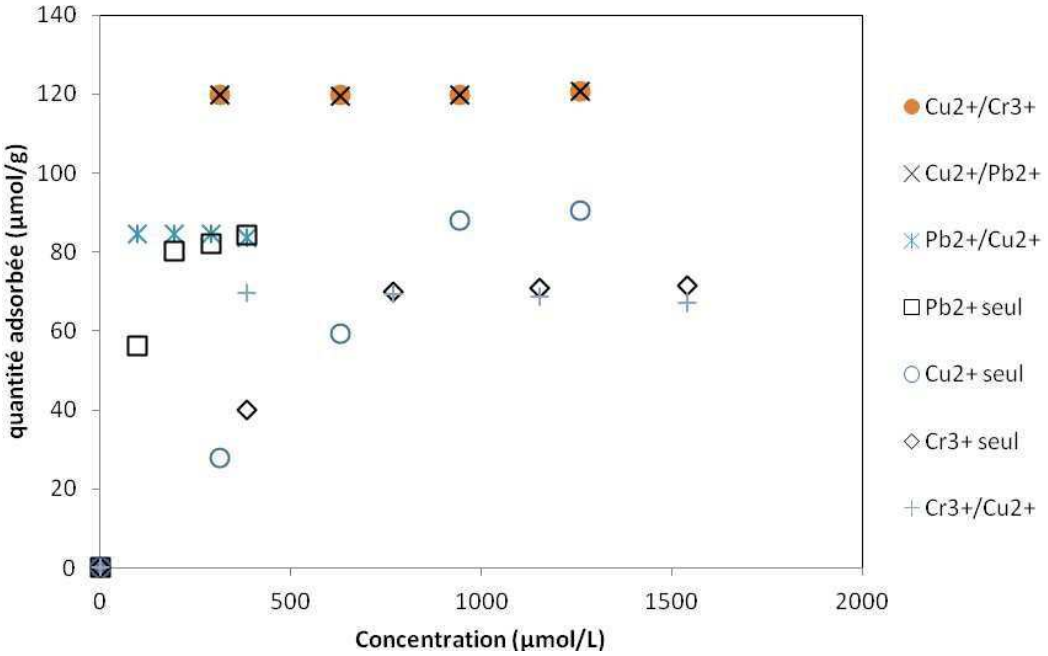


Figure 4.7 : Isotherme de sorption entre le Cu^{2+} et le Pb^{2+} et entre le Cu^{2+} et le Cr^{3+} ; conditions de manipulations: m= 1g ; C= 80 mg/L ; A50 ; [Cu, Pb, Cr] ; t= 30' ; T=30°C ; pH=5,5 ; V=0,035L.

4.6 Modélisation des isothermes.

Les équations de Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R), Freundlich, sont régulièrement utilisées pour modéliser les isothermes d'adsorptions des solutés en phases

aqueuses (Yacoumi & Tien, 1995). Nous avons donc appliqué ces équations à nos données expérimentales (Tableau 4.2). Les formes linéaires de ces équations sont les suivantes :

- Langmuir ; $\frac{Ce}{n(g)} = \frac{Ce}{n_m(g)} + \frac{1}{Kn_m(g)}$

- Freundlich ; $ln[n(g)] = ln(\lambda) + \frac{1}{n} ln(Ce)$

- Dubinin-Radushkevich ; $\ln[n(g)] = \ln[n_m(g)] - \beta\varepsilon^2$

Où Ce est la concentration à l'équilibre, n(g) la quantité (µmole) par g à l'équilibre, $n_m(g)$ la quantité (µmole) par g à la monocouche, K la constante de Langmuir, λ une constante qui indique la capacité d'adsorption de l'adsorbant, n une constante qui indique l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat, ε est le potentiel de Polanyi, dont la formule est $\epsilon = RTln\left(1 + \frac{1}{Ce}\right)$; β est relative à la capacité d'adsorption.

Les coefficients de déterminations obtenues pour les modèles de Langmuir et de Dubinin-Radushkevich, sont inférieurs à 0,9, ceci montre que ces modèles ne sont pas applicables à l'adsorption des métaux lourds aux concentrations utilisées. La compatibilité des résultats obtenus ici avec le modèle de Freundlich, est conforme avec une hétérogénéité de surface. Elle permet notamment de constater qu'il existe différents types de sites d'adsorption pour le même cation et le même adsorbat.

Les valeurs de n du paramètre de Freundlich sont presque toutes inférieures à 1, ce qui implique une faible affinité entre les métaux lourds et l'argile.

De plus ce que nous devons retenir, ces paramètres n'ont pas de sens physiques comparables pour cette étude.

Tableau 4.2: Coefficients corrélation pour les modèles de Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R), Freundlich et paramètres de Freundlich pour l'adsorption des cations métalliques sur les échantillons d'argiles brutes et activées.

	Coefficients de détermination (R^2)			Paramètres de Freundlich	
Echantillon	Langmuir	D-R	Freundlich	n	λ
Cu^{II}/A02	**0,96**	0,83	**0,92**	0,37	2,5
Cu^{II} /A50	**0,93**	0,65	0,66		
Pb^{II} /A02	0,51	**0,95**	**0,94**	0,61	9,4
Pb^{II}/A 50	0,16	0,78	0,87	0,75	11,3
Cr^{III} /A02	**0,92**	0,84	**0,91**	0,32	0,1
Cr^{III}/A50	0,79	0,70	**0,94**	0,60	0,4
Hg^{II} /A02	0,61	0,64	**0,90**	0,62	0,02
Hg ^{II}/A50	0,60	0,69	**0,92**	0,67	0,03
Cu^{II} /A02A	0,16	0,82	**0,90**	0,83	0,09
Cu^{II} /A 50A	0,68	0,78	0,89	1,96	3,7
Pb^{II} /A02A	0,58	0,79	**0,93**	1,21	7,0
Pb^{II}/A 50A	**0,96**	0,68	**0,94**	1,61	5,5
Cr^{III} /A02A	0,81	0,66	0,85	0,26	0,09
Cr ^{III}/A50A	0,73	0,83	**0,92**	0,40	0,07
Hg^{II} /A02A	0,35	0,71	**0,90**	0,53	0,005
Hg^{II}/A50A	0,78	0,80	0,73		

4.7 Interprétations et discussion.

Différents mécanismes ont été proposés pour l'adsorption des métaux lourds sur les argiles et autres adsorbants. On distingue notamment l'échange ionique, l'interaction électrostatique et la complexation de surface (Berber-Mendoza *et al.,* 2006 ; Hizal et Apak, 2006 ; Moreno-Pirajàn *et al.,* 2011 ; Faur-Brasquet *et al.,* 2002 ; Bhattacharyya et Gupta , 2008 ; Strawn *et al.,* 2004, Rivera-Utrilla et Sanchez-Polo, 2011 ; Yan *et al.,* 2008). Tous ces

modèles prennent en compte la structure, la texture et les propriétés superficielles des adsorbants d'une part et la taille, la charge et le degré d'hydrolyse des cations métalliques en solutions d'autre part.

Le diagramme de répartition des espèces en solution aqueuse en fonction du pH pour le Cr(III), Pb(II), Cu(II) et Hg(II) est donné (Tableau 4.1) l'adsorption de ces ions métalliques a été effectué à des pH inférieurs à leur pH de précipitation respectif. Les espèces ioniques que nous avons en solutions sont les suivantes :

- Pour le Cr(III) : C_r^{3+}, $[C_r(OH)]^{2+}$, $[C_r(OH)_2]^{+}$ et $[C_r(OH)_3]$
- Pour le Cu(II) : Cu^{2+}, $[Cu(OH)]^{+}$ et $[Cu(OH)_2]$
- Pour le Pb(II) : Pb^{2+}, $[Pb(OH)]^{+}$ et $[Pb(OH)_2]$
- Pour le Hg(II) : Hg^{2+}, $[Hg(OH)]^{+}$ et $[Hg(OH)_2]$

L'argile alluviale est constituée de kaolinite et de smectite ; pour la smectite les unités cristallographiques TOT (2 :1) sont continues dans les directions a et b mais sont superposées les unes sur les autres dans la direction cristallographique c. La charge globale des smectites est négative. Cette charge à l'état naturel est compensée par les cations échangeables (Bhattacharyya and Gupta, 2008a, 2008b ; Thomas *et al.,* 1999; Delgado *et al.,* 1986). Ceci donne la possibilité à l'eau et autres molécules de s'insérer dans les feuillets et de provoquer une expansion dans la direction c lors de l'hydratation des cations interfoliaires (Bhattacharyya and Gupta , 2008).

Au chapitre précédent, il est apparu que l'argile alluviale mise en œuvre ici a une charge négative même après traitement acide et que les cations échangeables sont notamment Ca^{2+}, Na^{+},Mg^{2+} et K^{+}.

La très faible influence du pH sur l'adsorption du Cr^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} et Hg^{2+} indique que la contribution de l'interaction électrostatique à l'adsorption de ces cations est négligeable ou constante. En effet, si cela avait été le cas, l'augmentation du pH aurait entrainé une augmentation des charges négatives permettant une augmentation des quantités adsorbées, d'autant que la charge nominale des cations métalliques diminue quand le pH croît. Pour le chrome, cuivre et le plomb les quantités adsorbées sont indépendantes du pH, ce qui suggère que c'est l'échange avec les cations interfoliaires qui prédomine. Pour le mercure on observe une réduction de 30% des quantités adsorbées lorsque le pH augmente. On peut donc logiquement envisager une contribution de l'interaction électrostatique à l'adsorption de Hg^{2+} ou un changement de spéciation du mercure en solution. Cependant ce phénomène peut-être associé à d'autres comme l'échange cationique et l'agrégation en surface d'hydroxydes.

La forme des isothermes d'adsorption du Hg^{2+} indique une faible affinité entre cet ion et la surface de la smectite pouvant être lié au fait que pour ce métal le pH expérimental est le plus éloigné du pH de précipitation de l'hydroxyde. Ce qui montre que le mécanisme d'adsorption est le même. Seules les quantités changent en lien avec la chute de la CEC.

Les isothermes d'adsorption de Cu^{2+} et Pb^{2+} montrent qu'il y a une forte affinité en ces deux cations et la surface de l'argile. Cette affinité se manifeste par des quantités élevées d'ion adsorbées pour des concentrations résiduelles très faibles (figure 4.5). L'activation acide de l'argile entraine une réduction importante de sa capacité d'adsorption du Pb^{2+} et du Cu^{2+}. On en déduit que l'échange cationique est l'un des mécanismes d'adsorption du Pb^{2+} et du Cu^{2+} sur des argiles mises en œuvre dans cette étude. Au chapitre précédent on établit que le traitement des échantillons avec des solutions diluées (0,5M) d'acide chlorhydrique conduisait à une réduction des cations échangeables sans modification significative de la structure et de la texture. La différence de capacité d'adsorption des deux échantillons ne peut être attribuée qu'à la baisse de la CEC de l'argile activée. Le mécanisme d'échange cationique est régulièrement évoqué pour l'adsorption des métaux lourds sur les argiles (Bhattacharyya et Gupta, 2008 ; Mirando-Trevino et Coles, 2003).

En somme toutes les valeurs de la quantité adsorbée sont en dessous de la CEC dans le cas de ces quatre métaux lourds. Or dans la mesure où on est relativement loin des pH de précipitation, ce n'est pas un phénomène de précipitation mais un problème d'échange cationique qu'on observe sur les smectites. Ceci pourrait être vérifié en analysant les cations liés au CEC présent dans le surnageant après le phénomène de l'adsorption.

En définitive l'utilisation d'un adsorbant sous forme de poudre pour dépolluer les eaux usées contenant les métaux lourds est donc une solution potentielle. Mais la difficulté à séparer la phase liquide du matériau après adsorption nécessite des méthodes très coûteuses pour le contexte Camerounais. L'objectif de récupérer facilement l'adsorbant nous a poussée à explorer la piste de formulation des pellets frittés à diverses températures dont la cohésion dans l'eau garantit une récupération facile de l'adsorbant.

ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LES BOULETTES

CHAPITRE 5: ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LES BOULETTES D'ARGILES ALLUVIALES.

L'étude de l'évolution, au cours de la cuisson, de la structure des matériaux argileux, de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques a été indispensable pour la mise en œuvre de ces matériaux dans l'adsorption des métaux lourds. Il s'agit notamment de :

- relier les modifications minéralogiques induites par le traitement thermique à leurs propriétés physiques (aspect, masse, cohésion…).
- évaluer les capacités d'adsorption de métaux lourds de diverses formulations de boulettes.

Pour mener à bien ce travail la fraction A200 (pour sa facilité d'extraction) a été utilisée. Pour la quantité argile-eau on avait un ratio de 65g/20ml. Ces boulettes formulées ont été séchés à 35°C à l'étuve, ensuite ils ont subi un traitement thermique à différentes températures : 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

5.1 Caractérisation des boulettes d'argile

5.1.1 Les diffractogrammesX des boulettes d'argile naturelle

L'annexe 5.1 montre l'évolution des diffractogrammes X au cours de la cuisson ; le tableau 5.1 présente l'évolution de la composition minéralogique qui en est déduite. Trois phases cristallines sont présentes quelque soit la température de cuisson : le Quartz, le microcline, et l'albite. La kaolinite présente dans l'argile naturelle, ne disparait totalement qu'à 600°C, ce qui est élevé ou traduit que les cuissons n'ont pas été effectuées jusqu'à l'équilibre. On note l'apparition, de l'hématite, de la cristobalite et de la mullite à 1000°C. L'albite et le microcline sont des feldspaths. Ils sont stables à haute température, d'où leur présence dans l'argile cuite à 1000°C. On note que dès 700°C, se forme un feldspath potassique qui est réassimilé par la suite.

L'apparition d'hématite (Fe_2O_3) atteste de la recristallisation du produit de déshydroxylation des hydroxydes de fer. On peut faire l'hypothèse que ces phases commencent à apparaitre aux températures supérieures à 600°C.

La disparition de la kaolinite est dû à sa transformation en mullite et en silice libre ; (Kamseu *et al.*, 2007 ; Lahsini *et al.*, 1998). Lahsini et *al.,* (1998) ont montré qu'à 1000°C une partie du Quartz est transformé en cristobalite et en tridymite. Le pic peu marqué à 4,04 Å sur le diffractogramme-X peu être attribué à la cristoballite ou aux plagioclases.

Tableau 5.1 : Evolution des différentes phases minérales déduites des DRX de l'argile alluviale de l'Extrême-Nord Cameroun.

N°	Minéral	Température (°C)					d (Å)		
		400	500	600	800	1000			
1	Quartz	X	X	X	X	X	3,35		
2	Microcline	X	X	X	X	X			
3	Albite	X	X	X	X	X			
4	Kaolinite	X	X	X					
5	Calcite	X							
6	Smectite	X	X	X	X	X	4,47	2,49	1,67
7	Hydroxyde de fer					X			
8	Hématite					X	2,21		
9	pyroxène					X			
10	Mullite					X	3,398	5,394	2,207
11	Tridymite					X	4,04		
12	Cristobalite/Plagioclases					X	4,05	2,49	2,8

X : indique la présence de ce composé à la température indiquée

5.2 Suivi de la perte de masse au cours de la cuisson

Dans l'optique de mieux maîtriser les phénomènes qui ont lieu, nous avons d'abord effectué des expériences avec des mélanges de minéraux purs puis avec de l'argile naturelle. A cet effet, deux échantillons ont été utilisé. Il s'agit d'un mélange à 50% en poids de kaolinite pure et de la bentonite pure, puis d'un mélange à 50% en poids de kaolinite et de poudre de verre.

La courbe de perte de masse du pellet kaolinite-bentonite à la forme d'un sigmoïde (figure 5.1). On observe un premier palier entre 400°C et 500°C, et un second palier entre 800°C et 1000°C. Entre 500°C et 800°C, la pente de la courbe est très forte. Ceci implique qu'a une petite variation de la température correspond une forte perte de masse. Le palier situé entre 400°C et 500°C survient après la perte de masse due au départ de l'eau physisorbée (80°C-150°C), et au départ de l'eau disposée dans l'espace interfoliaire de la bentonite. La perte de masse entre 500°C et 800°C correspond à la déshydroxylation des argiles, cette perte de masse ici équivaut à 8,63% de la masse totale. Au-delà de 800°C, il n'y a plus de perte de

masse notable, les transformations qui ont lieu correspondent à des transitions de phases avec la formation de nouveaux minéraux tel que la métakaolinite, la mulite, la cristobalite, etc…
Ces minéraux ont été effectivement identifiés sur le diffractogramme-X.

L'évolution de la perte de masse du pellet kaolinite-poudre de verre est identique à celle du boulette kaolinite- bentonite. Cependant la perte de masse (4,5%) du premier représente environ 50% de la perte de masse enregistré pour le second. La faible perte de masse de la boulette kaolinite-poudre de verre peut être attribuée à l'absence d'eau structurale pour la poudre de verre, contrairement à la bentonite.

L'allure de la courbe de perte d'eau de l'argile alluviale est intermédiaire entre un sigmoïde et une parabole. Ceci est probablement dû au fait que l'argile naturelle est un mélange composite à des proportions variables de kaolinite, smectite, illite, quartz et feldspaths (Cf. chapitre III, sur la composition de l'argile naturelle).

La formule de la kaolinite étant $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$, elle peut perdre 4 molécules d'eau par déshydroxylation. En utilisant les masses atomiques des éléments présents, le pourcentage de masse théorique que peut perdre la kaolinite pure par déshydroxylation est de 14% (masse de 4 moles d'eau sur la masse totale de la kaolinite).

Avec le même raisonnement, on obtient une perte de masse théorique de 5% pour la montmorillonite. On s'attend donc à ce qu'un mélange constitué de 50% de kaolinite et de 50% de montmorillonite en masse ait une perte de masse finale de 9.5%. D'après les résultats de cette expérience, la perte de masse mesurée à partir de 500°C est de 7.4% (après soustraction du pourcentage d'eau physisorbée, soit 8.63%-1.23%). Ces deux pourcentages sont relativement proches. La différence observée peut être attribuée aux erreurs expérimentales mais peut-être aussi à la méthode qui suppose qu'il n'y a pas d'interaction entres les constituant du mélange.

Le pourcentage de perte de masse théorique de la kaolinite étant de 14%, on s'attend à ce qu'un mélange constitué de 50% de kaolinite et de 50% de poudre de verre en masse perde 7% de sa masse. Or, à la fin de l'expérience le pourcentage de masse perdu ne dépasse pas 4%.

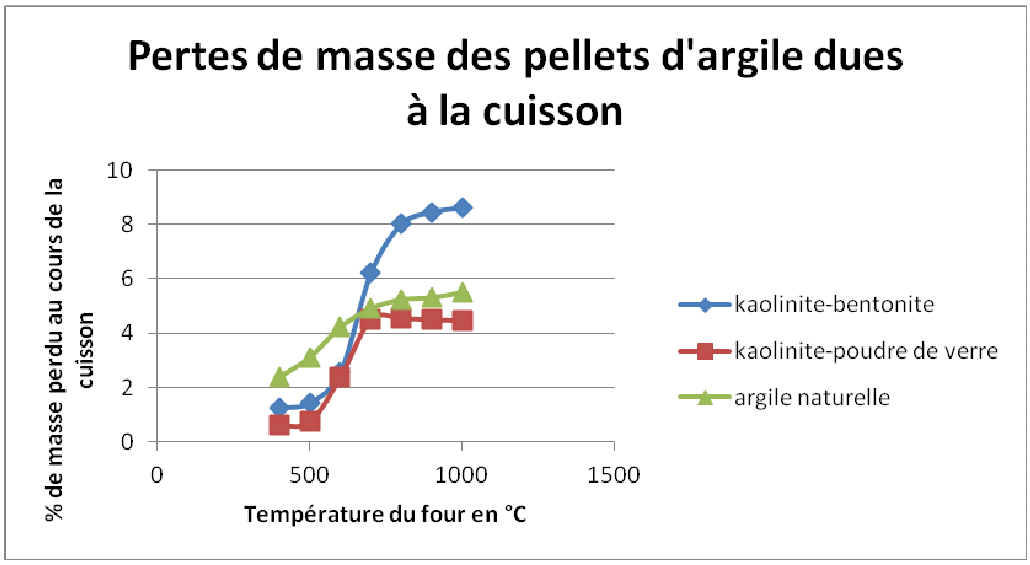


Figure 5.1: Perte de masse des boulettes de trois constitutions différentes pour des cuissons à différentes températures.

Le pourcentage de perte de masse entre 500°C et 1000°C est de même ordre de grandeur pour les boulettes de kaolinite - verre et les boulettes d'argile naturelle (3.84% et 3.15% respectivement) alors qu'il est bien supérieur pour les boulettes de kaolinite et bentonite (7.4%). Le comportement de l'argile naturelle est donc plus proche de celui du mélange constitué pour moitié de minéraux argileux et pour moitié de non hydratées que de celui d'un mélange constitué uniquement de minéraux argileux. La capacité d'échange cationique du matériau argileux du Cameroun a permis de déduire que sa teneur en minéraux argileux serait d'environ de 1/3 de la masse totale (Cf. chapitre III), ceci peut également expliquer sa faible perte de masse à la cuisson.

5.3 Stabilité de boulettes frittées.

Les boulettes sont destinées à l'adsorption des métaux lourds dans l'eau, aussi il est nécessaire de vérifier leurs tenues dans l'eau. L'objectif étant d'éviter les opérations de filtration comme dans le cas des poudres d'argile naturelle.

Pour chacune des trois compositions de boulettes utilisées au cours de l'expérience, les tableaux suivants (Tableau 5.2, Tableau 5.3 et Tableau 5.4) donnent l'aspect du surnageant ainsi que l'état des boulettes plongées dans l'eau distillée au bout de 48 heures. Un surnageant trouble signifie que des particules de la boulette ont été mises en suspension. Lorsque les boulettes sont intactes au bout de 48 heures, leur résistance mécanique est évaluée par

pression entre les doigts. Si la boulette est fragile c'est qu'elle a été déstabilisée par l'action de l'eau et s'elle ne l'est pas c'est qu'elle a conservé sa solidité après trempage dans l'eau.

Figure 5.2 : Aspects d'une boulette de kaolinite et bentonite cuite à 500°C et d'une boulette de kaolinite et bentonite cuite à 600°C), après 48h d'immersion dans l'eau.

- Boulettes constituées de 50% de kaolinite et de 50% de bentonite en poids

Tableau 5.2 : Etat des boulettes composées de 50% de kaolinite et 50% de bentonite en masse et cuites à différentes températures plongées dans l'eau distillée pour différents temps de contact.

Caractéristiques de la boulette	Observations au bout de 48 h	
	Surnageant	Boulette
Kaolinite + bentonite, séché à 60°C pendant 2 jours (échantillon KB 0)	Trouble (de couleur blanche)	Amas plastique, partiellement désagrégé, de taille à peu près deux fois plus importante que le pellet de départ
Kaolinite + bentonite, cuit à 400°C pendant 5 min (échantillon N°1)	Légèrement trouble	Boulette totalement désagrégée en particules fines déposées dans le fond du pot
Kaolinite + bentonite, cuit à 500°C pendant 5 min (échantillon N°3)	Légèrement trouble	Boulette totalement désagrégée en particules fines déposées dans le fond du pot
Kaolinite + bentonite, cuit à 600°C	Limpide	Couche externe de la boulette

pendant 5 min (échantillon N°5)		craquelée et décollée, centre de la boulette craquelée et fragile
Kaolinite + bentonite, cuit à 700°C pendant 5 min (échantillon N°7)	Limpide	Boulette intacte mais fragile
Kaolinite + bentonite, cuit à 800°C pendant 5 min (échantillon N°9)	Limpide	Boulette intacte, solide

La boulette sèche et les boulettes cuites à 400 et 500°C se désagrègent rapidement lorsqu'elles sont plongées dans l'eau. La boulette cuite à 500°C se désagrège totalement en 3 minutes alors que la destruction des deux autres est plus lente. Elle commence par la couche extérieure puis gagne peu à peu le centre de la boulette au fûr et à mesure de son hydratation (Figure 5.2).

Pour les boulettes cuites à 600, 700 et 800°C on distingue des bulles d'air qui s'échappent, traduisant l'entrée d'eau à l'intérieur du matériau argileux. Les craquelures sur la boulette cuite à 600°C sont visibles au bout de 20 minutes.

- Boulettes constituées de 50% de kaolinite et de 50% de poudre de verre en poids

Tableau 5.3 : Etat des boulettes composées de 50% de kaolinite et 50% de poudre de verre en poids et cuites à différentes températures plongées dans l'eau distillée pour différents temps de contact.

Caractéristiques de la boulette	Observations au bout de 48 h	
	Surnageant	Boulette
Kaolinite + verre, séché à 60°C pendant 2 jours (échantillon KV 0)	Légèrement trouble	Boulette totalement désagrégée en particules fines déposées dans le fond du pot
Kaolinite + verre, cuit à 400°C pendant 5 min (échantillon N°2)	Légèrement trouble	Boulette totalement désagrégée en particules fines déposées dans le fond du pot
Kaolinite + verre, cuit à 500°C pendant 5 min (échantillon N°4)	Limpide	Boulette totalement désagrégée en particules plus grossières déposées dans le fond du pot
Kaolinite + verre, cuit à 600°C pendant 5 min (échantillon N°6)	Limpide	Boulette entière et solide

Kaolinite + verre, cuit à 700°C pendant 5 min (échantillon N°8)	Limpide	Boulette entière et solide
Kaolinite + verre, cuit à 800°C pendant 5 min (échantillon N°10)	Limpide	Boulette entière et solide
Kaolinite + verre, cuit à 900°C pendant 5 min (échantillon N°12)	Limpide	Boulette entière et solide
Kaolinite + verre, cuit à 1000°C pendant 5 min (échantillon N°14)	Limpide	Boulette entière et solide

La boulette sèche et la boulette cuite à 400°C se désagrègent en quelques minutes après avoir été plongées dans l'eau. La désagrégation de la boulette sèche s'accompagne de nombreuses bulles d'air. La boulette cuite à 500°C évolue également très rapidement : des craquelures apparaissent en quelques minutes sur l'extérieur du pellet, puis l'ensemble se craquèle. Pour les boulettes cuites à 600, 700, 800, 900 et 1000°C, on distingue des bulles d'air très fines qui s'échappent, traduisant l'entrée d'eau à l'intérieur du matériau argileux.

Figure 5.3 : Aspect d'une boulette de kaolinite et poudre de verre cuite à 400°C et d'une boulette de kaolinite et poudre de verre cuite à 500°C, après 48h d'immersion dans l'eau.

- Boulettes constituées d'argile naturelle

Tableau 5.4 : Etat de boulettes composées d'argile naturelle et cuites à différentes températures plongées dans l'eau distillée pour différents temps de contact.

Caractéristiques de la boulette	Observations au bout de 48 h	
	Surnageant	Boulette
Argile naturelle, séchée à 35°C pendant 2 jours (échantillon AC 0)	Légèrement trouble	Boulette totalement désagrégée en particules fines déposées dans le fond du pot
Argile naturelle, cuite à 400°C pendant 5 min (échantillon AC 1)	Légèrement trouble	Boulette totalement désagrégée en particules plus grossières déposées dans le fond du pot
Argile naturelle, cuite à 500°C pendant 5 min (échantillon AC 2 bis)	Limpide	Boulette intacte mais fragile
Argile naturelle, cuite à 600°C pendant 5 min (échantillon AC 3)	Limpide	Boulette intacte et solide
Argile naturelle, cuite à 700°C pendant 5 min (échantillon AC 4)	Limpide	Boulette intacte et solide
Argile naturelle, cuite à 800°C pendant 5 min (échantillon AC 5)	Limpide	Boulette intacte et solide
Argile naturelle, cuite à 900°C pendant 5 min (échantillon AC 6)	Limpide	Boulette intacte et solide
Argile naturelle, cuite à 1000°C pendant 5 min (échantillon AC 7)	Limpide	Boulette intacte et solide

Lorsqu'elles sont placées dans l'eau, la boulette sèche et la boulette cuite à 400 °C se désagrègent instantanément. Des bulles d'air s'échappent de toutes les boulettes immédiatement après qu'elles aient été plongées dans l'eau sauf pour la boulette cuite à 1000°C.

Pour les boulettes d'argile naturelle, qu'on souhaite utiliser comme adsorbants, l'expérience de tenue dans l'eau a été conduite sur une durée plus longue. Au bout d'une semaine, les boulettes cuites à 600, 700, 800, 900 et 1000°C sont toujours intactes et solides.

Figure 5.4 : Boulette d'argile naturelle non cuite en cours de désagrégation et aspect d'une boulette d'argile naturelle cuite à 500°C et laissée 48h dans l'eau après pression mécanique.

- Interprétation des observations :

Lorsqu'une boulette sèche, le retrait capillaire rapproche les feuillets argileux et les forces de capillarité augmentent assurant la cohésion mécanique de la boulette dans l'air. Si la boulette est plongée dans l'eau, les forces osmotiques, dues à la forte concentration de cations compensateurs entre les feuillets ou en surface latérale des particules (kaolinites comme smectite), l'emportent sur la capillarité et la boulette se réhydrate. La réhydratation osmotique tend à éloigner ces particules les unes des autres, les forces capillaires attractives deviennent plus faibles et la boulette se désagrège (Figure 5.4). C'est ce qui a été observé pour les boulettes sèches des trois compositions différentes. La réhydratation de la montmorillonite entraîne son gonflement par hydratation des cations interfoliaires. Ceci explique l'aspect différent de la boulette de kaolinite et bentonite, qui est celui qui contient la plus grande proportion d'argile gonflante (smectite).

Lors du frittage, le départ des groupements OH entraîne un partage d'éléments entre les particules argileuses, autrement dit des points de cohésion physique au sein de la boulette. Cette cohésion s'oppose aux forces osmotiques lorsque la boulette est plongée dans l'eau. Au début du processus de déshydroxylation, les points de cohésion sont trop peu nombreux pour

lutter contre la désagrégation de la boulette, mais celle-ci se fait en particules plus grossières (Figure 5.3). Lorsque la déshydroxylation est plus poussée, les points de cohésion permettent de maintenir la boulette entière.

La diminution de la résistance mécanique des boulettes est un inconvénient pour l'utilisation des boulettes comme adsorbant. En effet, l'adsorption des métaux lourds étant lente d'un point de vue cinétique pour les boulettes, ils devront être en contact avec l'eau à traiter pendant un temps relativement long et seront sûrement soumis à des contraintes mécaniques. L'enjeu sera donc de trouver le meilleur compromis entre résistance mécanique dans l'eau et capacité d'adsorption.

En définitive, au bout d'une semaine, les boulettes d'argile naturelle du Cameroun cuits à 600, 700, 800, 900 et 1000°C sont toujours intactes et solides, et seront utilisées comme adsorbants pour la suite de notre étude de l'épuration des eaux usées chargées en métaux lourds.

5.4 Capacité d'adsorption des métaux lourds par les boulettes d'argile naturelle.

5.4.1 Cuivre

La figure 5.5 représente l'isotherme d'adsorption du Cuivre sur les boulettes d'argile naturelle (BAN) cuits à 600°C, 700°C et 800°C. Quel que soit la température de traitement à l'argile naturelle, l'adsorption du Cu^{2+} augmente avec sa concentration résiduelle en solution et atteint un palier pour des concentrations résiduelles supérieure à 350µmol/L. Cependant, BAN 600°C adsorbe plus de Cu^{2+} que BAN 700°C et BAN 800°C. L'isotherme d'adsorption du Cu^{2+} varie donc en fonction du traitement thermique appliqué à l'argile naturelle et de la concentration de la solution. L'adsorption de Cu^{2+} pour BAN 600°C passe de 12,6µmol/g à 48,7µmol/g et l'équilibre est atteint à une concentration de 400µmol/l. De plus BAN 700°C présente une quantité adsorbée de Cu^{2+} de 13,4µmol/g à 46,1µmol/g et BAN 800°C une quantité adsorbée sensiblement égale aux précédentes de 12,4µmol/g à 39µmol/g et l'équilibre est atteint tout de même à 400µmol/l.

D'une manière générale, on observe une nette réduction de l'affinité du Cu^{2+} avec l'argile cuite comparativement à l'argile naturelle (Cf. chapitre 4). Ceci se manifeste par la forme de l'isotherme et par les quantités adsorbées. Comparativement à la quantité de Cu^{2+} adsorbée à la figure 4.3, nous remarquons que le traitement thermique a influencé la capacité d'adsorption de l'argile.

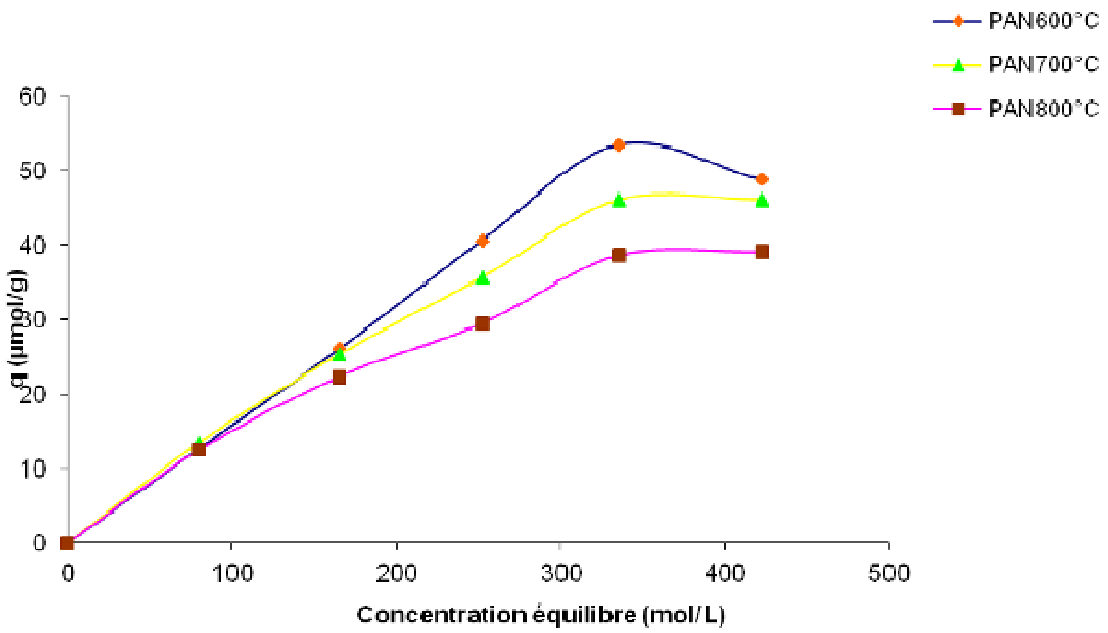


Figure 5.5 : Isotherme d'adsorption du cuivre par des boulettes frittées.

5.4.2 Plomb

La figure 5.6 représente l'isotherme d'adsorption du Pb^{2+} sur les BAN 600°C, 700°C et 800°C. L'adsorption augmente de façon quasi linéaire avec la concentration résiduelle. Les trois isothermes (BAN 600°C, BAN 700°C et BAN 800°C) présentent des allures similaires. On peut toutefois noter que BAN 600°C et BAN 700°C adsorbent mieux que BAN 800°C, le chauffage entraine donc une réduction des quantités adsorbées. De plus, ces isothermes semblent proche de la capacité de saturation (bien que la CEC de A200 pour le plomb soit de 120µmol/g) ceci étant, il reste de la CEC, donc la smectite n'est que partiellement transformée à 600°C et probablement plus ou moins très peu de smectite à 800°C.

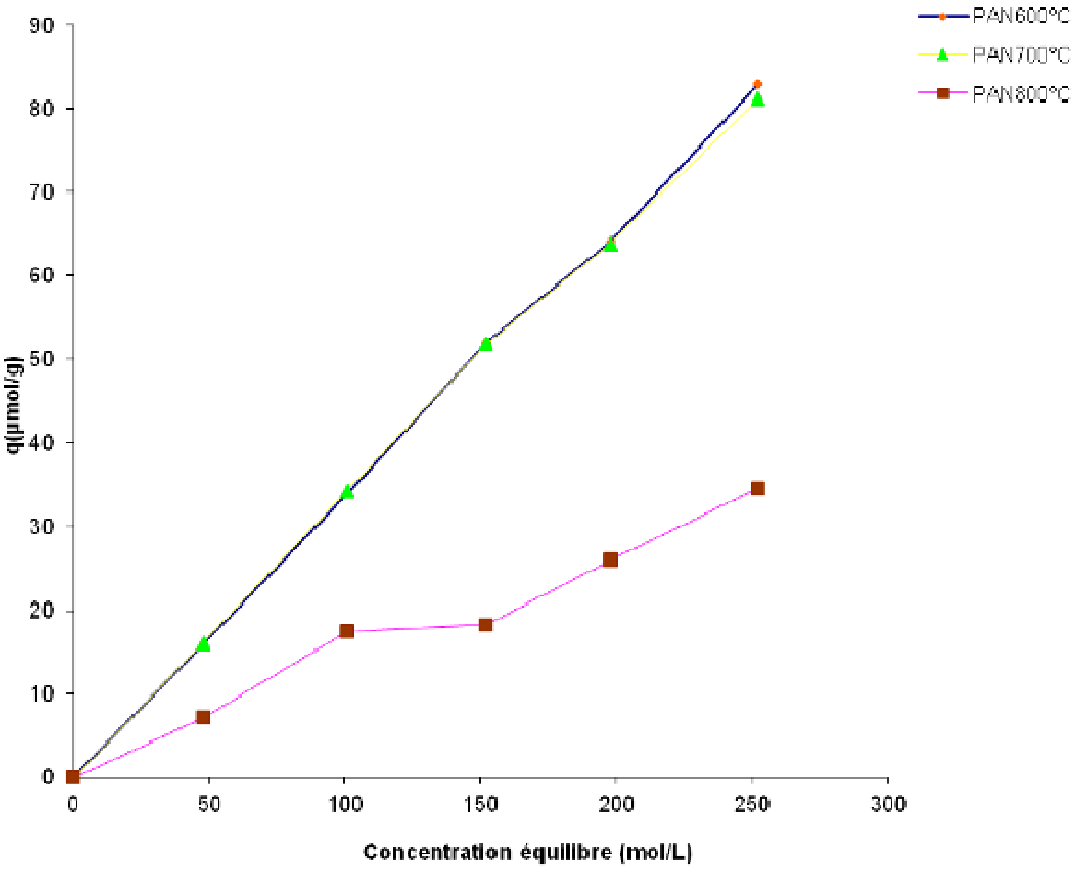


Figure 5.6 : Isothermes d'adsorption du plomb par des boulettes frittées.

5.4.3 Chrome

La capacité d'adsorption du Cr^{3+} est plus importante sur la BAN 600°C et BAN 700°C que sur la BAN 800°C à des concentrations variant de 0,0 à 255 µmol/L (figure 5.7). Les isothermes d'adsorption du Cr^{3+} sur les BAN 600°C et BAN 700°C présentent globalement la même allure avec deux phases : une faible augmentation à faibles concentrations de (0,0 µmol/L-100µmol/L) et une augmentation exponentielle à concentrations élevées de (100µmol/L-255µmol/L). Nous notons que la quantité adsorbée varie en fonction du traitement du traitement thermique, à 600°C suivant la concentration on observe une quantité adsorbée de Cr^{3+} de 8,9µmol/g à 54µmol/g ; BAN 700°C de 8µmol/g à 48µmol/g et BAN 800°C de 7,5µmol/g à 27µmol/g. Ces quantités adsorbées sont proches de la CEC qui est 80µmol/g dans le cas du Cr^{3+}. L'adsorption maximale s'observe à des concentrations variant entre 150 et 255 µmol/L.

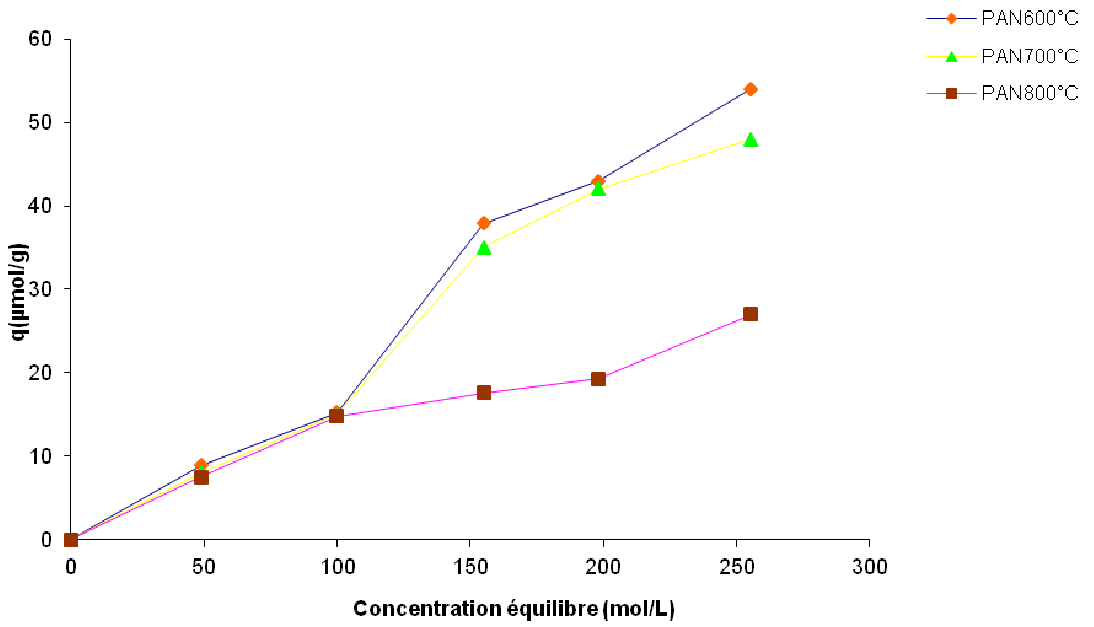


Figure 5.7 : Isotherme d'adsorption du chrome par des boulettes frittées.

5.4.4 Etude comparative de capacité d'adsorption entre les boulettes et les boulettes broyées

La figure 5.8 présente une étude comparative de la capacité d'adsorption des boulettes d'argile naturelle (BAN) et des boulettes d'argile naturelle broyées (BANB) à différents traitement thermique entre 500°C et 1000°C. Il ressort de cette analyse que le BANB adsorbe mieux le Pb^{2+} que le BAN ; on note en effet un pourcentage d'adsorption sensiblement égal à 100% pour le BANB quel que soit la température de traitement. Le pourcentage de Pb^{2+} adsorbé pour le BAN varie de 81% à 69%.

Cette différence d'efficacité entre le BANB et BAN peut être attribuée aux phénomènes de diffusion. En effet les boulettes étant de taille plus élevée que les poudres, la diffusion des ions est plus difficile et même plus limité dans les boulettes. L'augmentation de la température de frittage donne probablement une porosité moins connecté donc une diffusion des cations moins facile.

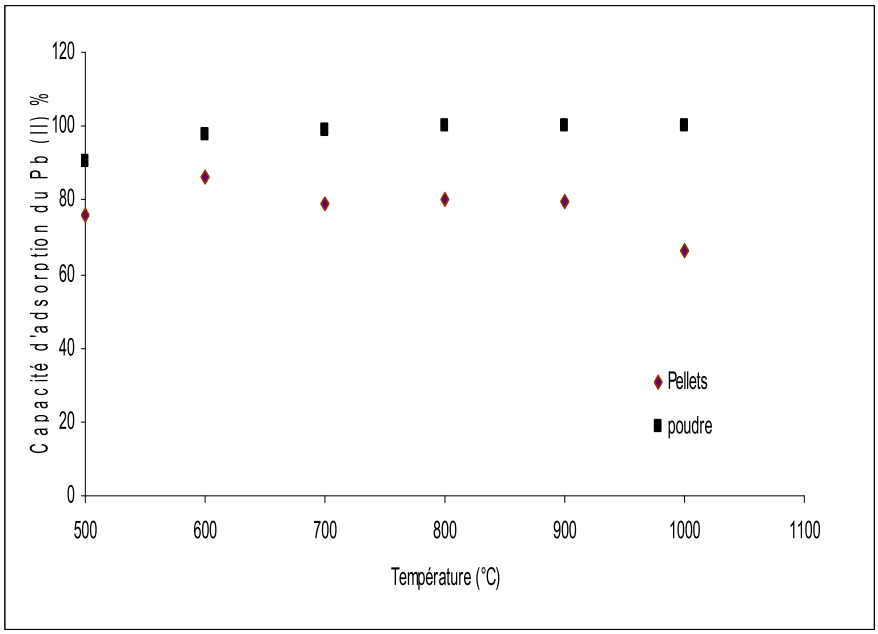


Figure 5.8 : Etude comparative de la capacité d'adsorption des boulettes et de la poudre des boulettes d'argile naturelle.

5.5 Interprétations des résultats.

Les capacités d'adsorption des boulettes entières ou broyées sont toutes inférieures à celle de l'argile naturelle qui n'a pas subi de traitement thermique. Cette différence est due à la modification des propriétés structurales et superficielles de l'argile pendant la cuisson. En effet la cuisson de l'argile entre 500°C et 1000°C entraine une modification de la structure par la déshydroxylation des feuillets d'argile suivie de la formation d'autres minéraux de structure plus compacte tel que la mullite ou la cristobalite. Une fraction des minéraux de départ est donc détruite. Par ailleurs l'argile cuite perd ses propriétés gonflantes, ce qui est susceptible de réduire sa capacité d'adsorption en solution. Au chapitre 4, on a proposé comme autre mécanisme d'adsorption des métaux lourds l'échange cationique avec les cations interfoliaires et de bordures. La déshydroxylation modifie la structure de l'argile qui ne présente plus de CEC structurale ce qui réduit donc fortement la capacité de rétention des métaux lourds.

La cuisson a causé une perte de capacité d'adsorption de 5 mol/g (différence entre boulette broyée et argile crue en poudre). Pour ces températures, le traitement thermique a donc pour effet de réduire la capacité d'adsorption. Pour expliquer la baisse de capacité d'adsorption due au traitement thermique, on peut faire l'hypothèse que les métaux lourds n'ont pas eu le temps de diffuser suffisamment pour atteindre les sites situés au cœur de la boulette pendant la durée de l'expérience. Ce sont les sites de l'extérieur de la boulette qui ont

adsorbé les métaux lourds, c'est donc comme si une partie de l'adsorbant n'avait pas été sollicitée.

Les boulettes entières conservent une bonne capacité d'adsorption (80% d'efficacité en moyenne). La capacité d'adsorption de la boulette cuite à 1000°C est inférieure, mais reste tout de même relativement efficace. On peut formuler deux hypothèses pour expliquer ces résultats : soit les phases créées par frittage à haute température ont aussi une bonne capacité d'adsorption des métaux lourds, soit la durée de cuisson était trop courte pour permettre un frittage de l'argile au cœur de la boulette.

En définitive, suite à l'observation de la figure 5.9 qui présente un schéma annoté d'une boulette d'argile après notre étude. Nous remarquons que ce traitement thermique n'a qu'affecté la peau pour conférer une bonne rigidité lors de sa manutension, mais le cœur est resté intact (argile avec ses propriétés adsorbantes) pour une bonne rétention des métaux lourds suivant les normes requises comme on l'a observée à la fin de cette étude

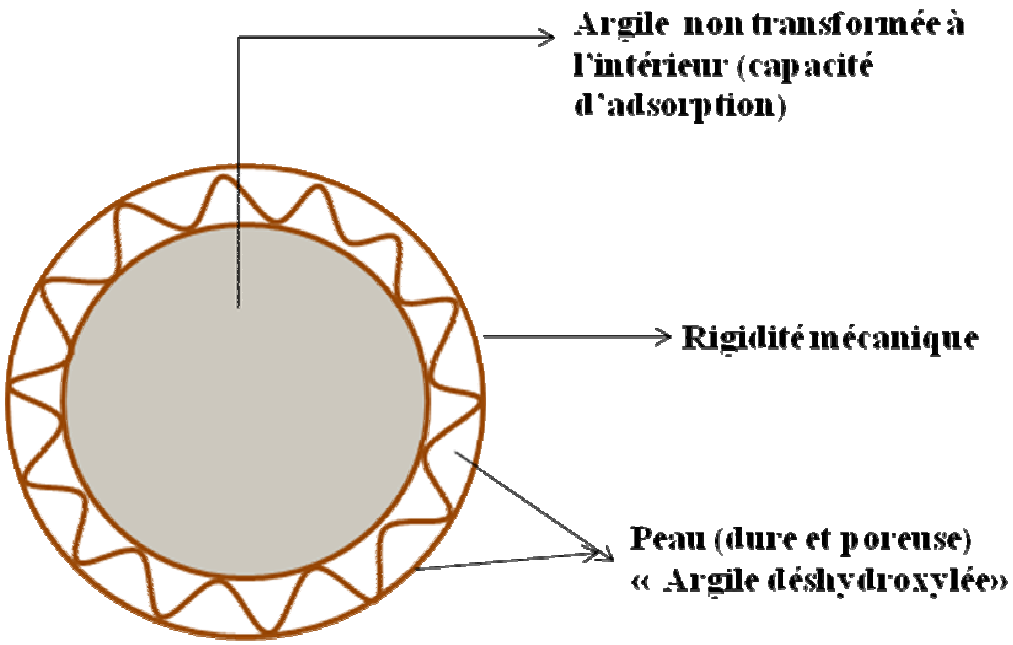


Figure 5.9 : Schéma annoté de boulette.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La pollution de plus en plus importante des eaux au Cameroun incite à rechercher des méthodes de dépollution faciles à mettre en œuvre, peu coûteuses et adaptées à notre environnement. C'est dans cette optique que ce travail a porté sur l'adsorption des métaux lourds (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+} et Hg^{2+}) par une argile alluviale de la région de l'Extrême-Nord Cameroun (sous forme de poudre et de boulettes).

Les teneurs des fractions inférieurs à 2µm (noté A02), à 50µm (noté A50) et à 200µm (noté A200), obtenus après le fractionnement de l'échantillon du sol présentent un pourcentage de distribution de 38%, 67% et de 99%. Le rapport du pourcentage de distribution entre A50 et A02 donne 55% ce qui indique une bonne séparation de la fraction argileuse.

Les analyses physicochimiques et spectroscopiques ont permis d'identifier la smectite comme le minéral principal avec une proportion de 46%, associé à des phases tels que, la kaolinite à 38%, les autres (interstratifiés…) à 10% et le quartz à 5%. La CEC de la fraction argileuse est de 62 meq/100g et celle de A50 est de 34 meq/100g. La surface spécifique est de 104 m^2/g pour la fraction argileuse qui se trouve dans la gamme des valeurs généralement admises pour les smectites et de 56 m^2/g pour la A50. La charge de surface des particules d'argiles est négative quelque soit le pH, sa valeur maximale est de 6 2,0µm/S/V/cm. L'activation acide à l'acide chlorhydrique à 0,5M de la fraction argileuse et de la fraction inférieure à 50µm induit une dilution de 18,9% de la fraction argileuse et de 7,7 % seulement de la fraction inférieur à 50µm. Cette différence de dissolution à l'attaque peut-être attribuée à la différence de composition et de granularité des deux fractions et notamment de la stabilité du quartz. L'argile alluviale traitée à l'acide présente des mêmes phases minérales que l'argile non traitée. De plus l'attaque acide étant douce comparée aux traitements couramment rapportés dans la littérature, ce traitement conduit à une protonation de la surface de l'argile sans pour autant altérer fortement sa structure. La CEC diminue de 62 meq/100g à 24 meq/100g. La surface spécifique reste constante de l'ordre de 104 m^2/g à 100 m^2/g. La charge superficielle des particules d'argiles reste négative quelque soit le pH. La caractérisation de boulettes d'argile alluviale de l'Extrême Nord Cameroun révèle les phases cristallines majoritaires qui sont suivant ces températures de 400°C- 1000°C : la kaolinite, le quartz, l'albite et le microcline. Au vue de la DRX et de l'IR les phases initiales de l'argile existent encore au cœur des boulettes alors que le traitement thermique a transformé la périphérie des

boulettes laissant intacte le cœur. Ce qui a permis de conserver les performances de la smectite pour la dépollution des eaux usées.

La capacité d'adsorption des métaux lourds de la fraction argileuse est environ deux fois supérieure à celle de la fraction inferieur à 50µm. Cette différence est attribuée à la faible teneur en smectite de la fraction inferieur à 50µm. L'affinité de l'argile (quelque soit la fraction) est forte pour Cu^{2+} et Pb^{2+} et faible pour Hg^{2+} et Cr^{3+} . Le traitement de l'argile par une solution 0,5M de HCl, modifie peu la surface spécifique, mais réduit de près de 50% la capacité d'adsorption des différents métaux louds étudiée ici.

Dans les conditions expérimentales explorées ici, il est apparu que le pH et la température n'ont pas d'effet notable sur l'adsorption des métaux lourds par l'argile alluviale de l'Extrême-Nord Cameroun. On constate par ailleurs qu'il y a peu d'influence mutuelle des cations métalliques sur leurs adsorptions.

L'analyse des résultats à permis de proposer un mécanisme d'échange cationique et de complexations de surface pour l'adsorption de Cu^{2+}, Pb^{2+} et Cr^{3+}, et un mécanisme de spéciation pour l'adsorption de Hg^{2+}.

Les isothermes expérimentales peuvent être modélisées par l'équation de Freundlich qui prend en compte le caractère hétérogène de la surface de l'argile alluviale.

Dans le souci d'éviter les processus de centrifugation/ filtration très onéreux pour le contexte Camerounais après adsorption des métaux lourds, les boulettes d'argile ont été formulés et soumis au traitement thermique aux températures comprises entre 400°C et 1000°C. Du point de vue de l'adsorption des sels métalliques, les boulettes traitées à 1000°C peuvent être écartées car elles sont moins efficaces que les autres. Les boulettes traitées à 500°C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C ont une capacité d'adsorption de même ordre. L'étude comparative de la capacité d'adsorption des poudres et des boulettes montre que pour la concentration test utilisée la perte d'éfficacité des boullettes est de l'ordre de 20 à 30% par rapport aux mêmes échantillons broyés. L'utilisation facile des boulettes et leur capacité d'adsorption des métaux lourds montrent qu'elles sont indiquées pour le traitement des eaux usées.

Toutefois à la fin de cette étude, nous nous proposons de compléter ces travaux. Il s'agira en effet :

- ✓ De caractériser les boulettes en effectuant des analyses supplémentaires telles que : thermiques, texturales, dilatométriques, chimiques, CEC, microscopies… pour mieux comprendre le mécanisme d'interaction entre les boulettes et les

métaux lourds ; d'étudier le phénomène d'adsorption qui se passe à la surface et au cœur des boulettes ;

- ✓ D'appliquer ce système de traitement à des eaux usées réelles ; d'étudier l'impact de la charge organique des eaux usées ;
- ✓ De réaliser une étude de désorption, est-ce que c'est réversible ? pour une reconcentration des métaux pour un réemploi ultérieur ; faut-il envisager la stabilisation des métaux lourds dans les boulettes usagées sous forme de produit haute température (briques en terre cuite ou granulat pour les bétons) ;
- ✓ De déterminer dans quelle mesure les constantes thermodynamiques peuvent être déduites des résultats expérimentaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abba T., Andji J.Y.Y., Sei J., Kra G., Njopwouo D. Minéralogie des argiles de Gounioubé (Côte-D'ivoire). Actes de la première conférence sur la valorisation des matériaux argileux au Cameroun, 31-47. (2001).

Adamson A W., Physical chemistry of surfaces, 3rd ed. *Intersciences publisher*, NewYork. 355p. (1990).

Ahn J. H., Peacor D. R. Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition. Clay and Clay Minerals., 34, 165-179. . (1986)

Andreoli C.Y., Robert M., Pons C.H. First steps of smectite illite transformation with humectation and dessication cycles. Applied Clay Sciences , 423-425. (1989)

AFNOR,. Détermination du pH (NF ISO 10390). Qualité des sols, volume 1, p 339-347. (1994).

Alberga L., Holm T., Tiravanti G., Petruzelli D. Environ. Technol. 15, 245. (1994)

Alvarez-Ayuso E., A. Garcia-Sanchez, Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites. Clays and Clay Minerals, 51(5), : 475-480. (2003).

Alliprandi G., Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques-I Eléments de Céramurgie et de Technologie, Editions Septima Paris, 237-250. (1979).

Alloway B. J. Heavy metals in soils. Kluwer Academic Press, Second edition. (1990)

Amacher M. C., Henderson R. E., Breithaupt M. D., Seale C. L., La Bauve J. M. Unbuffered and buffered salt method for e xhangeable cations and effective Cation-Exchange Capacity. Soil Science Society of America Jurnal , 54 1036-1042. (1990)

André C. Transport de Np (V) en milieu poreux argileux : Etude du couplage entre la chimie en solution, la sorption et l'écoulement. Thèse de doctorat, INPL, Nancy , 268p. (1997)

Auboiroux M. Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentations et applications. Thèse Université d'Orléans. France. (1998).

Aylmore Lag, Quirk J. P. Domains and quasicrystalline regions in clay systems.
Soil. Sc. Soc. Amer. Proc., 35, 652-654. (1971)

Ayse Z., Aroguz ; Gulen J. ; Evers R.H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment Bioressource Technology., 99 : 1503-1508 (2008).

Azmi W., Sani R.K., Banerjee U.C. Biodegradation of triphenylmethane dyes. Appl. Environ. Microbio. , 12. 23-29 (1998).

Bagane M. et Guiza S., Removal of a dye from textile effluents by adsorption. *Ann.chim.,* **25**(8): 615-626. (2000).

Bannister J. M., Shape sensitivity of initial sintering equations, Journal of the American Ceramic Society, 51(10). (1968).

Barbier F., Duc G., Petit-Ramel M. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. Colloids and Surfaces, 166, 153-159. (2000)

Bardot F., . Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle: Influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Thèse INPL, Nancy, 1998, 232 p.

Barrett E.P., Joyner L.G. et Hallenda P.P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computation from nitrogen isotherms. J. Amer. Chem. Soc., Vol 73, p 373-380. (1951).

Bardon C., Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux. Revue de l'IFP, 38, 621-626. (1983).

Bauer C; Jacques P; Kalt A., Photooxydation of an azo dye induced by visible light Incident on the surface of TiO2. *J. photochem. Photobiol. A: Chemistry.,* **140:** 87-92. (2001).

Bayat, B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II). Journal of Hazardous Materials B95, 251–273. (2002).

Ben Brahim J. Contribution à l'étude des systèm es eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à deux couches d'eau de la beidellite Na. Thèse de doctorat ès Sciences, Université d'Orléans, 183p. (1985)

Benkli Y.E, Can M.F. ; Turan M. ; Celik M.S. Modification of organo-zeolite surface for The removal of reactive azo dyes in fixed in fixed-bed reactors. Water Research., 39 (2-3).487 493.(2005).

Ben-Mohamed A., Franji J. P., Fontan J., Druillet A., Foulani P.,Analyses multi élémentaires semi quantitatives par fluorescence X des aérosols sols et principaux aliments du Niger, Anales de l'Université de Niamey, (1991).

Bennie D.T., Review of the environmental occurrence of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates, *Water Qual. Res. J. Can*., **34**(1): 79-122. (1998).

Ben Rhaiem H., Tessier D., Pons C. H. Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorill onites au cours d'un cycle de dessication humectation. PartI. Cas des montmorillonites calciques. Clay Minerals , 21, 9-29. (1986)

Ben Rhaiem H., Pons C. H., Tessier D. Factors affecting the microstructure of smectites.

Role of cation and history of applied stresses . Proceeding of international Clay Conference , Denver, 1985, ed. Schults L.G., Van Olphen H. And Mumpton F.A., 292-297. (1987)

Berber-Mendoza M.S., R. Layva-Ramos, P. Alonso-Davila, J. Mendoza-Barron, P.E. Diaz-Flores. Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite. J. Chem. Technol. Biotchenol. 81, 966-973. (2006).

Bérend I. Mécanismes d'hydratation des montmorillonites pour des pressions relatives inférieures à 0.95. Thèse d'Université, INPE. (1991)

Bereket G., Aroguz A. Z., Ozel M. Z. Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. Journal of Colloïd and interface science. Vol 187, Iss 2, pp 338-343. (1997)

Bergaya F., Vayer M. CEC of Clays. Measurem ent by adsorption of a copper ethylenediamine complex, Applied Clay Science, 12 275-280. (1997).

Bernache-Assollant D., Chimie physique du frittage, Editions Hermès, (1993).

Besson G. Structures des smectites dioctaédriques. Paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets. Thèse de doctorat. Université d'Orléans. (1980)

Bhattacharyya K.G., S.S. Gupta, Adsorption of a few metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. Adv. Colloid Interface Sci. 140, 114-131. (2008).

B. Hameed, Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6- trichlorophenol adsorption onto activated clay. Colloids and surfaces A: physicochem. Eng. Aspects 307 (2007) 45-52.

Bike Mbah J.B., Kamga R., Nguetnkam J.P. et Fanni J. Adsorption of pigments and free acids from shea butter on activated Cameroonian clays. European Journal of Lipid Sciences and Technology. Vol. 107, 6, pp. 387-394. (2005).

Bilong P., Eno Bélinga S.M and Volkoff B., Séquence d'évolution des paysages cuirassés et des sols ferrallitiques en zone forestière tropicale d'Afrique Centrale. Place des sols à horizon d'argile tachetée. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 314, 109-115. (1992).

Bitom D., Volkoff B. and Abossolo-Angue M. Evolution and alteration in situ of a massive iron duricrust in Central Africa. Journal of African Earth Sciences, 37, 89-101. (2003).

Blieffert C. et Perraud. Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. *Paris DeBoeck université*. 102-318. (2001).

Boeglin J. C., Technique de l'ingénieur. Traitement physicochimique de la pollution soluble. G1271., 1-18. (1990).

Bolt G . H. Soil Chemistry. B. Physico-chemical models. Amsterdam, Elsevier Eds., 527p. (1982)

Bottero J. Y., Bruant M., Cases J. M., Canet D. et Fiessinger F., Adsorption of non-ionic polyacrylamide on sodium montmorillonite : Relation between adsorption, potential, turbidity, enthalpy of adsorptions data and ^{13}C-NMR in aqueous solution-Journal of colloid and Interface Science, vol. 124**,** pp 515-527. (1988).

Bouaouadja N., Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon: Spécialité Science des Matériaux, INSA de Lyon, (1986).

Bouaziz R., Rollet A-P., l'analyse thermique tome 1: les changements de phase, Editions GAUTHIER-VILLARS, (1972).

Bouberka Z. ; Kacha M. ; Kameche S. ; Elmaleh S. et Derriche Z.; Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. Journal of hazardous materials, 119 (1-3): 117-124 (2005).

Bouras O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de l'université de Limoges soutenue le 31 janvier 2003. 162p.

Bousselmi, L. Ghrabi, A., Zayani, G., Ghozzi, K., Ennabli, M., Geissen, S.U., Weidemeyer, A., Vogelpohl, A., Bahnaman, D., Hufscmidt, D. Et Pichat, P., Solar Catalytic Treatment of Commercial Dyes. *Wastewater and Environment Research*., **1**(2) : 77-85. (2000).

Brabant, P et Gavaud, M Les sols et les ressources en terre du Nord Cameoun (Province du Nord et de l'extrême Nord). 46 cartes. *ORSTOM – MESIRES – IRA. Coll. Notice explicative,* (1985). N°103. 285p. Paris.

Bradley W. F., Clark G. F., Grim R. E. A study of the behavior of montmorillonite on wetting. Z. Krist 97, 216-222. (1937)

Brigatti M. F., Corradini F., Franchini. G. C., Mazzoni S., Medici L., Poppi L. Interaction between montmorillonite and polluants from industrial waste-water : exchange of Zn2+ and Pb2+ from aqueous solution, Applied Clay Science, 9, 383-395. (1995)

Brindley G.W. Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. (1966) Clay and Clay Minerals. 14, 27-34.

Brindley G.W., Brown G., Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, Mineralogical Society, 5 , 411-436. (1980).

Brindley G.W., Lemmatize J. Chemistry of clay and clays minerals. Newman. England : Longman scientific and technical, p319. (1987).

Brown W.F.,Srawley J.E., ASTM STP n° 410, (1966).

Brunauer, S., Emmet, P H & Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc*. Vol. 60, 309. (1938).

Brown W.F., Kaufman J.G., ASTM E399-74, ASTM STP n°632, 221, (1977).

Brunauer S., Emmett P.H., et Teller E., Adsorption of gases in multimolecula layers ; J. Amer. Chem. Soc., Vol. 60, p 309-319. (1938).

Bumpus J.A ; Brock B.J . Biodegradation of crystal violet dye the white rot fungus phanerochaete chysoporium. Appl. Environ. Microbiol., 54 : 1143-1150 (1988).

Caillère S., Henin S., Ratureau M., Minéralogie des Argiles, Tomes I et II, 2ème édition Masson et Cie, (1982).

Caillere S ; Henin S., Rautureau M. Les argiles . éd. Septima, Paris, 1989, 126p.

Capon M; Courilleu V ; Valette C Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, *Culture et technique.,* 253p ,(1993).

Cases J. M., François M. Etude des propriétés thermodynamiques de l'eau au voisinage des interfaces. Agronomie, 2 (10), 931-938. (1982)

Casteleino O., Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin: application au frittage rapide, Thèse de Doctorat de l-Université de Limoges, (2000).

Castelein O., Aldon L., Olivier-Foucarde J., Juma J. C., Bonnet J.P., Blanchart P., Fe Mössbauer study of iron distribution in kaolin raw material: influence of the température and the heating rate, Journal of the European Ceramic Society, 22. , (2002).

Cernik K., Barmettler K., Grolimund D., Ro hr W., Borkovec M., Sticher H. Cation transport in natural porous media on laboratory scale : Multicomponent effects. J. Contam. Hydrol. , 16, 319-337. (1994)

Chan L.S; Chueng W.H et Mckay G. Adsorption of acid dyes by bamboo derived actived carbon. Desalination, 218 (1-3, 5): 304- 312 (2008).

Chatain V. Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsénic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifière. Thèse de Doctorat soutenu le 24 Novembre 2004 à l'école doctorale de Chimie de Lyon, 189p. (2004).

Chapman D.L.,. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos*. Mag. 25 (1913**)** : 475.

Chatain V., Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère. Thèse de doctorat soutenu le 24 Novembre 2004 à l'école doctorale de Chimie de Lyon., 189p. (2004).

Chen E.C., Environmental assessment of the Canadian textile industry. Direction des

programmes industriels, Division des industries chimiques, Environnement Canada, Ottawa (Ont.) (rapport EPS 5/TX/1). **(1989),** 21p. Document disponible sur internet à l'adresse http://www.oecd.org/dataoecd/2/27/34003806.pdf consulté le 22 Avril 2008.

Chen C.Y., Stemberger R.S., Klaue B., Blum J.D., PickhardtC., Folt C.L.,. Accumulation of heavy metals in food web components across a gradient of lakes. *Limnol. Oceanogr*., 45 (7): 1525–1536. (2000).

Cho B.P, Yang T., Blankenship L.R. Synthesis and characterization of N-dimethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green. Chem. Res. Toxicol., 16 : 285-294.(2003)

Chrétien J. et Thieblemont M., Un mécanisme intermédiaire dans la carcinogenèse pulmonaire. Nouv ; Presse Med., 3 : 1347 S(1974).

Christensen T. H. Cadmium soil sorption at low concentration : I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. Water, Air and Soil Pollution, 21, 105-114. (1984)

Christian Colliex, *La Microscopie Électronique*, (1998).

Christidis, G.E., P.W. Scott, and A.C. Duhnam,. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegan. Appl. Clay. Sci. **12** 329-347. (1997).

Coméaga L. Dispositifs d'étanchéité par géosynthétiques bentonitiques dans les centres de stockage de déchets. Thèse de l'Université de Lyon. France. 297 p. (1997)

COMIFER,(Comité Français d'études et de développement de la Fertilisation Raisonnée), Comment bien fertiliser en grandes cultures : les amendements minéraux. Analyser et fertiliser en toutes connaissances, édition GEMAS-COMIFER, p 135-148. (1995).

Commision européenne Technical guidance document in support of commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances, partie IV, Luxembourg. Disponible sur internet à l'adresse suivante : http:// www. Hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl2-lsp2/textile_effluents/textiles_effluents_4-fra.php.consulté le 12 Mars 2008. (1996)

Correia V.M; Stephenson T; Judd S.J., Characterization of textile wastewaters: a review, *Environ. Technol*., **15**(10): 917-929. (1994).

Coughlin B. R., Stone A. T. Nonreversible adsorption of divalent metal ions Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Pb (II) onto goe thite : Effects of acidification, Fe (II) addition and picolinic acid addition. Environ. Sci. Technol ., 29, 2445-2455. (1995)

C.P.C.S, Soil Classification. Grignon : Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie, (1967).

Cuttler A.H., The behavior of a synthetic ^{57}Fe doped kaolin, Mössbauer and electron paramagnetic resonance studies, 15, 429-444. (1980).

Curkovic , L., Cerjan-Stefanovic, S., Rastove`an-Mioe , A.,. Batch Pb^{2+} and Cu^{2+} removal by electric furnace slag. Water Resource 35 (14) **:** 3436–3440. (2001). Table 5 Charge to radius ratio (Z/r) of Pb(II), Ni(II), Cr(VI) and Cu(II) Ion Ionic radius (A˚) Za/ionic radius Pb(II) 1.19 1.68 Ni(II) 0.69 2.90 Cr(VI) 0.80 7.50 Cu(II) 0.77 2.60a Valence.

Dali-Youcef Z.; Bouabdasselem H.; Bettahar N. Elimination of organic compounds by local clays. Comptes rendus chimie , 9 (10): 1295-1300 (2006).

De Boer J.H., Linsen B.G. et Osinga T.J., Studies on pore systems in catalysts. VI. The universal curve. J. catalysis, Vol. 4, p 643-648. (1965).

Decarreau . Matériaux argileux: structure, propriétés et applications, SMCF-GFA. Paris, 185p. (1990)

Degache E, Hans A.L. Le chrome et ses complexes pour le tannage des peaux l'actualité chimiques 293. 3-10. (2006).

Delgado A., Gonzalez-caballero F. and Bruque J.M. On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous Electrolyte solutions. Journal of colloid and interface science, vol 113, N°1, Septembre (1986).

Délineau T., Les argiles du bassin des charentes (France) : Analyses typologique, cristallochimique, spéciation du fer et applications, Thèse INPL, 597 p. (1994).

Delon J.F et Cases J.M., La mesure de la porosité d'adsorbants à canaux de diamètre constant à partir des isothermes d'adsorption de gaz. J. Chim. Phys., 4, pp 662-666. **(1970).**

Delon J. F.,Lietard O., Cases J. M., Richard M., Sauret G., Maume J. P., Possibilités d'emploi des kaolins de Charente dans le coulage des papiers et cartons, Bull. Minéral., 105. (1982).

Delon J. F., Yvon J., Vauquelin M., Imcorporation des argiles des Charente dans les pâtes de grès cérames, l'Industrie Céramique, 769. (1983).

DEPA (Danish Environmental Protection Agency., Survey of azo-colorants in denmark, toxicity and fate of azo dyes., (2000), 65p.

Djakou R. et Thanon S.Y. ,- Ecologie (géologie), Afrique intertropicale, Doc., Bordas, (1986), 167p.

Djoufac W., Kamga R., Figueras F., Njopwouo D., Acid activation and bleaching capacity of some Cameroonian smectite soil clays. Applied Clay Science 37 149-156. (2007).

Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau . Mis en ligne le 22 décembre 2000, consulté le 08 janvier 2009.

Douglas M. C., McEwan C., Wilson M. J. Interlayer and interaction complexes of clay minerals. In : Crystal Structure of Caly Minerals and their Identification, Brindley G. W. and Brown G. eds. Mineralogy Society , London, 167-248. (1980)

Drits V. A., Tchoubar C. X-ray diffraction by discordered lamellar structures : Theory and application to microdivided silicates and carbons. Springer Verlag. New York, Berlin, Heidelberg , 371p. (1990)

Drits V. A., Kossovskaya A. G. Clay minerals : Smectites and mixed-layer formation. Moscow, Nauka (in russian), 212p. (1991)

E. Abbe, « *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung* », dans *Archiv für mikroskopische Anatomie*, vol. 9, p. 413-468. (1873).

Egloffstein T. A. Ion exchange in geosynthetic clay liners . Geotechnical fabrics report . 15 (5), St. Paul :USA. (1997)

Ekodeck, G.E. Contribution à l'étude de la nature et du comportement géotechnique desdépôts superficiels gonflants du Nord Cameroun. *Thèse 3ème cycle, Sci. Ter. Université de Grenoble, 181p.* (1976).

Ekosse G. The Makoro kaolin deposit, south eastern Botswana: ist genesis and possible industrial applications Applied clay science , 16, 301-320. (2000).

Ekosse G. Provenance oft he Kgwakgwa kaolin deposit in southeastern Botswana and ist possible utilization Applied Clay Science, 20, 137-152. (2001).

Elprince A. M., Vanselow A. P., Sposito G. Heterovalent, ternary cation exchange equilibra: NH^{4+} -Ba^{2+} -La^{3+} exchange on Montmorillonite. Soil Science Society of America Journal, 44, 964-969. (1980).

Elssas F., Sodron J., Robert M. Illite-smectite alteration and accompanying reactions in Pennsylvanian underclay studied by TEM. Clay and Clay Minerals . 45, 390-403. (1997)

Emad N., El.Qada ; Stephen J. et Gavin M. W. Adsordption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons . Chemical Engineering Journal, 135 (31) : 174-184. (2008).

Enviro-Protect (Organisation Internationale Pour La Protection De L'Environnement En Afrique Centrale)., Normes environnementales et procédures d'inspection des installations industrielles et commerciales au Cameroun. (2007), 118p. (disponible sur internet à l'adresse www.enviroprotect.org consulté le 10 Août 2008).

Eric D.Davies and Jabeen Nustrat.. The adsorption of herbicides and pesticides on clay Minerals and soils. Part I. Isoproturon. Journal of Inclusion phenomena and Macrocyclic Chemistry, 43, pp 329-336. (2002).

Eric D.Davies and Jabeen Nustrat. The adsorption of herbicides and pesticides on clay Minerals and soils. Part II. Atrazine. Journal of Inclusion phenomena and Macrocyclic Chemistry, 46, pp 57-64. (2003).

Espantaléon, A.G., Nieto, J.A., Fernandez, M. and Marsal, A. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. Applied Clay science, 24, pp 105-110. (2003).

Espiau P. et Peyronel A., L'acidité d'échange dans les sols : méthode de détermination de l'aluminium échangeable et des protons échangeables. Science du sol, 3, pp 161-175. (1976).

Espiau P., Le complexe absorbant. In.: M. Bonneau and B. Souchier (Eds), Pédologie, tome II, Constituants et Propriétés du sol. Paris, France: Masson, 489-510 (1994).

Eswaran H. and T. Cook, Classification and management-related properties of vertisols in proceedings of a Conference held at ILCA on the Management of vertisols in Sub-saharan Africa , pp. 64-84. (1988).

Evans L. J. Chemistry of metal retention by soils. Environ. Sci. Technol., 23,
1046-1056. (1989)

Faisandier K. Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse, Université d'Orléans(1997).

Fallavier P., Babre D. et Breysse M., Détermination de la capacité d'échange cationique des sols tropicaux acides, l'agronomie tropicale, Vol. 40, 1976, pp. 298-307. (1985).

Farmer V.C,. In the infrared spectra of minerals edited by V.C Farmer, (Mineral . Soc. London, 1974) 331.

Faur-Brasquet C., Z. Reddad, K. Kadirvelu, P. Le Cloirec Modeling de adsorption of metal ion (Cu^{2+}, Ni^{2+}; Pb^{2+}) onto ACCs using surface complexation models. Applied Surface Sci. 196 ; 356-365. (2002).

Flavio A. P., Ana C. M.; Yoshitaka G. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. Boiressource technology., 99: 3162-3165. (2008).

Gaboriau H. Interstratifiés Smectite-Kaolinite de l'Eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. Thèse Université d'Orléans. France, 273 p. (1991).

Gaines G. L., Thomas H. C. Adsorption studies on clay mineral : II. A formulation of thermodynamics of exchange adsorption. Journal of Chemical Physics, 21, 714-718. (1953)

Garcia-Miragaya J., Page A. L.,. Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. Soil Science Society of Ammerica Journal, 41, 718-721. (1977).

Gavaud M., Muller J.P. and Rieffel J.M. , Nomenclature rules of soil horizons and pedological features. Afirst approximation adopted for the mapping of the benue valley soils in North Cameroon, Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., Vol. 14, pp. 169-173.(1975).

Gavaud M.and Muller J.P. Soil map of Cameroon in Les Atlas Jeune Afrique, Ed., Paris, pp. 25-27. (1980).

Gigon Fernand,. Le 400ème chat ou Les pollués de Minamata, édition Robert Laffont. Goldberg, (1975).

Glaeser R. Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse de doctorat d'état, Université Paris VI (1953) .

Glandus J. C., Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Limoges, (1981).

Gomina M., Cherman J.L., Ostersock F., Bernhart G., Mace J., Fracture Mechanics of Ceramics, Editions R.C. Bradley et al.- Plenum Press- N.Y. London , (1986) , 7.

Goszczynski A.S; Paszczynski M. B; Pasti-Grigsby R. L; Crawford; Guggenhein et Matin R.T., In joint report of AIPEA and CMS nomenclature committees. *Clays miner.*, **30**: 257. (1995).

Gouy G., Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte. J. Phys. Theor. Appl. 9 : 455-468. (1910).

Goyette M. L., Lewis B. A. G. dK in screening-level ground-water contaminant transport model . J. Environ. Eng ., 121, (7), 537-541. (1995)

Greeg S.J. et Sing K.S.W., Adsorption, surface area porosity, 2nd ed., Academic Press, London, 303 p. (1982).

Griffith A. A., Phil. Trans. Roy. Soc., 221A, 163. (1920).

Guinier A., Théorie et technique de la radiocristallographique, 3ème éd., Dunod, Paris, (1964) 303 p.

Gurusamy Annadurai ; Lai Yi Ling ; Jiunn-Fwu Lee. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis *Journal of Hazardous Materials.,* **152 (**1) : 337-346. (2008).

Güven N. Smectites . In : Hydrous phyllosilicates, Reviews in Mineralogy, Vol. 19, ed., S. W. Bailey , 497-559. (1991)

Hameed B.H et El-Khaiary M.I., Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and

subsequent gasification with CO_2. *Journal of Hazardous Materials* **57.,** (2-3): 344-351. (2008).

Hameed B.H. et Daud F.B.M., Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: *Hevea brasiliensis* seed coat. *Chemical Engineering Journal*., **139** (1): 48-55. (2008).

Harvey, N.W., Chantawong, V.,. Adsorption of heavy metals by ballclay: their competition and selectivity. Journal of Tokyo University of Information Sciences (August), 78–86. (2001).

Harte J., Holdren C., Schneider R., Shirley C.,. Toxics A to Z, A Guide to Everyday Pollution Hazards. *University of California Press*, Oxford, England **,** p. 478. , (1991).

Hendershot W.H., Duquette M. A simple Barium chloride method for determining Cation Exchange Capacity and exchangeable cations. Soil Science Society of America Journal, 50 605-608. (1986).

Hendricks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T. Hydtration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. J. Am. Chem. Soc., 62, 1457-1464. (1940).

Henriette Z.A., Kamga R. et Nguetnkam J.P. Activité insecticide des formulations poudreuses a base d'argiles activées et d'huiles essentielles. Actes de la première Conférence sur les Matériaux Argileux d'Afrique Centrale. Yaoundé, 19-22 Novembre (2008).

Hiemenz P. C., Principles of colloid and surface chemistry. 2nd ed. Revised and expanded pp 484-495. (1988).

Hizal J., R. Apak, Modeling of copper and lead adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. J. Colloid Interface Sci. 295, 1-13. (2006).

Holtzapffef T., Les Minéraux argileux: préparation, analyse diffractiométrique et détermination, Société Géologique du Nord, 12. , (1985).

Hüseyin P. ; Ilhan U. ; Fuat G., Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust. *Bioresource Technology.,* **99** : 2009-2017. (2008).

IARC. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Chromium, nickel and welding. IARC Lyon 40. (1990)

Ibrahim M. B; Poonam N.; Datel S.; Roger M., Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. *Bioresource Technology.,* **58** : 217-227. (2006).

Ilaria C.; Silvia T.; Andrea S. et Fabrizio B.. Fungal laccase, cellobiose dehydrogenase, and chemical mediators: Combined actions for the decolorization of different classes of textile dyes. *Bioresource Technology.,* **99** : 7003–7010. (2008).

Inglis C. E., Trans. Inst. Nav. Arch., (1913), 55, 219.

Irvin G. R., Hanbuck der Physik, Editions-Springer Berlin, (1958), 6, 551.

Jefferson D.A., Tricher M. J., Winterbottom A. P., Electron microscopy and Mössbauer spectroscopic studies of iron-stained kaolinite minerals, Clays and Clay Minerals, 23, 355-360. (1975).

Jobin Paul,. Maladies industrielles et syndicats au Japon*,* éditions de l'EHESS. (2006).

Junghanns C.; Gudrun K.; Dietmar S.,. Potential of aquatic fungi derived from diverse freshwater environments to decolourise synthetic azo and anthraquinone dyes. *Bioresource Technology.,* **99** : 1225–1235. (2007).

Kaloga B., Le manteau kaolinitique des plaines du centre-sud de la Haute Volta (Burkina Faso). Dynamique de relation avec le manteau smectitique,. Edition de l'ORSTOM Paris, (1987).

Kamga R., Kayem G.J., Rouxhet P.G., Adsorption of gossypol from cottonseed on oxides. J. Colloid Interface Sci. 232 198-206. (2000)

Kamseu E., C. Leinelli, D.N. Boccaccini, P. Veronesi, P. Miselli, Giancarlo Pellacani, U. Chinje Melo. Charactérisation of porcelain composition using two china clays from Cameroon. Ceramic International 33 (2007) 851-857.

Kavitha D. et Namasivayam C. Capacity of activated carbon in the removal of acid brillant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters chemical Engineering Journal 139 (3): 453-461. (2008).

Kingery W.D.,Bowen H. K., Uhlmann D. R., Introduction to ceramics, 2nd Edition John Wiley and Sons, (1976).

Kim Y., Cygan R. T., Kirkpatrick R. J. – ^{133}Cs NMR and investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, (1996) **,** 1041-1052.

Klugler, H., Ottner, F., Froeschl, H., Admacova, R. and Schwaighofer, B.. Applied Clay Science. 21, pp 45-58. (2002).

Konan K.L. Thèse de doctorat à l'Université de Limoges (France). Spécialité :Matériaux céramiques et traitements de surface. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Soutenue publiquement le 05 Juillet 2006. 144p.

Konta J. Clays and man: clay raw materiels in the service of man, Appl., clay sci., 10: 275. (1995).

Kozaki T., Sato H., Sato S., Ohashi H. Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite. Engineering Geology, 54, 223-230. (1999)

Kranz G, Wiegmann J, Číčel B, Influence of chemical composition and structure of smectites on phases developing during heat treatment in Tenth Conference on Clay Mineralogy and Petrology, Ostrava, August 26-29, (1986).

Krishna Mohan K., Marion G. Red, Scott Fogler H. Formation damage in smectitic sandstones by high ionic strength brines. Colloids & surfaces, 154, 249-257. (1999)

Lahsini A, Bentama J, Addaou A, Rafiq M Caractérisation physico-chimique et étude du frittage d'une argile destinée à l'élaboration de membranes de filtration tangentielle, J. Chim. Phys. 95, 1001-1019, (1998).

Langmuir D. Aqueous environmental geochemistry. Prentice-Hall. 600 p. (1997)

Lefèvre F. Etude du transport transitoire de transuraniens dans un sol. Etude expérimentale et modélisation tenant compte de la spéciation. Thèse de doctorat. INPL, Nancy, 258p. (1996)

Legros J.P.,. Les grands sols du Monde, presses polytechnique et Universitaires Romandes. (2007), 574 p.

Li Fan; Yanwei Z. ; Weishen Y. ; Guohua C. ; Fenglin Y Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. *Dyes and Pigments.,* **76** (2): 440-446. .,(2008).

Lin, S.H., Lai, S.L., Leu, H.G., Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process. Journal of Hazardous Materials B76, 139–153. (2000).

Lozet, J. et Mathieu, C. Dictionnaire de science du sol. Technique et documentation. Lavoisier, (1986), 269p.

Mackenzie, R. C. The differential thermal investigation of clays. Mineralogical society, London , (1957) , 456p.

Madsen F. T., Mitchell J. K. Chemical effects on clay hydraulic conductivity and their determination. In : Mitteilungen des Institutes fur Grundbau und Bodenmechanik 135, ETH, Zurich, Suisse, 66p. (1989)

Malden P. J., Meads R. E., Substitution by iron in kaolinite, Nature, 215, 844-846. (1967).

Manceau A., Charlet L., Boisset M. C., Didier B., Spadini L. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxydes. From microscopic to macroscopic. Applied Clay Science, 7, 201-223. (1992)

Mantin I., Glaeser R. Fixation des ions cobaltihaxamine par les montmorillonites acides. Bull Gr. Fr. Argiles , 12, 83-88. (1960)

Maqueda, C. and Morillo, E.. Sorption of chlormequat on montmorillonite as affected by dissolved copper. Influence of background electrolytes. Clay miner. 36, pp 473-481. (2001).

Mammy J. Recherche sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris. (1968)

Marcos L. Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. Thèse, Ecole des Mines de Nantes, 281p. (2001)

McBride M. B., Bloom P. R. Adsorption of aluminium by a smectite : II. An Al3+-Ca2+ exchange model. Soil Science Society of America Journal, 41, 1073-1077. (1977)

Mckay G.; Porter J.F.; Prasad G.D. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. Water, Air, and soil pollution. 114 (3-4)., 423-438. (1999).

Mcmullan G.; C. Meehan; A. Conneely; N. Kirby T.; Robinson and P. Nigam, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.,* **56**:81-87. (2001).

Mei yi liu; **Daniel C.W. T.; Jing Hu; Kelvin T. W. N.; Tongzhou Liu et Irène M.C.L.** Adsorption of methylene blue and phenol by wood waste derived actived carbon. J. Envir. Engrg. 134 (5): 338-345. (2008).

Méring J. On the hydratation of montmorillonite. Faraday Soc. 42B, 205-219. (1946)

Méring J. L'interférence des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée. Acta Cryst. 2, 371-377. (1949).

Méring J., Glaeser R. Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la monmorillonite. Bull. Soc. Franc. Minér. Crist ., LXXVII, 519-530 . (1954).

Mering J., Oberlin. The smectites. Electron optical investigation of Clays. Mineralogical Society , London, 135-145. (1971)

Meshkop V.; Markovska L.; Mincheve M.; et Rodrigues A.E., Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. Water Research. 35: 14., 3357- 3366 (2001)

Michot L., Propriétés physicochimiques superficielles du talc et de la chlorite. Thèse Doct. INPL, Nancy, (1990) **,** 285 p.

Michot L., François M., et Cases J.M., Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium gas adsorption procedure. Langmuir, 6, (1990) , 677-681.

Miranda-Trevino, J.C., C.A. Coles, Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. Applied Clays Sci. , 23; 133-139. (2003).

Mitchell J. K. Foundamentals of soil behavior . 2nd Edition, John Wiley and Sons. Inc. New York , 437p. (1993)

Moore D. M., Reynolds R. C. X-Ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press , Oxford New-York,USA, 322p. (1989)

Morel R. Thèse Doct. Scien., Paris. (1957) , 200 p.

Moreno-Pirajàn J.C., V.S. Garcia-Cuello, L. Giraldo, The removal and kinetic study of Mn, Fe, Ni, and Cu ions from waste water onto activated carbon coconut shells. Adsorption 17,505-514. (2011).

Murray H.H, Clays for our future in AIPEA. The proceeding of the international clay conference, 4. N.Y. , 56p.(1999)

Mustafa I.; Delia T. S., Effect of oxygen on decolorization of azo dyes by *Escherichia coli* and *Pseudomonas sp.* and fate of aromatic amines. *Process Biochemistry.,* **38** : 1183-1192. (2003).

Nasar R. S., Cerqueira M., Longo E., Varela J. A., The effet of ZnO on the sintering and stabilisation of ZrO_2.MgO system, Ceramics International, 25. (1999).

Namasivayam, C., Yamuna, R.T., Adsorption of chromium(VI) by low-cost adsorbent: biogas residual slurry. Chemosphere 30, 561–578. (1995).

Neamtu M; Yediller A; Siminicanu I; Decolorization of disperse red 354 azo dye in water dye in water by several oxidation processes- a comparative study. *Dye and pigment.,* **60** : 61-68. (2004).

Ngounou Ngatcha Hydrogéologie d'aquifères complexes en zone semi-aride. Les aquifères quaternaires du grand yaéré (Nord-Cameroun). Thèse Doct. Univ. Joseph Fourrier - Grenoble I. (1993) , 352p.

Nguetnkam J.P Clays of vertisols and fersiallitic Soils of Far North Cameroon: Genesis, crystallochemical and textural properties, typology and application in vegetable oil Discolouration; Thèse Doct. D'état, University of Yaoundé 1, Cameroon, (2004).

Nguetnkam J.P; Kamga R.; Villiéras F.; Ekodeck G.E; Razafitianamaharavo A.; Yvon J., Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay material using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces. *J.colloid Interface Sci*., (2005) **, 289**:104-115.

Nguetnkam J.P., Kamga R., Villieras F., Ekodeck G.E, Yvon J. Qssessing the bleaching capacity of some Cameronian clays on vegetable oils. Applied clays Sciences, doi: 10.1016/j.clay, (2007a).05.002.

Nguetnkam J.P., R. Kamga, F.Villiéras, G.E. Ekodeck, J.Yvon. Altération du granite en zones tropicales: exemple de deux séquences étudiées au Cameroun (Afrique). Etude et gestion des sols, 14, (2007b), 31-41.

Njopwouo D., Roques G., Wandji R., Contribution à l'étude de l'action catalytique des argiles sur la polymérisation du styrène: Caractérisation des polystyrènes, Industrie Minérale-Mines et Carrières-Les Techniques, (1987).

Njopwouo D., Minéralogie de la fraction fine des matériaux argileux de Misséllélé et de Mussaka (Cameroun) utilisables dans le renforcement du caoutchouc naturel, Ann. Fac. Sci. Chim., (1988) , 1(2).

Norrish K. The swelling of montmorillonite. Disc. Faraday Soc. 18. 120-133. (1954)

Norrish K., Raussel-Colom J. A.–Low-angle X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite. Tenth National Conf. Clays and Clays Minerals, 123-149. (1963)

Noroozi B. ; G.A Sorial ; Bahrami H. et Arami M., Adsorption of binary mixtures of cationic dyes . Dyes and pigments., 76 (3): 784-791. (2008).

OMS, Guidelines for drinking water quality. Vol. 2 : Health criteria and other supporting information. Ch. 6. Genève. (2008).

OMS/UNICEF. L'eau pour la santé. Directives de l'OMS pour la qualité de l'eau de boisson. 1-5. (2004). Disponible sur internet à l'adresse http//.www.sante.gouv.fr/htm/actu/eau_potable_070905/dossier_presse.pdf. Consulté le 18 Avril 2008.

Orowan E., Welding J., (1955), 157-s, 34.

Parac-Osterman D. et Sutlovic ANA., Optimization of Conditions for Effective Coagulation / Floculation Decolorization of Textile Waste Water. World Textile Conference 3rd AUTEX Conference, Book of Proceeding, Faculty of Engineering and Marketing of Textiles, Technical University of Lodz, Poland ., 7-10. (2003).

Pathavuth M. et Punnama S., Chitosan intercaled montmorillonite : Preparation, characterization and cationic. App. Clay Sci. doi: 10. 1016/J. Clay.2008.04.013(2008)

Pavel J.; Hana B.; Milena Y. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. Water Research., 37: 4938-4944. (2003).

Pédro G. Les grands traits de l'évolution cristallochimique des minéraux au cours de

l'atération superficielle des roches. Soc. Italiana di Mineralogia et Petrologia . (1981)

Pédro G. Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. (1994) Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.

Petit S., Decarreau A., Hydrothermal synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites, Clay Miner., (1990), 25, 181-196.

Petit S., Robert J.L., Decarreau A., Besson G., Grausby O., Martin F. Apport des méthodes spectrales à la caractérisation des phyllosilicates 2/1. Bull. Centre Rech. Explor. Prod. Elf. Aquitaine, 19, [1], 119-147. (1995).

Pialy P., Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun): Minéralogie, comportement au frottage et analyse des propriétés d'élasticité. Thèse de l'université de Limoges soutenue le 13 mars (2009). 147p.

Picot A. Expert européen de toxicologie. Le trio mercure, plomb, cadmium. Les métaux lourds : de grands toxiques. (2002).

Pierre A. C., Les céramiques techniques, Edition Septima, (1994).

Pierce C. Computation of pore size from physical adsorption data., J. Phys. Chem., Vol. 57, (**1953),** pp 149-152.

Pino, G.H., Mesquita, L.M.S., Torem, M.L., Pinto, G.A.S., Fibers of coconut shell as a biosorbent for heavy metals removal: a case study. In: Proceedings of Processing and Disposal of Minerals Industry Wastes _05 (PDMIW) Conference, Falmouth, UK,12–15 June. (2005).

Pons C. H. Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans. (1980)

Pons C. H., Rouddeaux F., Tchoubar D. Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température. Clay Minerals , 16, 23-42. (1981)

Pons C. H., Rousseaux F., Tchoubar D. Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. Clay Minerals , 17, 327-338. (1982)

Pons C. H., Ben Rhaeim H., Tessier D., Clinard C. Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux . In : Soil Micromorphology, 37-42 (1987)

Potgieter J.H., S.S. Potgieter-Vermaak , P.D. Kalibantonga ,. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. Journal of Minerals Engineering 19 463–470. (2006).

Prodanovic D., Zivkovic Z. B., Radasavljevic S., Kinetics of the dehydroxylation and mullitization processes of the halloysite from the Farbani Potok locality-Serbia, Applied Clay Science, (1997), 12.

Pusch R. Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite. Can.Geotech. J., 19. 381-387. (1982)

Pusino, A., Micera, G. and Gessa, C.. Interaction of the herbicide acifluoren with montmorillonite: formation of insoluble Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+} Complexes. Clays and Clay Minerals, 39**,** pp 50-53. (1991).

Rauf M.A; Bukallah S.B.; Hamour F.A et Nasir A.S. Adsorption of dyes from aqueous solutions onto sand their kinetic behavior. Chemical Engineering Journal 137., (2,1): 238-243. (2008).

Ravina I., Gurovich E. Exchange capacity of calcium and sodium as determined by different replacing cations. Soil Science Society of America Journal, 41, 319-322(1977).

Rivera-Ultrilla J.R., Sanchez-Polo Adsorbent-adsorbate interactions in the adsorption of organic and inorganic species on ozonized activated carbons: a short review. Adsorption, 17, (2011) , 611-620.

Rodney H.G.; Bruce J. B. et John D. W. Studies on the adsorption of dyes to kaolinite. Clay minerals society., 54 (4): 435-448. (2006)

Roehl K.E., Czurda K. Experimentale untersuchungen zur retardation und Bindungsformen von Schwermetallen in tonigen Deponiebarrieren. Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 46, 197p. (1997)

Roehl K.E., Czurda K. Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners.
Applied Clay Science. 12. pp 387-402. (1998)

Rouquerol J., Rouquerol F., Grillet Y., Ward R.J., A crystal assessment of quasi-equilibrium gas adsorption technique in volumetry gravimetry an microcalorimetters, in K.K Hunger (ed.) Characterization of porous solids, Elsevier, p 67-76. (1988).

S. Yiacoumi, C. Tien, Modeling adsorption of metal ions from aqueous solutions. Part I. Reaction-Controlled cases, J.Colloid Interf. Sci. 175 (1995) 333-346.

Saikai N. J., Bharali D. J., Sengupta P., Bordoloi D., Goswamee P. R. L., Saikai C., Borthak P. C. U. R.. Characterization, Beneficiation, and utilization of a Kaolinite clay from Assam, India. *Applied clay Science* 24,: 93-103. (2003).

Saquib M; Muneer M., TiO_2 mediated photocatalitic degradation of a triphenylmethane dye

(gentian violet) in aqueous suspension. *Dyes and pigment.,* **56 :** 37-49. (2003).

Samantaroy, S., Mohanty, A.K., Misra, M., Removal of hexavalent chromium by Kendu fruit gum dust. Journal of Applied Polymer Science 66, **1997**, 1485–1494.

Santhy K. et Selvapathy P., . Removal of reactive dyes from wastewater by Adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresource Technology.,* **97**:1329–1336.(2006)

Sarrazin P.; Galerie A.; Fouletier J., Les mécanismes de la corrosion sèche. Une approche cinétique. EDP sciences., 331p.(2000).

Ségalen, Soils and geomorphology of Cameroon, Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., Vol. 5, pp. 137-187, (1976). 2006.

Senthilkumaar S; Kalaamani P; Porkodi K., Varadarajan P.R.; Subburaam C.V. Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology.,* **97**: 1618–1625. (2006).

Shackelfortd C. D. Laboratory diffusion testing, for waste disposal. A review. J. Contam. Hydrol. 7. 177-217. (1991)

Shackelford C. D., Craig H., Benson C. H., Katsumi T. , Edil T. B., Lin L. Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. Elsevier Science, 18, 133-161. (2000)

Shaobin W.; et Zhu Z.H. Characterisation and environnement application of an Australian natural zeolite dye removal from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials., 136 (3): 946-952. (2006).

Shawabkeh, R.A. and Tutunji, M.F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. Applied Clay Science. 24, (2003), 111-120.

Sherrer P., Bestimmung der grosse und der ineren Struktur von Kolloidteichen mittels Rôntgenstrahlen, Nach. Ges. Wiss. Gôttingen. 2, (1918), 96-100.

Siantar D. P., Fripiat J.J., –Lead retention and complexation in a magnesium smectite. Journal of Colloid and Interface Science, 169, (1995), 400-407.

Sigg J., Les produits de terre cuite, Editions Septima Paris, (1995).

Sigg L., Stumm W., Behra P. Chimie des milieux aquatiques. Paris : MASSON , 391p. (1994)

Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Rouquerol F. et Siemieniewka T., Reporting physisorption data for gass/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Appl. Chem., Vol. 57, (1985), pp 603-619.

Senkayi A.L., Dixon J.B., Hossner L.R., Kippenberger L.A. Layer charge evaluation of expandable soil cl ays by an alkylammonium method . Soil Science Society of America Journal, 49 1054-1060. (1985)

Smart L.; Moore E., Introduction a la chimie du solide. Eds. MAsson. 213p. (1997)

Solozhenko E G; Sobolova N.M; Goncharuk V.V., Decolorization of azo dye Solution by fenton oxidation. *Wat. Res.,* (1995), 29(9): 2206-2210.

Somasundaran P. et Krishnakumar S., . Adsorption of surfactants and polymers at The solid-liquid interface A. Physicochemical and engineering aspects.*Colloids and Surfaces*., **123-124**: 491-513. (1997).

Sposito G., . The chemistry of soils. Oxford UK: *Oxford University Press*. 277 p. (1989).

Staunton S., Roubaund M. –Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite : Effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. Clay and clay Minerals, 45, 251-260. (1997).

Stern O., 1924, Zür theorie 19 L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, (1993).

Strawn D.G., N.E. Palmer, L.J. Furnance C. Goodell, J.E. Amonette, R.K. Kukkadapu, Copper sorption mechanisms on smectites Clays Clay Miner. 52, (2004), 321- 333.

Suksaroj Chaisri , Nanofiltration et oxydation avancée de solutions de colorants. Application au traitement d'effluents de l'industrie textiles. Thèse de doctorat soutenu le 20 Mai 2006 à L' école doctorale de l'Université Montpellier II., (2006)., 135p.

Suquet H. Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 269p. (1978)

Sylvia C.R ; Santos R. ; Boaventura A.R. ; Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite . App. Clay Sci. Doi : 10.1016/j. Clay. 2008.01.002. (2008).

Tardat-Henry M. & Beaudry J. P., Chimie des Eaux, deuxième édition, Les éditions le Griffon d'argile, 537 pp., (1992).

Tessier D. Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Application à l'étude de 4 pâtes ar gileuses «calciques» en voie de dessiccation. Thèse de 3e cycle , 231p. (1975)

Tessier D. Technique d'étude de l'orientation des particules utilisable sur des échantillons secs ou humides. Ann. Agron., 29, (2), 193-207. (1978)

Tessier D. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cour s de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse Université de Paris VII, France. Publication INRA Versailles. (1984)

Thevenot F., Céramiques composites à particules: cas du frittage-réaction, Edition Septima, (1992).

Thomas F., Michot L. J., Vantelon D., Montargès E., Prélot B., Cruchaudet M., Delon J.F., Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. Colloids and surfaces, A: physicochemical and Engineering aspects 159 (1999) 351 – 358.

Thorsteinn G., Holmgeir B., Gudni T. ,- Organic carbon accumulation and Ph changes in an andic gleysol under long-term fertilizer experiment in Iceland. Art., ELSEVIER, CATENA, n°12, PP.213-224. (2004).

Touret O. Structure des argiles hydratées. Thermodynamique de la déshydratation et de la compaction des smectites. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 179p. (1988)

Touret O., Pons C. H. Etude de la repartition de l'eau dans les argiles saturées aux fortes teneurs en eau. Clay Minerals , 25, 217-223. (1989)

Touret O., Pons C. H., Tessier D., Tardy Y. Etude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées Mg2+ aux fortes teneurs en eau. Clay Minerals , 25, 217-233 . (1990)

Triller K. G., Gerth J., Brummer G. The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: Procedure for partition of bound forms and their interpretation. Geoderma, 34, 1-16. (1984)

Tsai, W.T., Chen, H.P, Yang, J.M., Adsorption of paraquat on the physically activated bleaching earth waste from soybean oil processing plant. J. Environ.Sci. Health, 37, 453- 463. (2002).

Tsai W.T; Chang Y.M.; Lai C.W; Lo C.C., Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by regenerated spent bleaching earth. J. Colloid Interf. Sci. 289: 333-338 (2005)

Turki F. Hydratation des minéraux argileux gonflants. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 220p. (1987)

Ülkü , Y., I Haluk, C¸ .,. Biosorption of Ni(II) and Pb(II) by phanerochaete chrysosporium from a binary metal system-kinetics. Water SA 27 (1), 15–20. (2001).

Ulmanu, M., Anger, I., Lakatos, J., Aura, G., Contribution to some heavy metals removal from aqueous solution using peat. In: Proceedings of the First International Conference on

Environmen-tal Research and Assessment. Bucharest, Romania, March 23–27, pp. 185–192. (2003).

Underbeytia, T., Morillo, E. and Maqueda, C.. Adsorption of Cd and Zn on montmorillonite in the presence of a cationic pesticide. Clay miner. 31, pp 485-490. (1996).

Unlu E., Gumgum B.,. Concentrations of copper and zinc in fish and sediments from the Tigris river in Turkey. *Chemosphere*, 26 (11) , (1993) : 2055–2061.

Valderrama C ; Cortina J.L. ; Farran ; Marti V. ; Gamisans X. ; De Las Heras F.X., Characterization of Azo dye (Acid Red 14) Removal with the granular activated Carbon : Equilibrium and Kinetic Data. Solvent Extraction and Ion Exchange, 26 (3): 271-288. (2008)

Vandegans J, Hoenig M, De Kersabiec AM, Spectrométrie d'absorption atomique, (1997), Techniques de l'ingénieur.

Van der Marel H.W. et Beutelspacher, Atlas of Infrared Spectroscopy of clay Minerals and their Admixtures (Elsevier, Amsterdam, 1976).

Van Olphen H. An introduction to clay colloid chemistry. Ed. Inter science New York . (1963)

Vengris T ; Binkiene R. & Sveikaukaite A., Nickel, copper and Zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, Appl. Clay Sci., 18, 183-190. (2001).

Vicente R. M.A, Suarez M., Lopez G. J.D and Banares M. M. A. Characterization, surface area and porosity analyses of the solid obtained by acid leaching of a saponite. Langmuir, Vol. 12, 566-572. (1996).

Villieras F., Cases, J.M., François, M., Michot , L. and Thomas, F.. Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modelling of low pressure gas adsorption isotherms, langmuir Vol 8 . 1789-1795. (1992).

Villiéras F., Michot L.J., Bardot F., Cases J.M., François M. and Rudzinski W. An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals - Langmuir, Vol. 13, pp. 1104-1117. (1997).

Villiéras F., Michot L.J., Cases J.M., Bérend I., Bardot F., François M., Gérard G. and Yvon J. Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals - in: Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces, Rudzinski W., Steele W.A. and Zgrablich G. eds., Elsevier, Amsterdam, pp. 573-623 (1998).

Viraraghavan T., Kapoor A. Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. Applied Clay Science, 9, 31-49. (1994)

Voinovitch I. A.,Debrs-Guebras-Guedon J., Louvrier J., L'analyse des silicates, Hermann Editeur, (1962).

Von Helmholtz H.L., "On the Limits of the Optical Capacity of the Microscope". *The Monthly microscopical journal* **16**: 15–39. (1879).

Wagner J. F., Egloffstein T. Advective and:or diffusive transport of heavy metals in clay liners, 6th Int, IAEG Congr. Proc ., vol. 2. Rottterdam, pp. 1483-1490 . (1990)

Wang C.; Ayfer Y. ; Doris L.; Zijian W. et Antonius K., Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. *Chemosphere*., **52**(7): 1225-1232. (2003).

Wang L. et Wang A.,. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto N,O carboxymethyl-chitosan. *Bioresource Technology*., **99 :** 1403–1408. (2008).

Wang X.S. J. Wang, C. Sun, Adv. Sci. Technol, (2006) ; 24: 517.

Weber W. J. Jr., McGinley P. M., Katz L. E. Sorption phenomena in subsurface systems : Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. Water Research , 25, (5), 499-528. (1991)

Wen-Tien T.; Kuo-Jong H.; Hsin-Chieh h. Chien-Ming L.; Keng-Yu L. Chiu-Hsiang C. Utilization of ground adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. Bioressource Technology., 99: 1623-1629. (2008).

Wheeler In advances in catalysis, Frankenburg V.G. and Rideal E.K. eds. Vol.3, Academic Press, New York, (1951) , pp 250-326.

Wierenga P. J., Brusseau M. L. Water and contaminant transport in the vadose zone. Environmental Hydrology, Water Science and Technology Library. 15, Chap., 6, Ed. Vijay P. Singh. (1995)

Wong P. K. et Yuen P. Y. Decolorization and biodegradation methyl red by klebsiella pneumoniae r5-13. Wat. Res., (30) 7(1): 1736-1744.(1996).

Woolfrey J. L., Bannister M. J., Nonisothermal techniques of studying initial-stage sintering , Journal of the American ceramic society, (1972) , 55(8).

Worral, F., Parker, A. Rae, J.E. and Johnson, A.C. Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays. Eur. J. Soil. Sci. 47, (1996) **,** .pp 265-272.

Worrall W.E. Clays and ceramic raw materials. Ed. Elsevier Applied science publishers, London, New-York, 239 P. (1986).

Woumfo E.D., Elimbi A., Pancder G., Nyada R.N. and Njopowouo D. Physicochemical and mineralogical characterization of the vertisols from Garoua (North Cameroon), J. Ann. Chim. Sci. Mat., Vol. 1, pp. 75-90, (2006).

Wu G., Li L. Y. Modeling of heavy metal migration in sand/bentonite and the leachate pH effect. J. Contam. Hydrol., 33, 313-336. (1998)

Yan L.-g., S. Xiao-quan Adsorption of cadnium onto Al13-pillared acid-activated montmorillonite. J. Hazard. Mater. , (2008) , 499-508.

Yong R. N., Mohamed A. M. O. A study of particle interaction energies in wetting of unsaturated expansive clays. Can. Geotech. J., 29, 1060-1070. (1992)

Young S. W., Cutler B. I., Initial sintering with constant rates of heating, Journal of the American Ceramic Society, (1970), 52(12).

Yvon J., Garin P., Delon J. F., Cases J. M.,Valorisation des argiles kaolinitiques de Charente dans le caoutchouc naturel, Bull. Minéral., (1982) , 105.

Yvon J., Cases J.M., Mercier R., J.F. Delon J.F. - Effect of comminution on the cation exchange capacity of talc and chlorite from Trimouns, France. Proc. VIIIth International Clay Conf. The Clay Mineral Society L.G. Schultz, H. Van Olphen and F.A. Mumpton eds. Bloomington, IN. 257-260 (1987).

Yvon J., Cases, J.M. Villieras, F., Michot, L. et Thomas F.,. Les minéraux techniques naturels : connaissance, typologie et propriétés d'usage. Cr. Acad. Sci. Géosciences. Vol 334, (2002) , pp 717-730.

Yvon J. Des argiles invisibles dans notre quotidien. Découverte, 339, 42-52 (2006).

Zayani G.; Latifa B. ; , Ahmed G. ; Khemissa G. ; Pierre P. ; Farouk M., Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dye (Yellow Cibacron FN-2R). *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management.* Tunis (EPCOWM'2002)., 838-845 p.

Zollinger H., Colour chemistry: synthesis, properties, and applications of organic dyes and pigments. *VCH publishers.Inc.,* New York, N.Y., (2003), 367p.

ANNEXES

Annexe 1.1 : normes camerounaises métaux lourds (la loi n° 96/12 du 05 août 1996**).**

La présente norme s'applique aux rejets des eaux usées dans les eaux de surface, souterraines ou marines dans les limites territoriales du Cameroun.

Pollution des eaux :

Tout déversement, écoulement, dépôt direct ou indirect d'eaux ou de matières et plus généralement tout fait susceptible d'altérer la qualité des eaux de surface, souterraines ou marines.

Lorsque le flux maximal apporté par l'effluent est susceptible de dépasser 15 kg/j de MEST ou 15 kg/j de DBO ou 45 kg/j de DCO, les valeurs limites imposées à l'effluent à la sortie de l'installation avant raccordement à une station d'épuration urbaine ne peuvent dépasser :

- **MEST** : 600 mg/l
- **DB05:** 800 mg/l
- **DCO** : 2 000 mg /l
- **Azote total (exprimé en N)** : 150 mg/l
- **Phosphore total (exprimé en P)** : 50 mg/l
- **pH** : 6 – 9
- **Température** : 30°C

Pour les micro polluants minéraux et organiques les valeurs limites sont les mêmes que pour un rejet dans le milieu naturel.

Tableau 1: Suivi des milieux

Paramètres	**Teneur dans Différents milieux de rejets**	**Teneur les Milieux spécialement protégés**
DCO (sur effluent non décanté)	200 mg/l	90 mg/l
Matières en suspension totales	40 mg/l	30 mg/l
DBO5 (sur effluent non décanté)	50 mg/l	20 mg/l
Azote total	20 mg/l	10 mg/l
Phosphore total	10 mg/l	5 mg/l
Hydrocarbures totaux	50 mg/l	20 mg/l

Fluor et composés (en F)	100 mg/l	20 mg/l
Chrome et composés (en Cr3)	1 mg/l	0,5 mg/l
Cuivre et composés (en Cu)	1 mg/l	0,5 mg/l
Arsenic et composés (en As)	1 mg/l	0,5 mg/l
Chrome hexavalent	0,2 mg/l	0,2 mg/l
Cyanures	1 mg/l	0,5 mg/l

Tableau 2 : Paramètres micro biologiques de la qualité de l'effluent en fonction de son MILIEU RECEPTEUR.

Paramètres	**Unités**	**Domaine Public Maritime**	**Domaine public Hydraulique**
- Coliformes Fécaux	Par 100 ml	≤2000	2000
- Streptocoques Fécaux	Par 100 ml	1000	1000
- Salmonelles	Par 5 000 ml	Absence	Absence
- Vibrions cholériques	Par 5 000 ml	Absence	Absence

TABLEAU 3 : NORMES DE REJET DES EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS DEFINIES PAR TYPES D'INDUSTRIES.

TYPE D'INDUSTRIE	**POLLUANTS**	**CONCENTRATION MAXIMALE ACCEPTABLE (mg / l)**
Agriculture	Matière en Suspension	15
	Phosphate (PO4)	3
	Fluor (F)	1
	pH :	6 – 9
	Ammonium (NH_4)	0.1
	Arsenic (AS)	0.1
	NO_3	20
	Pesticide total	0.1
	Matière en suspension	28

Automobile	pH : Fer Cadmium Nickel Cuivre Plomb Cobalt Arsenic	6 – 9 0.2 0.01 10.05 0.06 0.01 0.5 0.1
TYPE D'INDUSTRIE	**POLLUANTS**	**CONCENTRATION MAXIMALE ACCEPTABLE (mg/l)**
Raffinerie de Pétrole et Pétrochimie	Température (°C) PH : Huile et graisse Phénol total Amonium (NH4) Sulphide (H2S) Matière totale en suspension Chrome total Chrome 6 Plomb (Pb 2+) Cadmium Cyanure	30 6.5 – 8.5 10 0.5 0.21 0.2 30 0.3 <0.1 0.05 <0.01 <0.01
Exploration et Production pétrolière.	Température (°C) PH : Huile et graisse Matière totale en suspension Plomb (Pb^{2+}) Cr (VI) Zinc (Zn^{2+})	35 6.5 – 8.5 10 30 0.05 <0.1 1

	Cuivre Cadmium	1.5 <0.1
Plastic et Synthétique	Matière totale en suspension Phénol Zinc Chrome Huile et graisse Fluoride Cuivre	30 <0.5 <1 <0.01 10 <1 <0.05

TYPE D'INDUSTRIE	**POLLUANTS**	**CONCENTRATION MAXIMALE ACCEPTABLE (mg/l)**
Fronde	MTS pH : Plomb Chrome Zinc	10 6 – 9 <1 <1 <0.1
Services	Huile et Graisse Plomb Chrome total Zinc	10 <1 <0.3 <0.1
Savonnerie	Matière totale en suspension Huile et graisse PH :	<10 <10 6 – 9

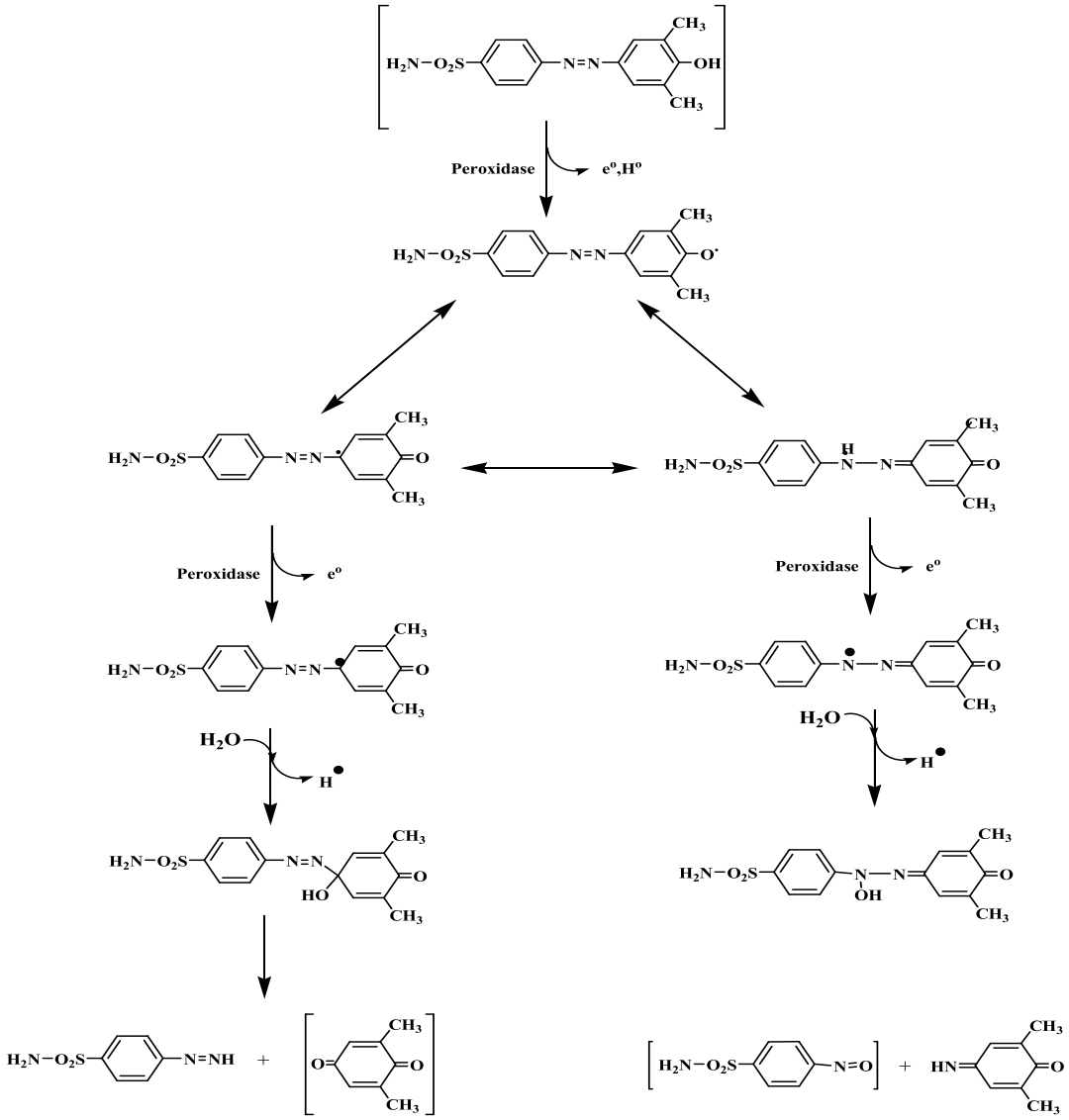
Industrie Sucrière	DBO 5 Matière totale en suspension pH : 6-9	30 5
Tannerie	Matière totale en suspension Chrome (3) Chrome (6) Matière flottante Huile et graisse Ions chlorure (Cl) pH : Sulphide Couleur Odeur	30 2 0.1 non visible à l'œil nu 10 50 6-9 1 incolore inodore

TYPE D'INDUSTRIE	**POLLUANTS**	**CONCENTRATION MAXIMALE ACCEPTABLE (mg/l)**
Textile	pH : Matière en suspension Chrome (6) Phénols Sulphide Coliform Couleur odeur	6 –9 30 <0.10 0.01 0.2 400 NPP / 100 ml incolore inodore
Braserie	Matière en suspension pH :	15 6 –9
Teinture	Matière en suspension Zinc Huile et graisse	5 3 15

Agro-alimentaire	Matière en suspension	15
	Huile et graisse	15
Fer et acier	pH : 5.5 –9	
	Matière en suspension	15
	Ether soluble	10
	Phenol	0.02
	NH_3	10
	Cyanure	0.1
	Huile et graisse	15
	Fer	1
Travaux de métaux, de revêtement et de finition	Hg	0.01
	Cu	1
	Ni	1
	Cr	1
	Zn	1
	Pb	0.01
	Cd	0.01
	Sn	1
	TSS (Total suspended solid)	15
	pH	5.5-9
Mines et métallurgie	Solide en suspension	15
	pH 5.5-9	
	Cu	<1
	Zn	<1
	Ni	<1
	Cd	<1
	Pb	<1
Pharmaceutique	TSS (Total suspended solid)	25
	pH	6-9

Source : Compendium of environmental laws of African countries . Volume VII, pages 248-255 (UNDP and UNEP, 1998)

Annexe 1.2 Mécanismes de biodégradation de colorants azoïques sulfoniques par *P chrysosporium* et *S chomofuscus* (Goszczynski *et al*., 1995).



Annexe 1.3: Comparaison des méthodes d'adsorption.

ADSORBANTS	AVANTAGES	INCONVENIENTS
Charbon actif	Adapté à tous types de traitement et haute efficacité pour de colorants variés	Coût élevé
Gel de silice	Peut être généré facilement, effective pour les colorants basiques.	Faible capacité d'adsorption, faible disponibilité
Alumine activée	Grande surface BET, se régénère facilement	Faible diffusion interne des particules
Déchets de Matières organiques : graines, balle de riz, charbon de bois.	Adapté à beaucoup les types de traitement ; faible coût	Adsorbe faiblement les contaminants, peut dégrader la qualité microbienne.
Zéolithes	Capacité d'adsorption peu modifiée par une augmentation de température	Plus cher que le charbon actif
Argiles	Adsorbe efficacement les contaminants et peut être adapté à tous les types de traitements ; faible coût	Formation de boues, mais peut subir une régénération.

Annexe 1.4: Caractéristiques de quelques métaux lourds

Tableau 1.2: Quelques caractéristiques physiques des métaux lourds recherchés.

Elément	Masse atomique g/mol	Densité	Tf, ºC	Téb, ºC
Cr	51,996	7,20	1857±20	2672
Cd	112,41	8,65	321	765
Hg	200,59	13,59	- 39	356,60
Pb	207,20	11,34	327	1740

Source: Laboratory chemicals, 1984.

Annexe 1.5: Principaux critères permettant de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique (Sarrazin *et al.*, 2000)

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Forces de liaison mises en jeu	Liaisons de type Van der Waals	Echange électronique entre adsorbant et adsorbat
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Réversibilité	réversible	En général irréversible sauf à haute température
Chaleur d'adsorption (kJ/mol)	10-20	40-600
Energie d'activation (kJ/mol)	Phénomène spontané, énergie d'activation faible ou nulle	20-80
Nombre de couches adsorbées	Peut être supérieur à 1	≤1

Annexe 1.6: Etablissement de l'équation du modèle de Langmuir en considérant une adsorption solide-gazeuse.

Soient K_1 et K_2 les constantes respectives des vitesses de condensation et de vaporisation. Si P est la pression du gaz, σ la fraction de la surface recouverte, alors on a :

La vitesse de condensation est donnée par $V_{cond} = K_1 P (1 - \sigma)$ (1)

La vitesse de vaporisation est $V_{vap} = K_2 \sigma$ (2)

A l'équilibre, on a : $K_1 P (1 - \sigma) = K_2 \sigma$ d'où $\sigma = \frac{K_1 P}{K_1 P + K_2}$

Si on pose $b = \frac{K_1}{K_2}$ on aura $\sigma = \frac{bP}{1+bP}$ (3)

b désigne le coefficient d'adsorption à l'équilibre.

En posant $\sigma = \frac{V}{V_0}$ on obtient $\frac{V}{V_0} = \frac{bP}{1+bP}$ $\Rightarrow$ $V = V_0 \left(\frac{bP}{1+bP}\right)$ (4)

Ou V est le volume de gaz adsorbé à la pression P ; V_0 le volume de gaz nécessaire pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire. Cette dernière expression est l'équation de Langmuir pour l'adsorption d'une monocouche.

- Aux faibles pressions, $1 >> bP$; $V = V_0 bP$
- Aux pressions élevées, $1 << bP$; $V = V_0$

❖ Aux pressions intermédiaires, $V = KP^n$ $(n > 1)$.

l'équation (4) nous donne : $\sigma = \frac{1}{V_0 bP} + \frac{1}{V_0}$ (5)

en multipliant (5) par P, on obtient $\frac{P}{V} = \frac{1}{V_0 b} + \frac{P}{V_0}$ (6)

la courbe $\frac{P}{V} = f(P)$ est une droite de pente $\frac{1}{V_0}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_0 P}$

cette droite nous permet de déterminer V_0 et b.

Annexe 1.7: Différents types d'isothermes (Lowell., 1979)

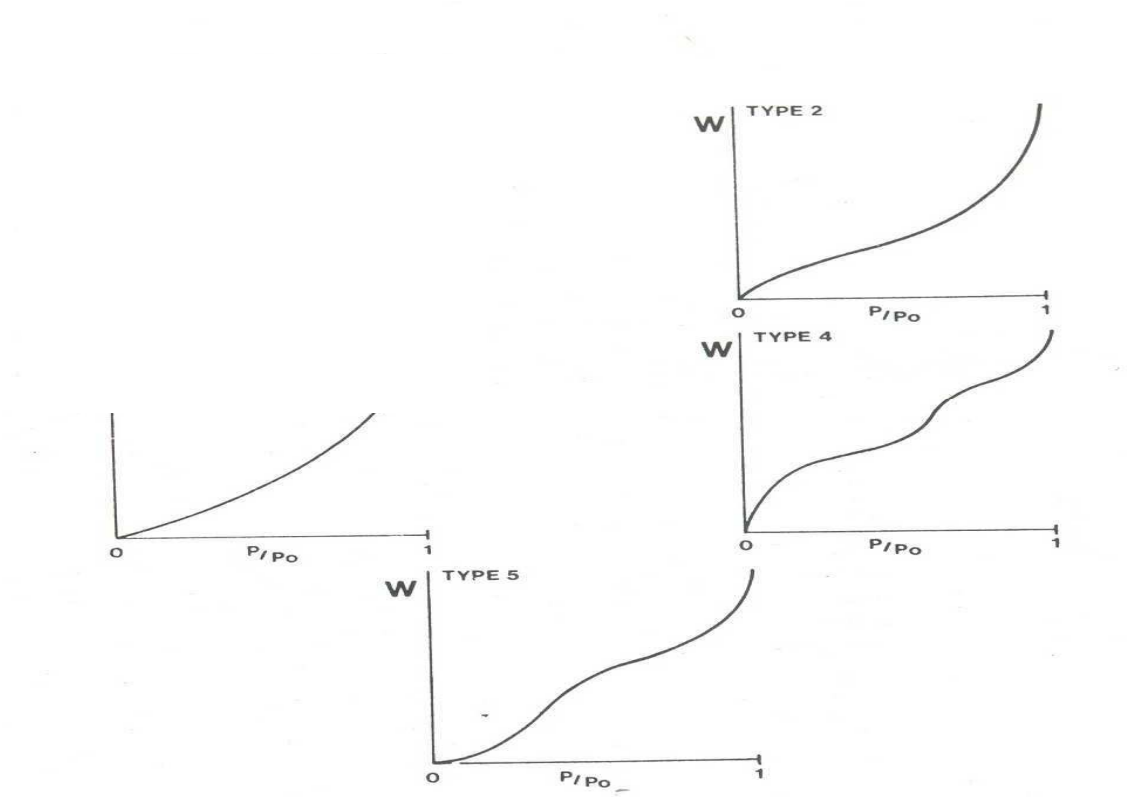
❖ L'isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant microporeux ou d'une adsorption chimique, mais l'on obtient aussi lors d'une adsorption physique limitée à la formation d'une monocouche d'adsorption.

❖ Les isothermes de type II caractérisent un solide non poreux. Cet isotherme correspond à l'adsorption des molécules sur une surface plane et traduit la formation d'une monocouche suivie d'une multicouche.

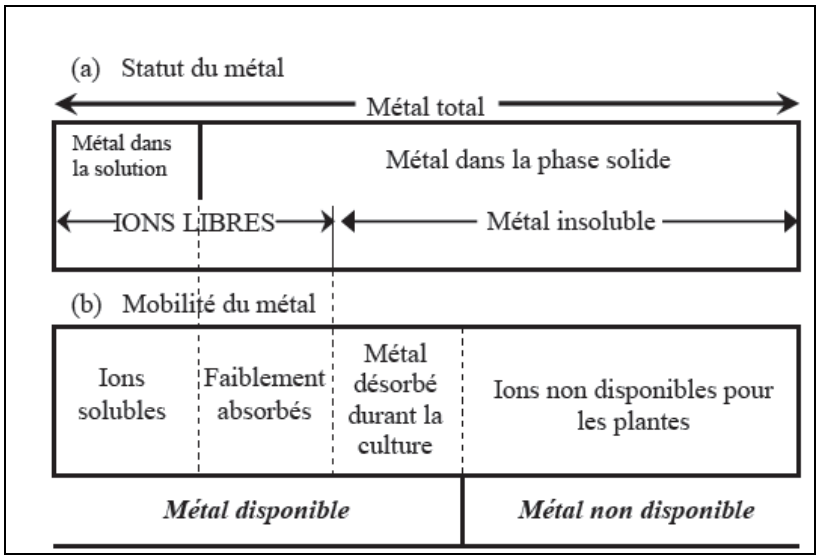
❖ Les isothermes de type III et V dénotent d'un système dans lequel les interactions entre adsorbât et adsorbant sont plus faibles que les interactions adsorbant adsorbât.

❖ L'isotherme de type VI est caractéristique des adsorbants poreux dont les diamètres de pores sont comprises entre 15-1000 Å. L'accroissement de la courbe à haute pression indique une augmentation du rendement de l'adsorption lorsque les pores sont saturés. (Lowell.,1979)

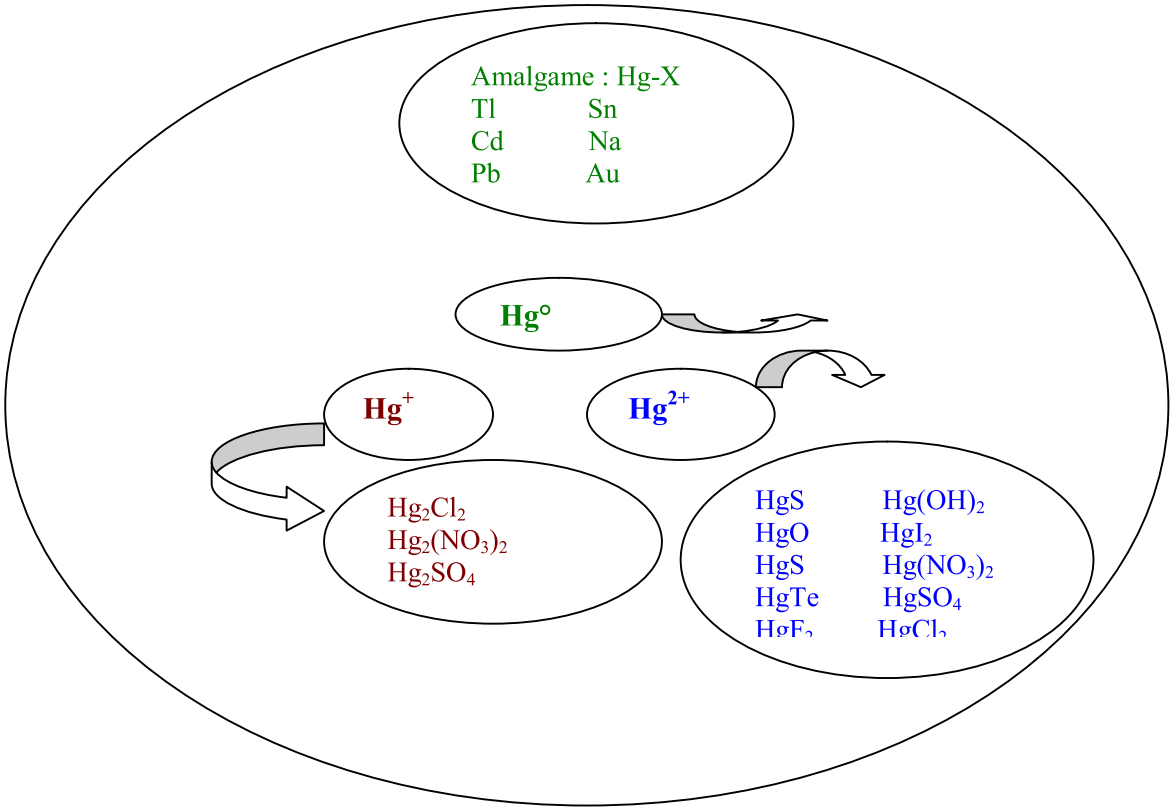
NB : Les modèles développés pour l'adsorption à l'interface gaz-solide peuvent être étendus à des échanges liquide-solide en remplaçant la pression (P) par la concentration (C).



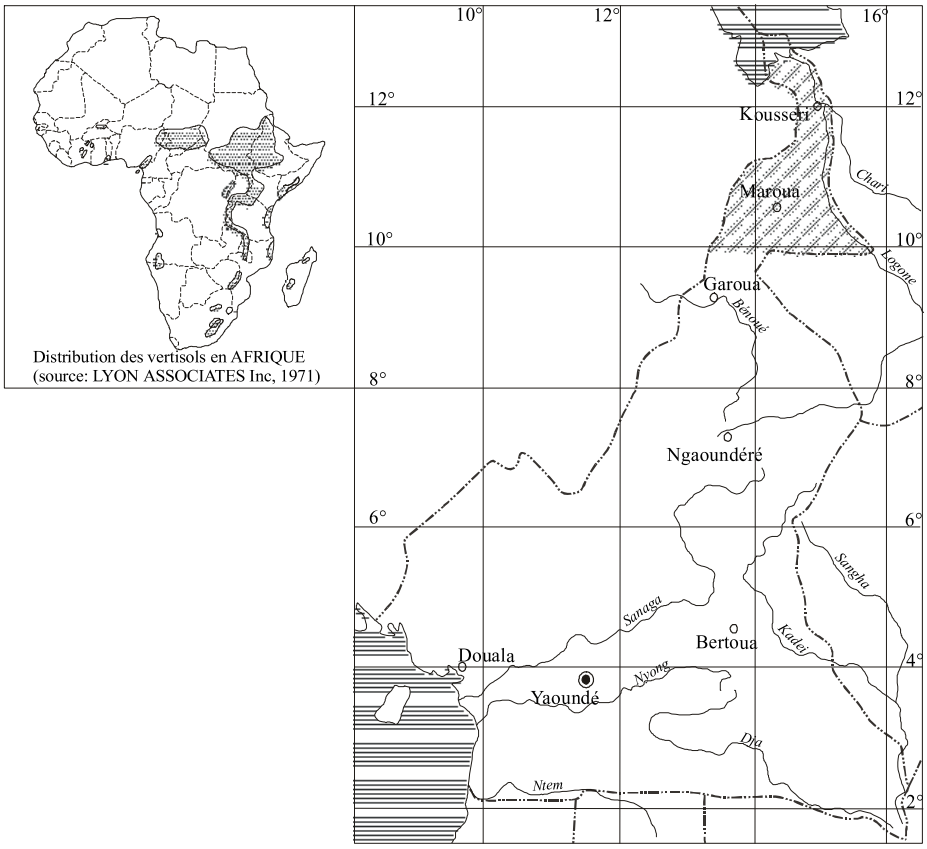
Annexe 1.8 : Schéma illustrant la mobilité des métaux lourds (D'après Shallari, 1997).



Annexe 1.9 : Liaisons du mercure et dérivés mercureux et mercuriques (Picot, 2002).



Annexe 2.1 : Localisation lieu d'échantillonnage.



Annexe 2.2 : four tubulaire monobloc de marque Carbolite.

Annexe 3.1 : Pourcentages atomiques des éléments obtenus des analyses EDS couplés au MET (a) A02 & b)A02A).

a) A02

Element	A2001	A2002	A2003	A2004	A2005	A2006	A2007
O	63,4	64,24	64,98	64,35	66,04	64,32	56,56
Na	0	0	0	0,1	0	0,01	0
Mg	0	0	0,03	0,96	0	0,36	0
Al	15,48	15,78	15,1	8,3	16,4	12,15	10,5
Si	19,33	18,84	18,39	20,02	17,12	18,67	25,83
K	0,01	0,02	0,08	0,33	0	1,81	6,42
Ca	0,25	0,1	0,15	0,51	0,04	0,25	0,01
Fe	1,54	1,02	1,28	5,44	0,4	2,43	0,68
Total	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**

Element	A2007	A2008	A2009	A2010	A2011	A2012	A2013
O	56,56	65,05	62,48	62,44	63,83	54,5	62,44
Na	0	0	0	4,1	0,01	0,04	0
Mg	0	0,34	0,66	0	0,35	0	0
Al	10,5	11,47	3,69	8,72	12,64	10,99	0,72
Si	25,83	19,29	8,04	24,16	19,1	26,33	36,47
K	6,42	0,13	0	0,02	0,07	6,82	0
Ca	0,01	0,58	0,47	0,21	0,52	0,14	0,08
Fe	0,68	3,14	24,66	0,36	3,48	1,18	0,29
Total	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**

Element	A2014	A2015	A2016	A2017	A2018	A2019	A2020
O	68,08	63,51	62,43	60,65	67,08	61,77	61,47
Na	0,23	0,06	0	0	0	0	0
Mg	0,28	0,2	0,06	0	0,09	0,37	1,61
Al	9,27	11,76	17,36	15,78	11,59	13,35	10,72
Si	14,81	19,5	18,54	19,93	16,23	20,07	17,42
K	0,11	0,18	0,08	1,22	0	0,1	2,51
Ca	4,38	0,45	0,13	0,14	3,14	0,64	0,16

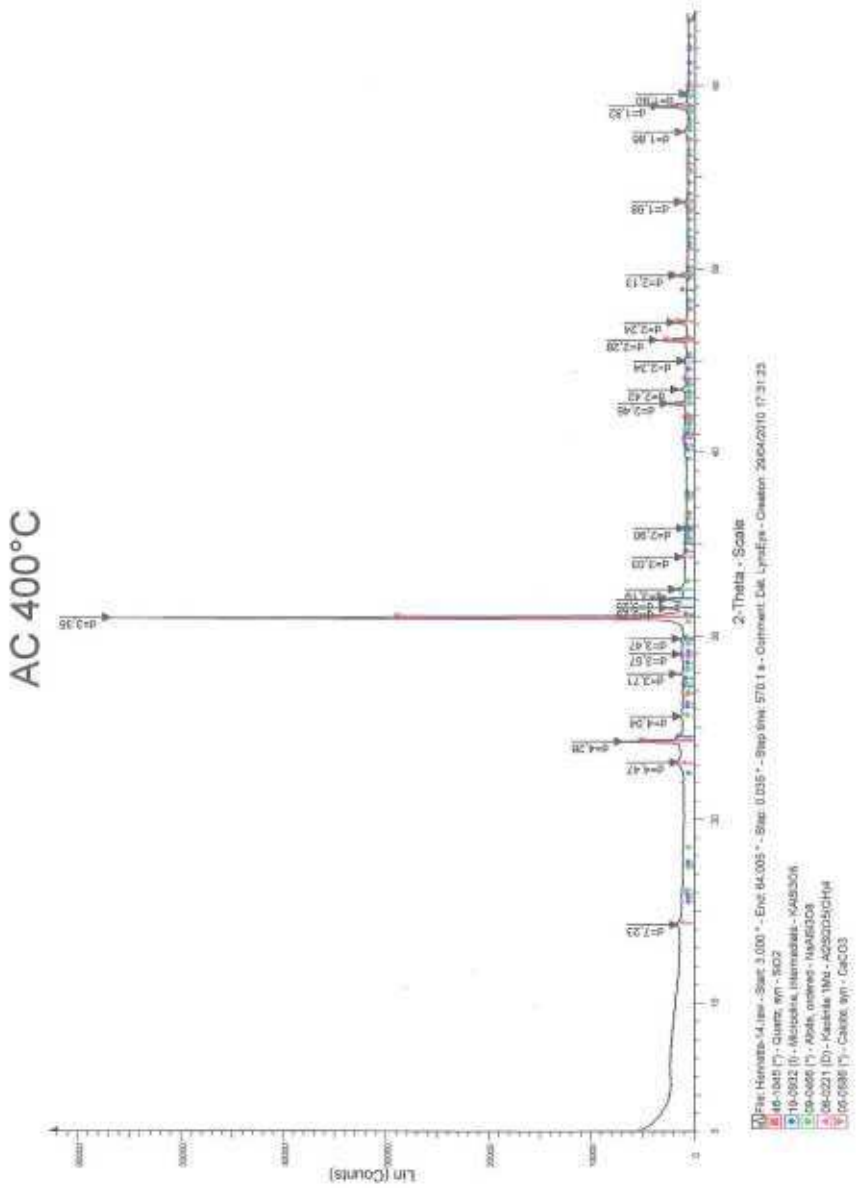
Fe	2,85	4,33	1,4	2,27	1,86	3,7	6,11
Total	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**

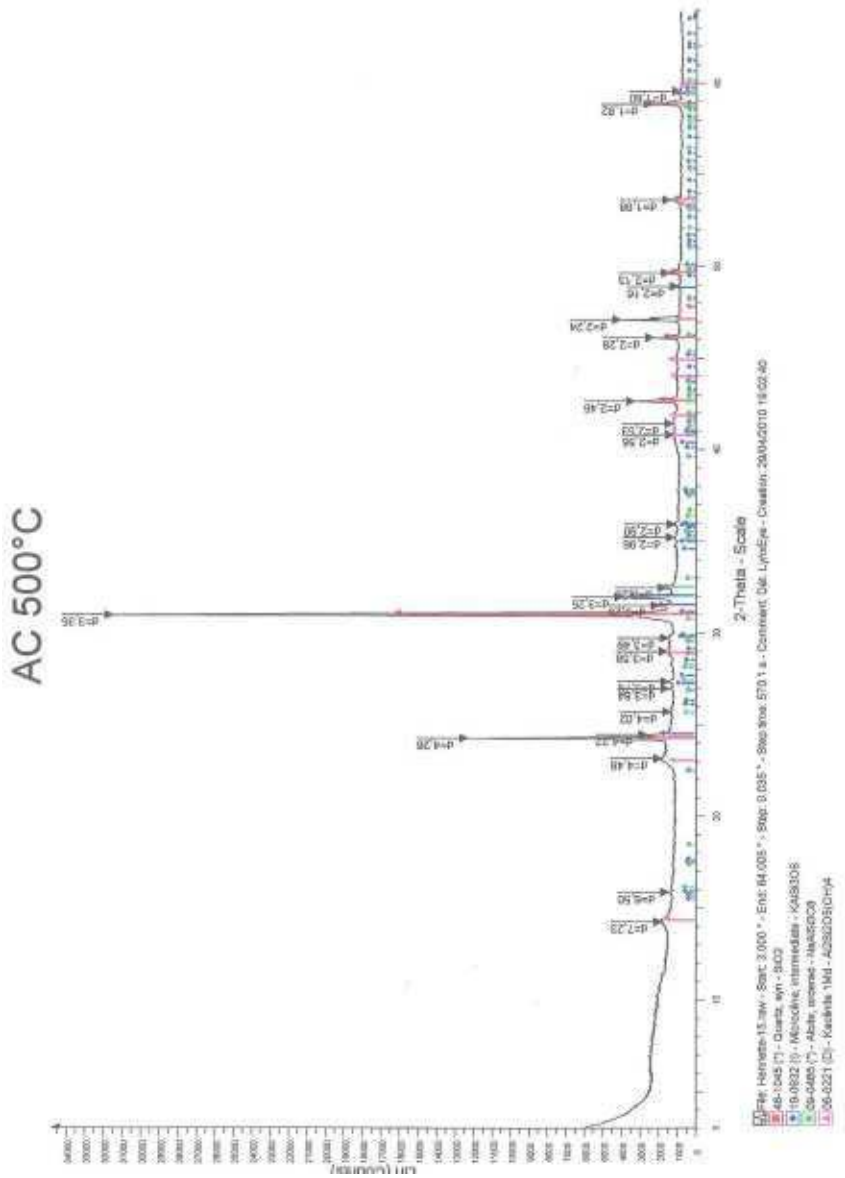
b) A02A

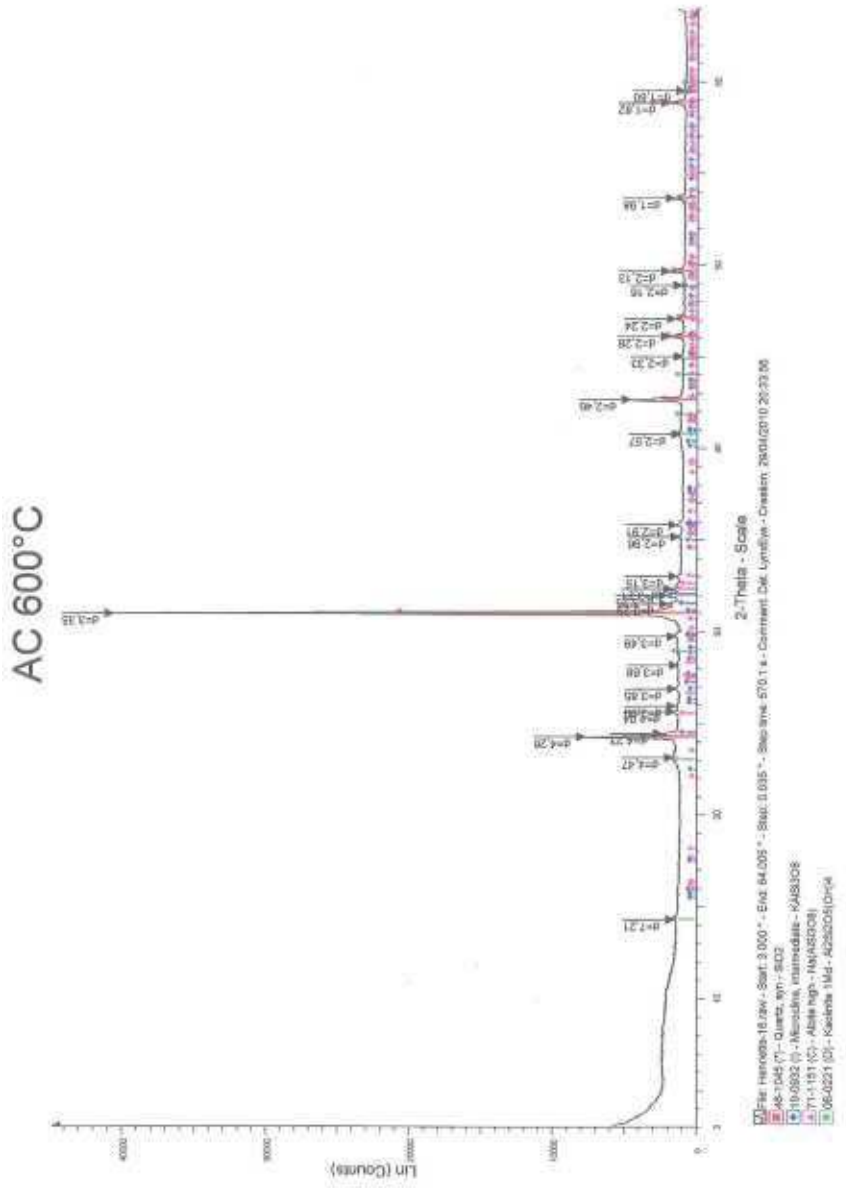
Element	S001	S002	S003	S004	S005	S006	S007
O	63,24	64,03	64,69	64,75	64,68	64,69	57,69
Mg	0,12	0	0,18	0,11	0,46	0,22	0,34
Al	14,56	14,76	12,68	13,99	12,32	13,36	14,53
Si	17,35	19,67	18,67	18,93	19,08	19,19	23,02
K	3,41	0,01	0,06	0,08	0,86	0	0,35
Fe	1,26	1,5	3,73	2,04	2,54	2,47	4,01
Total	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**

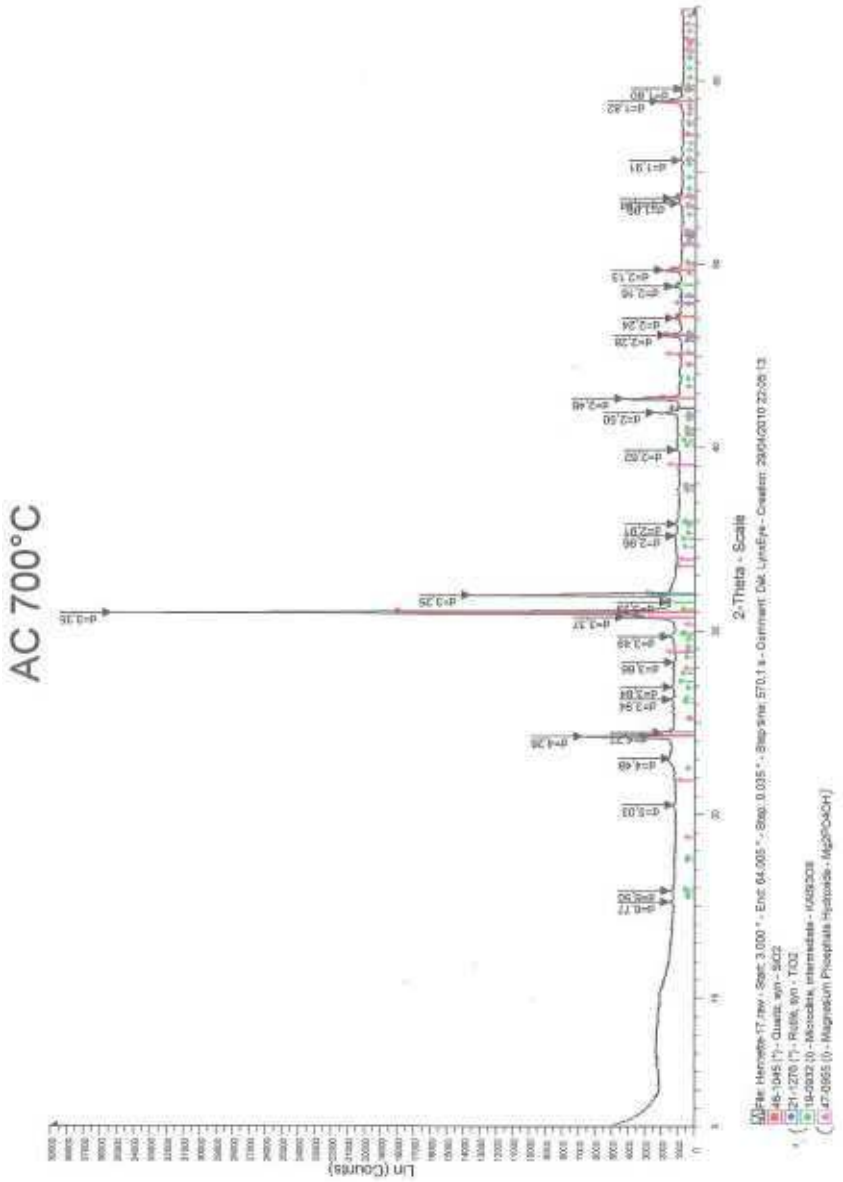
Element	S007	S008	S009	S010	S011	S012	S013
O	57,69	64,68	66,22	61	66,78	63,55	61,63
Mg	0,34	0	0	0	0	0	0
Al	14,53	16,42	16,02	8,51	14,91	16,94	9,25
Si	23,02	18,08	16,99	23,5	16,66	18,25	24,74
K	0,35	0	0	6,59	0,03	0,1	0
Fe	4,01	0,82	0,77	0,13	1,6	1,09	0,32
Total	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**

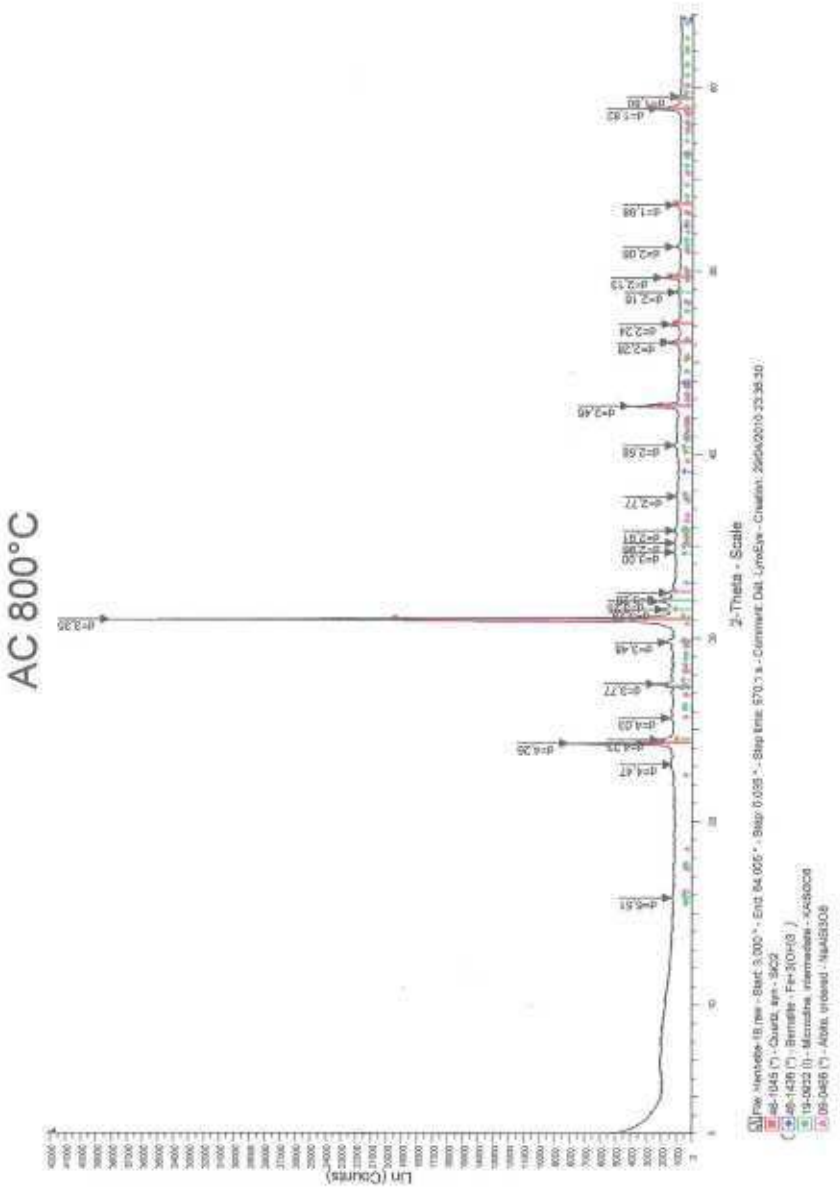
Annexe 5.1 : Spectres de DRX des pellets d'argiles alluviales

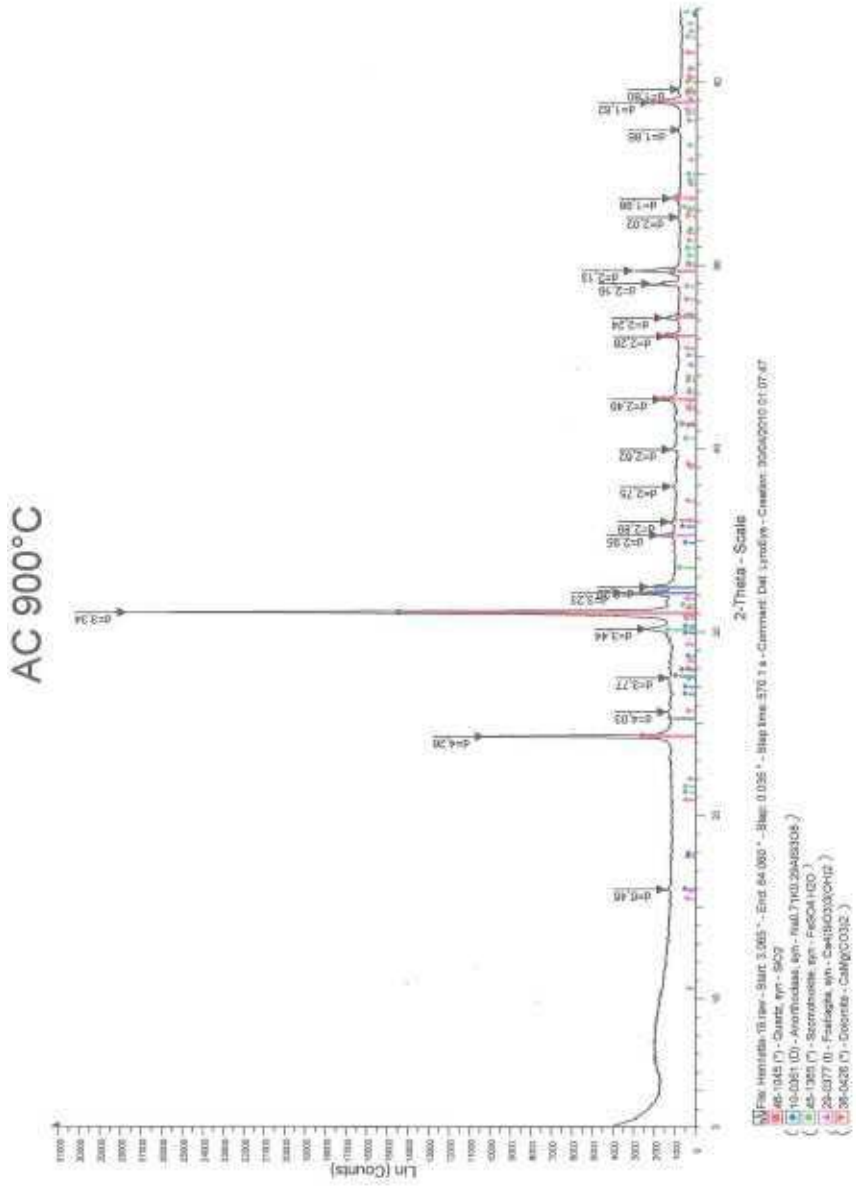


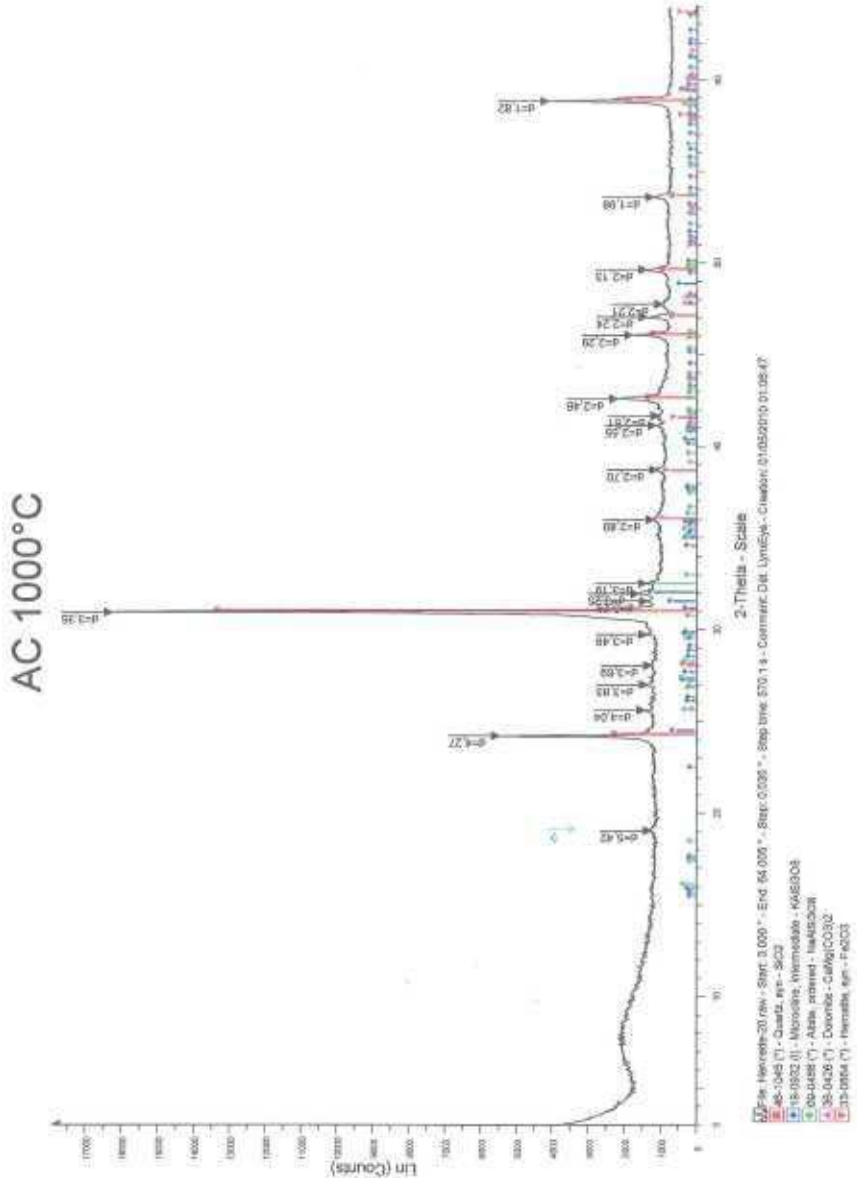

AC 500°C
2-Theta - Scale


AC 600°C
Lin (Counts)
2-Theta - Scale

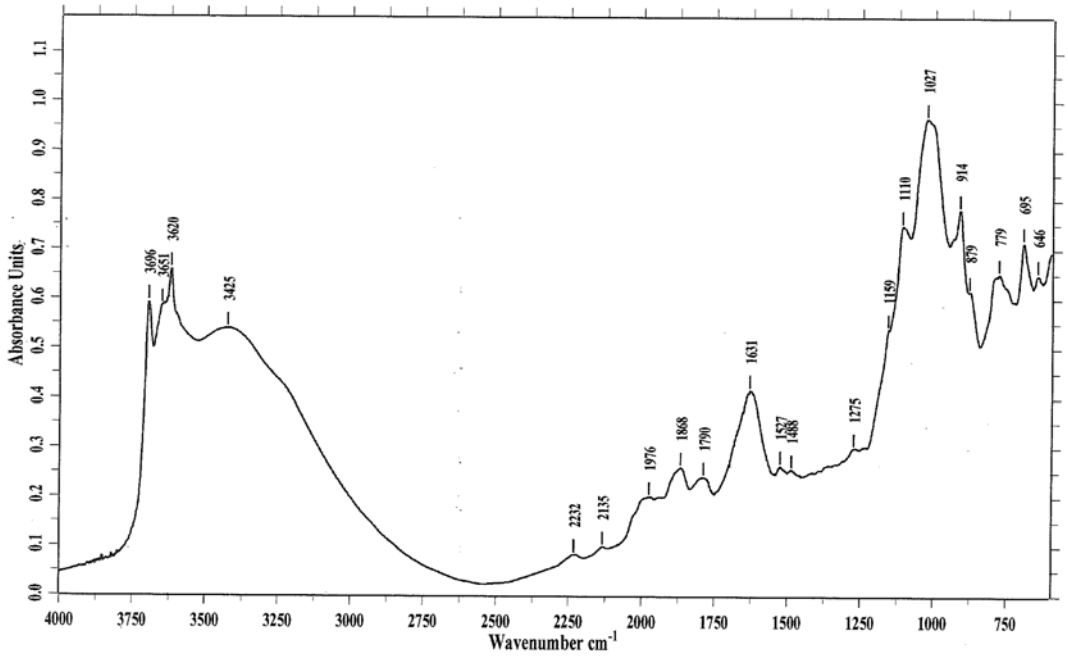

AC 700°C
Lin (Counts)
2-Theta - Scale


AC 800°C
d=3.20
d=3.49
d=3.77
d=4.03
d=4.26
d=4.47
d=5.51
d=1.82
d=1.88
d=2.08
d=2.13
d=2.19
d=2.24
d=2.28
d=2.46
d=2.68
d=2.77
d=2.81
d=2.87
d=2.90
d=2.94
d=2.98
Lin (Counts)
2-Theta - Scale

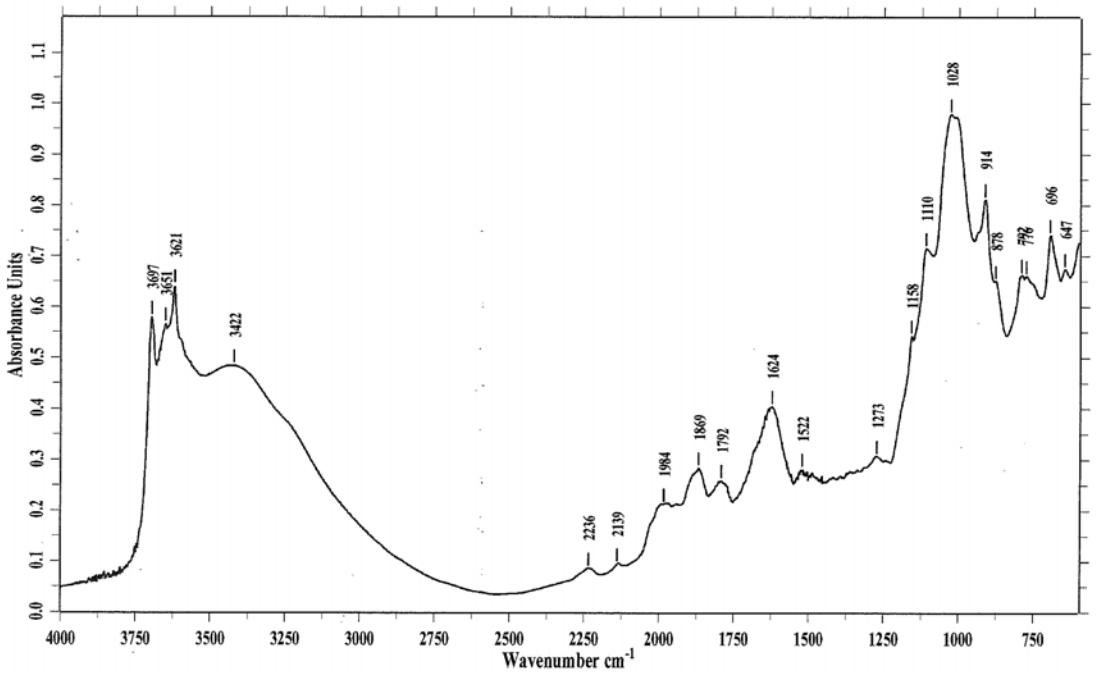

AC 900°C
Lin (Counts)
2-Theta - Scale


AC 1000°C
Lin (Counts)
2-Theta - Scale

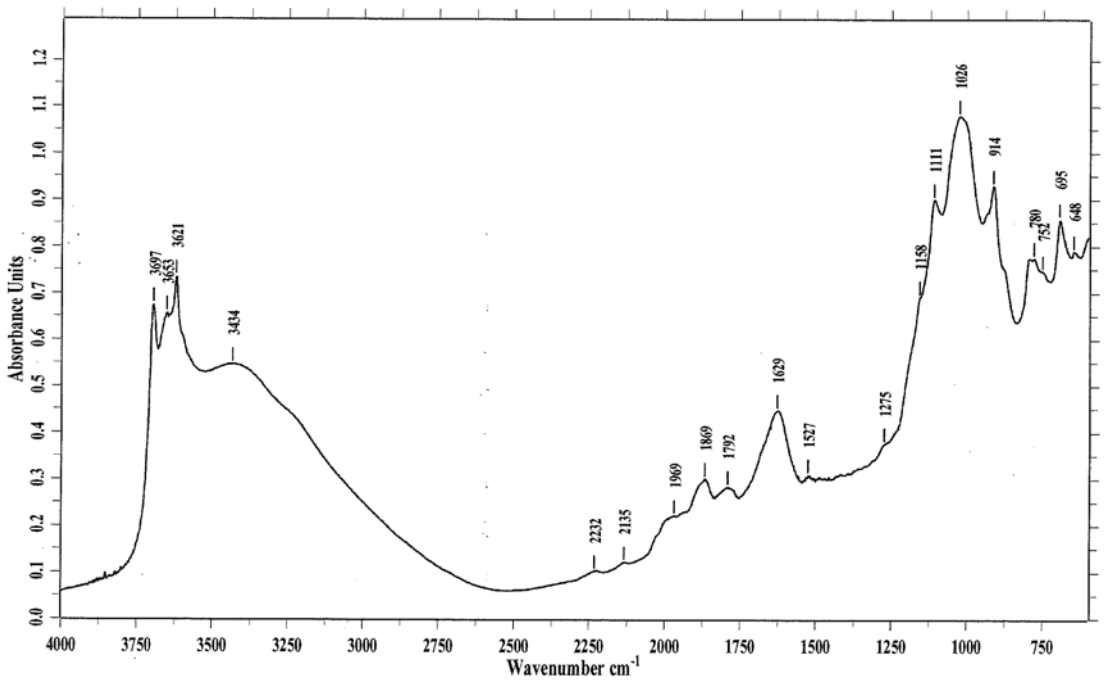
Annexe 5.2 : Spectres IR des pellets d'argile alluviale.



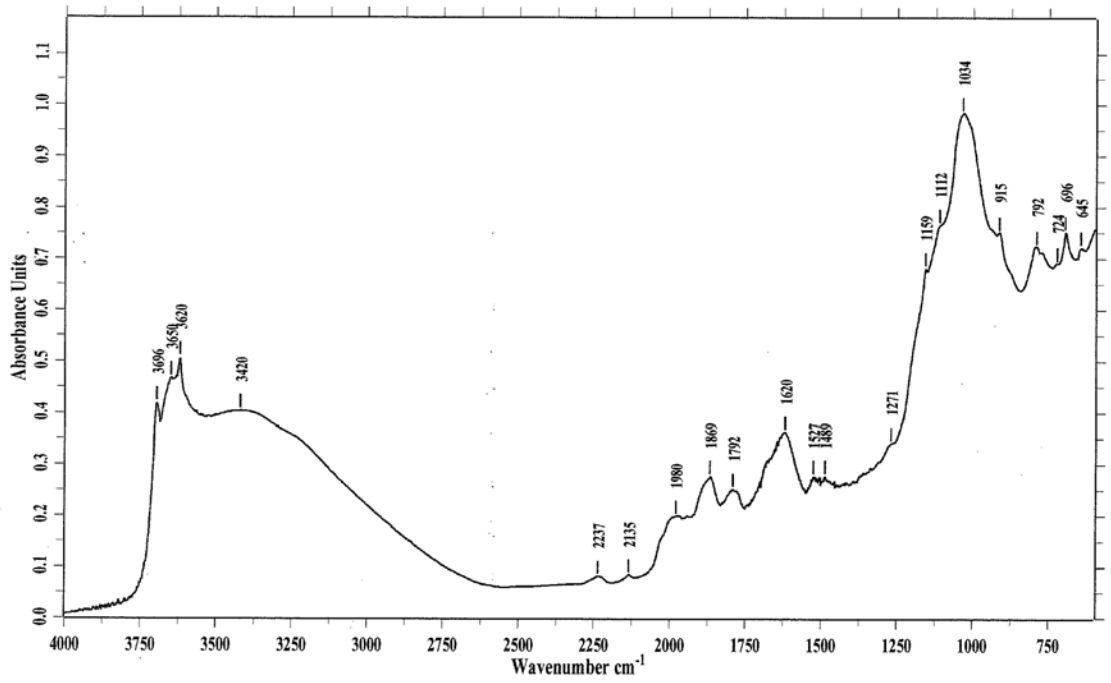
ECHANTILLON:	1. sans cuisson	DATE:	11/5/2011
OPERATEUR:	Odile BARRES	Nom du spectre:	FV468.1
TECHNIQUE:	Réflexion Diffuse	Nombre de scans:	200
INSTRUMENT:	BRUKER EQUINOX55	Résolution:	4.0



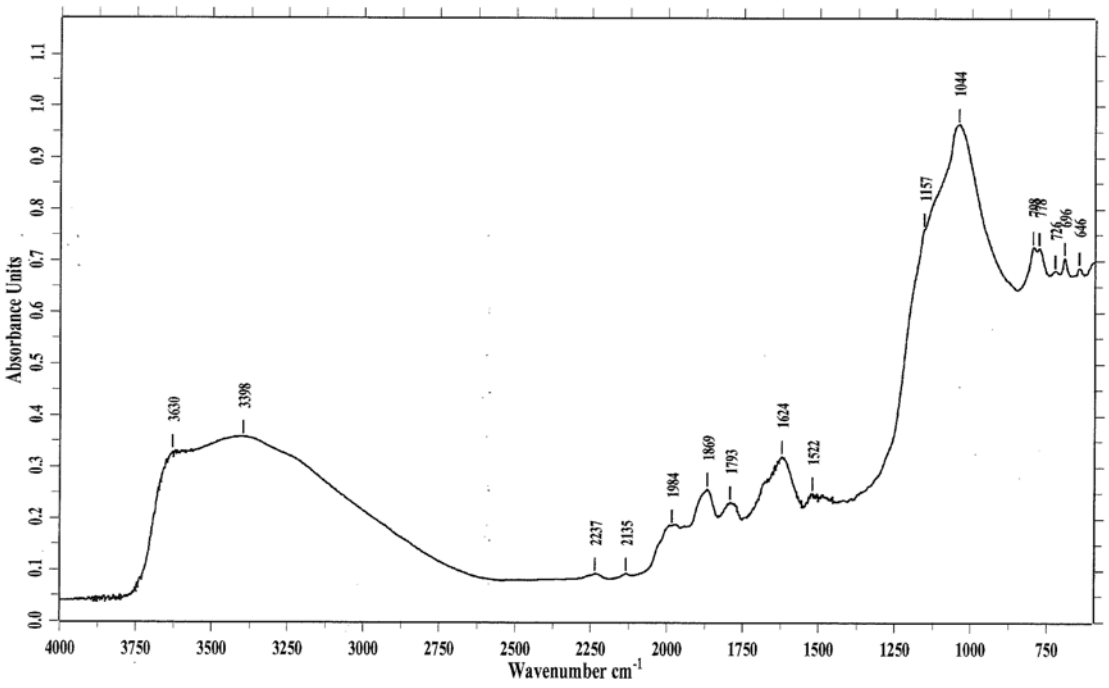
ECHANTILLON:	8. 400°C	DATE:	11/5/2011
OPERATEUR:	Odile BARRES	Nom du spectre:	FV475.1
TECHNIQUE:	Réflexion Diffuse	Nombre de scans:	200
INSTRUMENT:	BRUKER EQUINOX55	Résolution:	4.0



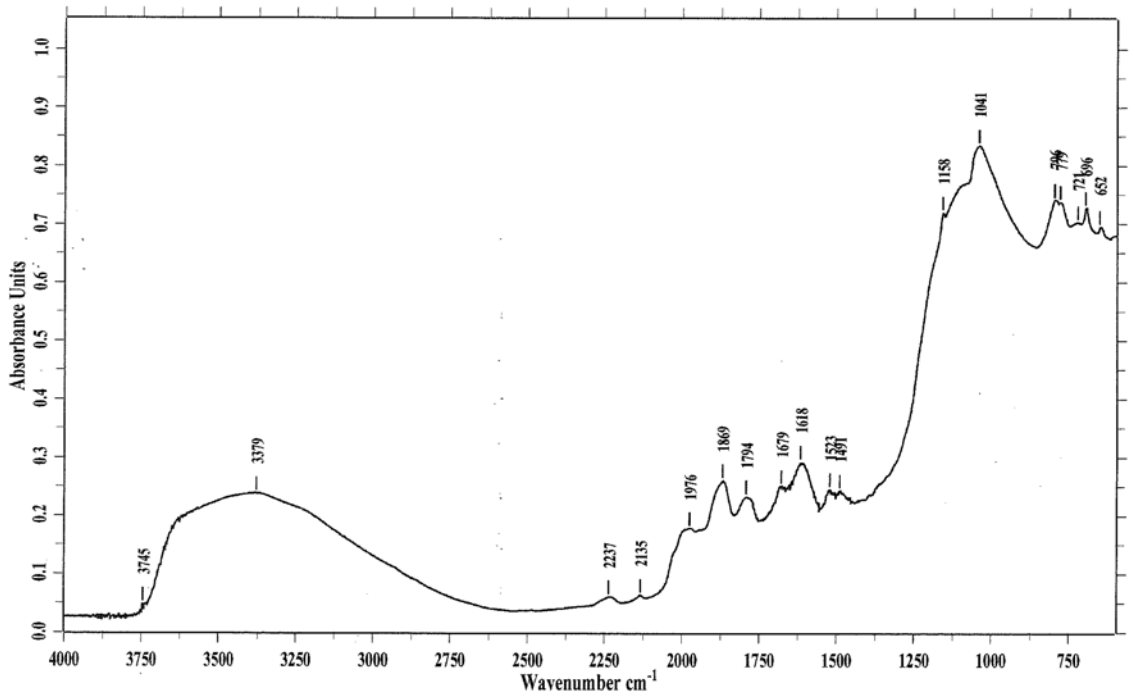
ECHANTILLON:	4. 500°C	DATE:	11/ 5/2011
OPERATEUR:	Odile BARRES	Nom du spectre:	FV471.1
TECHNIQUE:	Réflexion Diffuse	Nombre de scans:	200
INSTRUMENT:	BRUKER EQUINOX55	Résolution:	4.0



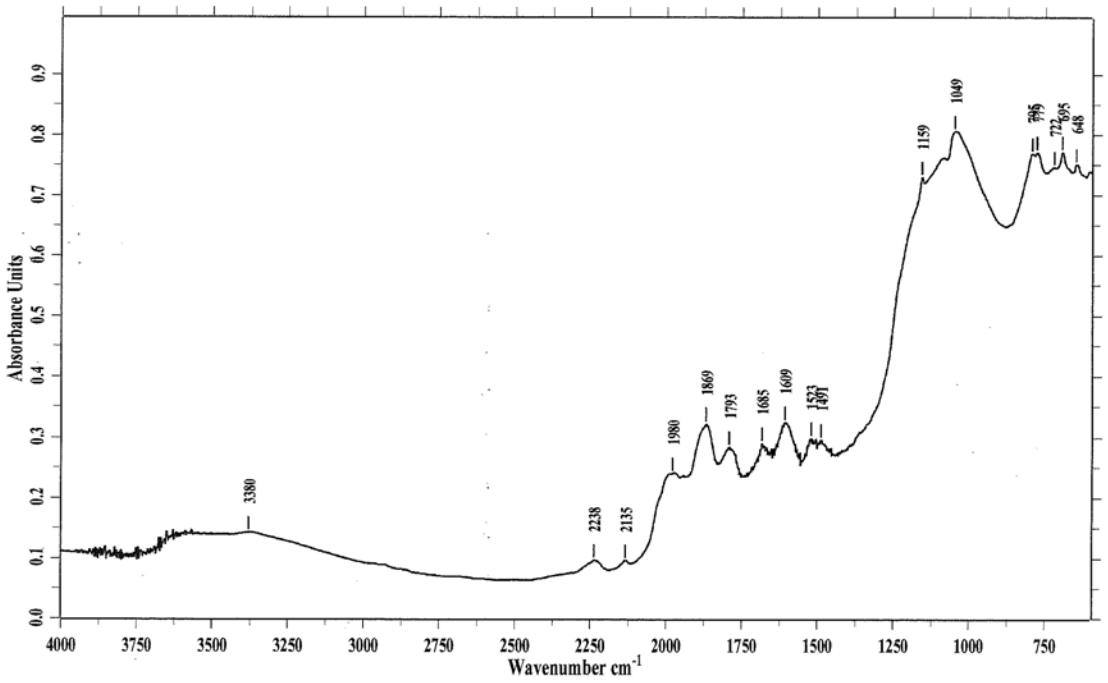
ECHANTILLON:	2. 600°C	DATE:	11/ 5/2011
OPERATEUR:	Odile BARRES	Nom du spectre:	FV469.1
TECHNIQUE:	Réflexion Diffuse	Nombre de scans:	200
INSTRUMENT:	BRUKER EQUINOX55	Résolution:	4.0



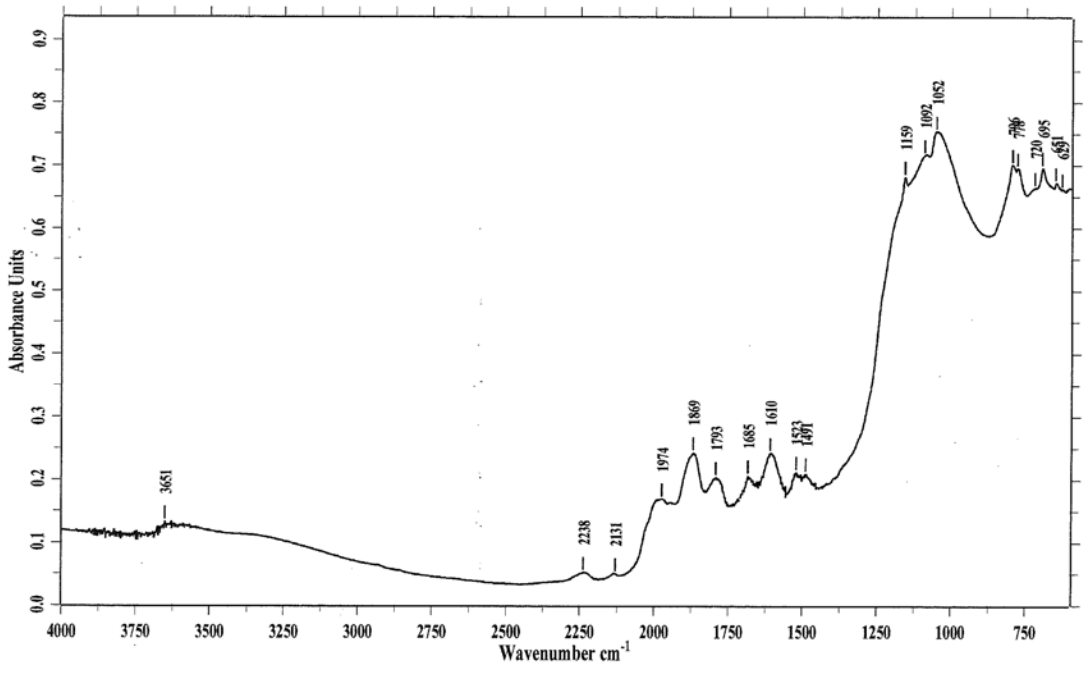
ECHANTILLON:	7. 700°C	DATE:	11/ 5/2011
OPERATEUR:	Odile BARRES	Nom du spectre:	FV474.1
TECHNIQUE:	Réflexion Diffuse	Nombre de scans:	200
INSTRUMENT:	BRUKER EQUINOX55	Résolution:	4.0



ECHANTILLON:	3. 800°C	DATE:	11/ 5/2011
OPERATEUR:	Odile BARRES	Nom du spectre:	FV470.1
TECHNIQUE:	Réflexion Diffuse	Nombre de scans:	200
INSTRUMENT:	BRUKER EQUINOX55	Résolution:	4.0



ECHANTILLON:	5. 900°C	DATE:	11/ 5/2011
OPERATEUR:	Odile BARRES	Nom du spectre:	FV472.1
TECHNIQUE:	Réflexion Diffuse	Nombre de scans:	200
INSTRUMENT:	BRUKER EQUINOX55	Résolution:	4.0



ECHANTILLON:	6. 1000°C	DATE:	11/ 5/2011
OPERATEUR:	Odile BARRES	Nom du spectre:	FV473.1
TECHNIQUE:	Réflexion Diffuse	Nombre de scans:	200
INSTRUMENT:	BRUKER EQUINOX55	Résolution:	4.0

Annexe 5.3 : Photo Intérieur d'un pellet d'argile naturelle cuit à 600°C

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Direction de la Recherche et de la Valorisation
Sous-Direction des Etudes Doctorales
Affaire suivie par Marie-Annick SOUCHON
☎ 03 83 59 59 32
Site de Brabois

Monsieur VILLIERAS Frédéric
Professeur
ENSG
Université de Lorraine

Vandœuvre-lès-Nancy, le 3 Juillet 2012

Référence : DRV/MAS/07-2012/Marie-Annick.Souchon@univ-lorraine.fr
Objet : Soutenance de Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine

Monsieur le Professeur,

Vous avez acceptée d'être membre du jury chargé d'examiner les travaux que présentera publiquement :

Madame ZANGUE ADJIA Henriette

en vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

J'ai le plaisir de vous inviter à la soutenance qui aura lieu :

le : **16 Juillet 2012** à : **10h00**

Salle Gallé – Ex INPL
2, Avenue de la Forêt de Haye – VANDOEUVRE-les-NANCY

Le sujet est : **"Epuration des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'extrême-Nord Cameroun"**

Vous trouverez ci-joint copie des rapports de présentation des rapporteurs.

Vous remerciant pour votre participation, je vous prie d'agréer, Monsieur le Professeur, l'expression de ma considération distinguée.

Le Président de l'Université de Lorraine,
Pierre MUTZENHARDT

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
University of Yaounde I
FACULTE DES SCIENCES
Faculty of Science

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE

Laboratoire de Physico-chimie
des Matériaux Minéraux (LPM_2)
B.P. 812 Yaoundé (Cameroun)

Daniel NJOPWOUO
Professeur
Tél : (237) 99 87 44 56
E.mail: ***dnjop@yahoo.fr***

REÇU le
- 2 JUIL. 2012
Rép:

Rapport sur les travaux intitulés

« Epuration des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'Extrême-Nord Cameroun »,

présentés par

Mademoiselle **Henriette ZANGUE ADJIA** pour l'obtention du diplôme de Doctorat de l'Université de Lorraine (France) et de Doctorat / Ph.D de l'Université de Ngaoundéré (Cameroun), en Géosciences/Chimie Industrielle et Environnement.

Mademoiselle Henriette ZANGUE ADJIA a effectué ses travaux de recherche au Département de Chimie Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences Agro Industrielles (ENSAI), de l'Université de Ngaoundéré, et au Laboratoire Environnement et Minéralurgie de l'Ecole de Géologie de Nancy sous la codirection respective de Monsieur Richard KAMGA, Professeur et de Frédéric VILLIERAS, Directeur de Recherche.

Outre l'introduction générale, la conclusion générale et perspectives, et la bibliographie, le mémoire comprend cinq chapitres, 50 figures, 23 tableaux et d'abondantes annexes (25 pages).

Dans l'introduction générale, le contexte de la recherche, les hypothèses et les objectifs du travail sont clairement définis. En effet, l'eau, matière vitale pour les êtres vivants, est de plus en plus polluée par le développement urbain et industriel. L'étude se propose alors de mettre au point une méthode de dépollution des eaux usées par adsorption des polluants et notamment des métaux lourds sur une argile locale de type 2:1.

Dans le chapitre 1, consacré à la synthèse bibliographique, la candidate fait une synthèse des données disponibles dans la littérature scientifique et technologique sur la pollution organique et inorganique des eaux par les activités humaines, les procédés de dépollution des eaux, les argiles et leurs utilisations.

Le fractionnement de l'échantillon initial, l'activation des différentes fractions ainsi que le protocole d'élaboration des boulettes (désignées improprement à mon avis par 'pellets' ou 'pastilles' dans le document) d'argile alluviale constituent la première partie du chapitre 2 consacré au matériel et aux méthodes. Cette première partie est suivie de la description des nombreuses techniques expérimentales mises en œuvre pour étudier les propriétés structurales, physicochimiques, superficielles, morphologiques et texturales des matériaux élaborés (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, analyses thermiques, analyses chimiques, analyses granulométriques, microscopies électroniques, capacité d'échange cationique, volumétrie d'adsorption point par point, mesures électrocinétiques, mesures de surface spécifique). Ce deuxième chapitre s'achève par la présentation du processus d'adsorption des métaux lourds et des méthodes de dosage des cations.

Dans le chapitre 3 (Minéralogie et propriétés physicochimiques de l'argile alluviale de l'Extrême Nord du Cameroun), la minéralogie et les propriétés physico-chimiques des fractions argileuse (taille des particules <2μm) et sablonneuse (taille des particules <50μm) ont été déterminées. Les fractions argileuse et sablonneuse représentent respectivement 38 et 67% de la masse de l'échantillon du dépôt alluviale. L'exploitation des diffractogrammes X, des spectres IR, des images de microscopies électroniques (MEB et MET) révèle que l'argile alluviale étudiée est multiphasée, poreuse et présente comme principaux minéraux la montmorillonite, la kaolinite et l'illite. La CEC de la fraction argileuse (62,3 meq/100g) est dans la gamme des valeurs généralement reportées pour les montmorillonites. Les cations échangeables sont essentiellement constitués de Ca^{2+} Na^{+} et Mg^{2+}. Les formules structurales déduites de l'analyse des matériaux bruts sont les suivantes :
$[Si_{3,38}Al_{0,62}]_{tétra}[(Al_{1,54}\ Mg_{0,01}Fe^{2+}_{0,08})_{diocta}(Mg_{0,04}Fe^{2+}_{0,51})_{triocta/octa}]O_{10}(OH)_2Ca_{0,345}K_{0,02}$ pour la montmorillonite, $Si_2Al_{1,95}Fe^{3+}_{0,05}O_5(OH)_4$ pour la kaolinite et $K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$ pour l'illite. La mobilité électrophorétique de l'argile brute ou activée est conforme avec une forte présence d'argile de type 2 :1 dans les échantillons.

Dans le chapitre 4 consacré à l'adsorption des métaux lourds (Cu^{II}, Pb^{II}, Cr^{II} et Hg^{II}) par l'argile alluviale de l'extrême nord du Cameroun brute ou activée, il ressort qu'aux concentrations mises en œuvre ici (100mg/L), l'adsorption est très rapide. En effet le temps

nécessaire pour atteindre l'équilibre est inférieur à 5 minutes. Le pH et la température ont peu d'effet sur l'adsorption de ces cations par les argiles. Les isothermes d'adsorption montrent que la capacité d'adsorption de la fraction argileuse est supérieure à celle de la fraction sablonneuse. Cette différence a été attribuée à la faible proportion de montmorillonite dans la fraction sablonneuse. L'activation acide, quoique ne modifiant que très peu la surface spécifique et la porosité, entraine une réduction de près de 50% de la capacité d'adsorption des métaux lourds par les fractions d'argile. Les isothermes d'adsorption du Cu^{II} et du Pb^{II} se présentent sous forme de parabole alors que celles du Cr^{II} et du Hg^{II} sont plutôt des hyperboles. Mais elles sont toutes conformes au modèle de Freundlich. Ceci montre que les sites d'adsorption sont différents suivant le cation. Les mécanismes proposés sont la précipitation en surface pour Cr^{II} et Hg^{II}, l'échange cationique et la complexation de surface pour le Cu^{II} et le Pb^{II}.

Les contraintes de filtration ou de centrifugation après adsorption des métaux lourds par les argiles brutes sous forme de poudre ont conduit à rechercher des formes plus commodes d'utilisation. Ainsi au chapitre 5 (Adsorption des métaux lourds par les pastilles d'argile alluviale), des boulettes d'argile cuites à des températures comprises entre 400 et 1000°C ont été mises en œuvre. Le chauffage des boulettes au-delàs de 800°C induit la destruction de la calcite et de la kaolinite, la formation de la dolomite, de la cristobalite ou de la mullite. On observe aussi à cette température la présence de l'oxyde de fer et de l'hématite. Les boulettes obtenues aux températures supérieures à 500°C sont plus stables en solution aqueuse. Parmi ces boulettes, celles cuites à 600°C présentent la meilleure capacité d'adsorption du Cu^{II} et du Pb^{II}. Sa capacité d'adsorption ne représente cependant que 80% de celle de celle de l'argile brute en poudre. Cette réduction de la capacité d'adsorption à la pelletisation à été attribuée à la faible diffusion des métaux lourds à l'intérieure des pellets.

Les chapitres 3, 4 et 5 pourraient bien être des sous-chapitres regroupés sous un seul chapitre intitulé « Résultats et discussion », comme figuré sur les hauts de page, chapitre qui couvrirait au total 56 pages, équilibrant de ce fait les 69 pages du chapitre 1 et les 39 pages du chapitre 2.

Au total, le travail de thèse d'Henriette ZANGUE ADJIA est un très bon travail, cohérent et innovateur, dont la densité et la qualité des résultats obtenus ainsi que la démarche scientifique rigoureuse font de l'ensemble une étape déterminante dans l'élaboration de nouveaux matériaux pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées. La facilité d'utilisation des boulettes, montre que cette technique peu être mise en œuvre même en milieu rural. La

nécessaire pour atteindre l'équilibre est inférieur à 5 minutes. Le pH et la température ont peu d'effet sur l'adsorption de ces cations par les argiles. Les isothermes d'adsorption montrent que la capacité d'adsorption de la fraction argileuse est supérieure à celle de la fraction sablonneuse. Cette différence a été attribuée à la faible proportion de montmorillonite dans la fraction sablonneuse. L'activation acide, quoique ne modifiant que très peu la surface spécifique et la porosité, entraine une réduction de près de 50% de la capacité d'adsorption des métaux lourds par les fractions d'argile. Les isothermes d'adsorption du Cu^{II} et du Pb^{II} se présentent sous forme de parabole alors que celles du Cr^{II} et du Hg^{II} sont plutôt des hyperboles. Mais elles sont toutes conformes au modèle de Freundlich. Ceci montre que les sites d'adsorption sont différents suivant le cation. Les mécanismes proposés sont la précipitation en surface pour Cr^{II} et Hg^{II}, l'échange cationique et la complexation de surface pour le Cu^{II} et le Pb^{II}.

Les contraintes de filtration ou de centrifugation après adsorption des métaux lourds par les argiles brutes sous forme de poudre ont conduit à rechercher des formes plus commodes d'utilisation. Ainsi au chapitre 5 (Adsorption des métaux lourds par les pastilles d'argile alluviale), des boulettes d'argile cuites à des températures comprises entre 400 et 1000°C ont été mises en œuvre. Le chauffage des boulettes au-delàs de 800°C induit la destruction de la calcite et de la kaolinite, la formation de la dolomite, de la cristobalite ou de la mullite. On observe aussi à cette température la présence de l'oxyde de fer et de l'hématite. Les boulettes obtenues aux températures supérieures à 500°C sont plus stables en solution aqueuse. Parmi ces boulettes, celles cuites à 600°C présentent la meilleure capacité d'adsorption du Cu^{II} et du Pb^{II}. Sa capacité d'adsorption ne représente cependant que 80% de celle de celle de l'argile brute en poudre. Cette réduction de la capacité d'adsorption à la pelletisation à été attribuée à la faible diffusion des métaux lourds à l'intérieure des pellets.

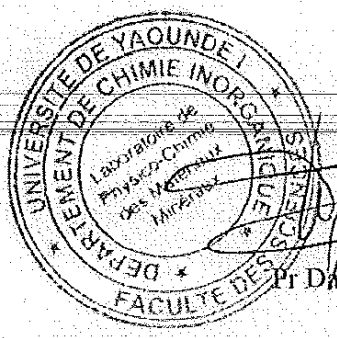
Les chapitres 3, 4 et 5 pourraient bien être des sous-chapitres regroupés sous un seul chapitre intitulé « Résultats et discussion », comme figuré sur les hauts de page, chapitre qui couvrirait au total 56 pages, équilibrant de ce fait les 69 pages du chapitre 1 et les 39 pages du chapitre 2.

Au total, le travail de thèse d'Henriette ZANGUE ADJIA est un très bon travail, cohérent et innovateur, dont la densité et la qualité des résultats obtenus ainsi que la démarche scientifique rigoureuse font de l'ensemble une étape déterminante dans l'élaboration de nouveaux matériaux pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées. La facilité d'utilisation des boulettes, montre que cette technique peu être mise en œuvre même en milieu rural. La

rédaction est claire et précise, les illustrations sont de bonne qualité, les interprétations des résultats sont concises, et la bibliographie abondante (194 références) est pertinente.

Compte tenu de tout ce qui précède, j'émets un avis favorable pour la soutenance des travaux de Mademoiselle **Henriette ZANGUE ADJIA** devant un jury approprié, pour l'obtention du diplôme de Doctorat de l'Université de Lorraine (France) et de Doctorat / Ph.D de l'Université de Ngaoundéré (Cameroun), en Géosciences/Chimie Industrielle et Environnement.

Yaoundé le 02 Juillet 2012



Pr Daniel NJOPWOUO

IS2M Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, LRC CNRS 7228, Université de Haute Alsace,
3 rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex

Rapport sur le mémoire de Doctorat de Madame Henriette ZANGUE ADJIA présenté devant l'Université de Lorraine et l'Université de Ngaoundéré en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Lorraine et de l'Université de Ngaoundéré spécialité Géosciences/Chimie Industrielle et Environnement

TITRE : Epuration des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'extrême-nord Cameroun

Le sujet de thèse de madame Henriette Zangue Adjia porte sur une problématique complexe et très appliquée visant à valoriser des ressources naturelles du Cameroun pour remédier à la pollution induite par la présence de métaux lourds dans des eaux usées. L'approche pluridisciplinaire faisant appel à la minéralogie, la science des matériaux et la chimie analytique a permis à la fois de mettre au point des matériaux performants pour les applications visées, d'étudier finement la nature des interactions entre les argiles alluviales et les cations de métaux lourds et enfin de mettre au point un protocole économique et rapide de préparation de pastilles d'argiles stables en solution aqueuse. Les résultats issus de ces travaux ont un intérêt certain pour la communauté scientifique mais également pour les pouvoirs publics dans la mesure où les matériaux élaborés au cours de cette thèse sont issus de ressources locales et sont de très bons candidats pour l'application envisagée.

De façon générale, le mémoire est bien rédigé et agréable à lire. Il comporte 247 pages et est structuré en cinq chapitres.

Une introduction place tout d'abord le sujet dans le contexte actuel des recherches, pose la problématique et indique les axes choisis pour y répondre. Un premier chapitre rappelle ce qu'est la pollution, indique les principales sources de pollutions des eaux, les origines de la présence de métaux lourds, les moyens actuels de dépollution des eaux puis s'achève par une présentation des argiles et de leurs utilisations. Cette partie est bien documentée et relativement complète, il n'y manque qu'une petite conclusion.

Le second chapitre est essentiellement consacré à description des argiles utilisées, à la méthode de préparation des pastilles et aux nombreuses techniques de caractérisation employées. La partie dédiée aux spécificités des vertisols aurait peut-être plus eu sa place dans le premier chapitre. Les méthodes de fractionnement des argiles, de préparation de pastilles sphériques et de mise en contact des argiles ou pastilles avec des solutions aqueuses comportant des cations de métaux lourds sont très détaillées et permettront aisément à un expérimentateur de reproduire les protocoles. Le principe de chaque

technique de caractérisation est bien explicité, les conditions opératoires ainsi que les informations apportées sont ici aussi bien décrites. A la lecture de ce chapitre, il apparaît que madame Zangue Adjia a fourni un travail expérimental plus que conséquent.

Le troisième chapitre est axé sur la caractérisation minéralogique de l'argile alluviale en faisant appel à une approche multi-technique. Choix a été fait de présenter en premier lieu les résultats de granulométrie et non ceux de diffraction de rayons X comme cela est fait usuellement lorsque l'on cherche à identifier les phases en présence. Ceci étant, les données obtenues par les différentes méthodes sont bien exploitées et les conclusions qui en sont tirées sont satisfaisantes, certaines affirmations déduites de l'analyse chimique et de la diffraction des rayons X donnant néanmoins matière à discussion.

Le chapitre quatre aborde les interactions entre l'argile alluviale et les cations de métaux lourds. Le travail expérimental minutieux visant à étudier les dites interactions des cations Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+} et Hg^{2+} en fonction du pH et de la température et l'analyse pertinentes des résultats a permis de mettre en évidence des comportements différents suivant la nature des cations avec un mécanisme d'échange ionique et de complexation de surface pour les trois premier cations et un mécanisme de spéciation pour le dernier. Des analyses chimiques complémentaires pourraient être réalisées afin de conforter encore davantage ces conclusions. Dans les conditions choisies, la température et le pH n'ont pas d'incidence notable. Les isothermes de Freundlich ont par ailleurs permis de modéliser les isothermes d'adsorption.

Le chapitre cinq comporte la partie la plus originale de la thèse puisqu'il décrit les spécificités et propriétés des pastilles sphériques d'argile. Le suivi des modifications de phases induites par la cuisson est bien mené tout comme l'évolution de la teneur en eau. La stabilité des pastilles en milieu aqueux étant un facteur important pour leur utilisation des tests ont été menés pour l'évaluer. Il a en particulier été montré qu'en fonction de la formulation choisie et de la température de traitement l'aspect du surnageant et la tenue mécanique varient beaucoup. Pour l'application envisagée, il est donc nécessaire de trouver un compromis afin que les pastilles soient suffisamment stables pour ne passe déliter durant la mise en contact avec les solutions comportant des cations de métaux lourds.

De manière non surprenante, une dépendance est notée entre la température de traitement des pastilles et leur capacité d'adsorption, ces dernières étant dans tous les cas inférieures à celles relevées pour l'argile sous forme de poudre. Le chauffage induisant à la fois une perte des propriétés de gonflement et la formation de phases plus fermée, ce résultat pouvait être attendu. Cependant, les résultats obtenus sont plus qu'encourageants et montrent le potentiel de la méthode car malgré tout, les pastilles ont une capacité d'adsorption non négligeable. Les méthodes de préparations employées permettent en effet de limiter la cuisson à la couche externe des pastilles, le cœur étant quasi intact. Il s'agirait ici d'optimiser l'épaisseur de cette couche.

IS2M Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, LRC CNRS 7228, Université de Haute Alsace,
3 rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex

La dernière partie du mémoire de madame Zangue Adjia porte sur les conclusions et perspectives et met bien en avant les avancées apportées au cours de ce travail. Les perspectives proposées sont nombreuses et pertinentes, montrant ainsi que madame Zangue Adjia a réussi à prendre du recul sur son sujet.

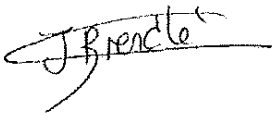
Enfin, de nombreuses annexes complètent le mémoire.

En résumé, madame Zangue Adjia a fourni un travail expérimental de qualité et les résultats de ses recherches apportent une contribution significative dans un sujet complexe et multidisciplinaire.

Ce travail réunit à mon sens tous les critères scientifiques requis pour l'obtention du grade de docteur et je donne par conséquent un avis très favorable à sa soutenance, la thèse pouvant être soutenue en l'état.

Fait à Mulhouse le 27 juin 2012

Jocelyne Brendlé, Professeur



UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Nom : **ZANGUE ADJIA** Prénom : **Henriette**

Spécialité : **GEOSCIENCES**

Ce lundi 16 juillet 2012, Henriette ZANGUE ADJIA a soutenu devant un jury de l'Université de Lorraine et de l'Université de Ngaoundéré une thèse intitulée "Epuration des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'extrême-Nord Cameroun".

L'impétrante a proposé, de façon assurée, enthousiaste et très dynamique un exposé didactique, principalement organisé selon la logique expérimentale de la recherche et sa possible application opérationnelle. En plus de l'exposé du corps expérimental, les membres du jury ont de façon unanime salué l'effort de synthèse dans l'analyse et l'exposé de l'état de l'art, tant du point de vue des aspects toxicologiques et de leur remédiation, que de l'analyse critique de la modélisation de l'adsorption.

La discussion a concerné de nombreux points qu'on peut synthétiser comme suit :

Quelles sont l'origine et l'intérêt de l'idée d'une agglomération des adsorbats sous forme de boulettes ? Et pourquoi avoir introduit des fondants dans la formulation de ces boulettes ? Serait-il pertinent de fabriquer ces agglomérats par extrusion mécanique ?

Existe-t-il des effets coopératifs entre les adsorbats cationiques, en particulier, par quels processus, l'adsorption du chrome semble contribuer à un processus synergique augmentant spécifiquement l'abattement du cuivre ?

Comment peut on expliquer les nuances de mobilisations élémentaires lors de l'activation acide, par exemple la forte mobilité du fer comparée à la faible mobilité du potassium ?

A quoi est due la présence de calcite dans les formules contenant des fractions grossières ?

Serait-il pertinent de considérer une variabilité verticale de la source d'adsorbant : formation sédimentaire stratiforme homogène ou altération *in situ* de roche mère à gradient vertical ?

Dans tous les cas, l'impétrante a répondu avec une assurance posée, en révélant d'une part sa maîtrise du sujet, sa conscience des perspectives techniques et sociales, mais aussi de possibles limites organisationnelles.

En conclusion, c'est sans aucune hésitation que le jury lui décerne le grade de docteur de l'Université de Lorraine et de l'Université de Ngaoundéré et la félicite pour tout le travail accompli.

Université de Yaoundé I
Cameroun
(signature)

J. Brendle D. Njopowo L. Lefournier J. Yvon

F. Villieras R. Kumga

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
34 COURS LÉOPOLD - CS 25233
54052 NANCY CEDEX
TÉL : 03 54 50 54 00
CONTACT@UNIV-LORRAINE.FR
WWW.UNIV-LORRAINE.FR

L'Université de Lorraine ne délivre pas de mention

Nancy-Université
INPL

1130

UNIVERSITE DE LORRAINE

ADMISSION AU GRADE DE DOCTEUR

Les membres du Jury soussignés, désignés par Le Président de l'Université de Lorraine,

Vu la loi 84-52 du 26 janvier 1984 sur l'Enseignement Supérieur

Vu le décret 84-573 du 5 juillet 1984 relatif aux diplômes nationaux de l'Enseignement Supérieur

Vu le décret 84-723 du 17 juillet 1984 fixant la classification d'Etablissements Publics à caractères scientifique, culturel et professionnel

Vu l'arrêté interministériel du 07 août 2006 relatif aux Etudes de 3ème cycle

Vu le Diplôme d'Ingénieur en :

obtenu en :

ou

Vu la dérogation d'inscription accordée par le Président de l'INPL le :

*Vu l'autorisation d'inscription à la préparation du Doctorat délivrée par le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine en date du : **21 septembre 2009***

Vu l'autorisation de soutenance accordée par le Président de l'Université de Lorraine le : 22 juin 2012

Suite à la soutenance par l'intéressé(e) de la thèse ou des travaux intitulés :
"Epuration des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'Extrême-Nord Cameroun"

prononcent l'admission de **Madame ZANGUE ADJIA Henriette**

né(e) à : **NGAOUBELA-TIBATI (Cameroun)** *le :* **26 Février 1977**

au grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : **Géosciences**

Autre(s) Etablissement(s) dans le(s)quel(s) ont été préparés la thèse ou les travaux :
Laboratoire Substances Actives et Pollution –Université de Ngaoundéré (Cameroun)

Fait le, **16 juillet 2012**

Les membres du Jury (1) :

M. NJOPOWOUO Daniel (Rap)
Professeur
Université de Yaoundé I
Cameroun
(signature)

Mme BRENDLE Jocelyne (Rap)
Professeur
IS2M Mulhouse
Université Haute Alsace
(signature)

M.VILLIERAS Frédéric
(Directeur de Thèse)
Directeur de Recherche
LEM/ENSG
Université de Lorraine
(signature)

M. KAMGA Richard
Professeur
(Co-Directeur de Thèse)
Université de Ngaoundéré
Cameroun
(signature)

M. YVON Jacques
Professeur
ENSG
Université de Lorraine
(signature)

Mme LEFORESTIER Lydie
Maître de Conférence
ISTO/Ecole Polytechnique
Université d'Orléans
(signature)

(1) Soulignez le nom du Président du Jury

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix-Travail-Patrie

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
UNIVERSITE DE NGAOUNDERE

Ecole Nationale des Sciences Agro-Industrielles (ENSAI)

REPUBLIC OF CAMEROON
Peace-Work-Fatherland

MINISTRY OF HIGHER EDUCATION
THE UNIVERSITY OF NGAOUNDERE

National School of Agro-Industrial Sciences (ENSAI)

RAPPORT DE SOUTENANCE DE THESE DE DOCTORAT/ Ph. D

Spécialité : Chimie Industrielle et Environnement

VIVA VOCE REPORT OF THE Ph.D Thesis

De/*of*

Henriette Zangué Adjia

Matricule :021052EN

Date: 16/07/2012

Sujet de Thèse/*Title of Thesis*

Epuration des Métaux lourds des Eaux Usées par les Argiles Alluviales de l'Extrême-Nord Cameroun

Jury / Board of Examiners:

Président:	Jacques Yvon, Professeur, LEM, Nancy
Rapporteurs :	Jocelyne Brendle, Professeur, IS2M, Mulhouse
	Daniel Njopwouo, Professeur, Université Yaoundé 1
Examinateurs :	Lydie le Forestier, Maitre de Conférences, ISTO, Orléans
Co-Directeurs :	Richard Kamga, Professeur, Université de Ngaoundéré
	Frédéric Villiéras, LEM, Nancy
	Kamga R., Professeur, Université de Ngaoundéré
Invité :	Benoît Ngassoum, Maitre de Conférence

EVALUATION

Quelle mention accordez-vous par rapport à : / Score the Viva voce on the following basis :	Mention /*Merit*			
	Excellent / *Excellent*	Très Bien / *Very Good*	Bien / *Good*	Assez Bien / *Fairly Good*
La clarté de la présentation / *Clarity of the presentation*	X			
La pertinence de la recherche menée par le candidat / *Relevance of research work carried out*		X		
Défense de l'originalité de la thèse/ *Defence of the originality of the thesis*		X		
Techniques et méthodes de recherche / *Research methods and techniques*		X		
Avancée dans la résolution du problème posé / *Contribution to the attainment of the general objectives of the thesis work*		X		
Clarification des points d'ambiguité dans la thèse / *Clarification of points of ambiguity*		X		
Contribution à la Connaissance Scientifique / *Contribution to knowledge*		X		
Possibilité de publication / *Potential of publishing results obtained*		X		

Autres commentaires et Mention du Diplôme/ *Other comments and Merit of Degree:*

Signatures :

Président(e)/*President* ...J. A. Ivon...

Membres 1. D. M. Jocelyne ...

2. J. B. Brendle ...

3. F. Villiéras ...

4. R. Kamga ...

5. L. LE FORESTIER

6. .....

7. .....

Résumé

Le développement industriel et urbain accroit la pollution des eaux au Cameroun. Il faut donc rechercher des méthodes de dépollution peu onéreuses et de mise en œuvre facile. L'objectif de ce travail était d'éliminer les métaux lourds (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cr^{3+}) des eaux usées, par adsorption sur de l'argile brute ou traité thermiquement. L'argile alluviale prélevée dans la région de l'Extrême Nord du Cameroun est essentiellement composée de smectite (46%), kaolinite (38%), interstratifiés (10%) et quartz (5%). Les formules structurales sont $(Si_{3,42}Al_{0,58})(Al_{0,87}Fe_{0,96}Mg_{0,17})O_{10}(OH)_2(C+)_{0,75}$, pour la smectite et $Si_2Al_{1,95}Fe_{0,05}O_5(OH)_4$. pour la kaolinite. Les cations de métaux lourds s'adsorbent très rapidement sur l'argile brute ; la température et le pH de la solution influencent peu leur adsorption. L'affinité de l'argile pour Cu^{2+}, et Pb^{2+} est très forte mais faible pour Hg^{2+} et Cr^{3+}. Le mécanisme proposé est l'échange cationique et la complexation de surface pour l'adsorption de Cu^{2+}, Pb^{2+} et Cr^{3+} et un mécanisme de spéciation pour l'adsorption de Hg^{2+}. Les boulettes obtenues par traitement thermique de l'argile au dessus de 500°C sont stables en solution et montrent une bonne capacité d'adsorption des métaux lourds. Les boulettes sont moins efficaces que l'argile brute, mais leur utilisation, évitant la séparation solide-liquide, après adsorption est plus facile.

Mots clés : Argile alluviale, adsorption, métaux lourds, frittage , eaux usées

Adsorption of heavy metals from waste water on natural alluvial clay from far-North region of Cameroon

The industrial and urban development increases the water pollution in Cameroon. It becomes imperative to develop inexpensive and easy to manage remediation methods. This work aimed at eliminating heavy metals (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cr^{3+}) from water by adsorption on raw or heat treated clay. The alluvial clay sampled in the far North of Cameroon mainly contains smectite (46%), kaolinite (38%), interlayers (10%) and quartz (5%). The structural formulas are : $(Si_{3,42}Al_{0,58})(Al_{0,87}Fe_{0,96}Mg_{0,17})O_{10}(OH)_2(C+)_{0,75}$ for the smectite and $Si_2Al_{1,95}Fe_{0,05}O_5(OH)_4$ for the kaolinite. The heavy metals cations fastly adsorb on raw clay, the temperature and the pH have not much influence on their adsorption. The clay affinity in relation to Cu^{2+}, and Pb^{2+} is very strong whereas it is low for Hg^{2+}, Cr^{3+}. For the adsorption of Cu^{2+}, Pb^{2+} and Cr^{3+} the proposed mechanisms are the cation exchange and the complexation while for the Hg^{2+}, a mechanism of speciation is involved. The pellets obtained by thremic treatment of the clay above 500°C are stable in solution and they have a good capacity for heavy metals adsorption. Performances of the pellets are lower than those of raw clay, however, their use is easier since they do not need solid-liquid separation after adsorption.

Keys words : Alluvial clay, adsorption, heavy metals, thermic treatment, waste water.