

UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



ECOLE DOCTORALE: **PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCE DE LA TERRE, DE
L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR (P.C.S.T.U.I)**
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES (F.S.T)

Année : 2013 N° d'ordre : 001/2013

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : **Chimie Moléculaire Inorganique**

Présentée par :

Abdou MBAYE

Titre :

**CARACTERISATIONS MINERALOGIQUES ET PHYSICO-
CHIMIQUES D'ARGILES NATURELLES DU SENEGAL.
SILANISATION ET UTILISATION DANS LE PIEGEAGE DES
METAUX LOURDS**

Soutenue le 02 Mars 2013 devant le jury composé de :

Président :	Pr Libasse DIOP, FST-UCAD, Dakar
Rapporteurs :	Pr Aminata Diassé SARR, FST-UCAD, Dakar Pr Mamadou SIDIBE, FST-UCAD, Dakar
Examineurs :	Pr Francis MAURY, CIRIMAT- France, Toulouse Pr Omar GUEYE, FST-UCAD, Dakar Pr Abdou Salam SALL, FST-UCAD, Dakar
Directeur de thèse :	Pr Abdoul Khadir DIOP, FST-UCAD, Dakar

DEDICACES

JE DÉDIE CE TRAVAIL

A ma maman adorée MADA NDIAYE.

A mon père IBRAHIMA MBAYE.

A mon homonyme SERIGNE ABDOU KHAFOR MBACKE.

Que le bon Dieu l'accueille dans son paradis. Amén !

A mes sœurs et frères.

A mon encadreur, le Professeur CHEIKH ABDOUL KHADIR DIOP et à toute sa famille.

A mes camarades de laboratoire.

A mes amis plus particulièrement aux docteurs Waly DIALLO, Seydi Mansour Sy SECK, Seydou Nourou DIOP et à Bocar TRAORE, Anna BADJI, Maréme DIATTA pour son soutien moral.

REMERCIEMENTS

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein de deux unités : l'université Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD) et le centre interuniversitaire de recherche en ingénierie des matériaux (CIRIMAT) Toulouse -France.

Mes remerciements les plus sincères vont en premier lieu au Professeur **LIBASSE DIOP**, qui a guidé mes premiers pas dans les arcanes de la chimie et m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

L'ambiance amicale, propice à l'imagination et à la créativité qu'il a su créer dans son laboratoire a été, sans doute la meilleure garantie pour mener ce travail à bonne fin.

Je tiens à exprimer ma grande gratitude, à Monsieur **CHEIKH ABDOUL KHADIR DIOP**, pour m'avoir confié ce sujet de recherche et pour avoir dirigé ce travail.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance pour sa disponibilité, sa compétence, ses qualités humaines, son optimisme et ses précieux conseils m'ont été d'un grand soutien au cours de ces années de thèse. Que son épouse, et toute sa famille trouvent ici l'expression de mes remerciements et de mes encouragements sans limite à affronter au quotidien les péripéties de la vie.

J'exprime ma vive reconnaissance à monsieur **Mamadou SIDIBE** et madame **Aminata DIASSE SARR** professeurs à l'université Cheikh Anta Diop de Dakar d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et de le juger ainsi que messieurs **Francis MAURY**, **Omar GUEYE** et **Abdou Salam SALL** d'avoir accepté d'être membre du jury.

Tout travail, pour être mené à bien, nécessite un soutien de nombreuses personnes; ainsi je tiens à exprimer ma gratitude à messieurs les Professeurs **Francis MAURY**, **François SENOCQ** (Université de Toulouse – CNRS-Cirimat, Toulouse), **Jocelyne BRENDLE** (Université de Haute Alsace- Institut Jean-Baptiste, Mulhouse), **Benaïssa RHOUTA** (Université Cadi Ayyad Marrakech- Faculté des Sciences et Techniques

Gueliz Maroc) qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie évidemment ma famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Cette thèse est la leur aussi. Un grand merci pour mes chers parents et mes frères et sœurs.

Mes remerciements vont également à l'endroit de tout le personnel du département de chimie plus particulièrement mes camarades du laboratoire (LACHIMIA) pour leur soutien sans faille et l'ambiance de fraternité qu'ils ont su créer au sein du laboratoire il en est de même pour toute l'équipe de SURF de CIRIMAT-Toulouse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	24
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	28
I. Généralités sur les argiles.....	29
I.1. Définition.....	29
I.2. Origine.....	29
I.3. Structure des minéraux argileux.....	30
I.3.1. La couche tétraédrique.....	36
I.3.2. La couche octaédrique.....	37
I.3.3. Liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques.....	38
I.4. Nomenclature et classification des minéraux argileux.....	39
I.4.1. Les minéraux phylliteux ou les phyllosilicate.....	39
I.4.1.1. Les minéraux de type 1/1.....	40
I.4.2. Les minéraux de type 2/1.....	41
I.4.3. Les minéraux de type 2/1/1.....	43
I.4.4. Les minéraux minéraux fibreux : palygorskite et sépiolite.....	43
I.4.5. Les minéraux à structure complexe interstratifiée.....	44
I.5. Les principaux minéraux associés aux argiles.....	47
I.5.1. Les minéraux du fer.....	47
I.5.2. La silice.....	47
I-5.3. Oxydes et hydroxyde d'aluminium.....	48
I.6. Propriétés et rôle des minéraux argileux.....	48
I.6.1. Réactivité des minéraux argileux.....	48
I-6.2. Charges de surface des argiles.....	49
I-6.3. Charge permanente du feuillet.....	49
I-6.4. Charge de bordure de feuillet.....	49

I-7. Capacité d'échange cationique (CEC).....	50
I-8. Surface spécifique.....	51
I.9. Applications des minéraux argileux.....	52
II. Les organosilanes.....	54
II.1. Définition d'un organosilane.....	54
II.2. Réactivité d'un organosilane : hydrolyse et condensation.....	54
II.3. Technique de caractérisation des organosilanes.....	54
III. Les métaux Lourds.....	56
III.1. Généralité sur les métaux lourds.....	56
III.1.1. Définition du terme « métaux lourds » et classification.....	56
III.2. Mécanismes de rétention des ETM en phase solide.....	57
III.2.3. Toxicité et réglementation.....	59
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES.....	60
I. Réactifs chimiques utilisés.....	61
II. Sites de prélèvement.....	61
III. Préparation de la fraction argileuse.....	62
III.1. Purification des argiles.....	62
III.2. Conversion homoionique.....	62
III.3. Extraction de la fraction fine par sédimentation.....	63
IV. Procédure de modification par intercalation.....	63
V. Procédure de modification par greffage.....	63
VI. Méthodes d'analyses des matériaux.....	64
VI.1. Spectromètre d'Emission atomique- Plasma couplé d'induction (ICP-AES).....	64
VI.1.1. Généralités.....	64
VI.1.2. Principe et fonctionnement.....	64

VI.2. La diffraction des rayons X.....	65
VI.2.1. Principe de la diffraction des rayons X.....	65
VI.2.2. Conditions expérimentales.....	66
VI.3. Analyse BET des isothermes d'adsorption-désorption.....	66
VI.3.1. Principe.....	66
VI.3.2. Classification des isothermes.....	67
VI.3.3. Détermination de la surface spécifique.....	69
VI.3. 4. Mesure de la microporosité des matériaux par la méthode t-plot.....	70
VI.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	71
VI.4.1. Principe.....	71
VI.4.3. Conditions expérimentales.....	72
VI.5. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide (^{13}C et ^{29}Si).....	72
VI.5. 1.Principe.....	72
VI.5. 2. RMN de ^{27}Al en solution.....	73
VI.5.2.1. Généralités.....	73
VI.5.2.2. Conditions de mesure.....	73
VI.6. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC).....	73
VI.7. La microscopie Electronique à Balayage.....	75
VI.7.1. Principe général.....	75
VI.8. Analyse thermique.....	75
VI.8.1. L'analyse Thermogravimétrique.....	75
VI.8.2. Analyse thermique différentielle (ATD).....	76
CHAPITRE III : CARACTERISATION DES ARGILES UTILISEES.....	77
I. Contexte géologique du Sénégal.....	79
II. L'argile du cap des biches (arg5B arg5F) dans la region de dakar.....	81

II.1. Introduction sur la kaolinite.....	81
II.2. Présentation de la zone d'étude.....	81
II.3. Contexte géologique de la zone d'étude.....	82
II.4. Caractérisation de l'argile arg5B et arg5F.....	83
II.4.1. Analyses Structurales.....	83
II.4.1.1. Caractérisation Microstructurale.....	83
II.4.1.2. Identification cristalline des phases.....	84
II.4.1.3. Analyse Elémentaire.....	85
II.4.2. Propriétés d'adsorption et capacité d'échange cationique.....	86
II.4.3. Spectroscopie infrarouge et Résonance Magnétique Nucléaire.....	88
II.4.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	88
II.4.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire de ^{29}Si et ^{27}Al	89
II.4.4. Analyse thermique.....	91
II.4.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	91
II.4.4.2. Analyse thermique différentielle ATD.....	92
II.4.5. Conclusion.....	93
III. L'argile de Allou kagne dans la région de Thiès.....	94
III.1. Introduction.....	94
III.2. Présentation de la zone d'étude.....	94
III.3. Contexte géologique.....	94
III.4. Caractérisation des argiles argAlB et argAlF.....	96
III.4.1. Analyses structurales.....	96
III.4.1.1. Caractérisation microstructurale.....	96
III.4.1.2. Identification cristalline des phases.....	97
III.4.1.3. Analyse élémentaire.....	98

III.4.2. Propriétés d'Adsorption et échange cationique.....	99
III.4.3. Spectroscopie infrarouge et Résonance Magnétique Nucléaire.....	100
III.4.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	100
III.4.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire de ^{29}Si et ^{27}Al	102
III.4.4. Analyse Thermique.....	104
III.4.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	104
III.4.4.2. Analyse thermique différentielle ATD.....	105
III.4.5. Conclusion.....	106
IV. L'argile de Keur Saër dans la région de Diourbel.....	107
IV.1. Présentation de la zone d'étude.....	107
IV.2. Contexte géologique.....	108
IV.3 . Caractérisation de l'argile argB et argF2.....	109
IV. 3.1. Analyse Structurale.....	109
IV. 3.1.1. Caractérisation microstructurale.....	109
IV. 3.1.2. Identification des phases cristallines.....	111
IV. 3.1.3. Analyse élémentaire.....	112
IV. 3.2. Propriétés d'adsorption et capacité d'échange cationique.....	113
IV.4.3. Spectroscopies infrarouge et Résonance Magnétique Nucléaire.....	116
IV.4.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	116
IV.4.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire ^{29}Si et ^{27}Al	117
IV. 3.4. Analyse thermique.....	119
IV. 3.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	119
IV. 3.4.2. Analyse thermique différentielle ATD.....	120
IV.3.4. Conclusion.....	121
V. L'argile de Mako dans la région de Kédougou.....	123

V.1. Présentation de la zone d'étude.....	123
V.2. Contexte géologique.....	123
V.3. Caractérisation de l'argile de Mako.....	125
V.3.1. Analyses structurales.....	125
V.3.1.1. Caractérisation microstructurale.....	125
V.3.1.2. Identification cristalline des phases.....	125
V.3.1.3. Analyse élémentaire.....	126
V.3.2. Spectroscopie infrarouge.....	127
V.3.3. Analyse thermique.....	128
V.3.4. Conclusion.....	129
CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES ARGILES MODIFIEES.....	130
I. Introduction.....	131
II. Caractérisation de l'argile argF2-APTES.....	132
II.1. Analyses structurales.....	132
II.1.1. Caractérisation microstructurale.....	132
II.2. Identification cristalline des phases	132
II.3. Propriétés d'Adsorption et échange cationique.....	133
II .4. Spectroscopie infrarouge.....	134
II.5. Résonance Magnétique Nucléaire de ^{29}Si et ^{13}C	136
II.5.1. Résonance Magnétique Nucléaire de ^{29}Si 145.....	136
II.5.2. Résonance Magnétique Nucléaire de ^{13}C	137
II.6. Analyse Thermique.....	138
II.6.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	138
II.6.2. Analyse thermique différentielle.....	139
II.7. Conclusion	140

III. Caractérisation de l'argile argAlF-APTES.....	141
III.1. Analyses Structurales.....	141
III.1.1. Caractérisation Microstructurale.....	141
III.2. Identification cristalline des phases.....	141
III.3. Propriétés d'Adsorption et échange cationique.....	142
III.4. Spectroscopie infrarouge.....	143
III.5. Résonance Magnétique Nucléaire de (^{29}Si) et de (^{13}C).....	145
III.5.1. Résonance Magnétique Nucléaire de (^{29}Si).....	145
III.5.2. Résonance Magnétique Nucléaire de (^{13}C).....	146
III.6. Analyse Thermique.....	147
III.6.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	147
III.5.2. Analyse thermique différentielle.....	148
III.7. Conclusion.....	149
IV. Caractérisation de l'argile K-Mako-APTES.....	150
IV.1. Identification cristalline des phases.....	150
IV.2. Spectroscopie infrarouge.....	150
IV.3. Analyse Thermique.....	152
IV.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	152
IV.3.2. Analyse thermique différentielle.....	153
V. Caractérisation de l'argile K-Mako-MPTMS.....	154
V.1. Identification cristalline des phases.....	154
V.2. Spectroscopie infrarouge.....	154
V.3. Analyse Thermique.....	156
V.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	156
V.3.2. Analyse thermique différentielle.....	156

VI. Caractérisation de l'argile K-Mako-DMSO.....	158
VI.1.1. Identification cristalline des phases.....	158
VI.2. Spectroscopie infrarouge.....	158
VI.3. Analyse Thermique.....	160
VI.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	160
VI.3.2. Analyse thermique différentielle.....	160
VI.4. Conclusion.....	161
 CHAPITRE V : UTILISATION DES ARGILES MODIFIEES DANS LE PIEGEAGE DES METAUX LOURDS.....	 162
I. Introduction.....	163
II. Cinétique d'adsorption.....	163
II.1. Cinétique d'absorption du Plomb sur argB, argF2 et argF2-APTÉS.....	164
II.2. Cinétique d'absorption du Plomb sur argAlB, argAlF et argAlF-APTÉS	165
II.3. Conclusion.....	165
III. Influence de la concentration initiale de l'absorbat sur l'absorption.....	166
III.1. Sur argF2-APTÉS.....	166
III.2. Sur argAlF-APTÉS.....	167
III.3. Conclusion.....	167
IV. Absorption de métaux lourds (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+}) sur K-Mako.....	168
 CONCLUSION GENERALE.....	 169

ABREVIATIONS

A.I.P.E.A : Association Internationale pour l'Etude des Argiles.

ATPES : 3-aminopropyltriéthoxysilane

MPTMS : 3-mercaptopropyltriméthoxysilane

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DRX : Diffraction des rayons X

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG : Analyse thermogravimétrique

ArgB : Argile brute de Keur Saër

ArgF1 : Fraction argileuse de l'argile de Keur Saër

ArgF2 : Fraction argileuse de l'argile de Keur Saër traitée avec l'acide oxalique

ArgF2-ATPES : Fraction argileuse de Keur Saër modifiée avec le 3-aminopropyl triéthoxysilane

ArgAlB : Argile brute de Allou kagne

ArgAlF : Fraction argileuse de Allou kagne

ArgAlF-ATPES : Fraction argileuse de Allou Kagne modifiée avec le 3-aminopropyl triéthoxysilane

Arg5B : Argile brute du cap des biches

Arg5F : Fraction argileuse du cape des biches

CEC : Capacité d'Echange Cationique.

CMA : Concentration maximale admise

K-Mako : Argile de Kako

K-Mako-DMSO : Argile de Mako intercalée avec le diméthylsulfoxyde

K-Mako-MPTMS : Argile de Mako greffée avec le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane

I.U.P.A.C: International Union of Pure Applied Chemistry

MEB: Microscope Electronique à Balayage

MPTMS: 3-mercaptopropyltriméthoxysilane

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire

EDS: Energy-dispersive X-ray spectroscopy

COA: Complexe organo-argileux

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Evolution des minéraux primaires et formation des argiles.....	30
Figure 2: Aspect d'une série de sphères situées sur un des plans constituées d'ions OH^-	31
Figure 3 : Aspect d'une série de sphères situées sur un des plans constituées d'ions O^{2-}	32
Figure 4 : Représentation schématique du plan anionique (X).....	33
Figure 5: Représentation schématique du plan anionique (Y).....	33
Figure 6 : Représentation schématique du plan anionique (Z).....	34
Figure 7 : Constitution d'une couche tétraédrique (a), et octaédrique (b).....	35
Figure 8: représentation schématique d'une structure.....	36
Figure 9. a,b,c : Eléments structuraux : les tétraèdres.....	37
Figure 10 a,b : Eléments structuraux : les octaèdres.....	38
Figure 11: Agencement des tétraèdres et des octaèdres.....	38
Figure 12: Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates de type 1/1.....	41
Figure 13: Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates de type 2/1.....	42
Figure 14: Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates de type 2/1/1.....	43
Figure 15: Représentation schématique de la structure de la palygorskite.....	44
Figure 16: Représentation schématique de la structure de la sépiolite.....	44
Figure 17 : Structure des minéraux interstratifiés.....	45
Figure 18 : Echelle de déplacement chimique des organosilanes en RMN de ^{29}Si	55
Figure 19: Différentes modèles d'interactions entre un organosilane possédant quatre groupements dont trois hydrolysable avec l'argile.....	55
Figure 20 : principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	58
Figure 21 : Schéma de la diffraction des rayons X.....	66
Figure 22: Classification des isothermes d'adsorption définie par l'IUPAC.....	68
Figure 23: Courbe d'étalonnage.....	74
Figure 24: Carte géologique du Sénégal et localisation des zones d'étude.....	80
Figure 25: Carte géologique de la région de Dakar.....	82
Figure 26 : Micrographies MEB des argiles arg5B et arg5F.....	83
Figure 27: EDS des argiles arg5B (a) et arg5F (b).....	84
Figure 28 : Diffractogrammes des argiles arg5F(a) et arg5B(b).....	85
Figure 29: Isothermes d'adsorption-désorption des argiles arg5B et arg5F.....	87
Figure 30 : Spectres infrarouges des argiles arg5B et arg5F.....	89
Figure 31: Spectre RMN de ^{29}Si de l'argile arg5F.....	90
Figure 32: Spectre RMN de ^{27}Al de l'argile arg5F.....	91
Figure 33 : Courbe d'analyse thermogravimétrique des argiles arg5B et arg5F.....	92
Figure 34 : Courbe d'analyses thermique différentielle des argiles arg5B et arg5F.....	93
Figure 35 : Carte géologique de la région de Thiès.....	95
Figure 36: Micrographies MEB des argiles argAlB (a) et argAlF (b).....	96
Figure 37: Analyse EDS de l'argile argAlB (a) argAlF (b).....	97
Figure 38 : Diffractogrammes des argiles argAlB, argAlF, argAlF-gly et argAlF-490°C.....	98
Figure 39: Isothermes d'adsorption-désorption des argiles argAlF et argAlB.....	100
Figure 40: Spectres infrarouges des argiles argAlB et argAlF.....	102
Figure 41 : Spectre RMN de ^{29}Si de l'argile argAlF.....	103
Figure 42: Spectre RMN de ^{27}Al de l'argile argAlF.....	104
Figure 43: Courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles argAlB et argAlF.....	105
Figure 44 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles argAlB et argAlF.....	106

Figure 45: a) carte géologique simplifiée du Sénégal montrant les différentes formations géologiques (Brigand, 1960), b) la région de Diourbel (Keur Saër zone d'étude) et c) le journal stratigraphique et lithostigraphique de la région de Diourbel (Barrusseau et al., 1960).....	107
Figure 46: Micrographies MEB de l'argile brute argB (a) et de la fraction argileuse (argF2) (b).....	110
Figure 47 : Analyse EDS de l'argile brute argB (a) et de la fraction argileuse argF2(b).....	110
Figure 48 : XRD a) Diffractogramme de l'argile brute (argB) et des échantillons traités (argF2, argF2-g, argF2-490 ° C) et (b) :Diffractogramme de la préparation orientée de la fraction argileuse traitée avec H ₂ C ₂ O ₄ (argF2).....	112
Figure 49: Isothermes d'adsorption-désorption des argiles argB et argF.....	115
Figure 50: Courbes de distribution de la taille des pores de l'argile brute (argB) et de la fraction argileuse l'argile (argF1).....	115
Figure 51: Spectres infrarouges des argiles argB, argF1 et argF2.....	117
Figure 52 : RMN de ²⁹ Si de l'argile argF1.....	118
Figure 53: Spectre RMN de ²⁷ Al de l'argile argF1.....	119
Figure 54 : Courbe d'analyse thermogravimétrique des argiles argB et argF2.....	120
Figure 55 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles argB et argF2.....	121
Figure 56 : Carte géologique de Mako.....	124
Figure 57: Micrographies MEB de l'argile de Mako.....	125
Figure 58 : Diffratogrammes des argile K-Mako, K-Mako-gly et K-Mako-490 °C.....	126
Figure 59 : Spectre infrarouge de l'argile de (K-Mako).....	128
Figure 60 : Courbes ATG et ATD de l'argile brute (K-Mako).....	129
Figure 61: Micrographies MEB des argiles : (a) argF2 et (b) argF2-APTES.....	132
Figure 62 : Diffractogrammes des argiles argF2 et argF2-APTES.....	133
Figure 63: Isothermes d'adsorption-désorption des argiles argF2 et argF2-APTES.....	134
Figure 64: Spectres infrarouges des argiles argF2 et argF2-APTES.....	136
Figure 65 : Spectre RMN de ²⁹ Si de l'argile argF2-APTES.....	137
Figure 66 : Spectre RMN de ¹³ C de l'argile argF2-APTES.....	138
Figure 67 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles argF2 et argF2-APTES.....	139
Figure 68 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles argF2 et argF2-APTES.....	140
Figure 69 : Micrographies MEB des argiles (a) argAlF et (b) argAlF-APTES.....	141
Figure 70: Diffractogrammes des argiles argAlF et argAlF-APTES.....	142
Figure 71 : Isothermes d'adsorption-désorption des argiles ArgAlF et ArgAlF-APTES.....	143
Figure 72: Spectres infrarouges des argiles argAlF et argAlF-APTES.....	145
Figure 73 : Spectre RMN de ²⁹ Si de l'argile argAlF-APTES.....	146
Figure 74 : Spectre RMN de ¹³ C de l'argile argAlF-APTES.....	147
Figure 75 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles argAlF et argAlF-APTES.....	148
Figure 76: Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles argAlF et argAlF-APTES.....	149
Figure 77 : Diffractogrammes des argiles K-Mako, K-Mako-APTES.....	150
Figure 78 : Spectres infrarouges des argiles de K-Mako et K-Mako-APTES.....	151
Figure 79: Courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles K-Mako et K-Mako-APTES.....	152
Figure 80 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles K-Mako et K-Mako-APTES.....	153
Figure 81 : Diffractogrammes des argiles K-Mako, K-Mako-MPTMS.....	154
Figure 82 : Spectres infrarouges des argiles K-Mako et K-Mako-MPTMS.....	155

Figure 83 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles K-Mako et K-Mako-MPTMS.....	156
Figure 84 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles K-Mako et K-Mako-MPTMS.....	157
Figure 85 : Diffractogrammes des argiles K-Mako, K-Mako-DMSO.....	158
Figure 86 : Spectres infrarouge des argiles K-Mako et K-Mako-DMSO.....	159
Figure 87 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles K-Mako et K-Mako-DMSO.....	160
Figure 88 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles K-Mako et K-Mako-DMSO.....	161
Figure 89 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Pb(II) sur argB, argF2 et argF2-APTES.....	164
Figure 90 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Pb(II) sur les argiles argAlB, argAlF et argAlF-APTES.....	165
Figure 91: Influence de la concentration sur l'adsorption du Pb(II) sur la argB, argF2 et argF2-APTES.....	166
Figure 92: Influence de la concentration sur l'adsorption du Pb(II) sur argAlB, argAlF et argAl2-APTES.....	167

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Classification des minéraux argileux.....	46
Tableau 2 : Surface spécifique et capacité d'échanges cationiques (C.E.C) de quelques minéraux argileux.....	52
Tableau 3: Tableau périodique des éléments soulignant les différents métaux toxiques* et les éléments toxiques pour l'homme et l'environnement sont entourés (* métalloïdes).....	56
Tableau 4 : Caractéristiques des réactifs utilisées.....	61
Tableau 5 : Analyse chimique (en %) des argiles arg5B et arg5F (P.F: perte au feu).....	86
Tableau 6: Caractéristiques physico-chimique des argiles arg5B et arg5F.....	87
Tableau 7 : Attribution des principales bandes des argiles arg5B et arg5F.....	88
Tableau 8 : Analyse chimique (en %) des argiles argAlB et argAlF.....	99
Tableau 9: Caractéristiques physico-chimiques des argiles argAlB et argAlF.....	99
Tableau 10 : Attribution des principales bandes des argiles argAlB et argAlF.....	101
Tableau 11 : L'analyse chimique des échantillons.....	113
Tableau 12 : Principales caractéristiques physico-chimiques des argiles argB et argF.....	114
Tableau 13 : Attribution des principales bandes des argiles argB et argF2.....	117
Tableau 14 : Analyses élémentaires de l'argile de Mako (K-Mako).....	126
Tableau 15 : Attribution des principales bandes de l'argile de Mako.....	127
Tableau 16 : Principales caractéristiques physico-chimiques des argiles argF2 et argF2-APTÉS.....	134
Tableau 17 : Attribution des principales bandes des argiles ArgF2 et argF2-APTÉS.....	135
Tableau 18 : Principales caractéristiques physico-chimiques des argiles argAlF et argALF-APTÉS.....	143
Tableau 19: Attribution des principales bandes des argiles ArgAlF et argAlF-APTÉS.....	144
Tableau 20 : Attribution des principales bandes les argiles K-Mako et K-Mako-APTÉS.....	151
Tableau 21 : Attribution des principales bandes des argiles K-Mako et K-Mako-MPTMS.....	155
Tableau 22 : Attribution des principales bandes des argiles K-Mako et K-Mako-DMSO.....	159
Tableau 23 : Pourcentage de Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} adsorbé par l'argile K-Mako.....	168

INTRODUCTION

Aujourd'hui la pollution des eaux par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux lourds ect.....) ou agricole (pesticides, engrais etc....) ne cesse de s'aggraver et constitue une source de dégradation de l'environnement.

Les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement comme l'Agence de Protection de l'Environnement (aux U.S.A), ou certaines organisations non gouvernementales, sonnent l'alerte à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

L'Organisation Mondiale de la Santé et l'Union Européenne donnent des recommandations qui tiennent compte de risques et fixent alors des seuils de tolérance et une concentration maximale admise (CMA) pour les différents polluants.

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des polluants dans les eaux.

Plusieurs techniques sont utilisées, parmi lesquelles on peut citer l'adsorption sur du charbon actif pour les composés organiques polluants, la méthode de la précipitation pour les métaux lourds et l'adsorption sur les argiles.

Plusieurs travaux montrant le rôle d'écran (antipollution) joué par les argiles ont été réalisés [1-15].

Les propriétés physico-chimiques des argiles naturelles du Sénégal sont peu étudiées, les quelques rares travaux sur les argiles du Sénégal portent sur leur genèse et surtout sur leurs propriétés géologiques [16-20]. Cependant depuis quelques années des études visant à déterminer les propriétés de ces argiles ont fait l'objet de quelques travaux parmi lesquels on peut citer celui de *DIOP et al* qui ont utilisé les rejets d'attapulгите de Allou Kagne comme boue de forage [21], *Diouf* de son côté à utiliser les argiles de sébikotane et thichy pour la fabrication de carreaux [22].

Dans le cadre de notre programme de recherche, le Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA) de l'université Cheikh Anta Diop de Dakar et le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de l'université Paul Sabatier de Toulouse-France ont caractérisé et étudié les propriétés physico-chimiques de quelques argiles naturelles du Sénégal afin de mieux comprendre leur comportement et leurs

applications mais surtout pour pouvoir agir sur ces propriétés afin d'améliorer et d'élargir les applications de ces minéraux argileux, qui étaient jusque là limités à la poterie, à la fabrication de brique et dans le domaine sanitaire.

Les argiles utilisées ici proviennent du cap des biches dans la région de Dakar, des rejets de traitement d'attapulгите de Allou Kagne dans la région de Thiès, de Keur Saër dans la région de Diourbel et de Mako dans la région de Kédougou.

Le choix porté sur ces gisements n'est pas le fait du hasard. En effet, le choix des argiles des rejets de traitement de Allou Kagne se justifie par l'abondance de ces rejets de traitement de l'usine d'exploitation des carrières. Ces fines déposées en tas, occupent des surfaces considérables dévolues à tout usage agricole. D'autre part, elles constituent un grave problème environnemental. Le choix du site de Keur Saër est motivé par le fait que cette argile est utilisée dans la fabrication de poterie des objets artisanaux destinés à l'ornement.

La connaissance de la composition de ces argiles permettra de les valoriser

Les fractions extraites de ces argiles, en présence de composés organiques comme le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS), le diméthylsulfoxyde (DMSO) nous ont permis, de synthétiser de nouveaux composés adsorbants destinés essentiellement aux traitements des eaux polluées par certains métaux lourds.

Le travail présenté dans ce manuscrit, qui ouvre une nouvelle voie par rapport à nos précédents travaux, depuis déjà une décennie peut être décrit en cinq chapitres.

Le chapitre I consacré à une revue bibliographique sur les argiles, les organosilanes et les métaux lourds.

Le chapitre II dans lequel nous présenterons les matériels, méthodes et les caractéristiques des appareilles utilisés.

Le chapitre III portera sur la caractérisation proprement dite des argiles utilisées en présentant les résultats obtenus :

- diffraction des rayons X (DRX) ;
- les analyses chimiques ;
- les micrographies (MEB) et les analyses EDS ;
- surfaces spécifiques (BET) et capacité d'échange cationique (CEC) ;
- spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ;

- analyse thermique (ATD/ATG).

Le chapitre IV consacré à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux composés obtenues par réaction entre les fractions extraites et les composés organiques suivants : Le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS), le diméthylsulfoxyde (DMSO) en présentant :

- diffraction des rayons X (DRX) ;
- les micrographies (MEB) et les analyses EDS ;
- surfaces spécifiques (BET) et capacité d'échange cationique (CEC) ;
- spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ;
- analyse thermique (ATD/ATG).

Le chapitre V portera sur l'utilisation de ces nouveaux composés pour l'élimination des métaux lourds dans l'eau en utilisant la spectroscopie d'absorption atomique avec flamme norme ISO 8288.

Et enfin la dernière partie à la **Conclusion générale**.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur les argiles

I.1. Définition

Les minéraux argileux sont des matériaux naturels inorganiques. Le terme argile est difficile à définir; cependant selon les disciplines deux définitions semblent se dégager. En effet les géologues et les pédologues la définissent à partir de la granulométrie et considèrent comme argile tout minéral, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [23].

Les ingénieurs de leur côté définissent les argiles à partir de leur propriété de plasticité.

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

Ces argiles, composées pour une large part de minéraux spécifiques, silicates d'aluminium en général plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'adsorption et leur plasticité.

I.2. Origine

Les minéraux argileux sont généralement formés à partir de minéraux préexistants selon des processus d'altération physique ou chimique. Dans une altération physique, il y a désagrégation d'une roche préexistante (minéraux primaires); et dans l'altération chimique, les argiles sont obtenues par action de l'eau sur une roche. Sous l'action de l'eau on peut assister soit à la transformation de la roche et on obtient des minéraux transformés soit à des réactions de précipitation donnant naissance à des minéraux néoformés.

Le type de minéral formé est très dépendant de la quantité d'eau. *J. Thorez* définissait les argiles comme des mutants en précisant qu'elles s'agissent de minéraux en continuelle évolution minéralogique pour atteindre un état d'équilibre thermodynamique selon l'agent d'altération [24]. Les modes de formation des argiles sont repris schématiquement sur la **figure 1**.

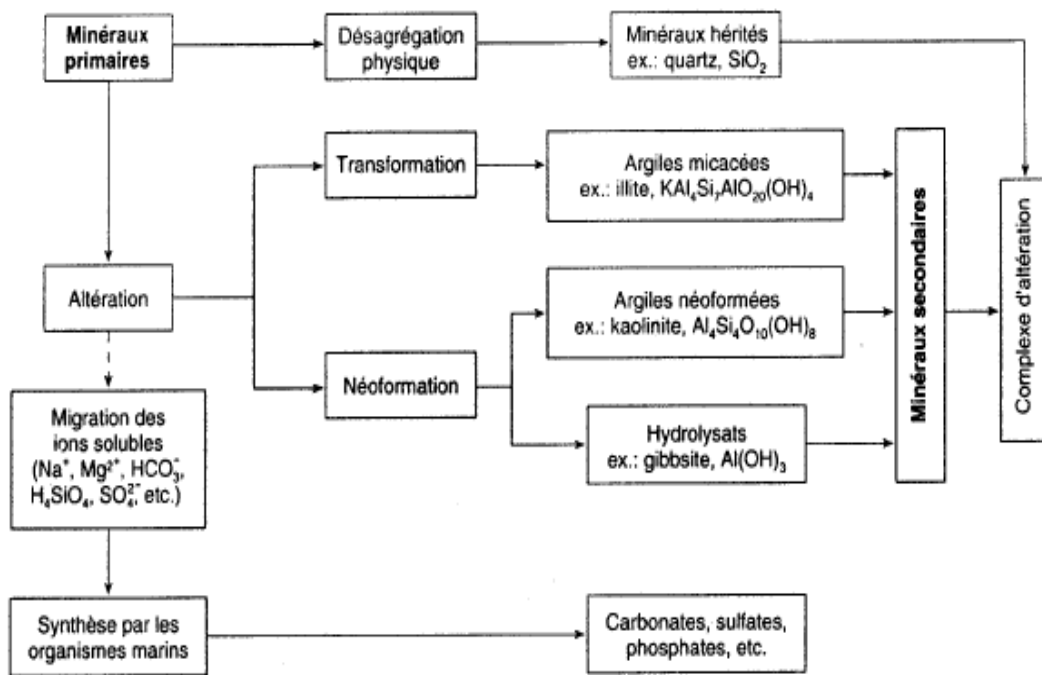


Figure 16: Evolution des minéraux primaires et formation des argiles [25].

On voit bien que sous l'action d'un agent comme le vent les minéraux primaires se dégradent pour donner des minéraux hérités comme le quartz SiO_2 et en présence d'eau ils s'altèrent pour donner des minéraux transformés tels que des argiles micacées comme l'illite $\text{KAl}_4\text{Si}_2\text{AlO}_{20}(\text{OH})_4$ ou des minéraux néoformés dont le plus fréquent est la kaolinite $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ou des hydrolysats comme le gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les minéraux transformés et néoformés évoluent pour donner des minéraux secondaires. Ces derniers comme les minéraux hérités vont aboutir finalement au complexe d'altération. L'altération des minéraux primaires peut aussi donner des ions de types Na^+ , Mg^{2+} , HCO_3^- , H_4SiO_4 , SO_4^{2-} etc.. Ces ions sous l'action de l'eau vont migrer et se transforment en carbonates, sulfates, phosphates, ect,, en présence de microorganismes plus particulièrement marins.

I.3. Structures des minéraux argileux

Les atomes qui constituent les minéraux argileux sont disposés suivant deux arrangements :

- ❖ L'un pour les ions oxygènes et les hydroxydes,
- ❖ L'autre valable pour les ions oxygènes exclusivement.

En considérant en première approximation les atomes comme ayant la forme d'une sphère, on voit bien qu'ils sont au contact dans des plans successifs. Ils sont disposés de telle façon que les centres de ces sphères se situent sur des droites parallèles entre elles. Les sphères appartenant à deux rangs consécutifs sont décalées d'un rayon, si bien que les centres de deux

sphères appartenant à une même ligne et d'une sphère placée sur la ligne voisine sont situés aux sommets d'un triangle équilatéral. Cette disposition représentée sur la **figure 2** constitue l'assemblage compact.

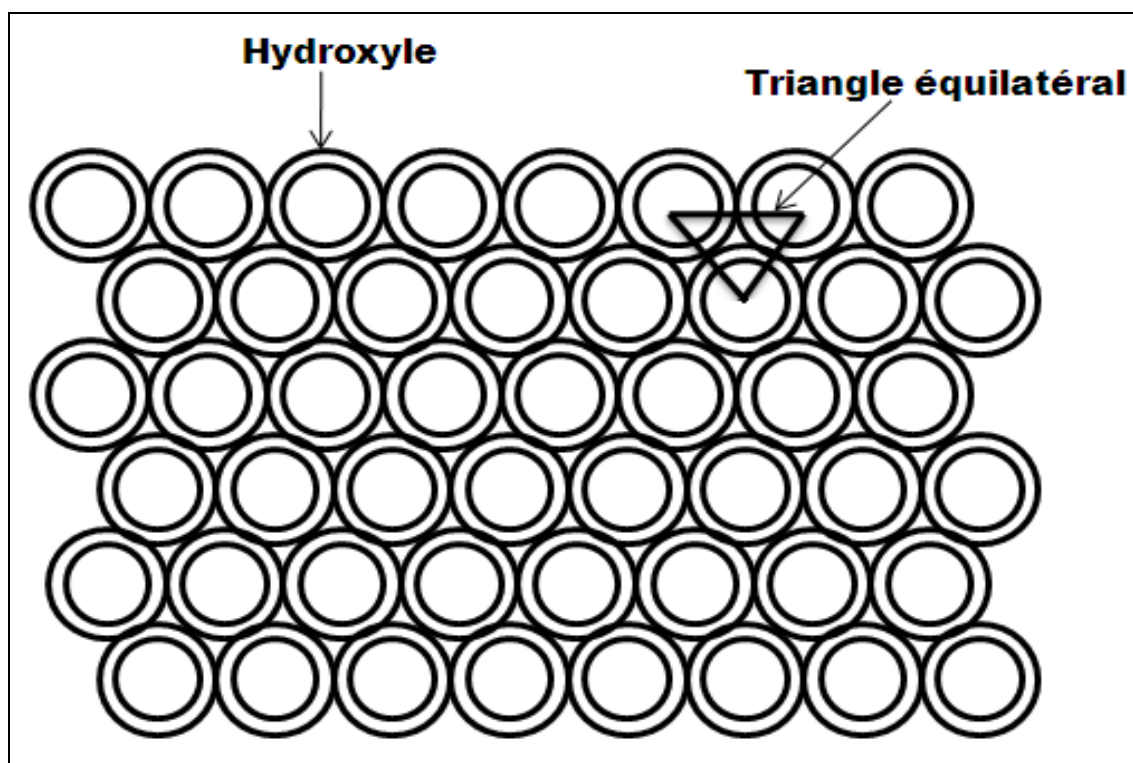


Figure 17: Aspect d'une série de sphères situées sur un des plans constituées d'ions OH^- .

Le deuxième type d'assemblage, qui s'applique exclusivement aux ions oxygènes, s'obtient à partir du premier en retirant une sphère sur deux toutes les deux lignes. On obtient ainsi des hexagones délimités par six sphères; c'est pourquoi on l'appelle parfois plan hexagonal **figure**

3.

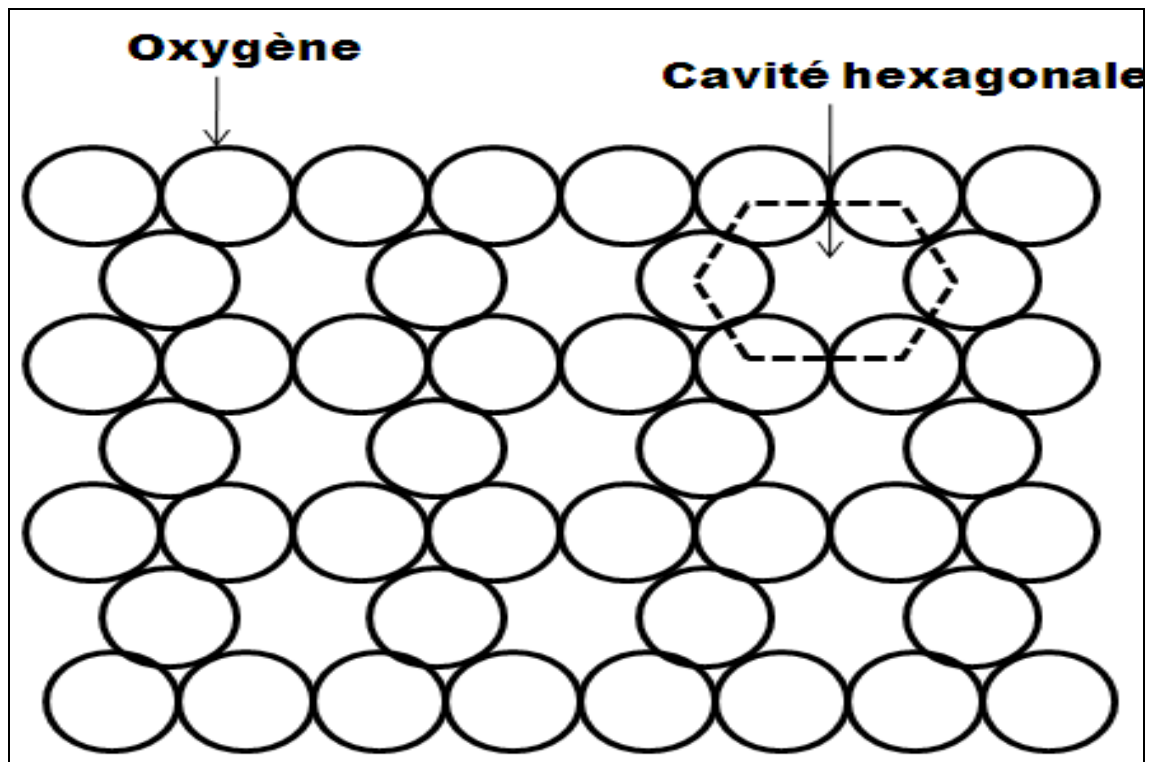


Figure 18 : *Aspect d'une série de sphères situées sur un des plans constituées d'ions O^{2-} .*

Dans les structures des minéraux argileux, les atomes d'oxygène et les ions hydroxyles sont disposés suivant trois directions correspondant aux trois plans anioniques nommés (X, Y et Z). Dans le plan anionique X, constitué uniquement des atomes d'oxygène, on voit qu'un anion O^{2-} sur deux est manquant toutes les deux lignes, créant ainsi une lacune ou cavité diagonale (rayon anionique $O^{2-} = 1,3 \text{ \AA}$; dimensions des hexagones : côté, $2,60 \text{ \AA}$ et diagonale, $5,20 \text{ \AA}$). Cette cavité hexagonale a un diamètre de $2,6 \text{ \AA}$, chaque anion a quatre voisins dans le plan (coordinnence 4) *figure 4*.

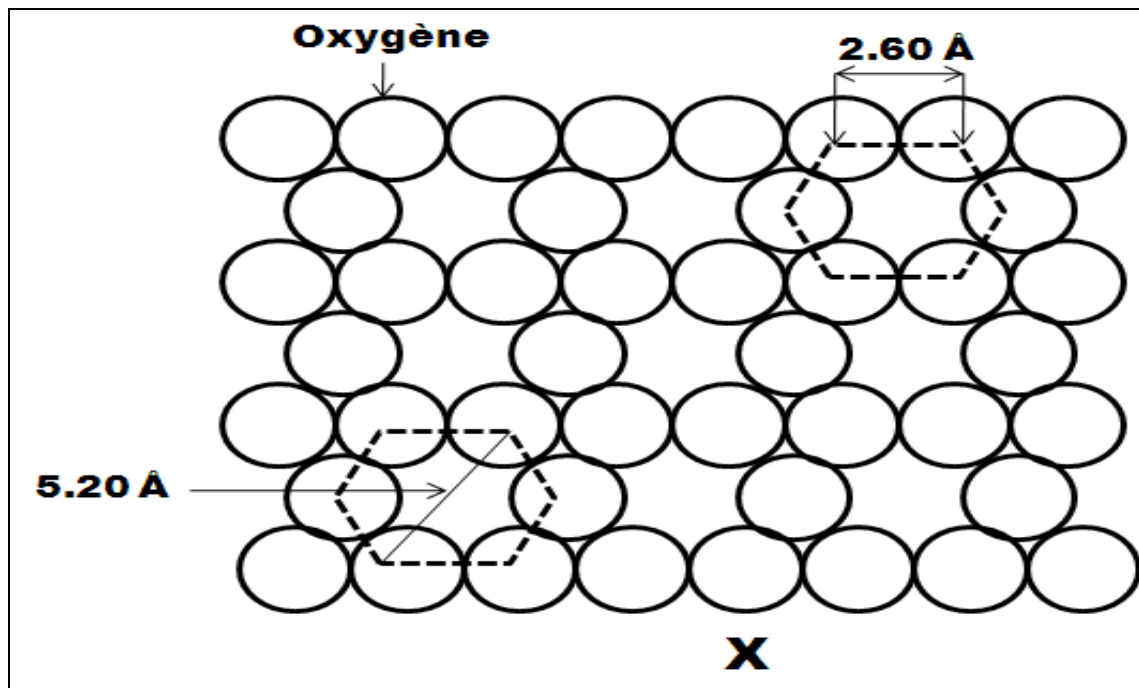


Figure 19 : Représentation schématique du plan anionique (X).

Le plan anionique Y est composé des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles. Sur chaque rangée, un anion oxygène sur trois est remplacé par un ion OH^- .

Ainsi, chaque ion OH^- est entouré de six anions oxygènes O^{2-} figure 5.

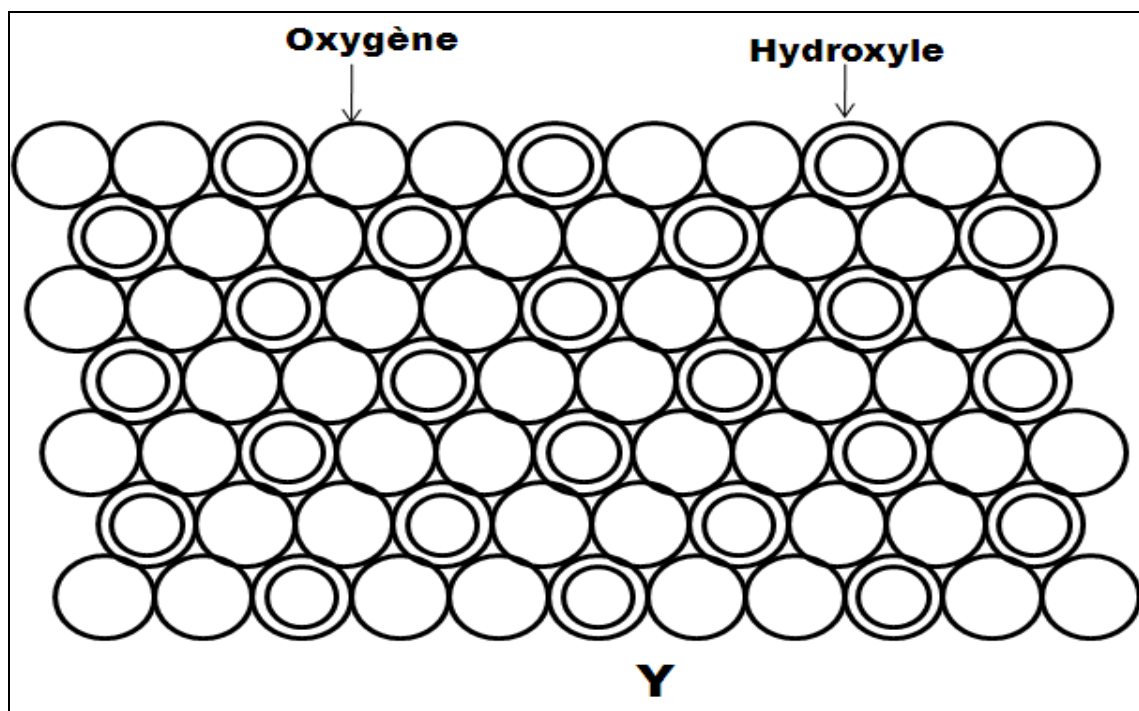


Figure 20: Représentation schématique du plan anionique (Y).

Le plan anionique compact Z est constitué des ions OH^- . Les ions hydroxyles de deux rangs contigus sont décalés d'un rayon si bien que les centres de deux groupements hydroxyles d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral *figure 6*.

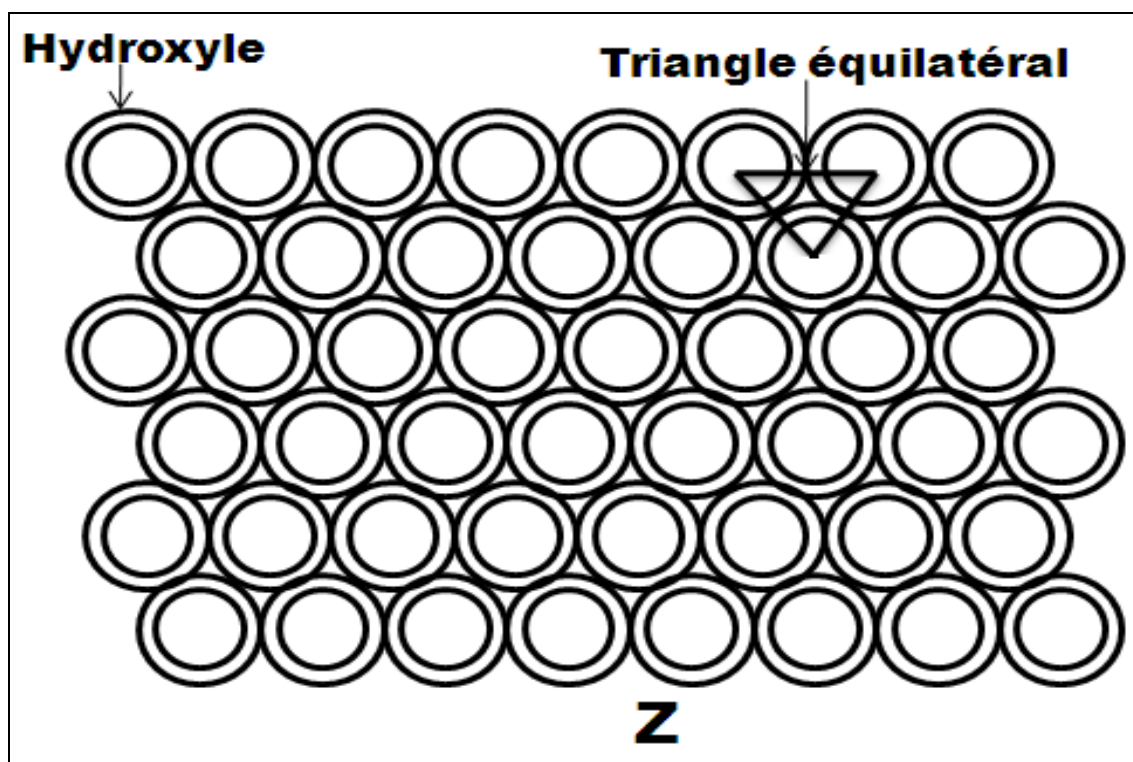


Figure 21 : Représentation schématique du plan anionique (Z).

L'empilement d'un plan à lacune hexagonale X et d'un plan compact (Y ou Z) de telle sorte que l'ion OH^- du plan Y se trouve à l'aplomb de la cavité hexagonale du plan X définit des cavités tétraédriques pouvant être occupées par des cations (Si^{4+} , Al^{3+} et plus rarement Fe^{3+} et Cr^{3+}) *figure 7a*. Par contre la superposition des plans Y et Z forme des cavités octaédriques où peuvent se loger des cations plus larges Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} ou Mn^{2+} mais pas Ca^{2+} , Na^+ , K^+ (trop larges) *figure 7b*.

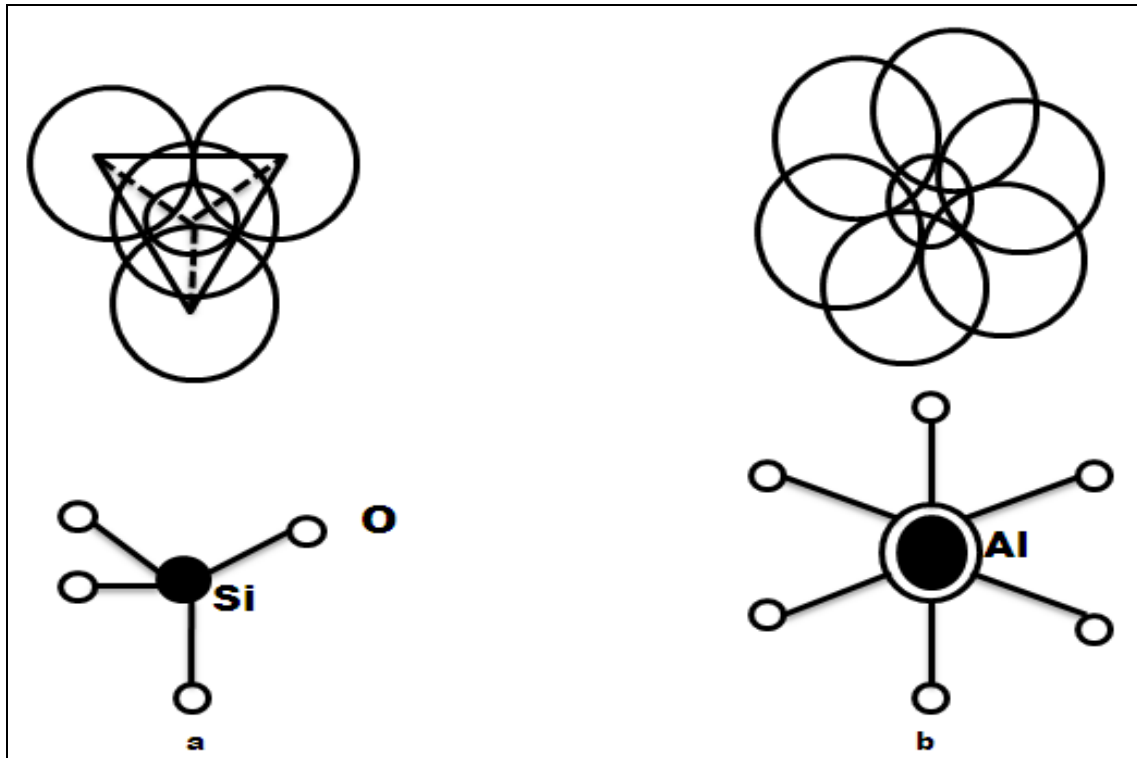


Figure 22 : Constitution d'une couche tétraédrique (a), et octaédrique (b).

Dans la structure des minéraux argileux, on distingue quatre niveaux d'organisation représentés sur la **figure 8**.

- ❖ Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre ;
- ❖ Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches ;
- ❖ L'espace interfoliaire: c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés) ;
- ❖ L'unité structurale : association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire.

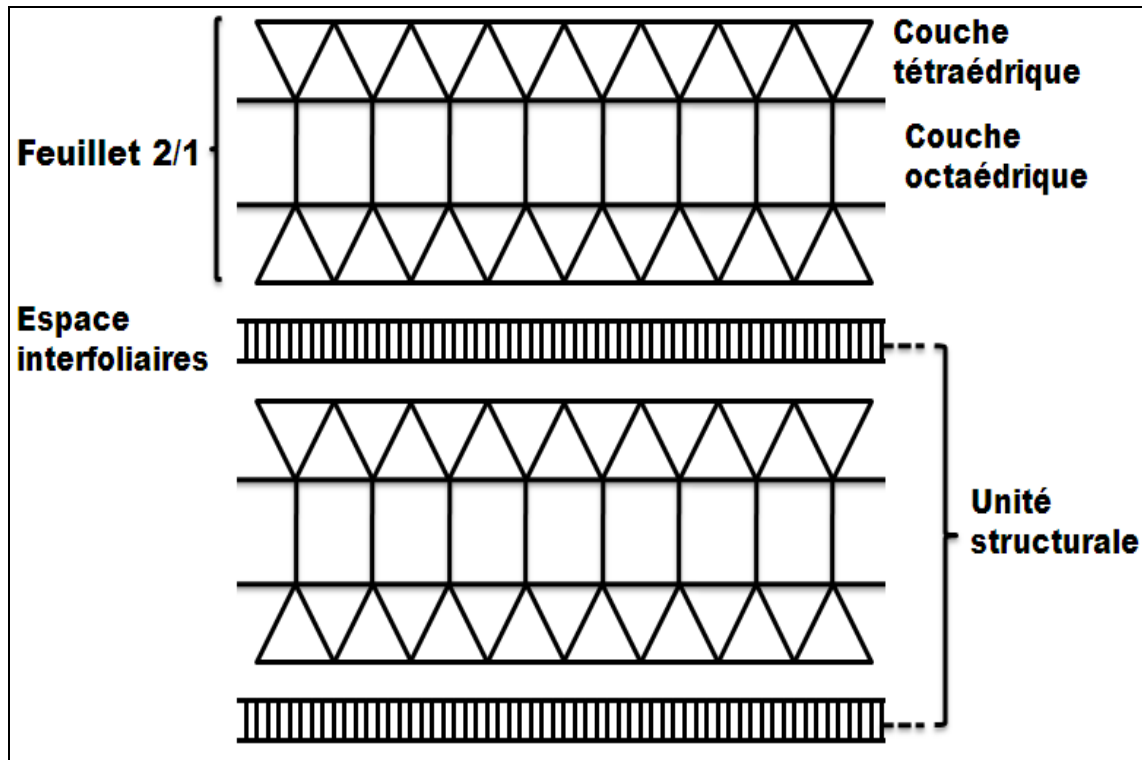


Figure 23: représentation schématique d'une structure.

I.3.1. La couche tétraédrique

Cette couche nommée T est composée de tétraèdres comportant quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central (**figure 9a**). Ce cation est principalement Si^{4+} dans $(\text{SiO}_4)^{4-}$, fréquemment Al^{3+} dans $(\text{AlO}_4)^{5-}$, et plus rarement Fe^{3+} dans $(\text{FeO}_4)^{5-}$. Dans cette unité l'atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène. Les tétraèdres partagent les trois oxygènes en maille hexagonal appelés oxygènes basaux, le quatrième restant libre est appelé oxygène apical (**figure 9b**). Les oxygènes basaux forment un réseau à deux dimensions présentant une symétrie hexagonale et des cavités hexagonales (**figure 9c**). Les oxygènes apicaux des phyllosilicates pointent généralement du même côté du plan défini par les oxygènes basaux sauf pour de rares espèces (sépiolite, palygorskite).

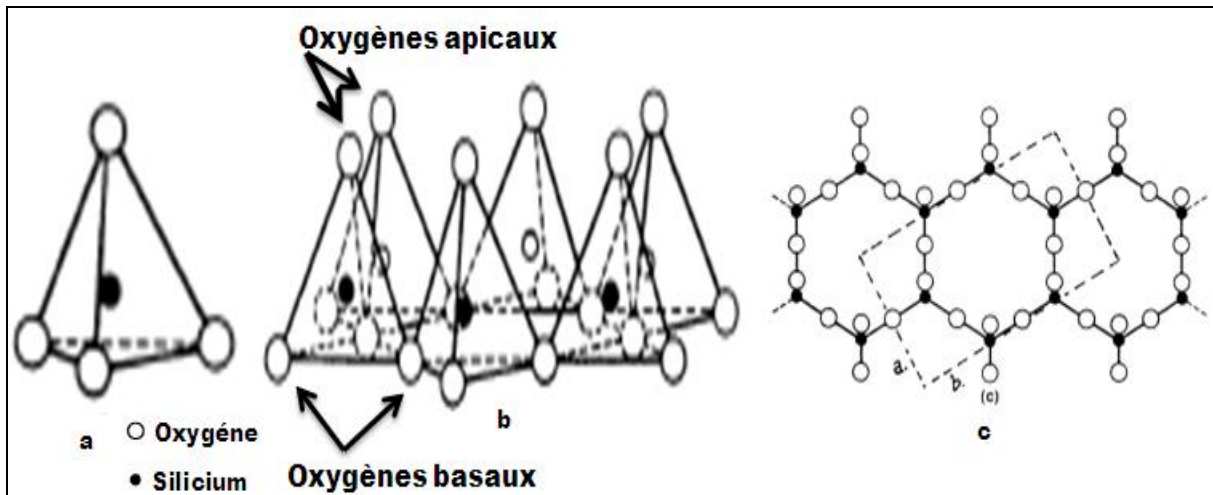


Figure 24. a,b,c : *Eléments structuraux : les tétraédres* [26].

I.3.2 La couche octaédrique

La couche octaédrique est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets sont soit des oxygènes soit des hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou bivalent (Fe^{2+} , Mg^{2+}) en coordinance 6 (**figure 10a**). Les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes (2 sommets) (**figure 10b**). Lorsque les sites sont occupés par des cations bivalents (ex. Mg^{2+}) chaque anion est lié à trois cations (3 octaèdres voisins) ; la couche est dite trioctaédrique. Si les cations sont trivalents (exemple. Al^{3+}), deux octaèdres sur trois sont occupés et le troisième site est vacant. Chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins; la couche est dite dioctaédrique. La couche octaédrique possède une symétrie hexagonale. Les dimensions de la maille dépendent du cation. Les dimensions d'une couche dioctaédrique alumineuse sont $a = 1,50 \text{ nm}$, $b = 0,864 \text{ nm}$ et l'épaisseur c est de $0,274 \text{ nm}$. Celles d'une couche trioctaédrique magnésienne sont $a = 1,411 \text{ nm}$, $b = 0,943 \text{ nm}$ et $c = 0,245 \text{ nm}$. La mesure de la dimension b est réalisée sur des diffractogrammes de poudres désorientées (d_{060}); elle permet de différencier les phyllosilicates di ou trioctaédriques.

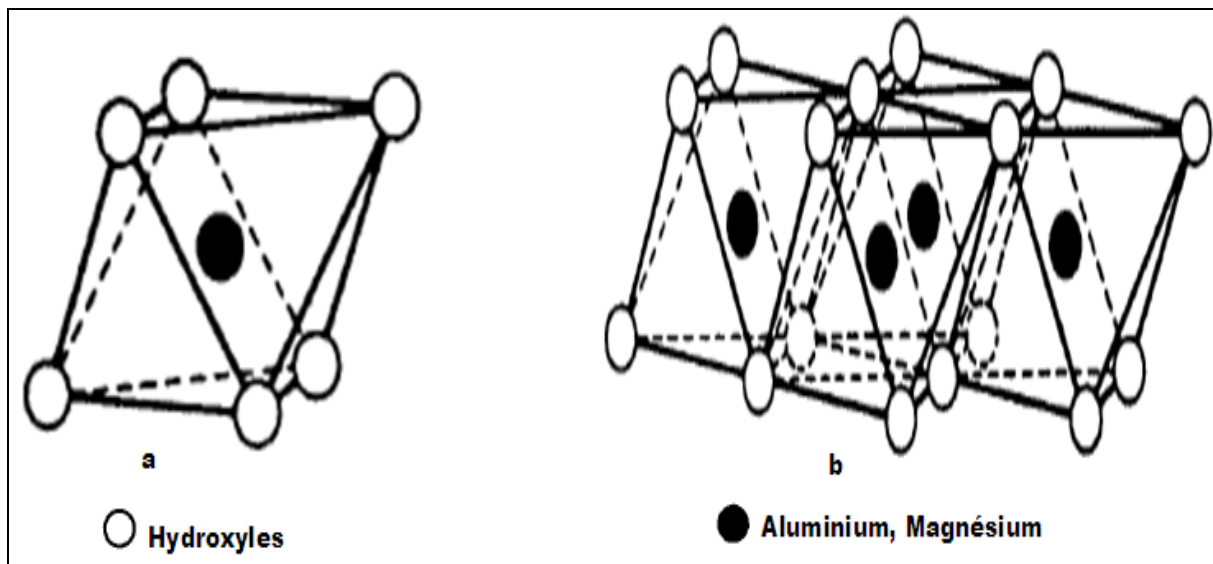


Figure 25 a,b : *Eléments structuraux : les octaèdres* [26].

I.3.3. Liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques

La liaison entre les couches octaédriques et les couches tétraédriques pour former les feuillets se fait par le partage des oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent autant d'hydroxyles formant les sommets des octaèdres. Les dimensions des couches tétraédriques et octaédriques ne sont pas tout-à-fait identiques ce qui induit des déformations des deux couches lors de leur liaison (*figure 11*).

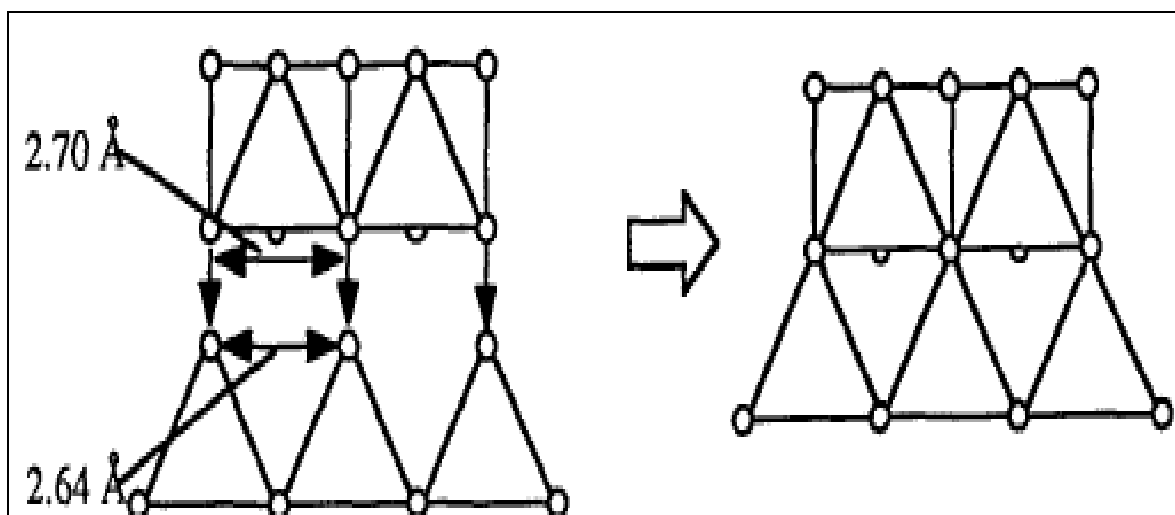


Figure 26: *Agencement des tétraèdres et des octaèdres* [27].

I.4. Nomenclature et classification des minéraux argileux

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent subissent des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [28]. A cela s'ajoutent deux autres contraintes: l'une d'ordre structural concerne les feuillets et leur mode d'association et l'autre d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel. En conséquence, la nomenclature et la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps. Le critère le plus simple et le plus employé pour classer les minéraux argileux sont le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue trois grandes familles :

- Phyllosilicates définis par leur distance basale ou Minéraux phylliteux;
- Minéraux fibreux ;
- Minéraux interstratifiés.

I.4.1. Les minéraux phylliteux ou les phyllosilicates

Ils peuvent être répartis en trois groupes suivant le déficit de charge du feuillet et le taux d'occupation de la couche octaédrique. Ce sont des silicates à structures en feuillets dans lesquelles les couches tétraédriques (T) sont liées aux couches octaédriques (O) par des atomes d'oxygène ou des groupements d'hydroxyle communs. La cohésion est très grande dans le plan du feuillet, mais beaucoup plus faible latéralement, ce qui confère à ces minéraux des propriétés plastiques (kaolinite), ou des clivages particulièrement nets (mica).

On classe les minéraux de ce type en sous groupes, d'après le nombre d'association de ces couches de l'épaisseur de leur unité structurale, de la nature et du nombre de cations remplissant les cavités hexagonales. On distingue ainsi les sous groupes du type 1/1(kaolin), du type 2/1 (mica) et du type 2/1/1 (chlorite) dont les distances basales mesurent respectivement 7, 10 et 14Å. Chacun de ces sous-groupes structuraux se divise à son tour en espèces chimiques selon la nature des diverses couches qui constituent le feuillet élémentaire, les substitutions dans les couches et la nature des ions assurant s'il y a lieu la neutralité électrique de l'ensemble.

I.4.1.1. Les minéraux de type 1/1 ou T-O

Les minéraux 1/1 ou T-O sont caractérisés par une structure comprenant une couche tétraédrique T accolée à une couche octaédrique O (**figure 12**). La distance entre deux plans (d_{001}) appelée distance basale de ces minéraux est comprise entre 7,1 et 7,4 Å.

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyle du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement. Les couches octaédriques peuvent loger des ions tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} . Quand tous ces sites sont occupés par des ions divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}) on dit que le minéral est dioctaédrique. Par contre si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalents on dit du minéral qu'il est trioctaédrique. Les couches tétraédriques sont généralement occupées par l'ion Si^{4+} qui peut être remplacé par d'autres ions de charge inférieure comme l'ion Al^{3+} . Cette substitution crée un déficit de charge qui est compensé par un excès de charges en position octaédriques. Cet excès de charge provient soit par addition d'ions supplémentaires en position octaédrique dans le cas des minéraux dioctaédriques, soit par substitution d'un ion divalent par un ion trivalent dans le cas des structures trioctaédriques.

Les minéraux à couche dioctaédrique constituent la famille de la kaolinite qui est l'élément fondamental de la plus part des argiles et kaolin employé en céramique fine et pour les produits réfractaires. On subdivise la famille kaolinite en minéraux hydratés et non hydratés. La distance séparant deux feuillets 1/1 voisine correspond à l'épaisseur de l'ensemble couche tétraédrique + couche octaédrique (théoriquement : $2,11 + 2,15 = 4,26\text{Å}$) à laquelle s'ajoute l'épaisseur de l'espace interfoliaire qui dépend de la longueur des liaisons hydrogènes reliant la couche tétraédrique d'un feuillet à la couche octaédrique du feuillet voisin environ $3,0\text{ Å}$ [29]. La distance inter-feuillet de la kaolinite est égale à $7,15\text{ Å}$. Il faut toutefois noter une dissymétrie des feuillets, avec une face purement oxygénée, constituée par les oxygènes basaux de la couche tétraédrique, et une face « hydrogénée », constituée par les hydrogènes des groupements hydroxyles externes de la couche octaédrique.

➤ Minéraux à couche dioctaédrique non hydraté

Dans ces minéraux l'empilement des feuillets se fait sans possibilité d'intercalation de molécules d'eau, de molécules organiques ou d'ions minéraux. Les minéraux de type kaolin dioctaédriques non hydratés comprennent quatre variétés cristallographiques : la kaolinite, la

➤ **Minéraux à couche dioctaédrique hydraté**

Couche octaédrique

Couche tétraédrique

Espace interfoliaire

Legend:

- Cation interfoliaire
- Cation octaédrique
- Cation tétraédrique
- Oxygène
- Hydroxyle
- Molécule d'eau

I.4.2. Les minéraux de type 2/1

41

Ces cations interfoliaires se logent dans les cavités ditrigonales délimitées par deux couches tétraédriques en vis-à-vis dont ils compensent les charges négatives. Si la charge négative est élevée, les liaisons sont fortes et ils servent de « verrous » reliant fortement les feuillets 2/1 entre eux. Aucune expansion de la couche interfoliaire n'est possible. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le feuillet qu'ils relient multiplie les espèces chimiques et modifient les propriétés physico-chimiques des minéraux. On distingue en outre, des espèces non hydratées en ce sens qu'il ne contiennent pas d'eau zéolithique dans leur structure ou intercalée entre leur feuillets, (mica, pyrophyllite, talc, phlogopite), des espèces partiellement hydratées (glauconie, illite) et des espèces hydratées (montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, vermiculite).

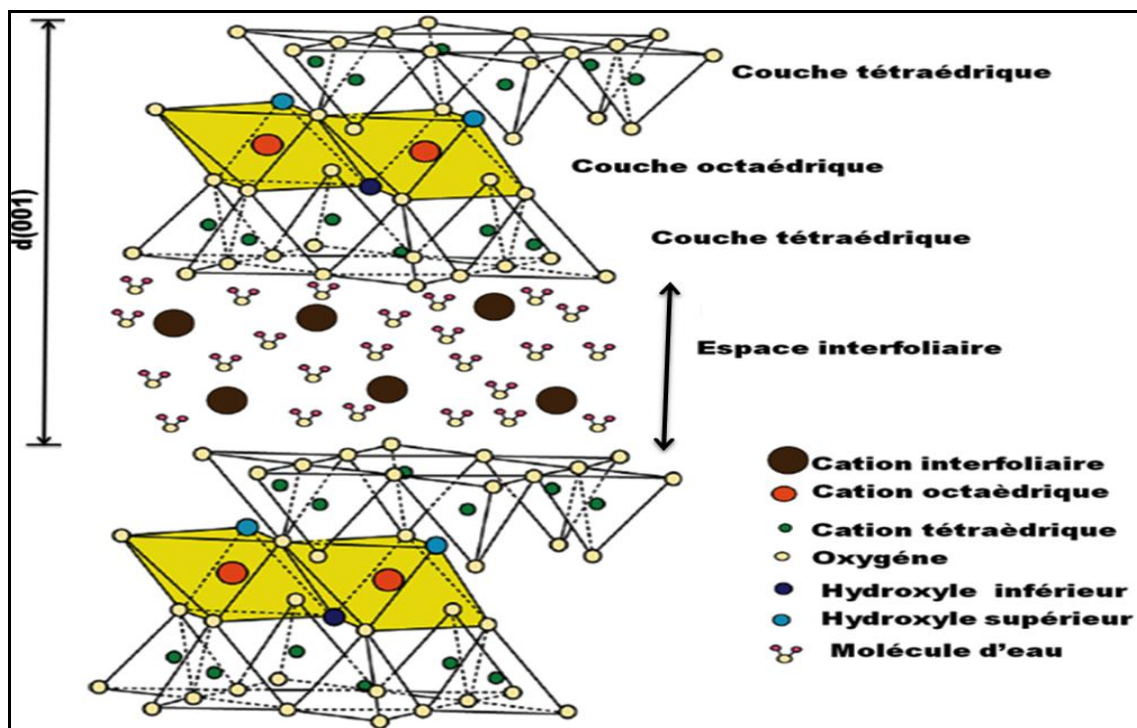


Figure 28: Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates de type 2/1.

I.4.3. Les minéraux de type 2/1/1

Ces minéraux peuvent être considérés comme des minéraux de type 2/1 dont l'espace interfoliaire est occupé par une couche octaédrique dont l'atome centrale est l'aluminium ou le magnésium (*figure 14*).

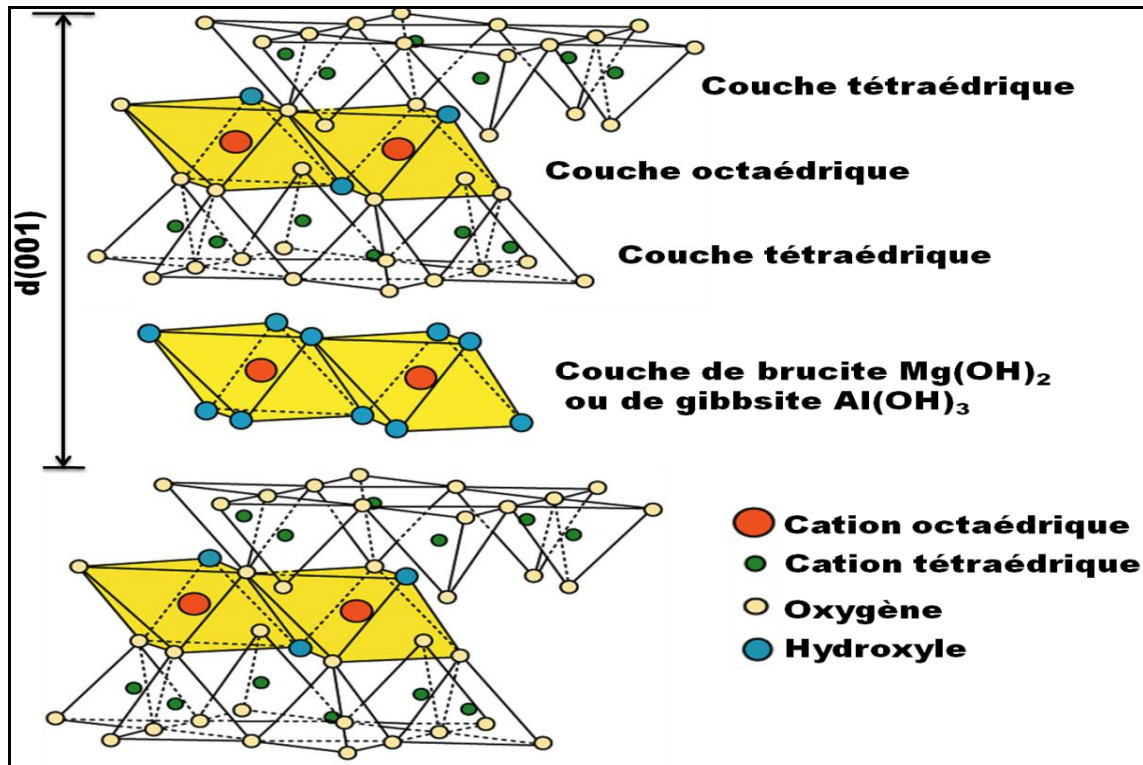


Figure 29: Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates de type 2/1/1.

I.4.4. Les minéraux fibreux : Palygorskite et Sépiolite

Ces deux minéraux présentent une structure cristalline différente de celles des phyllosilicates de types 1/1, 2/1 ou 2/1/1. En effet, leur couche octaédrique est discontinue car les tétraèdres [SiO₄]⁴⁻ sont périodiquement orientés et pointent en haut puis pointent en bas par groupe de quatre (palygorskite) ou de six (sépiolite). De ce fait, les tétraèdres forment des rubans similaires à ceux des amphiboles. L'allongement des rubans dans la direction a (c'est-à-dire parallèlement à la dimension de la maille) confère aux cristaux une apparence fibreuse. La couche octaédrique est proche du type dioctaédrique. Les cations Mg²⁺, Al³⁺, Fe²⁺ et Fe³⁺ qui la composent sont ordonnés de manière à ce que le site vacant soit au centre du ruban. La charge électrique négative globale résultant des substitutions dans les tétraèdres et dans les octaèdres est généralement faible. Elle est compensée par des cations échangeables qui sont logés dans

les chenaux avec l'eau zéolitique. Les sépiolites (**figure 30**) qui correspondent à un ruban à huit octaédres et qui comporte essentiellement le Mg^{2+} comme cation échangeable, rarement le Na^{+} et les palygorskites (**figure 31**), constituées d'un ruban à cinq octaédres et plus riche en aluminium que la sépiolite.

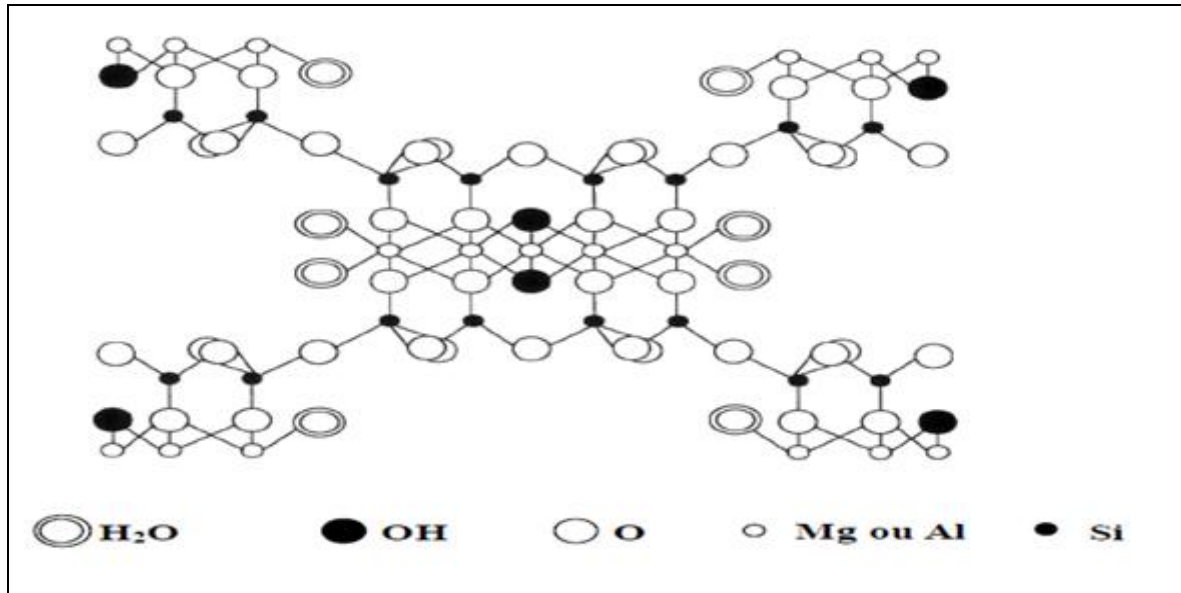


Figure 15 : Représentation schématique de la structure de la palygorskite.

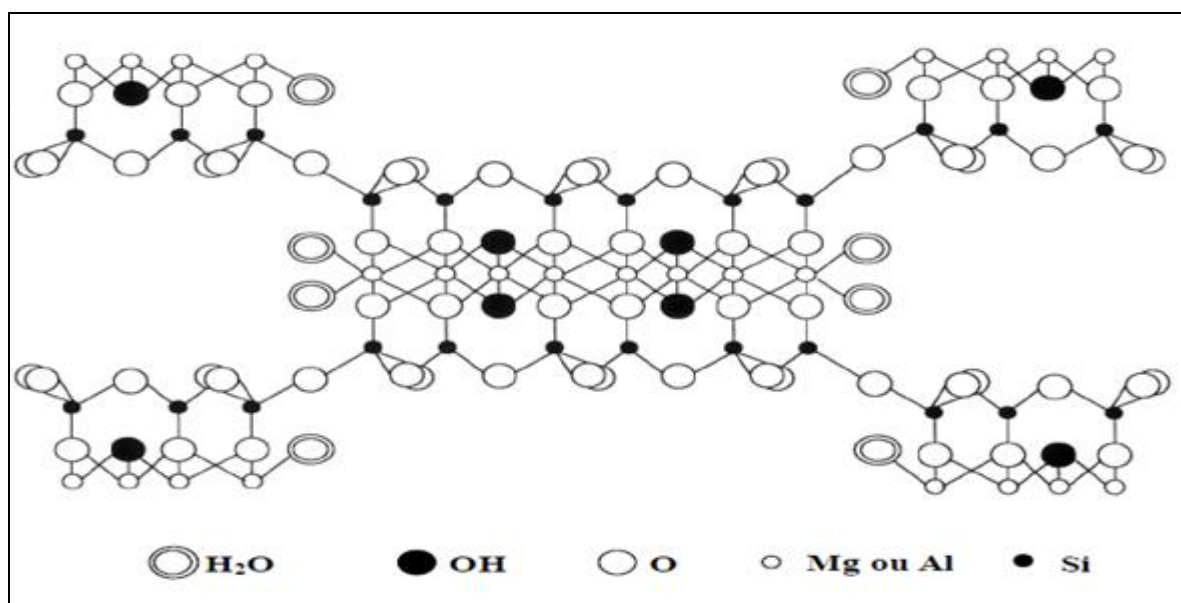


Figure 16 : Représentation schématique de la structure de la sépiolite.

I.4.5. Les minéraux à structure complexe interstratifiée

Les similitudes dimensionnelles, à microéchelle, des différentes argiles, permettent l'interstratification de plusieurs types de feuillets. Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux ou plusieurs types de feuillet. Il ne

Groupe	Feuillet et	Nature de la couche Octaédrique	CHF (chargé du Feuillet)	Exemples
Kaolin	1/1	Diocataédrique	$\equiv 0$	Kaolinite, dickite, lizardite
Serpentine	1/1	Triocataédrique		naclite, Chrysotile, antigorite
Pyrophyllite	2/1	Diocataédrique	$\equiv 0$	Pyrophyllite
Talc	2/1	Triocataédrique		Talc, willemseite
Mica	2/1	Diocataédrique	$\equiv 1$	Muscovite, paragonite, céladonite,
Mica dur		Triocataédrique		Phlogopite, Biotite, lépidotite
		Diocataédrique	$\equiv 2$	Margarite
		Triocataédrique		Clintonite, anandite
Chlorite	2/1/1	Diocataédrique	Variable	Donbassite
		Di-Triocataédrique		Cookeite, sudoite
		Triocataédrique		Clinochlore, chamosite, nimite
Smectite	2/1	Diocataédrique	$\equiv 0.2 \text{ à } 0.6$	Montmorillonite, beillite
		Triocataédrique		Saponite, hectorite
Vermiculite	2/1	Diocataédrique	$\equiv 0.65 \text{ à } 0.8$	Vermiculite diocataédrique
		Triocataédrique		Vermiculite Triocataédrique
Palygorskite	2/1			Palygorskite
Sépiolite	2/1		Variable	Sépiolite

Tableau 1: Classification des minéraux argileux [32].

I.5. Les principaux minéraux associés aux argiles

À l'état naturel, les argiles se trouvent associées à d'autres minéraux notamment du quartz, des feldspaths et des micas en quantités variables mais aussi de la matière organique, des carbonates d'alcalino-terreux, d'oxydes et d'hydroxydes cristallisés ou amorphes mais en faibles proportions. Ces oxydes et hydroxydes sont constitués pour l'essentiel de fer, d'aluminium, de manganèse et de silicium

I.5.1. Les minéraux du fer

Le fer est un élément extrêmement répandu dans le milieu naturel. Il constitue l'une des impuretés les plus fréquemment associées aux minéraux argileux. On le trouve dans les argiles essentiellement sous forme d'oxydes, d'oxyhydroxydes et/ou d'hydroxydes comme la goethite (α -FeOOH) la lépidocrocite (γ -FeOOH), l'hématite (α -Fe₂O₃), la maghémite (γ -Fe₂O₃), la magnétite (Fe₃O₄) [33].

La goethite est l'hydroxyde de fer le plus stable. Sa forme cristalline correspond à un empilement hexagonal compact. Les atomes d'oxygène en bordure peuvent fixer un proton et former des sites de sorption de type OH⁻. Cette propriété est intéressante en raison de ses conséquences sur les propriétés physico-chimiques de surface de cet oxyde et notamment sur sa capacité à retenir les polluants organiques et inorganiques.

La goethite possède d'autres sites constitués par des molécules d'eau liées à des cations Fe³⁺ situés sur la surface. Ces molécules d'eau sont des acides de bronsted qui peuvent donc se dissocier en libérant un proton et faire ainsi apparaître également un site OH⁻.

I.5.2. La silice

La silice existe le plus souvent sous forme cristalline, quartz, cristobalite et tridymite. Les dimensions des cristaux se situent bien au dessus de la limite supérieure des particules argileuses (20 à 60µm). Le quartz est très répandu et on le retrouve dans tous les sols. De plus, les sols contiennent souvent d'assez grandes quantités de silice amorphe qu'il est cependant difficile d'isoler et de caractériser [34]. Les argiles sont fréquemment associées à la cristobalite mais surtout le quartz. Après chauffage la forme sous laquelle se trouve la silice conditionne les propriétés thermiques (dilatation) de la pièce de céramiques silicatées. La transformation réversible α -quartz en β -quartz à 573°C s'accompagne d'une variation volumique qui peut être à l'origine d'un abaissement des propriétés mécaniques du produit fini. Par contre, la transition α -cristobalite en β -cristobalite s'avère moins dommageable.

I.5.3. Oxydes et hydroxydes d'aluminium

La gibbsite $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ est la plus répandue dans les argiles alors que la présence du diaspoire $\alpha\text{-Al-O-OH}$ est exceptionnelle. On peut aussi y trouver la boehmite $\gamma\text{-Al-O-OH}$.

I.6. Propriétés et rôle des minéraux argileux

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à leur petite taille qui génère une importante surface spécifique, à leur structure en feuillets et à la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche, se rétracte et se casse par des fentes de retrait. Les argiles confèrent au sol sa structure et ses propriétés mécaniques. Elles sont associées aux autres composants et constituent les complexes argilo-humiques (ou organo-minéraux); leur teneur peut atteindre 50%. Elles sont généralement à l'état flocculé, par l'action des ions Ca^{2+} et H^+ , ce qui donne au sol ses qualités agronomiques : bonne aération entre les agrégats, retrait modéré à la dessiccation, bonne perméabilité à l'air et l'eau.

I.6.1. Réactivité des minéraux argileux

La « réactivité » des argiles dépend fortement du type de minéraux (phyllites 1/1 ou 2/1) qui les constituent et correspond à des réactions de protonation-déprotonation, précipitation-dissolution, fixation ou libération de cations organiques et inorganiques. Dans les minéraux phylliteux 1/1, il n'y a pas de substitutions, la maille est électriquement neutre, la charge du réseau est nulle et l'espace interfoliaire figé. Quant aux phyllites 2/1, l'espace interfoliaire contient des cations échangeables de diverses natures. La présence de ces cations induit une réactivité élevée comparée aux phyllites 1/1. Cette réactivité est due d'une part à la grande surface spécifique que possèdent ces particules et d'autre part à l'existence de charge en bordure de feuillet. Ces réactions peuvent être couplées ou non à des réactions d'oxydation. La réactivité des argiles dépend donc du pH et de la composition chimique de la solution, ainsi que de la stabilité des espèces chimiques de surface qui se forment durant les réactions.

On appelle site une entité chimique de la surface susceptible de réagir avec des espèces chimiques de la solution (protons, cations, anions, molécules neutres...). On distingue de manière classique deux types de sites :

➤ Les oxygènes des cavités siloxanes constituent le premier type de site de surface. La charge structurale des feuillets est délocalisée sur ces oxygènes. Cette charge est dite permanente car elle est indépendante du pH, et de la concentration en électrolytes (ou force ionique) de la suspension. En revanche, elle peut varier avec le potentiel redox de la solution, suite à des réactions d'oxydoréduction impliquant des cations structuraux, notamment le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Du fait de cette charge, les sites interfoliaires sont susceptibles d'attirer et de retenir des cations de la solution [33].

➤ Les oxygènes insaturés présents en bordure des feuillets constituent le deuxième type de sites de surface. L'insaturation des oxygènes est compensée par des interactions de différents types, soit avec les molécules du solvant soit avec les cations ou anions présents en solution. Avec l'eau ils forment des ions OH^- dont la dissociation varie avec les conditions de pH de la solution environnante. Les réactions ayant lieu sur les sites de bordure des feuillets dépendent fortement du pH et de la composition chimique de la solution.

I-6.2. Charges de surface des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface non neutre. Les charges électriques de surface, responsables du phénomène de rétention d'ions, ont trois origines principales : les substitutions isomorphiques, lacunes à l'intérieur du réseau, qui sont à l'origine de la charge permanente du feuillet, et les phénomènes de bordure de feuillet, qui créent des sites réactionnels dont la charge dépend du pH.

I-6.3. Charge permanente du feuillet

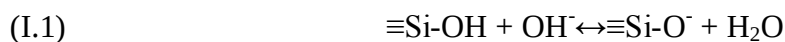
Différents auteurs pensent que les cavités hexagonales servent de point d'attachement aux cations échangeables [35-36], et peuvent être assimilées à des bases de Lewis (donneur d'électrons). D'autres pensent au contraire que la répartition des cations échangeables est dictée par la géométrie du potentiel électrostatique sur la surface basale, elle-même régie par la structure interne de l'argile (localisation et répartition des substitutions isomorphiques et des lacunes) [37]. En effet, compte tenu de la distance entre leur point d'origine (substitution tétraédrique ou octaédrique) et la surface basale du feuillet, les charges permanentes du feuillet (indépendantes du pH) sont plus ou moins délocalisées.

I-6.4. Charge de bordure de feuillet

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 silanols (Si-OH) ou aluminols (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront donc directement liés au pH. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

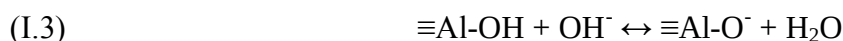
En couche tétraédrique : Libération d'un ion hydrogène



En couche octaédrique : Capture d'un ion hydrogène



Libération d'un ion hydrogène



De plus en milieu suffisamment basique, le proton peut être échangé par un autre cation. *Stadler et Schindler [38]* ont étudié les valeurs de constantes d'équilibre des réactions régissant la spéciation de ces groupements silanols et aluminols sur une montmorillonite en fonction du pH et de la solution :

- pour des pH < 7, les groupements aluminols ont une forme cationique ou neutre ;
- la forme anionique ne devenant significative que pour des pH basiques,
- les groupements silanols, en revanche, sont sous forme anionique pour des pH > 5.

I.7. Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés, dans des conditions de pH données [39]. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents sodium pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g) ou en centi-moles par Kg (cmol kg⁻¹) ce qui est une traduction dans le système internationale d'unités des milliéquivalents pour 100g d'argile (meq/100g) traditionnellement utilisés depuis plusieurs décennies. L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zones interfoliaires) des cristaux. La présence des cations dans l'espace interfoliaire et sur les surfaces et bordures des argiles se traduit par deux types de capacité d'échange cationique : L'une interne et l'autre externe. La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes. Ces sites chargés négativement correspondent aux charges résultant des substitutions dans les tétraèdres ou les octaèdres des couches formant les faces (001) du cristal ou au défaut émergeant sur ces faces. A cela s'ajoutent les liaisons interrompues des faces (hk0). Les

propriétés des sites externes dépendent du pH, c'est la raison pour laquelle on les nomme charges variables du matériau argileux. La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2/1 dans le cas des vermiculites et des smectites ; elle dépend donc des charges permanentes des espèces argileuses. On pourrait croire que la CEC est d'autant plus élevée que les charges structurales sont fortes. Cela signifierait que les micas devraient avoir une CEC supérieure à celle des smectites ou des vermiculites. En réalité c'est le contraire car lorsque les charges structurales sont trop élevées, les cations sont fixés de façon irréversible dans la zone interfoliaire. La capacité d'échange cationique d'une argile est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets.

La contribution des cations de surface et de bordure de feuillet à la CEC est d'autant plus importante que les particules sont divisées. C'est ainsi que certaines argiles, telles que les kaolinites, qui ne possèdent pas de cation compensateur, présentent tout de même une (faible) capacité d'échange.

I.8. Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est la surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la quantité adsorbée à partir d'une molécule ayant une surface connue. Il suffit à cet effet de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption. Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La deuxième est la surface non microporeuse ou la surface externe qui comprend les parois des mésopores et des macropores. La surface spécifique est la somme des surfaces de tous les sites échangeables accessibles à un ion ou une molécule donnée. Ces sites jalonnent faces basales et bordures des cristaux en proportions variables suivant le type de minéral et les conditions de pH. La valeur maximale de la surface spécifique d'un phyllosilicate est égale à la somme des surfaces de toutes les faces des feuillets élémentaires. Les faces ont une importance différente selon les espèces minérales considérées. Ainsi, les surfaces des faces (hkl) sont négligeables devant celles des faces (00l) pour les smectites dont les cristallites ont une épaisseur très réduite alors qu'elle est très importante pour la kaolinite, les chlorites, les illites ou les micas. Le **tableau 2** présente les caractéristiques majeures des argiles les plus fréquentes : surface spécifique, capacité d'échange cationique.

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	C.E.C. (meq/kg)
kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
illite	20-55	80-120	100-175	10-40
smectites	600-700	80	700-800	80-150
vermiculite	700	40-70	760	100-150
chlorite		100-175	100-175	10-40

Tableau 2 : Surface spécifique et capacité d'échanges cationiques (C.E.C) de quelques minéraux argileux [40].

I.9. Applications des minéraux argileux

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles présentent de nombreuses applications dans l'industrie, en fonction de leur minéralogie et de leurs propriétés chimiques et physiques [41]. Maury a présenté des revues exposant de façon exhaustive les différents usages des argiles [42-44].

Dans l'industrie chimique, elles permettent la polymérisation de certaines molécules organiques [45] ou amorcent certaines réactions telles que le craquage des huiles minérales. Les smectites, argiles gonflantes ont des capacités d'adsorption élevées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, les bières et pour clarifier les eaux souillées [46].

Utilisées comme source de silice et d'alumine, les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires et des isolants [47]. D'autres argiles notamment les palygorskites servent à épaissir un grand nombre de liquides eau, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols [48]. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie [49] et l'industrie du caoutchouc [50].

L'argile est également utilisée dans les industries pharmaceutiques et médicales. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés adsorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux produits cosmétiques : savons, shampoings, pommades, pâtes dentifrices où elles remplacent les matières grasses [48].

Dans le domaine environnemental, les argiles jouent un rôle significatif. Nous pouvons l'illustrer par le rôle des smectites dans la fixation des polluants organiques (pesticides, colorants.... etc [51-53] et les éléments métalliques [54-55] dans les eaux de surfaces et les sols. Les argiles fibreuses (sépiolite et palygorskite) sont utilisées pour la dissipation des

certaines composés gazeux dangereux et pour l'adsorption de certaines odeurs indésirables (ammonium, acide isovalérique) [56]. La bentonite compactée est utilisée comme un excellent milieu tampon pour les dépotoirs de déchets nucléaires [48].

II. Les organosilanes

II.1. Définition d'un organosilane

Un organosilane est un composé organofonctionnel de formule brute générale $R_nSiX_{(4-n)}$ ($n=1,2,3$) ou X désigne un groupement hydrolysable (Alcoxy, halogénure, ou carboxylate RCO_2) [57] et R un groupement organique non hydroxylable pouvant être porteur d'une fonction potentiellement intéressante pour réagir avec le milieu d'application. Le terme de fonctionnalité de l'organosilane désigne le nombre de groupements hydroxyles présents sur la molécule. Les organosilanes utilisés dans ce travail sont le 3-aminopropyltriéthoxysilane (3-APTES) et le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (3-MPTMS)

II.2. Réactivité d'un organosilane : hydrolyse et condensation

La réactivité des organosilanes a été largement étudiée [57-58]. Lorsqu'un organoalcoxysilane se trouve en présence d'eau, la première réaction pouvant avoir lieu est l'hydrolyse des groupements alcoxy en silanols. Dès la première hydrolyse réalisée, le silane peut se condenser sur lui-même en formant des oligomères : on parle alors d'homo condensation ou bien ils peuvent se condenser sur une surface d'oxyde afin d'en modifier les propriétés on parle alors de greffage

II.3. Techniques de caractérisation des organosilanes

Les premières études de cinétiques d'hydrolyse et de condensation des alcoxysilanes utilisaient des techniques analytiques comme la distillation couplée au titrage de l'alcool produit, le titrage colorimétrique ou la chromatographie sur couche mince, qui, depuis une vingtaine d'années ont été remplacées par la RMN du silicium (^{29}Si) en solution. Cette technique spectroscopique permet, en effet de différencier la plupart des atomes de silicium selon leur environnement chimique. La gamme de déplacement chimique du silicium (^{29}Si) est bien adaptée puisque les signaux des différents types d'unités ne se recouvrent pas voir **figure 18**. De même que l'utilisation de la notation Q^n pour les atomes de silicium de l'argile, ceux des organoalcoxysilanes sont désignés selon la fonctionnalité alcoxy de la molécule : M^n , D^n , T^n respectivement pour un composé mono $R_3Si(OR')$, di $R_2Si(OR')_2$ ou trifonctionnel $RSi(OR')_3$ (n étant le nombre d'oxygène pontant lié à l'atome central).

Rappelons que pour l'étude seul le trifonctionnel $[RSi(OR')_3]$ possédant trois groupes alcoxy sera utilisé.



Figure 18 : *Echelle de déplacement chimique des organosilanes en RMN de ^{29}Si .*

La RMN du silicium (^{29}Si) est une technique bien adaptée pour comprendre les cinétiques d'hydrolyse et de condensation des alcoxysilanes [59-60] dans le cas d'un trialkoxysilane on rencontre trois types de T^n , (T_1, T_2 et T_3) où n représente le nombre de liaisons siloxanes possible entre l'organosilane et un autre atome de silicium (*figure 19*) de plus la RMN du carbone (^{13}C) y est parfois associée afin d'étudier l'avancement de l'hydrolyse via l'observation des groupements alcoxy [61] .

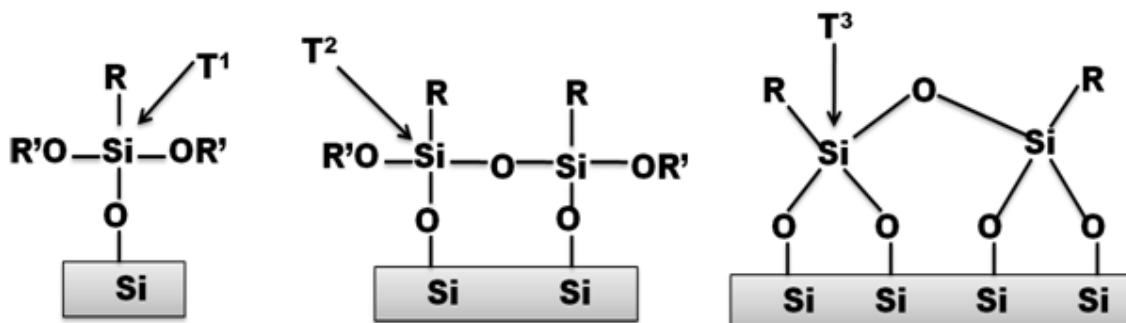


Figure 19: *Différentes modèles d'interactions entre un organosilane possédant quatre groupements dont trois hydrolysable avec l'argile.*

La description structurale de la couche greffée se fait généralement par les méthodes spectroscopiques. La RMN du solide du silicium (^{29}Si) est souvent utilisée afin de prouver le greffage [62-64]. La RMN du carbone (^{13}C) apporte aussi des données complémentaires sur les déplacements chimiques des carbones présents sur l'organosilane greffé et leur nouvel environnement. La seconde technique la plus utilisée pour caractériser la structure de recouvrement est l'infrarouge. Cette technique sera donc utilisée dans notre étude pour valider le greffage des organosilanes.

III. Les métaux Lourds

III.1. Généralité sur les métaux lourds

III.1.1. Définition du terme « métaux lourds » et classification

L'expression de « métal lourd » désigne pour les chimistes, des métaux de numéro atomique élevé, de densité supérieure à 5g.cm^{-3} et qui forment des sulfures insolubles. Il est important de rappeler que les métaux et les métalloïdes lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol ou d'autres phénomènes géochimiques naturels. La plupart des sources de métaux dans l'environnement (sols, eaux...) sont liées aux activités anthropiques (agricoles, industrie, sites miniers...).

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité. Il se combine aisément avec d'autres éléments pour former des alliages dans l'industrie. On peut les retrouver sous formes ioniques, inorganiques ou encore organiques avec des toxicités variables selon l'élément et son état. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, les métaux et dans certains cas les métalloïdes qui possèdent certaines caractéristiques métalliques ou non, comme la conductivité électrique pour l'arsenic.

Ces « métaux lourds » sont répertoriés dans le **tableau 3** ci-dessous.

		I		II				III		IV	V	VI	VII	VIII	
		= Métaux et métalloïdes Toxique pour l'homme													
1		<u>H₁</u>												<u>He₂</u>	
2		<u>Li₃</u>	<u>Be₄</u>							<u>B₅</u>	<u>C₆</u>	<u>N₇</u>	<u>O₈</u>	<u>F₉</u> <u>Ne₁₀</u>	
3		<u>Na₁₁</u>	<u>Mg₁₂</u>							<u>Al₁₃</u>	<u>Si₁₄</u>	<u>P₁₅</u>	<u>S₁₆</u>	<u>Cl₁₇</u> <u>Ar₁₈</u>	
4		<u>K₁₉</u>	<u>Ca₂₀</u>	<u>Sc₂₁</u>	<u>Ti₂₂</u>	<u>V₂₃</u>	<u>Cr₂₄</u>	<u>Mn₂₅</u>	<u>Fe₂₆</u>	<u>Co₂₇</u>	<u>Ni₂₈</u>	<u>Cu₂₉</u>	<u>Zn₃₀</u>	<u>Ga₃₁</u> <u>Ge₃₂</u> <u>As₃₃</u> <u>Se₃₄</u> <u>Br₃₅</u> <u>Kr₃₆</u>	
5		<u>Rb₃₇</u>	<u>Sr₃₈</u>	<u>Y₃₉</u>	<u>Zr₄₀</u>	<u>Nb₄₁</u>	<u>Mo₄₂</u>	<u>Tc₄₃</u>	<u>Ru₄₄</u>	<u>Rh₄₅</u>	<u>Pd₄₆</u>	<u>Ag₄₇</u>	<u>Cd₄₈</u>	<u>In₄₉</u> <u>Sn₅₀</u> <u>Sb₅₁</u> <u>Te₅₂</u> <u>I₅₃</u> <u>Xe₅₄</u>	
6		<u>Cs₅₅</u>	<u>Ba₅₆</u>	<u>La₅₇</u>	<u>Hf₅₈</u>	<u>Ta₅₉</u>	<u>W₆₀</u>	<u>Re₆₁</u>	<u>Os₆₂</u>	<u>Ir₆₃</u>	<u>Pt₆₄</u>	<u>Au₆₅</u>	<u>Hg₆₆</u>	<u>Tl₆₇</u> <u>Pb₆₈</u> <u>Bi₆₉</u> <u>Po₇₀</u> <u>At₇₁</u> <u>Rn₇₂</u>	
7		<u>Fr₈₇</u>	<u>Ra₈₈</u>	<u>Ac₈₉</u>	<u>Rf₉₀</u>	<u>Db₉₁</u>	<u>Sg₉₂</u>	<u>Bh₉₃</u>	<u>Hs₉₄</u>	<u>Mt₉₅</u>	<u>Uun₉₆</u>	<u>Uuu₉₇</u>	<u>Uub₉₈</u>	<u>Uut₉₉</u> <u>Uuq₁₀₀</u> <u>Uup₁₀₁</u> <u>Uuh₁₀₂</u> <u>Uus₁₀₃</u> <u>Uuo₁₀₄</u>	
= Métaux et métalloïdes Toxique pour l'homme															
		<u>Ce₅₈</u>	<u>Pr₅₉</u>	<u>Nd₆₀</u>	<u>Pm₆₁</u>	<u>Sm₆₂</u>	<u>Eu₆₃</u>	<u>Gd₆₄</u>	<u>Tb₆₅</u>	<u>Dy₆₆</u>	<u>Ho₆₇</u>	<u>Er₆₈</u>	<u>Tm₆₉</u>	<u>Yb₇₀</u> <u>Lu₇₁</u>	
		<u>Th₉₀</u>	<u>Pa₉₁</u>	<u>U₉₂</u>	<u>Np₉₃</u>	<u>Pu₉₄</u>	<u>Am₉₅</u>	<u>Cm₉₆</u>	<u>Bk₉₇</u>	<u>Cf₉₈</u>	<u>Es₉₉</u>	<u>Fm₁₀₀</u>	<u>Md₁₀₁</u>	<u>No₁₀₂</u> <u>Lr₁₀₃</u>	

Tableau 3: Tableau périodique des éléments soulignant les différents métaux toxiques* et les éléments toxiques pour l'homme et l'environnement sont entourés (* métalloïdes).

L'appellation « métaux lourds » est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles (de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$). On dit que les métaux sont présents « en traces ». La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » comme le zinc tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux exemple l'arsenic. Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation « Eléments Traces Métalliques » (noté ETM) ou par extension « éléments traces » à l'appellation de métaux lourds.

III.2. Mécanismes de rétention des ETM en phase solide

Les principaux mécanismes physico-chimiques entraînant la rétention des métaux lourds sur ou dans des solides sont présentés sur la **figure 20**. La figure illustre les principales interactions entre des molécules ou atomes et un solide. Différents processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide peuvent intervenir lors du piégeage des substances (ions métalliques). Parmi lesquelles on peut citer l'adsorption, la précipitation, l'inclusion.

➤ Adsorption :

Il s'agit d'un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. La désorption est la transformation inverse de l'adsorption où les atomes adsorbés se détachent du substrat. On distingue deux types d'adsorption, selon le mécanisme mis en jeu :

✓ Adsorption physique (ou physisorption) : elle est caractéristique de l'attraction d'un soluté par une surface polarisée, mettant en jeu des liaisons de faibles énergies de type Van der Waals ou hydrogène selon la substance d'intérêt. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes (ou de molécules) peuvent se déposer. L'adsorption physique est généralement facile et réversible [65].

✓ Adsorption chimique (ou chimisorption) : dans ce cas la molécule adhère à la surface par des liaisons plus fortes covalentes ou ioniques. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique et n'est possible qu'entre éléments possédant des configurations électroniques adaptées (affinité) [66]. On parle alors de complexation de surface lorsque l'ion métallique interagit avec un groupement réactionnel présent à la surface du matériau. Ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution. Ce sont des phénomènes qui seront pris en compte lors de notre étude. La désorption fera intervenir des processus plus importants pour rompre ces liaisons chimiques.

➤ Précipitation :

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel les métaux peuvent précipiter sous diverses formes en fonction de leur concentration dans le milieu et du pH. On peut les trouver alors sous forme d'hydroxydes, de phosphates, de carbonates ou de sulfures selon le milieu. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (K_s). Cette précipitation est une réaction compétitive à la complexation de surface selon les conditions utilisées.

➤ **Substitution dans le réseau cristallin :**

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin du solide ; sa taille et sa charge doivent alors être similaires. C'est par exemple le cas d'ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, de sa diffusion dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.

➤ **Inclusion (piégeage mécanique) :**

Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores lors de la croissance des minéraux ou lors de leur préparation. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

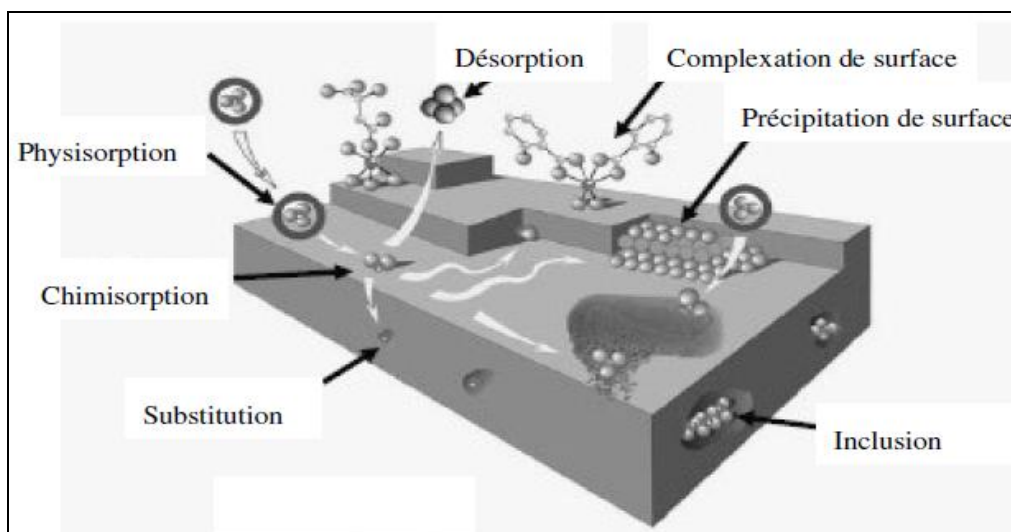


Figure 20 : principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [65].

Les paramètres physico-chimiques tels que le pH ou le potentiel rédox interviendront sur ces interactions de surfaces.

III.2.3. Toxicité et réglementation

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car celle-ci varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, épandage des boues.

L'arrêté du 2 février 1998, relatif aux installations classées pour la protection de l'environnement, fixe notamment les émissions de toute nature que doivent respecter ces installations. L'arrêté ne définit pas les « métaux lourds » mais sélectionne un certain nombre de métaux sujets à des contraintes environnementales, en l'espèce le respect de limites d'émission dans l'eau. Douze métaux sont concernés : Aluminium, Arsenic, Cadmium, Chrome, Nickel, Cuivre, Etain, Fer, Manganèse, Mercure, Plomb, Zinc. D'autres réglementations sont plus restrictives. Selon le milieu concerné atmosphérique, agricole, ... ; les métaux concernés sont plus ou moins nombreux, tout dépend des réglementations en vigueur. La toxicité de ces ETM varie selon la forme (spéciation) et l'exposition (chroniques, aiguës) de l'élément rencontré. Dans son ouvrage, *Testud* expose clairement les pathologies toxiques de ces divers ETM susceptibles de toucher les travailleurs exposés [67].

Parmi les divers ETM rencontrés seul le plomb, le cuivre, le mercure et le cadmium sera étudié au cours de ces travaux de thèse.

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre nous allons présenter les techniques analytiques qui ont permis de caractériser les matériaux (naturels ou modifiés) d'une part et les protocoles expérimentaux utilisés d'autre part ainsi que les différents réactifs qui ont servi à la modification des minéraux argileux.

I. Réactifs chimiques utilisés

Les réactifs utilisés pour la modification des fractions argileuses sont représentés dans le **tableau 4**.

Noms	Formule chimique	Origine	Pureté
3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	Aldrich	95%
3-Aminopropyltriéthoxysilane (APTES)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Aldrich	98%
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	Aldrich	99%

Tableau 4 : Caractéristiques des réactifs utilisées

II. Sites de prélèvement

Les argiles étudiées dans ce travail sont des argiles naturelles du Sénégal et proviennent des gisements suivants :

- ✓ Le cap des biches dans la région de Dakar (arg5B et arg5F) ;
- ✓ les rejets de Allou Kagne, dans la région de Thiès (argAlB et argAlF) ;
- ✓ Keur Saër dans la région de Diourbel utilisée dans la fabrication de poterie et d'objets artisanaux (argB et argF2) ;
- ✓ Mako dans la région de Kédougou (K-Mako).

Les propriétés physico-chimiques de ces argiles sont peu étudiées, les quelques rares travaux sur les argiles du Sénégal portent sur leur genèse et surtout leurs propriétés géologiques. Dans le cadre de notre programme de recherche nous avons entrepris la caractérisation et l'étude des propriétés physico-chimiques de quelques argiles du Sénégal afin de mieux comprendre leurs comportements et leurs applications mais surtout pour pouvoir agir sur ces propriétés afin de les élargir.

III. Préparation de la fraction argileuse

III.1. Purification des argiles

Une masse de 25g de chacun des échantillons est mise dans un erlenmeyer avec de l'eau distillée et on agite à l'aide d'une baguette en verre et par décantation successive on élimine le matériel grossier qui se dépose au fond. Une fois le matériel grossier éliminé, l'échantillon provenant des rejets de Allou Kagne dont le pH initial est de l'ordre de 10 et celui du cap des biches ont subi une attaque à l'acide chlorhydrique (1N) pour enlever les carbonates, contrairement à celui de Keur Saër dont le pH initial est donc 7,52. L'acide chlorhydrique est ajouté goutte à goutte à la suspension soumise à une agitation magnétique continue afin que l'acide ne soit pas agressif vis à vis des argiles. Le pH est contrôlé tout au long de l'attaque acide, à l'aide de papier pH universel. Lorsque celui-ci vire au rose indiquant que tous les carbonates sont dissous l'attaque est arrêtée. Ensuite la suspension est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide. Le lavage est fait par agitation successive et après chaque agitation le liquide surnageant est éliminé et le culot est remis en suspension dans l'eau distillée. On a effectué six cycles agitation – remise en suspension.

L'argile de Keur Saër a subi une attaque à l'acide oxalique pour diminuer l'oxyde de fer.

III.2. Conversion homoionique

Les échantillons d'argile sont rendus homoionique sodique grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1M). La procédure consiste à mettre l'argile dans une solution de NaCl (1M). La suspension est agitée et à l'aide d'une centrifugeuse on récupère le dépôt. On répète l'opération pendant quatre fois pour que la fraction argileuse soit considérée comme pleinement chargée en cation Na^+ .

En fin la fraction argileuse saturée en Na^+ est lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la présence de Cl^- ne soit plus révélée par l'addition de AgNO_3 . Le traitement préliminaire de l'échantillon naturel par homoionisation sodique consiste, non seulement, à le débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ..), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium.

III.3. Extraction de la fraction fine par sédimentation

Les suspensions d'argile sont mises dans des erlenmeyers gradués à la température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction. Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre inférieur à 2 μm se trouvent à une profondeur d. La fraction d'argile dont la taille des particules est inférieure à 2 μm est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une seringue.

$$t = 190.x/d^2$$

t : le temps de sédimentation en minute (mn) ;

x : la profondeur de prélèvement en centimètre (cm) ;

d : diamètre de la particule argileuse en micromètre (μm).

IV. Procédure de modification par intercalation

La procédure de modification par intercalation des argiles a été effectuée suivant le protocole décrit dans la littérature [68-69]. Elle consiste à disperser trois grammes d'argile dans une solution alcoolique contenant 2mL de DMSO. Le mélange est ensuite mis à reflux pendant 72H sous agitation. Le résidu solide, récupéré après filtration est lavé plusieurs fois avec le toluène et enfin séché à l'étuve à 105°C pendant 24H.

V. Procédure de modification par greffage

La procédure utilisée pour synthétiser l'argile greffée par le 3-mercaptopropyl triméthoxysilane (MPTMS) et le 3-Aminopropyltriéthoxysilane (APTES) est celle décrite par Tonlé et al [70]. Elle consiste à introduire initialement 2mL de MPTMS ou APTES dans une suspension constituée de deux grammes d'argile et de 25mL de toluène sec. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 24H sous agitation. Le résidu solide, récupéré après filtration est lavé plusieurs fois avec le toluène et enfin séché à l'étuve à 105°C pendant 24H. Les argiles ainsi modifiées porteront les noms suivants : argAlF-APTES, argF2-APTES, K-Mako-MPTMS et K-Mako-APTES.

VI. Méthodes d'analyses des matériaux

VI.1. Spectromètre d'Emission Atomique- Plasma Couplé d'Induction

VI.1.1. Généralités

Le spectromètre de masse quadripolaire à source plasma est un instrument largement utilisé en géochimie. Bien qu'il ne soit présent que depuis une dizaine d'années dans les laboratoires, il est devenu l'instrument incontournable pour l'analyse des éléments en trace et "ultra-traces" dans les roches, l'eau, les sols, ainsi que la plupart des matériaux, depuis la matière organique jusqu'aux composants électroniques.

VI.1.2. Principe et fonctionnement

Un générateur haute fréquence est utilisé pour chauffer un courant d'argon et créer un plasma (gaz ionisé) par l'intermédiaire d'une bobine d'induction. La température atteinte est de l'ordre de 7000 à 8000 K. Au contact du plasma, l'échantillon, préalablement minéralisé, est réduit à l'état d'atomes indépendants et d'ions. Ces atomes excités par le plasma, réémettent l'énergie qu'ils ont acquise sous forme d'un rayonnement électromagnétique qui traverse un système dispersif qui sépare les différentes raies d'émission présentes dans le rayonnement. Chaque élément chimique possède un spectre optique caractéristique et l'intensité des raies émises par l'échantillon est proportionnelle à la concentration des éléments qu'il contient. Les avantages de l'ICP sont :

- Analyse rapide, multi élémentaire et simultanée ;
- Très grande sensibilité pour la majorité des métaux, les limites de détection de la mesure sont inférieures à 10 ppm ($\mu\text{g/L}$).

L'analyse chimique a été réalisée sur une masse d'argile. Les pourcentages en poids des éléments majeurs constitutifs du matériau (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Na, Ca, K, Ti, P), la perte au feu ainsi que la teneur des éléments traces (Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, etc.) ont été déterminés par spectrométrie d'émission. L'appareil utilisé est un quantomètre Jobin-Yvon 70-P équipé d'un plasma ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) pour les éléments majeurs et d'un Perkin Elmer Elan 5000 équipé d'un plasma ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy) pour les traces. 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'ensemble de ces

analyses a été réalisé dans les Laboratoires de Spectrochimie et de Chimie du Service d'Analyses des Roches et Minéraux du Centre de Recherche Pétrographique et de Géochimie (CRPG) à Vandoeuvre - lès- Nancy.

VI.2. La 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 [71].

Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [72]. Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

VI.2.1. Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées 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 ($n = \text{nombre entier}$) leur longueur d'onde [73]:

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

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

θ : l'angle de réflexion. ;

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.

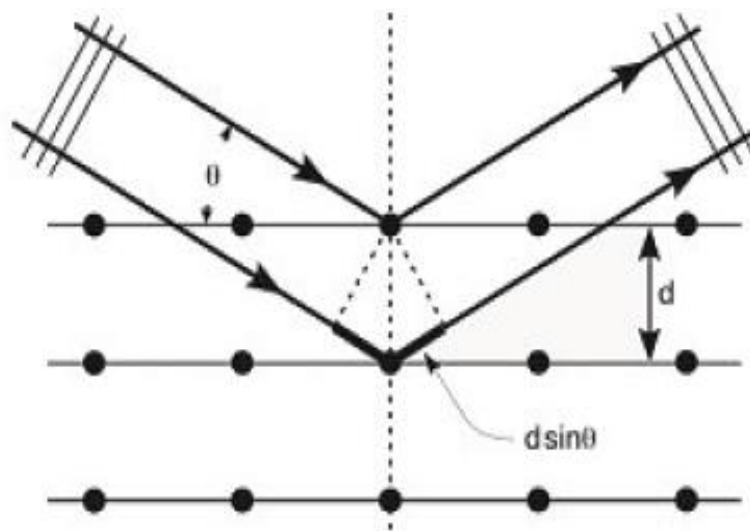


Figure 21 : Schéma de la diffraction des rayons X

VI .2.2. 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 à 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 à 2µm) extraite du matériau. Cette analyse permet une bonne estimation qualitative et semi-quantitative des divers composants argileux en petites quantités, dont les raies seraient masquées, par les autres composants abondants.

Dans le cadre de ce travail, les mesures de diffraction X ont été effectuées sur l'argile brute et sur la fraction extraite de granulométrie inférieure à 2 µm, soit en préparation orientée ou sous forme de dépôt. Le rayonnement monochromatique utilisé pour les mesures est la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$). L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 de Brucker opérant par réflexion et muni d'un détecteur pas à pas. Les diagrammes ont été réalisés au Laboratoire CIRIMAT de Toulouse Cu-ka radiation.

VI.3. Analyse BET des isothermes d'adsorption-désorption

VI .3.1. Principe

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 atomes en surface n'ont pas le même environnement qu'au sein du solide. Ils présentent une charge résiduelle qui attire les molécules gazeuses. Ces molécules se fixent sur la surface de l'échantillon selon divers processus plus ou moins intenses, on distingue la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. 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. La pression de condensation du gaz dans le pore est fonction de l'adsorbat, de la taille et de la forme des pores. Inversement, pour une taille de pore donnée, le mécanisme d'adsorption est fonction de l'adsorbat. L'azote est le gaz généralement utilisé dans les études de texture.

VI.3.2. Classification des isothermes

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'absorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat fixée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. Selon la nomenclature de l'IUPAC [74-75], il existe six types d'isothermes (*figure 22*).

L'isotherme de type I : elle présente un plateau horizontal jusqu'à $P/P_0=1$ avec P qui représente la pression d'équilibre d'adsorption et P_0 la pression de vapeur saturante à la température d'adsorption. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement monomoléculaire.

L'isotherme de type II : ces isothermes sont très répandus pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche) et une montée continue de la quantité adsorbée, est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis-à-vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où il existe un point traduisant une adsorption monocouche, ici il y'a pas superposition de l'adsorption monocouche et multicouche. On distingue le type IIa qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable et le type II_b qui peut être obtenu pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

L'isotherme de type III : elle correspond à de solides non poreux ou macroporeux caractéristiques de faibles interactions adsorbat : adsorbant comparés aux interactions adsorbant/adsorbant(surface /surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface.

L'isotherme de type IV : il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire des pores. Ce type d'isotherme peut présenter différentes hystérèses. Le type H1 où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, et à H2 où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption.

L'isotherme de type V : il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

L'isotherme de type VI : Ce type d'isotherme est très rare, il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes

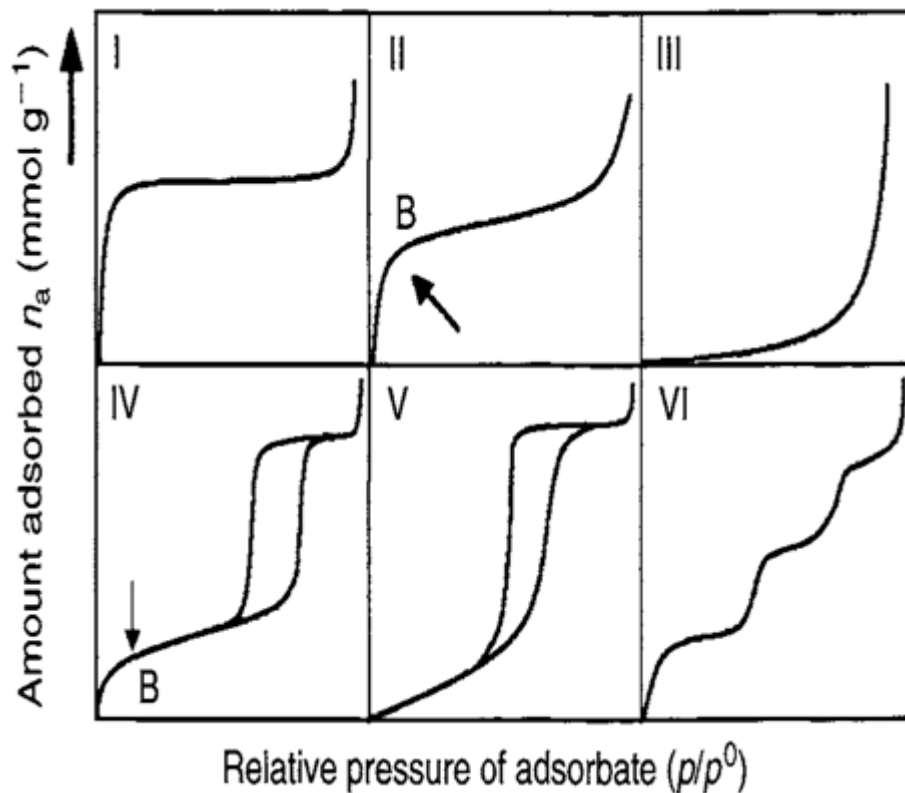


Figure 22: Classification des isothermes d'adsorption définie par l'IUPAC [75-76]

VI.3.3. Détermination de la surface spécifique

La transformée BET [77] est la méthode la plus couramment utilisée pour évaluer la surface spécifique d'un matériau. Elle consiste en une linéarisation de l'équation réduite BET. C'est un modèle pour décrire les isothermes d'adsorption /désorption en s'appuyant sur le concept de couches monomoléculaires développé par Langmuir. Un certain nombre d'hypothèses permettent le développement mathématique/ le nombre total de sites d'adsorption est identique pour toutes les couches et au sein d'une même couche, tous les sites d'adsorption sont équivalents. L'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat.

En appliquant ce modèle mathématique aux isothermes expérimentales, il est possible de calculer la surface spécifique des matériaux ainsi que le volume poreux. Le développement mathématique basé sur ces hypothèses est traduit par l'équation (II.1)

$$A = \frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad \text{II.1}$$

Où V_m (cm³/g) est le volume d'une monocouche,

V_a (cm³) est le volume adsorbé à la pression relative P/P_0 ,

P est la pression relative d'équilibre de l'échantillon,

P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience,

C est la constante à l'enthalpie d'adsorption,

A est la surface occupée par une monocouche d'adsorbat.

La courbe $A = f(P/P_0)$ est une droite de pente $(C-1)/V_m C$ et d'ordonnée à l'origine $1/V_m C$. La relation $A = f(P/P_0)$ n'est valable que dans un domaine restreint de pression ($0,05 < P/P_0 < 0,2$).

La surface spécifique BET (m²/g) est par la suite déterminée à partir de l'expression II.2:

$$S_{BET} = \frac{V_m N A_m}{M_v} = V_m A_m N \cdot 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{g)} \quad \text{II.2}$$

Où N = constante d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

M_v = volume moléculaire par gramme,

A_m = surface occupée par chaque molécule de l'adsorbat.

Dans le cadre de ce travail l'adsorbat (azote) a été utilisé pour établir les isothermes d'adsorption et de désorption. Les propriétés texturales et énergétiques superficielles des échantillons sont caractérisées par volumétrie discontinue et ou de quasi-équilibre d'adsorption d'azote à 77 K. Les surfaces spécifiques sont calculées en considérant des encombrements

moyens de $0,162 \text{ nm}^2$. 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.

VI.3.4. Mesure de la microporosité des matériaux par la méthode t-plot

Un pore est une cavité fermée ou ouverte. Selon la nomenclature de l'IUPAC, on distingue différentes classes de pores [78],

- ❖ Micropores : $d_{\text{pore}} < 2\text{nm}$
- ❖ Mésopores : $2\text{nm} < d_{\text{pore}} < 50\text{nm}$
- ❖ Macropores : $d_{\text{pore}} > 50\text{nm}$
- ❖ Mégapores : $d_{\text{pore}} > 5000\text{nm}$

La méthode de calcul repose sur le tracé du volume de gaz en fonction de l'épaisseur du film monomoléculaire du même gaz. Le diagramme obtenu dit d'épaisseur, est utilisé par la suite pour évaluer de façon qualitative et quantitative la porosité de l'adsorbant.

L'épaisseur du film est calculée soit par l'équation de *Halsey* (II.3), soit par celle de *Harkins*

et *Jura* (II.4)

$$t = 3,54 \left[\frac{5}{2,03 \log\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{1/2} \quad \text{II.3}$$

$$t = \left[\frac{13,99}{\log\left(\frac{P_0}{P} + 0,034\right)} \right]^{1/3} \quad \text{II.4}$$

En traçant la courbe représentant le volume adsorbé en fonction de l'épaisseur calculée du film, l'ordonnée à l'origine (Y) de cette courbe (t-plot) est convertie du volume de gaz au volume de liquide pour donner celui des micropores. La pente α de la section linéaire du graphe sert au calcul de l'aire spécifique des mésopores ou micropores. Les formules correspondantes sont les suivantes.

Volume des micropores = $(0,001547) * Y$

Aires spécifiques mésopores = $1547 * \alpha$

Les calculs permettent également d'obtenir l'aire spécifique (A) des micropores

$A = \text{Aire spécifique BET} - \text{Aire spécifique des mésopores}$.

Les mesures texturales sont effectuées l'aide d'un appareil qui permet la mesure automatique par manométrie d'adsorption des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote. L'appareil contient une chambre de dégazage et une chambre d'analyse à deux cellules : une cellule de référence et le porte-échantillon. Dans une première étape, l'échantillon est dégazé sous vide pendant 2h à 50°C, puis la cellule est plongée dans un Dewar rempli d'azote liquide (77K). L'injection progressive de l'hélium, permet dans un premier temps, grâce à la loi des gaz parfaits, de mesurer le volume de la cellule d'analyse non occupé par l'échantillon. Dans une seconde étape, l'azote est injecté dans la cellule après avoir mis l'échantillon une fois de plus sous vide. L'isotherme est tracée en représentant la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression relative du gaz par rapport à la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience (P/P_0).

VI.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

VI.4.1. Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. 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 a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8 \text{ à } 2,5 \text{ mm}$ (ou $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$)
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5 \text{ à } 25 \text{ mm}$ (ou $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$)
- lointain infrarouge : $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ mm}$ (ou $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$).

La fréquence de vibration entre deux atomes A et B assimilable à celle d'un oscillateur harmonique, est donnée par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K_{AB}}{\mu_{AB}}} \quad \text{II.5}$$

Où $\bar{\nu}$ est la fréquence de vibration (cm^{-1}), C est la vitesse de la lumière (cm/s), K_{AB} est la constante de force de la liaison AB et μ_{AB} est la masse réduite du couple d'atomes AB.

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{II.6}$$

Appliquée aux argiles, la spectroscopie infrarouge est devenue une technique essentielle. Elle complète les résultats des analyses chimiques, thermiques et de diffraction des rayons X.

Son efficacité dans le domaine des atomes ou des ions très légers (hydrogène), est précieuse car les propriétés des argiles sont intimement liées à la présence d'hydroxydes structuraux et de molécules d'eau adsorbées. En effet, ces éléments sont difficilement mis en évidence par les études à l'aide des rayons X. La spectroscopie infrarouge permet de connaître à travers les vibrations des groupements OH, la distribution cationique dans les couches octaédriques et tétraédriques, la nature des liaisons formées avec les molécules adsorbées ou absorbées dans l'espace interfoliaire et l'identification des groupements fonctionnels des molécules organiques greffées ou intercalées.

VI.4.2. Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr (30 mg d'échantillon pour 270 mg de KBr) pour atténuer les pertes en énergie.

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet 5700 FT-IR). Les mesures ont été réalisées au Laboratoire CIRIMAT de Toulouse.

VI.5. Résonance magnétique nucléaire

VI.5.1. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide (^{13}C et ^{29}Si)

La RMN à l'état solide permet une détermination structurale à l'échelle moléculaire du matériau. Deux techniques sont utilisées ici. D'une part la méthode de rotation à l'angle magique MAS permet de supprimer les interactions dipolaires anisotropiques (responsables d'un fort élargissement des raies observables) en faisant tourner rapidement le rotor qui contient l'échantillon autour d'un axe incliné de $54,74^\circ$ par rapport à l'axe du champ magnétique. D'autre part, la séquence CPMAS combine celle précédemment décrite avec une polarisation croisée : les noyaux de spin abondants (typiquement les protons ^1H) sont polarisés, puis cette polarisation est transférée sur les noyaux de spin plus dilués (typiquement les carbones ^{13}C). Cette technique augmente fortement la qualité du signal, mais les spectres obtenus présentent des pics dont l'intensité dépend de l'efficacité du transfert.

La référence utilisée est le tétraméthylsilane $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$

Les mesures en RMN du solide ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Advance 400 (9.4 T) au laboratoire de chimie de coordination de Toulouse France.

Les noyaux visés sont le silicium ^{29}Si , le carbone ^{13}C et l'aluminium ^{27}Al .

VI.5.2. Résonance magnétique nucléaire en solution de (^{27}Al)

VI.5.2.1. Généralités

La caractérisation d'atomes dont les environnements chimiques sont différents est classique en RMN mais le cas de l'aluminium ^{27}Al dans les solides est difficile.

Lorsqu'un noyau de spin I est placé dans un champ magnétique, il se produit une levée de dégénérescence en $(2I + 1)$ sous niveau d'énergie Zeeman. Pour un noyau parfaitement isolé, ces niveaux sont également espacés.

Le noyau possédant un moment magnétique angulaire ne s'aligne pas avec le champ mais effectue un mouvement de précession à une fréquence caractéristique appelée fréquence de Larmor. Par application d'un deuxième champ perpendiculaire au premier et tournant en phase à cette fréquence, il est possible d'induire des transitions entre les niveaux d'énergie.

Dans le cas de ^{27}Al , seulement deux signaux sont obtenus, l'un caractéristique de l'aluminium octaédrique Al^{VI} et l'autre de l'aluminium tétraédrique Al^{IV} .

VI.5.2.2. Conditions de mesure

Les mesures effectuées ont été réalisées sur spectromètre Bruker à 300 MHz. La référence utilisée est une solution standard aqueuse de AlCl_3 qui fournit l'aluminium octaédrique Al^{VI} sous la forme $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

VI.6. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une argile est la quantité de cations qui peut être fixée à sa surface pour annuler sa charge structurale négative. 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} ($100 \text{ meq} / 100 \text{ g} = 1 \text{ moleKg}^{-1}$).

La fixation de cations est due à l'existence d'une charge structurale négative. Par type d'argile, les ordres de grandeur de la CEC (en Me/Kg) sont les suivants: Kaolinite : 3 à 10; Illite : 10 à 40; Smectite 80 à 120 [79].

Dans le cadre de cette étude, la mesure de la CEC a été réalisée par déplacement des cations échangeables par l'ion cobalthexamine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ qui donnent 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 [80]. Cette méthode simple et rapide est très fiable car l'ion cobalthexamine a un pouvoir très élevé de déplacement de l'ensemble des cations échangeables [81]

La méthode consiste à mettre en suspension une masse à 0,5g d'argile dans 30 ml de solution de cobalthexamine 0,05 M. Le mélange est agité pendant 2 heures à la température constante puis filtré. L'ion cobalthexamine dans le surnageant est ensuite dosé par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible/NIR Perkin Elmer Lambda opérant dans la gamme 200-2500nm. Le spectre UV. visible du cobalthexamine solubilisée dans l'eau est caractérisé par une bande d'adsorption de longueur d'onde égale à 475nm. Par ailleurs, nous avons vérifié la linéarité de la fonction d'étalonnage à l'aide des solutions suivantes : de l'eau, la solution de cobalthexamine initiale (0,0166mol/l), la solution cobalthexamine initiale diluée avec de l'eau aux 1/5, 2/5, 3/5, 4/5 que l'absorbance à 475nm varie linéairement avec la concentration de cobalthexamine figure 23.

Dans le cas de la technique utilisée, la formule reliant l'absorbance mesurée au maximum de la bande à 475 nm (bande d'absorption maximale du cobalt) et la CEC est la suivante :

$$\text{CEC} = (\text{Ci} - \text{Cf}) \cdot (\text{V}/\text{m}) \cdot 100$$

Avec : CEC en Me/Kg d'échantillon

Ci = concentration initiale exprimée en normalité = 0,05 M

Cf = absorbance à 473 nm

V = 30 mL : volume de solution dans notre cas

m = masse d'échantillon en grammes.

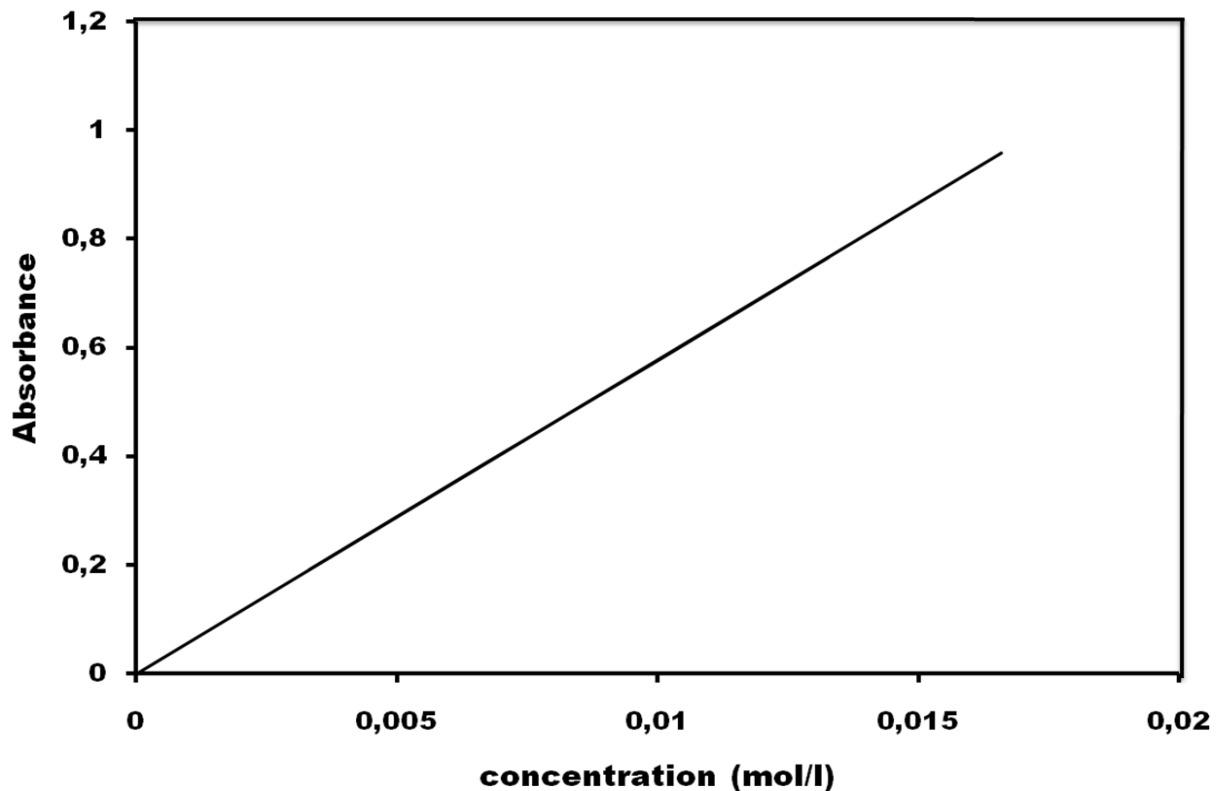


Figure 23: *Courbe d'étalonnage*

VI.7. La Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre et 20 nanomètre.

VI.7.1. Principe

Le MEB a pu être développé dès le début des années 1960, bien avant la diffusion des moyens de stockage informatique, grâce à un procédé analogique qui consistait à synchroniser le balayage du faisceau d'un tube cathodique avec celui du MEB, en modulant l'intensité du tube par le signal secondaire. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent

du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompe à vide.

VI.8. Analyse thermique

L'Analyse Thermique est une technique basée sur la mesure d'une propriété physique en fonction de la température. Les différentes techniques d'analyse thermique utilisées dans ce travail sont la thermogravimétrie (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD).

VI.8.1. Analyse Thermogravimétrique

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérise par des variations de masse des échantillons lorsque ces derniers sont soumis à un chauffage. La thermogravimétrie est donc basée sur la mesure et l'enregistrement de la variation de la 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. La thermo-balance permet de porter un solide à des températures déterminées, enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables, la masse m , le temps t et la température q . 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 étudie la variation de poids accompagnant les transformations d'un composé donné en fonction de la température.

VI.8.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

La méthode d'analyse thermique différentielle permet, comme la calorimétrie, d'étudier les transformations internes des échantillons ou les réactions de l'échantillon avec l'extérieur, le transfert de masse étant associé à une libération ou une absorption d'énergie.

La méthode ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée comme une fonction de la température.

La substance et le matériau de référence sont soumis à un même programme de température contrôlée. Comme résultat, on reçoit une information énergétique sur l'échantillon qui

renseigne sur les réactions de l'échantillon avec le milieu environnant mais aussi sur ses transformations structurales internes.

Le principe de la méthode ATD consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon actif et un échantillon témoin, en général inerte, disposés symétriquement. 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 du temps t.

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES ARGILES UTILISEES

Dans ce chapitre nous caractérisons les argiles brutes ainsi que les fractions argileuses extraites de Keur saër, Allou Kagne, cap des biches et Mako. Notre étude portera sur :

- Le contexte géologique de la zone d'étude ;
- L'analyse structurale ;
- Les propriétés d'adsorption et de capacité d'échange cationique ;
- La spectroscopie infrarouge (FTIR) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) ;
- La variation de la masse en fonction de la température à travers l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD).

I. Contexte géologique du Sénégal

Le Sénégal est un pays situé sur la pointe extrême occidentale du continent africain entre 12,5° et 16,5° de la latitude nord et 12° et 17° de longitude ouest. Le pays est limité à l'ouest par 700 Km de côtes sur l'océan atlantique. Les pays limitrophes sont la Mauritanie au nord, le Mali à l'est, la Guinée Bissau au sud et la Gambie qui constitue une enclave à l'intérieur du Sénégal [82]. Le bassin sénégalais fait partie du bassin sénégal-mauritanien, le plus vaste des bassins côtiers existant au niveau de la marge nord-ouest de l'Afrique. Il couvre une superficie de 340000 km² et présente 1200 à 1300 km de côte, depuis le Cap Blanc, au nord de la Mauritanie, jusqu'au Cap Roxo, au sud, en Guinée Bissau [83]. Ce bassin est formé d'assises sédimentaires mésozoïques et cénozoïques dont les plus anciennes reconnues par forage datent du Jurassique supérieur [83]. Les formations de couverture reposent sur un substratum constitué par le Siluro-Dévonien du bassin de Bové, au sud, par la chaîne panafricaine et hercynienne des Mauritanides, à l'est, et par le socle Précambrien granité et métamorphisé de la dorsale de Reguibat, au nord [84-86]. Sur le flanc ouest, le bassin est ouvert sur l'Océan Atlantique.

Au premier abord, le bassin présente une structure simple qui se caractérise par un socle s'abaissant d'est en ouest. L'épaisseur et l'âge des assises sédimentaires du bassin permettent de distinguer un domaine oriental et un domaine occidental séparés par une zone de flexure.

Le domaine oriental se situe à l'est du méridien 15°50 Ouest. Son socle s'enfonce graduellement vers l'ouest. Il est altéré et recouvert par quelques centaines de mètres de roches détritiques crétacées allant du Cénomaniens supérieur au Maastrichtien et par des marnes et calcaires pelliculaires du Tertiaire inférieur [87].

La zone de flexure est comprise entre les méridiens 15°30 Ouest et 16°30 Ouest. Son socle plonge vers l'ouest avec un pendage croissant et se situe à plus de 4000 m de profondeur au delà de Diourbel. Ce socle est traversé de venues magmatiques mises en relation avec l'ouverture de l'Atlantique [88]. La couverture est formée par une succession de roches de plus en plus anciennes d'est en ouest, du Tertiaire au Jurassique terminal [89].

Le domaine occidental s'étend à l'ouest du méridien 16°30 Ouest et se prolonge en mer. Son socle n'a jamais été atteint et il est enfoui sous une couverture dépassant 8000 m d'épaisseur cumulée, reconnue de l'Oxfordien à l'Actuel. Cette couverture comprend des calcaires du Jurassique supérieur, des argiles intercalées de grès fins et plus rarement des calcaires du Crétacé, et des marnes et calcaires du Tertiaire.

Dans la région de la presqu'île du Cap Vert, ce domaine occidental est caractérisé par des failles parallèles à la côte découpant des blocs en horsts et grabens [89] associés à un volcanisme Miocène moyen à Quaternaire [90]. Le bassin sénégalo-mauritanien se situe dans un contexte géologique de marge passive de type Atlantique. Son histoire se résumera donc en trois phases liées à l'ouverture de l'Océan Atlantique qui sont : La phase Anté-rift, La phase syn-rift et La phase post-rift. Sur la carte ci-dessous (**figure 24**) nous montrons les formations géologiques ainsi que les zones d'étude.

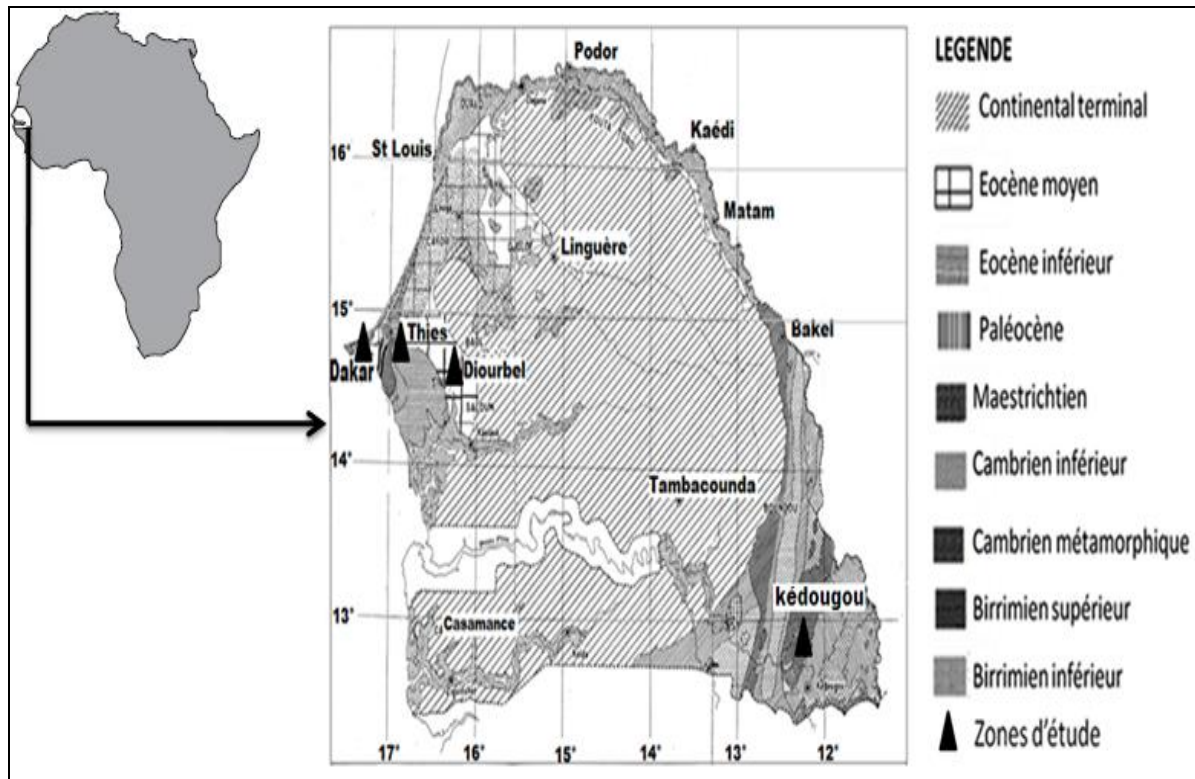


Figure 24: Carte géologique du Sénégal et localisation des zones d'étude.

II. L'ARGILE DU CAP DES BICHES DANS LA REGION DE DAKAR

II.1. Introduction sur la kaolinite

La kaolinite est une espèce minérale composée de silicate d'aluminium hydraté, de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ du groupe des silicates de type 1/1 de la famille des phyllosilicates [91].

La kaolinite se trouve dans les roches argileuses, comme le kaolin, ou dans les roches magmatiques, résultat de l'altération des feldspaths ou des granites.

Le kaolin est utilisé dans l'industrie du papier à la fois comme charge dans la masse du papier et comme revêtement de surface. Il permet de réduire la quantité de pâte à papier, assez chère, et améliore les propriétés optiques. Sa blancheur augmente l'éclat et l'opacité à la surface du papier, tandis que la taille et la forme des particules individuelles de kaolin lui procurent le brillant et la qualité d'impression requis pour certains types de papiers.

La kaolinite est utilisée en céramique notamment pour la fabrication de porcelaines dont elle est le constituant essentiel [92].

Utilisée par voie orale, elle permet de traiter certains troubles digestifs. Elle tapisse la muqueuse gastro-intestinale, la protège, aide à sa cicatrisation et absorbe les toxines présentes dans le tube digestif. Ainsi la kaolinite est excellente pour les problèmes d'estomac, de ballonnements [93].

La kaolinite calcinée est utilisée dans la lutte biologique contre divers parasites tels que la cicadelle blanche, le puceron cendré du pommier et la mouche d'olive [94].

II.2. Présentation de la zone d'étude

La région de Dakar est située dans la presqu'île du Cap Vert et s'étend sur une superficie de 550 km². Elle est comprise entre 17° 18' 50" de la longitude Ouest et 14° 46' 44" de la latitude Nord. Elle est limitée à l'Est par la région de Thiès et par l'Océan Atlantique dans ses parties Nord, Ouest et Sud. La zone dite Cap des Biches abrite la plus grande centrale électrique du Sénégal connue sous l'appellation de C4 est située entre Mbao et Rufisque entre la nationale n°1 et l'océan atlantique.

II.3. Contexte géologique de la zone d'étude

Les argiles de la zone d'étude appartiennent au Miocène et au Pliocène : C'est une période d'altération et d'érosion continentales qui s'accompagnent d'une intense activité volcanique. Le système éruptif du volcanisme de Dakar (coulées de basalte et tufs volcaniques) se met en place au sud de la presqu'île (Cap Manuel, Gorée, Rufisque). Le volcanisme de Dakar est surmonté par une cuirasse latéritique [89].

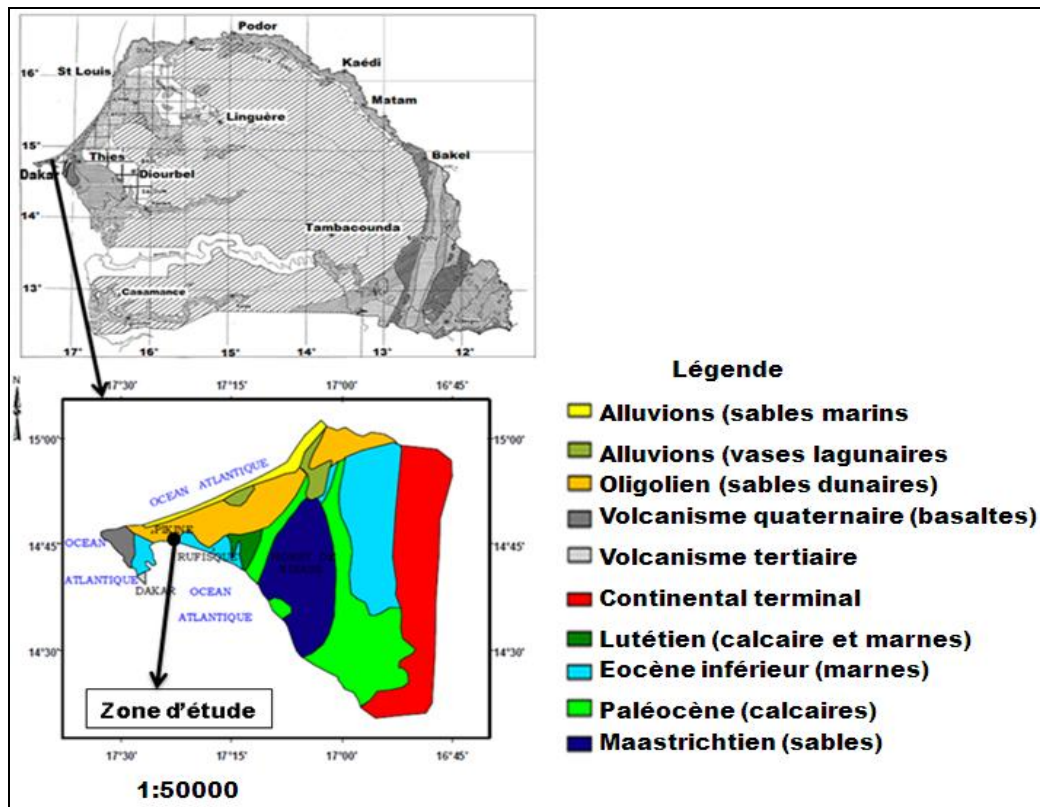


Figure 25 : Carte géologique de la région de Dakar.

II.4. Caractérisation de l'argile du cap des biches arg5B et arg5F

II.4.1 Analyses Structurales

II.4.1.1 Caractérisation Microstructurale

Les clichés MEB et les analyses EDS de l'argile brute (arg5B) et la fraction fine séparée (arg5F) sont présentés sur la **figure 26** et la **figure 27** respectivement. Les observations de l'échantillon brut révèlent des agrégats constitués par de plaquettes ovoïdes et subanguleuses de taille micrométrique partiellement recouvertes par des particules sub-micrométriques (**figure 26**) tandis que celles de la fraction argileuse (arg5F) sont sous la forme de plaquettes, mais semblent plus irrégulières en comparaison avec l'argile brute à la suite de la purification. L'analyse des spectres EDS (**figure 27**) des deux échantillons montre la présence de Si et Al en tant que constituants principaux et Ti, Fe, Ca, Mg comme des éléments mineurs. Le pic intense de Si pourrait être attribué aux minéraux argileux et de la silice libre éventuellement. Le Titane et le fer proviennent d'impureté comme l'oxyde de titane et l'oxyde de fer par contre le calcium et le magnésium sont dûs probablement à des carbonates comme la dolomite et / ou de calcite. Cela indique qu'ils n'ont pas été complètement enlevés par la purification.

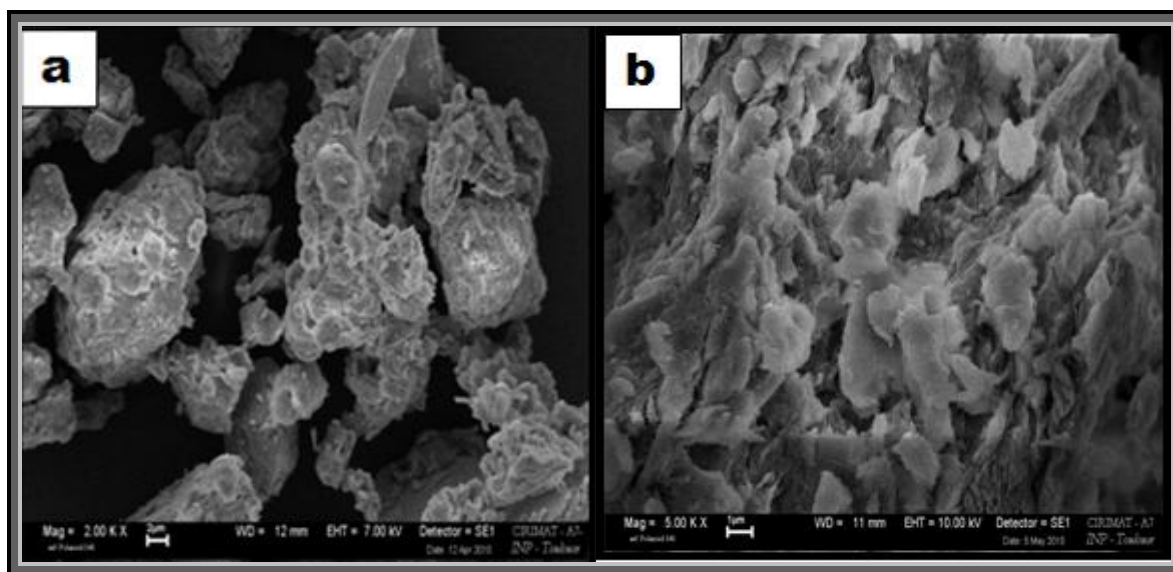


Figure 26 : Micrographies MEB des argiles arg5B(a) et arg5F(b).

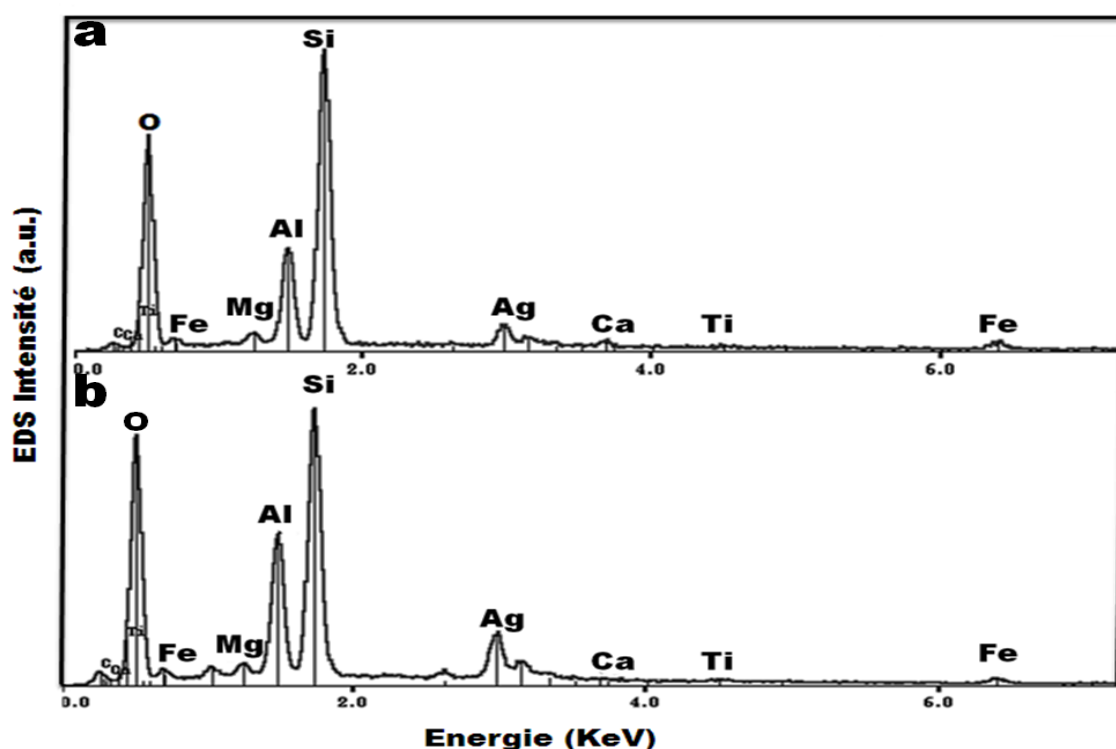


Figure 27: EDS des argiles arg5B (a) et arg5F (b).

II.4.1.2. Identification cristalline des phases

Les diagrammes de diffraction des rayons X de l'argile brute (arg5B), de la fraction argileuse (arg5F) ainsi que la fraction argileuse ayant subi une saturation à l'éthylène glycol (arg5F-g) et le chauffage à 490° C dans l'air (arg5F-490° C) sont représentés sur la **figure 28**. Les raies principales observées sur les diagrammes de la fraction argileuse sont celles à 7,3 Å ; 3,5 Å et 2,3 Å attribuées aux plaques d'aluminosilicates qui correspondent à la kaolinite et celles de la silice à 4,2 Å ; 3,3 Å ; 2,4 Å et 2,2 Å et sur l'échantillon brut on ne voit que les pics du quartz. Le traitement avec l'éthylène glycol et le chauffage à 490°C ont été effectués afin d'identifier clairement les minéraux argileux présents. En effet, le traitement à l'éthylène glycol (arg5F-g) n'a pas conduit à des changements significatifs dans le diffractogramme de la fraction argileuse. Par contre le diffractogramme de la fraction argileuse chauffée à 490 ° C dans l'air (arg5F-490 ° C) révèle la disparition des raies à 7,3 Å ; 3,5 Å et 2,5 Å confirmant que la phase responsable de ces raies est la kaolinite [95].

Le diffractogramme de la fraction argileuse (arg5F) montre une diminution de l'intensité des pics de quartz alors que les réflexions correspondant à la kaolinite apparaissent plus intenses. Ceci permet de conclure à une réduction de la quantité de quartz dans l'échantillon purifié. Cependant il faut noter qu'il y a dans le solide d'autres composés, tels que les oxydes de fer, de

titane des carbonates, non cristallisés ou en très faible quantité de ce fait impossible de les détecter par la diffraction des rayons X.

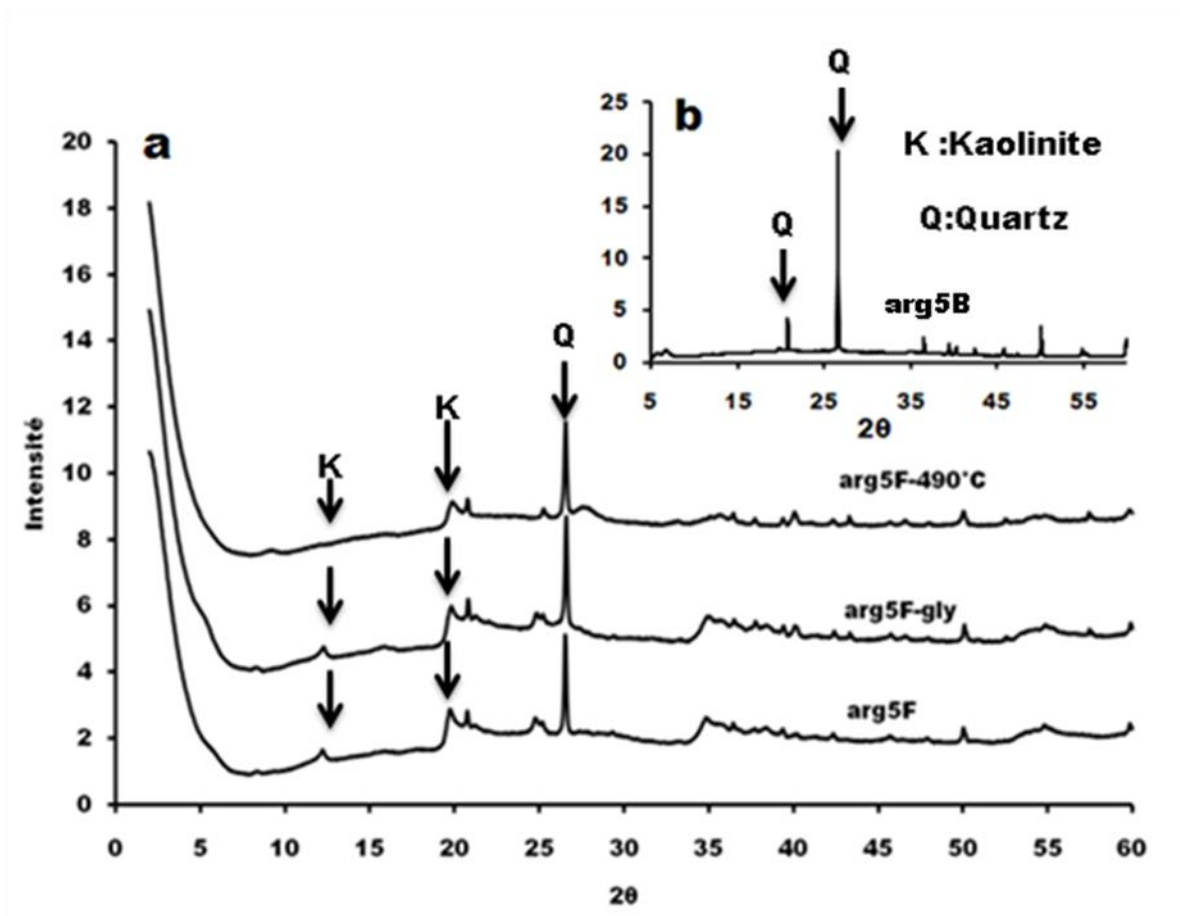


Figure 28 : Diffractogrammes des argiles arg5F(a) et arg5B(b) .

II.4.1.3. Analyse Élémentaire

La composition chimique de l'argile brute (arg5B), et celle de la fraction argileuse (arg5F) sont rapportés dans le **tableau 5**. Les résultats révèlent que l'échantillon brut est essentiellement constitué par l'oxyde de silicium (79,03%). La faible teneur en oxydes d'aluminium (6,90) et de magnésium (0,67) montre la faible quantité des minéraux argileux dans l'échantillon brut. Par contre la diminution de l'oxyde de silicium SiO_2 (48,05) accompagnée par une augmentation des oxydes d'aluminium (20,59), de magnésium (1,57) et de fer (8,87) dans la fraction argileuse (arg5F) montrent que celle-ci est essentiellement constituée de minéraux argileux. L'augmentation de la teneur en Na_2O et la faible présence de CaO indique que les cations interfoliaires n'ont pas été complètement échangée avec Na^+ . Cependant, il faut souligner que le pourcentage de Al_2O_3 est encore faible en comparaison avec la kaolinite pure. Ce même

phénomène peut être assimilé, respectivement, à un processus de kaolinisation faible [96] et à la présence de phases de minérales de type 2/1 non détectables dans la kaolinite [96]. Il peut également être lié à la silicification de la kaolinite et à la substitution isomorphe de l'aluminium dans la kaolinite par le fer.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	PF (%)
Arg5B	79,03	6,90	3,33	0,67	0,56	0,13	0,15	0,61	0,01	< L.D	7,65
Arg5F	48,05	20,59	8,87	1,57	0,16	1,45	0,25	0,91	0,01	0,09	17,72

Tableau 5 : Analyse chimique (en %) des argiles arg5B et arg5F (P.F: perte au feu).

II.4.2. Propriétés d'adsorption et capacité d'échange cationique

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de la fraction argileuse sont représentées sur la **figure 29**. Les isothermes observées dans les deux argiles appartiennent au type IV. On note une augmentation rapide des quantités adsorbées à proximité de l'origine qui peut être attribuée à la présence de micropores. On voit que l'isothermes d'adsorption-désorption de l'argile brute arg5B ne présente pas de boucle par contre l'isotherme d'adsorption-désorption de l'argile arg5F présente une boucle d'hystérésis qui indique la présence de capillaire ayant des ouvertures étroites et / ou la présence d'interstice entre les plaques parallèles [97]. La présence de la boucle d'hystérésis augmente la surface spécifique. L'équation BET a été appliquée pour la gamme de pression relative $0,02 < p / p_0 < 0,33$. Les données d'adsorption sont résumées dans le tableau 5. Les valeurs élevées de la surface spécifique mais plus importantes dans la fraction argileuse que dans l'argile brute, en comparaison à celle de la kaolinite pure déterminée par la méthode BET, allant de 10 à 15 m²/g [92] peut être attribuée à la présence de minéraux de type 2/1 non-détectables ou à la présence de quartz en petites quantités, qui a une surface spécifique de l'ordre 800 m²/g [98]. Les caractéristiques physico-chimique des argiles arg5B et arg5F sont représentées dans le **tableau 6**. Le volume de pores spécifiques de la fraction argileuse est de 0,119 cm³/g. Les valeurs de CEC de l'échantillon brut (arg5B) et de la fraction argileuse (arg5F) sont 2méq/g et 18méq/g (argF1), respectivement. Ces valeurs sont faibles, comme habituellement observé pour la kaolinite [99].

	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Volume spécifique des pores (cm ³ /g)	Capacité d'échange cationique (meq/g)
Arg5B	34.9	5.38	0.034	2
Arg5F	97.58	6.27	0.083	18

Tableau 6: Caractéristiques physico-chimique des argiles arg5B et arg5F.

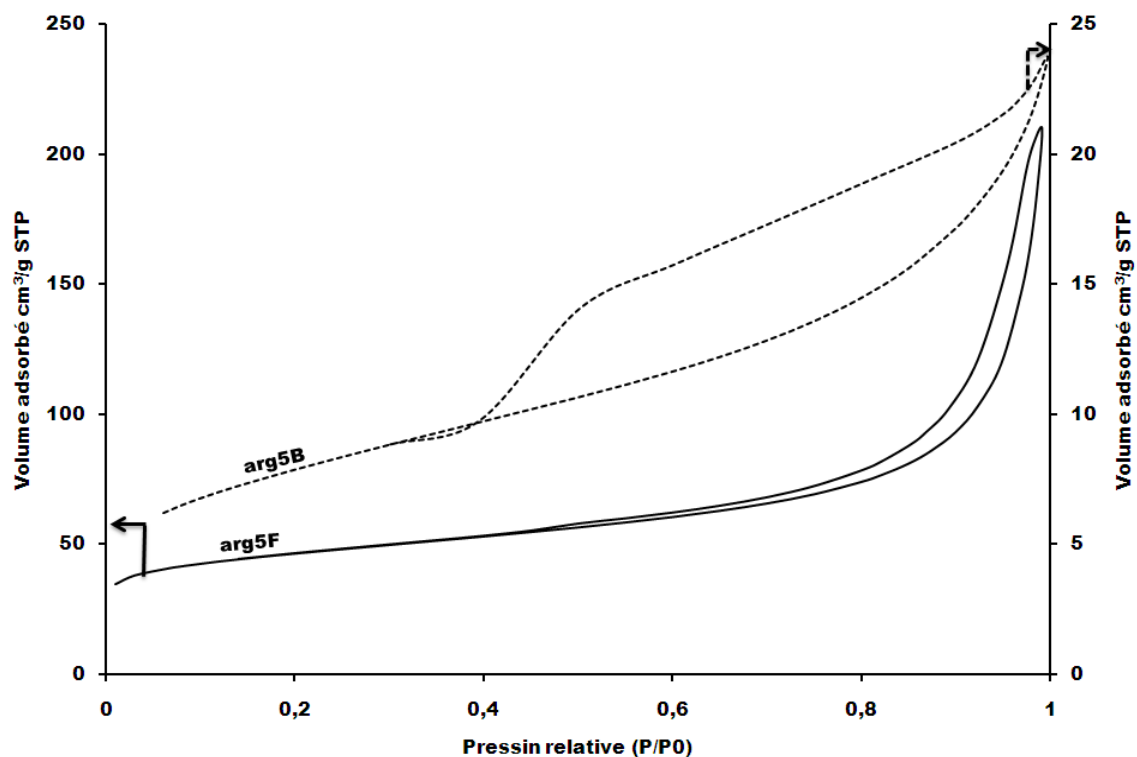


Figure 29: Isothermes d'adsorption-déssorption des argiles arg5B et arg5F.

II.4.3. Spectroscopie infrarouge et Résonance Magnétique Nucléaire

II.4.3.1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR des échantillons sont présentés sur la **figure 30** et les principales bandes des argiles dans le **tableau 7**. Les modes de vibration d'élongation des groupes hydroxyles structuraux OH apparaissent à 3675, 3633 et 3618 cm^{-1} pour l'échantillon brut et à 3693, 3627, et 3620 cm^{-1} pour la fraction argileuse.

La bande à 3618 cm^{-1} pour l'échantillon brut et à 3620 cm^{-1} pour la fraction argileuse est attribuée à la vibration d'élongation des groupes hydroxyles internes de la kaolinite.

La bande large autour 3400 est due aux vibrations d'élongation de l'eau adsorbée. La bande intense autour de 1033 cm^{-1} avec deux épaulements vers de 1082 et 1006 cm^{-1} , sur les spectres IR des deux échantillons, correspond à des vibrations d'élongation du groupe Si-O-Si. La bande à 908 cm^{-1} pour l'échantillon brut et celle à 910 cm^{-1} avec un épaulement à 994 cm^{-1} pour la fraction argileuse sont liées aux vibrations de déformation de Al-Al-OH tandis que celles à 501 cm^{-1} pour l'échantillon brut et à 528 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation Al^(VI)-O-Si [100-102]. La présence de quartz, dans les deux échantillons, est confirmée par les deux bandes à 792 et 773 cm^{-1} [103]. L'intensité de ces deux pics diminue sensiblement sur le spectre IR de la fraction fine (arg5F) par rapport à l'échantillon brut (arg5B). Après purification, l'augmentation d'intensité de la bande à 910 cm^{-1} et la diminution de celles qui sont dues au quartz à 792 et 773 cm^{-1} plaide en faveur d'une fraction fine plus riche en argile que l'échantillon brut.

Attribution des bandes	Fréquences de vibration (cm^{-1})	
	Arg5B	argAlF
Vibrations d'élongation des OH	3675, 3633 et 3618	3693, 3627, et 3620
Vibration d'élongation H ₂ O	3401	3409
Vibrations d'élongation des Si-O-Si	1145, 1078, 1031	1085, 1090, 1037
Vibration de déformation des Al-OH	908	994, 910
Vibration de déformation des Si-O-Si	690, 473	694, 473
Vibration de déformation des Al-O-Si	501	528
Quartz	803,780	792,773

Tableau7 : Attribution des principales bandes des argiles arg5B et arg5F.

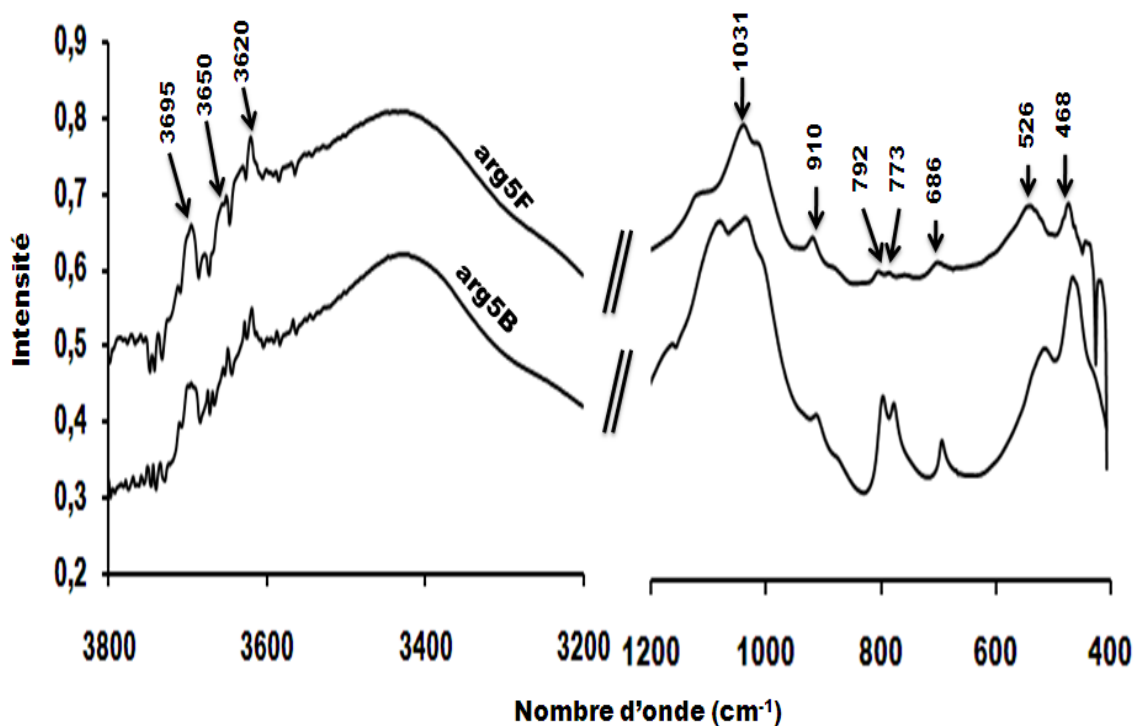


Figure 30 : Spectres infrarouges des argiles arg5B et arg5F.

II.4.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire de ^{29}Si et ^{27}Al

Les Spectres RMN du ^{29}Si et de ^{27}Al sont présentés sur la **figure 31**. Le spectre RMN du ^{29}Si de l'échantillon traité avec Na^+ présente deux pics principaux à -91,54 ppm et -107,11 et une série de bandes satellites. Le singulet intense à -91,54 ppm est attribué à un atome de silicium lié à deux autres atomes de silicium et un atome d'aluminium par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène et le pic à -107,11 ppm est dû à la présence de quartz dans l'échantillon [104], confirmant la présence de cette phase, même après purification comme l'ont du reste montrés les résultats DRX et IR.

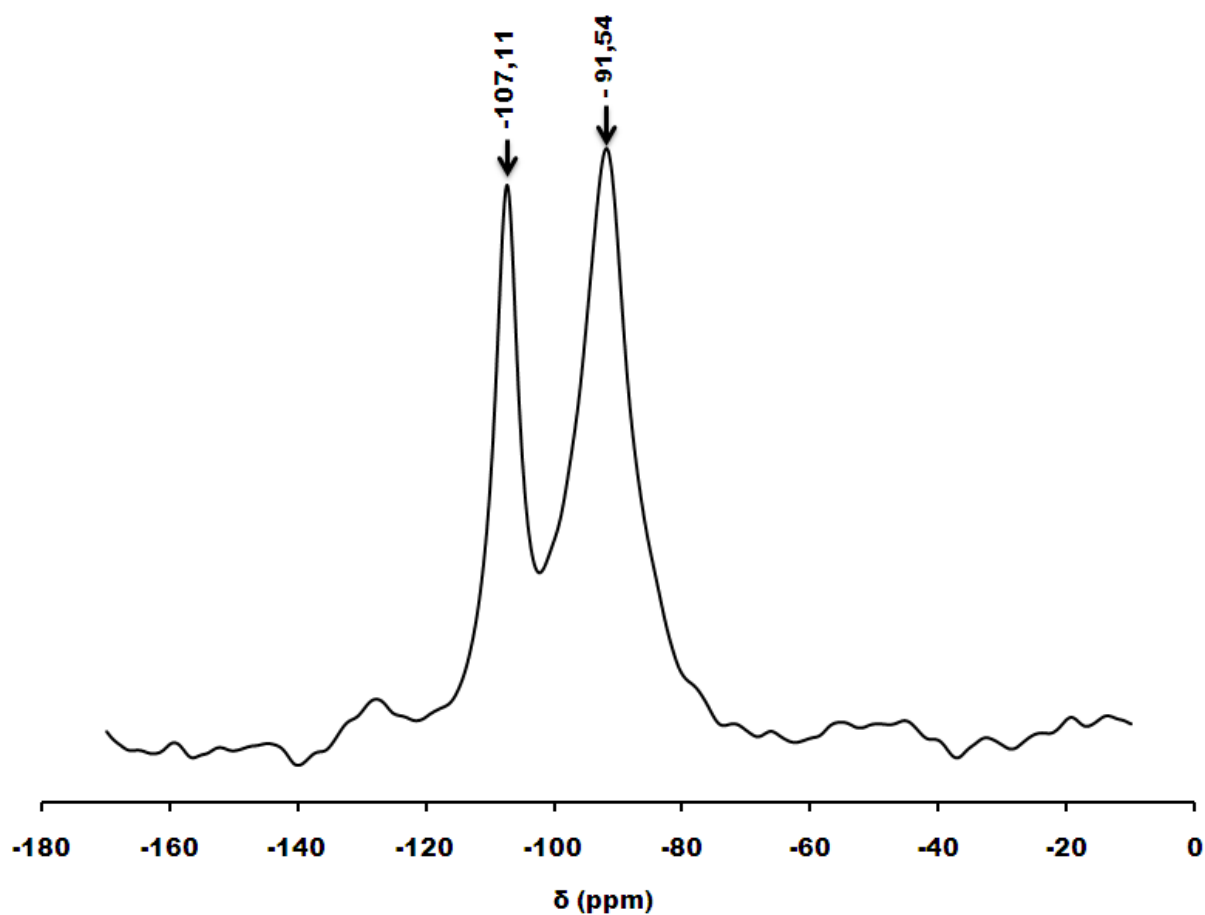


Figure 31: Spectre RMN de ^{29}Si de l'argile arg5F.

Le spectre RMN ^{27}Al représenté sur la **figure 32** révèle plusieurs pics. Le pic à 5,07 est attribué à la présence d'un atome d'aluminium dans un environnement octaédrique Al^{VI} et celui à 62,5 ppm à un atome d'aluminium en position tétraédrique et les autres sont des pics satellites.

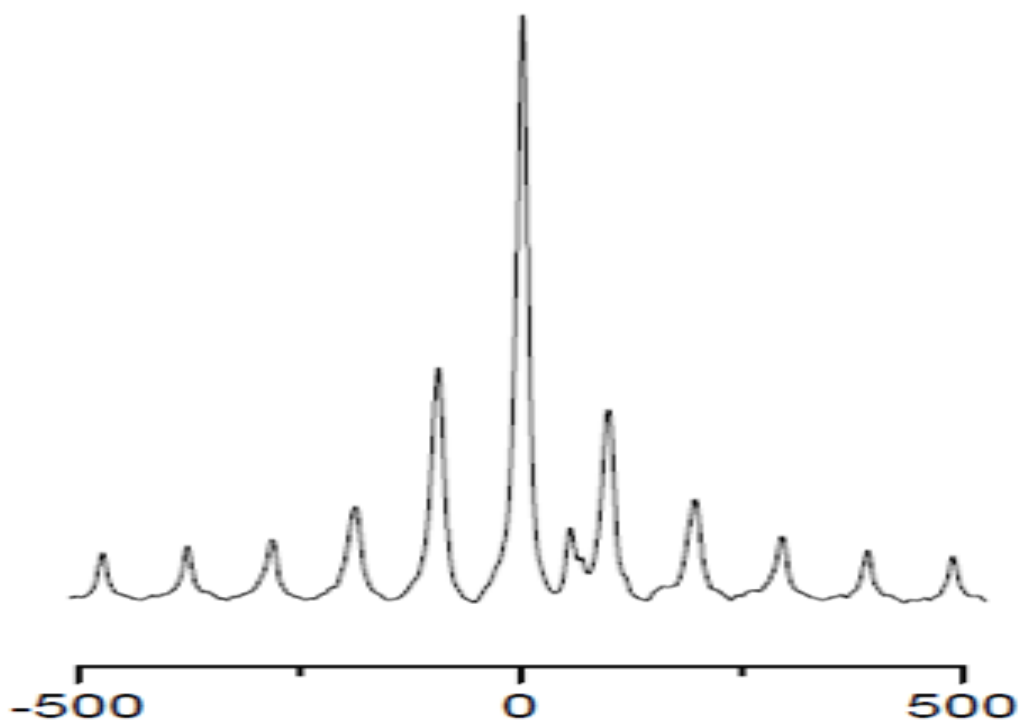


Figure 32: Spectre RMN de ^{27}Al de l'argile arg5F.

II.4.4. Analyse thermique

II.4.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les deux courbes thermogravimétriques sont représentées sur la **figure 33**. Ces courbes montrent que les deux argiles présentent les mêmes phénomènes thermiques avec deux paliers de perte de masse significatifs. Le premier palier qui s'étend de 50° à 200°C correspond au départ des molécules d'eau [105] et le deuxième de 400 à 600°C à la déshydroxylation des feuillets des argiles [106]. Enfin la progression légère et continue qui s'étale de 600°C à 1000°C est due aux phénomènes de recristallisation. Le pourcentage de la perte de masse due à ces éliminations est de l'ordre de 5,60 % dans l'argile brute et 14,83% dans la fraction argileuse. Cette perte de masse de la fraction argileuse est comparable à celle de la kaolinite pure (13.96%) [107]. La différence s'explique par la présence d'impuretés.

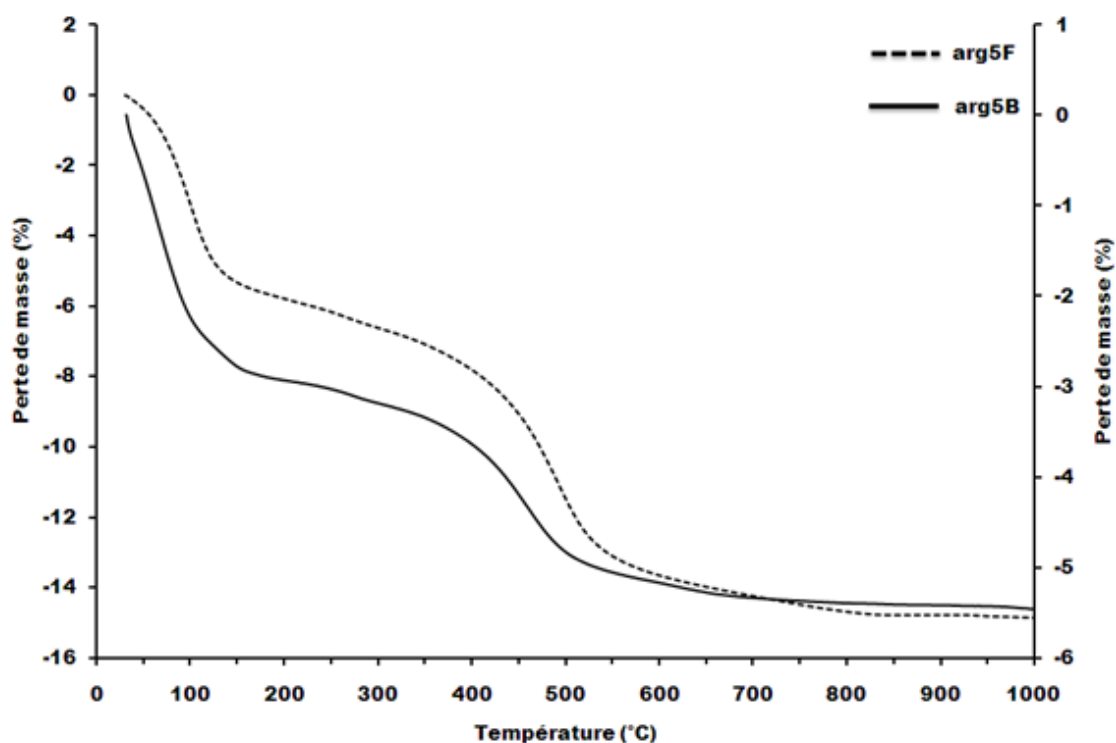


Figure 33 : Courbe d'analyse thermogravimétrique des argiles arg5B et arg5F.

II.4.4.2. Analyse thermique différentielle ATD

La **figure 34** montre les diagrammes d'analyse thermiques différentielles (ATD) des deux échantillons, enregistrés sur l'intervalle [30° -1000°C] avec une rampe de 10°C/minute. Nous observons cinq pics endothermiques dans le cas de l'argile brute et un pic exothermique.

La courbe de la fraction argileuse montre quatre pics endothermiques et deux pics exothermiques. Les deux premiers pics endothermiques sont observés à 85°, 144°C pour l'échantillon brut et à 97°, 192°C pour la fraction argileuse. Ils correspondent à la déshydratation provoquée par le départ respectif de l'eau adsorbée et de l'eau zéolitique.

Les deux pics endothermiques observés à 251°C dans l'échantillon brut et à 282°C dans la fraction argileuse peuvent être attribuées à la présence de faibles quantités de matières organiques. Les pics endothermiques de déshydroxylation sont observés à 462°C pour l'argile brute et à 472°C pour la fraction argileuse. Ces pics correspondent à l'élimination des hydroxyles structuraux. Il s'agit du départ de l'eau de constitution, suivant un mécanisme de diffusion, donnant naissance à la formation d'un matériau amorphe appelé métakaolin suivant cette équation : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O (g)}$ [108]. On note la présence d'un pic endothermique vers 572°C dans l'argile brute correspondant à la transformation du α -

quartz en β – quartz [109]. Le pic exothermique observé à 885°C correspond à la réorganisation structurale de la phase amorphe (la métakaolinite) pour donner de la mullite. Ce même phénomène est observé dans la fraction argileuse avec un pic exothermique à 873°C suivi d'un nouveau pic à 945°C montrant la transformation de la mullite en cristobalite [110].

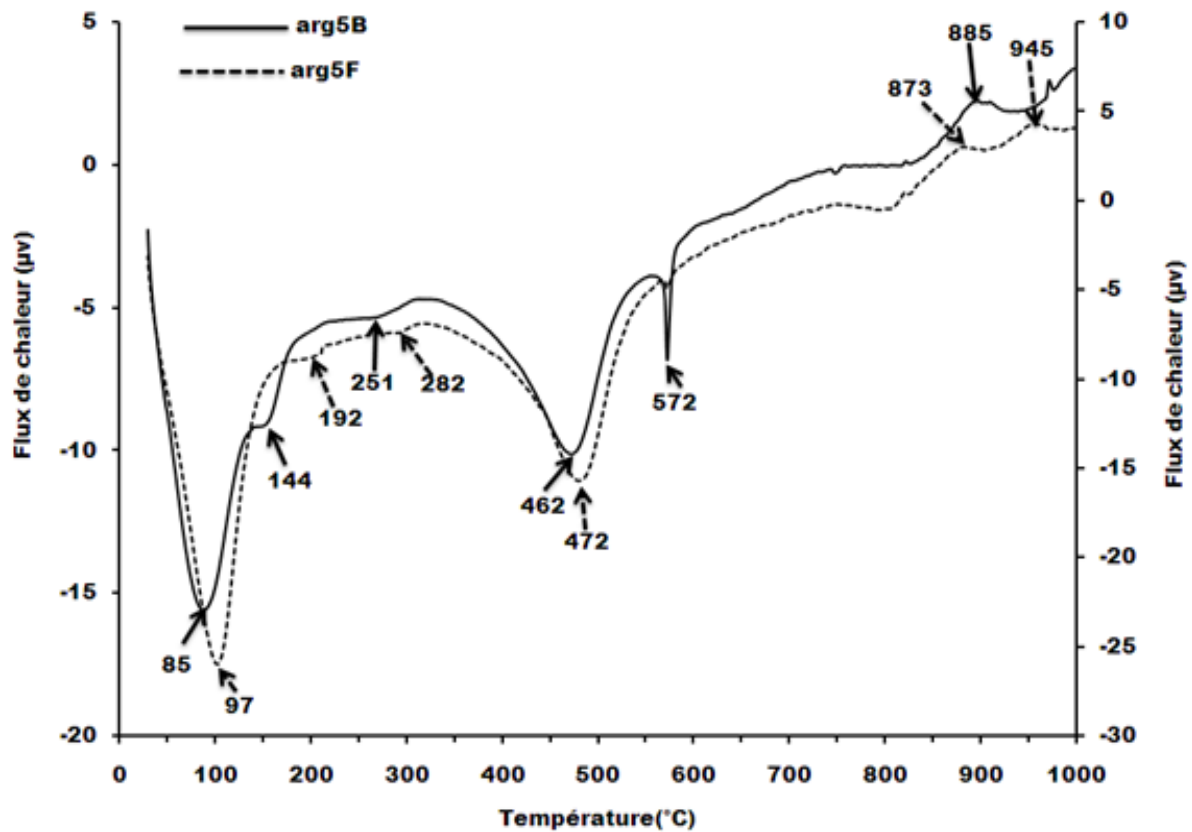


Figure 34: Courbe d'analyses thermique différentielle des argiles arg5B et arg5F.

II.4.5. Conclusion

Les techniques utilisées pour caractériser l'argile brute du cap des biches et de sa fraction argileuse ont montré que l'argile brute est essentiellement composée de quartz et de kaolinite. La fraction argileuse a été isolée et sa composition principale est définitivement la kaolinite, avec une petite quantité de quartz. En raison de la purification, on note une augmentation de la surface spécifique passant de 34,9m²/g à 97,58m²/g. La grande valeur de la surface spécifique comparée à celle de la kaolinite et le taux faible de l'alumine permet de conclure que l'argile du cap des biches est un mélange de kaolinite et d'argile de type 2/1 non détecté par les différentes techniques utilisées.

III. L'ARGILE D'ALLOU KAGNE DANS LA REGION DE THIES

III.1. Introduction

La Sepiolite et la palygorskite sont des argiles fibreuses avec beaucoup d'applications industrielles en raison de leurs propriétés structurales et physicochimiques. Elles sont utilisées comme des adsorbants (litière pour chats, séparation de gaz, filtres...etc.); elles ont des propriétés rhéologiques (forant la boue sur l'eau salée, la pharmacie, la peinture, cosmétique, etc.) et ont de nombreuses autres utilisations [111-112]. La structure de la palygorskite et de la sépiolite contient des rubans de phyllosilicates 2/1 liés par inversion périodique de l'oxygène apical de la feuille tétraédrique continue (tous les six atomes de silicium pour la sépiolite et tous les quatre atomes de silicium pour la palygorskite).

La sépiolite est un minéral tri octaédrique avec huit positions octaédriques possibles occupées par demi-maille. La formule structurale de la sépiolite est $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [113] et celle de la palygorskite est $((\text{Mg}, \text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ [114].

III.2. Présentation de la zone d'étude

A 70 km de Dakar, la région de Thiès est l'une des 14 régions administratives du Sénégal, située dans l'ouest du pays, en couronne autour de la presqu'île du Cap-Vert.

La région est constituée d'un relief relativement plat excepté le plateau de Thiès qui culmine à 105 m d'altitude, le massif de Diass qui s'élève à 90 m d'altitude et la cuvette de Thiès qui couvre 65 km² pour 128 m d'altitude. Ces formations géologiques renferment beaucoup de richesses, qui sont sous exploitées (minerais de fer, attapulgite, etc.).

III.3. Contexte géologique

Sur le plan géologique, la zone de Thiès est incluse dans le bassin sédimentaire Sénégal-mauritanien. Plusieurs formations géologiques, résultant des périodes du Secondaire, du Tertiaire et du Quaternaire sont présentes dans ce milieu (*figure 35*). Le relief très varié, est formé de plateaux, de dépressions, et de collines. Le plateau de Thiès, sur lequel la ville est érigée, est constitué d'un substrat de marne, et de calcaire avec des couches phosphatées. Une partie de ces couches riches en alumine forment des cuirasses blanchâtres compactes, recouverte par endroit par des cuirasses ferrugineuses.

La région peut être divisée en quatre zones éco géographiques

La Grande Côte dite zone du littoral nord ou zone côtière des Niayes, la Petite Côte :

L'ex Bassin Arachidier, la Zone des Massifs : C'est une zone qui est à cheval entre Thiès et Dakar. Elle est située à l'Ouest de la région et couvre le plateau de Thiès et le horst de Ndiass. Le relief y est très accidenté. La pauvreté des sols, due à l'érosion a fait apparaître une cuirasse ferrugineuse dont la mise en valeur durable nécessite de gros moyens. L'échantillon étudié est prélevé dans la zone des massifs à Allou Kagne, qui est occupé par l'inférieur et moyen Lutétien représenté par la formation Eocène moyen de Lam-Lam [115].

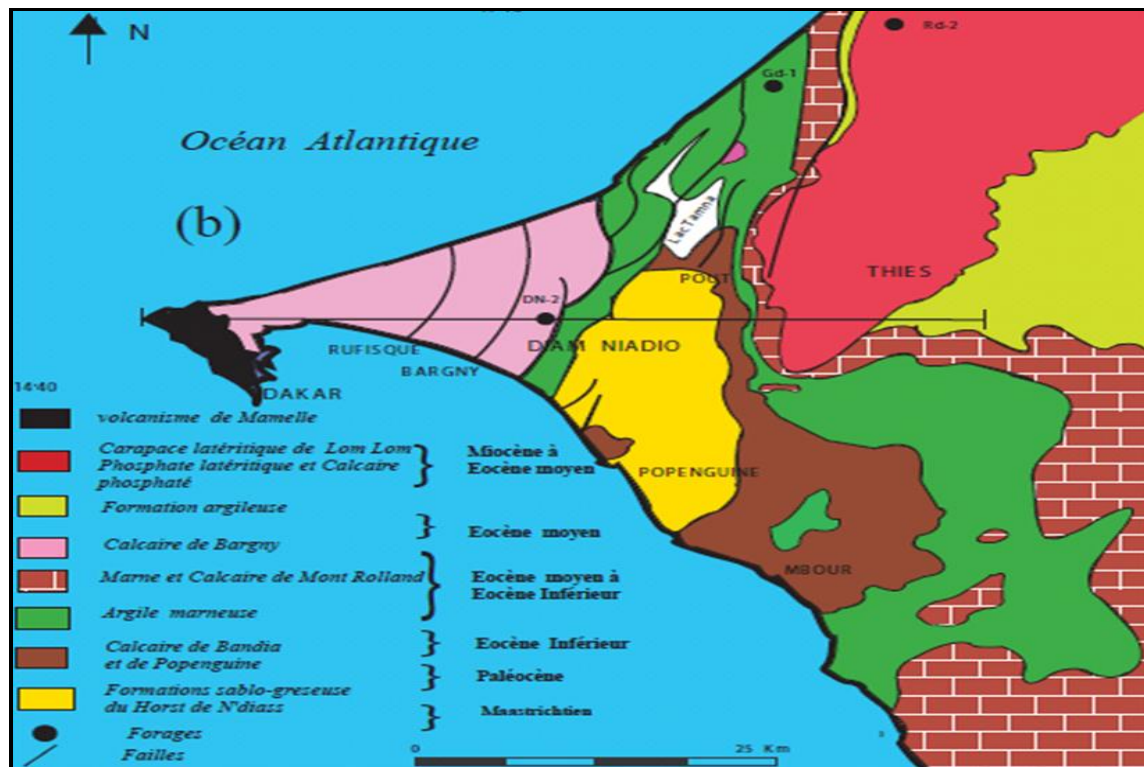


Figure 35 : Carte géologique de la région de Thiès.

III.4. Caractérisation des argiles argAlB et argAlF

III.4.1. Analyses structurales

III.4.1.1. Caractérisation microstructurale

Les micrographies MEB et analyses EDS de l'argile brute (argAlB) et la fraction argileuse (argAlF) sont représentées sur la **figures 36** et la **figures 37**, respectivement. Les analyses MEB montrent une morphologie fibreuse caractéristique de la palygorskite et de la sépiolite, principalement pour l'échantillon purifié argAlF (**figure 37**). L'analyse locale EDS en plus des éléments majeurs comme le silicium et l'aluminium montre la présence de très petite quantité de Ti correspondant à l'oxyde de titane et aussi de Ca et Mg en raison probablement de carbonates (dolomite et / ou de la calcite) comme impuretés qui pourraient exister en des quantités négligeables dans l'argile brute (**figure 37a**). Ces éléments ont également été observés dans la fraction argileuse purifiée (**Figure 37b**), mais avec une plus faible teneur, ce qui indique qu'ils ont été en partie éliminés lors de la purification. Le pic intense de Si peut être attribué à la fois à des minéraux argileux et à la silice libre.

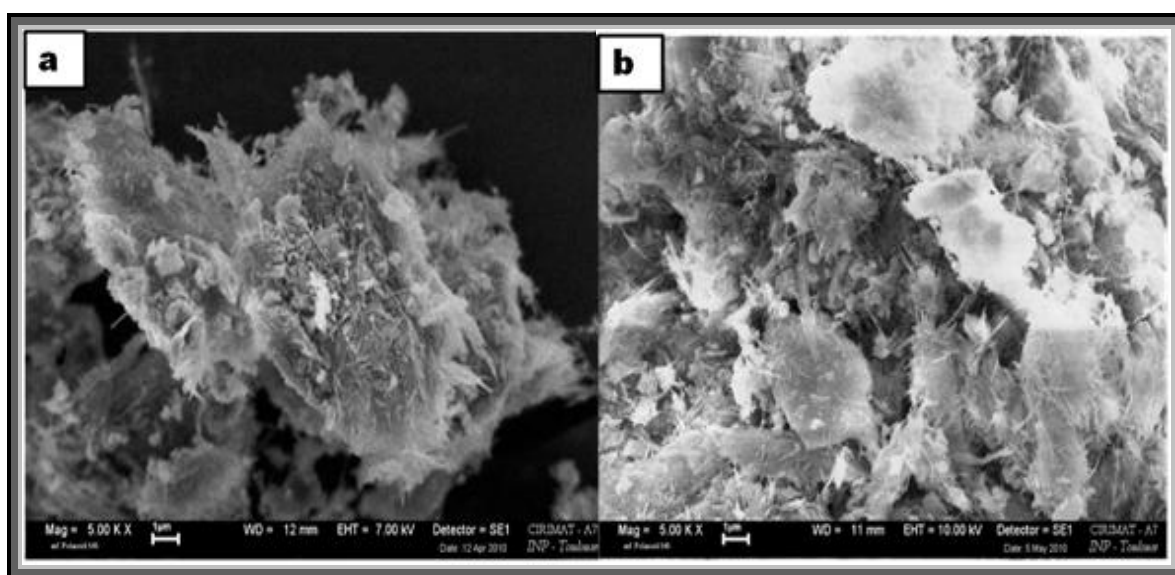


Figure 36 : Micrographies MEB des argiles argAlB (a) et argAlF (b).

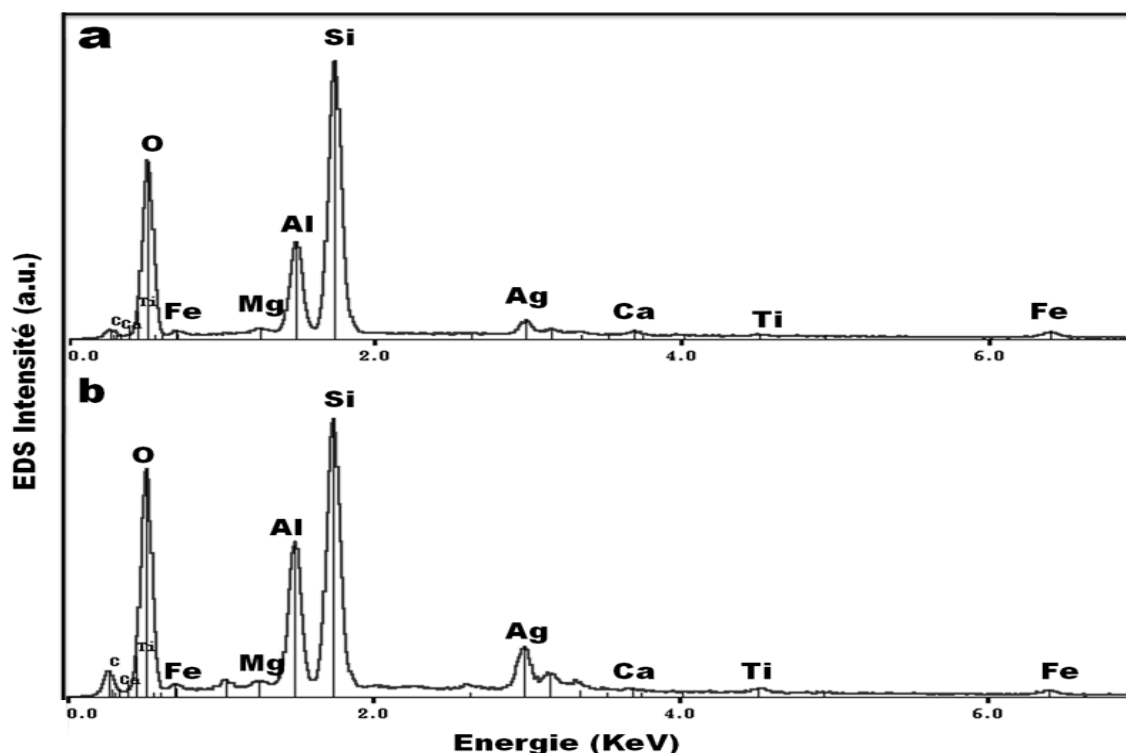


Figure 37: Analyse EDS de l'argile argAlB (a) argAlF (b).

III.4.1.2. Identification cristalline des phases.

La **figure 38** représente les diffractogrammes sur poudre des argiles argAlB, argAlF, argAlF-gly, argAlF-450°C. On note la présence des réflexions très intenses du quartz à 4,26 ; 3,34 ; 1,81 et 1,54 Å. Les pics correspondant à 10,62; 5,32 et 3,54 Å plus intense dans la fraction argileuse que dans l'argile brute confirme la présence de la palygorskite [116]. Les réflexions observées à 7,29 ; 3,57; 2,337 Å d'intensité très faibles indiquent la présence en quantité faible de la kaolinite comme aluminosilicate secondaire [31] ainsi qu'un pic faible vers les bas angles attribué à la sépiolite. Le diagramme de la fraction traitée avec de l'éthylène glycol est identique à celui de la fraction seule d'où l'absence de minéraux gonflants dans la fraction étudiée, ce qui est une caractéristique des argiles fibreuses. On note la disparition des pics dus aux minéraux argileux dans les diffractogrammes des argiles chauffées à 490°C.

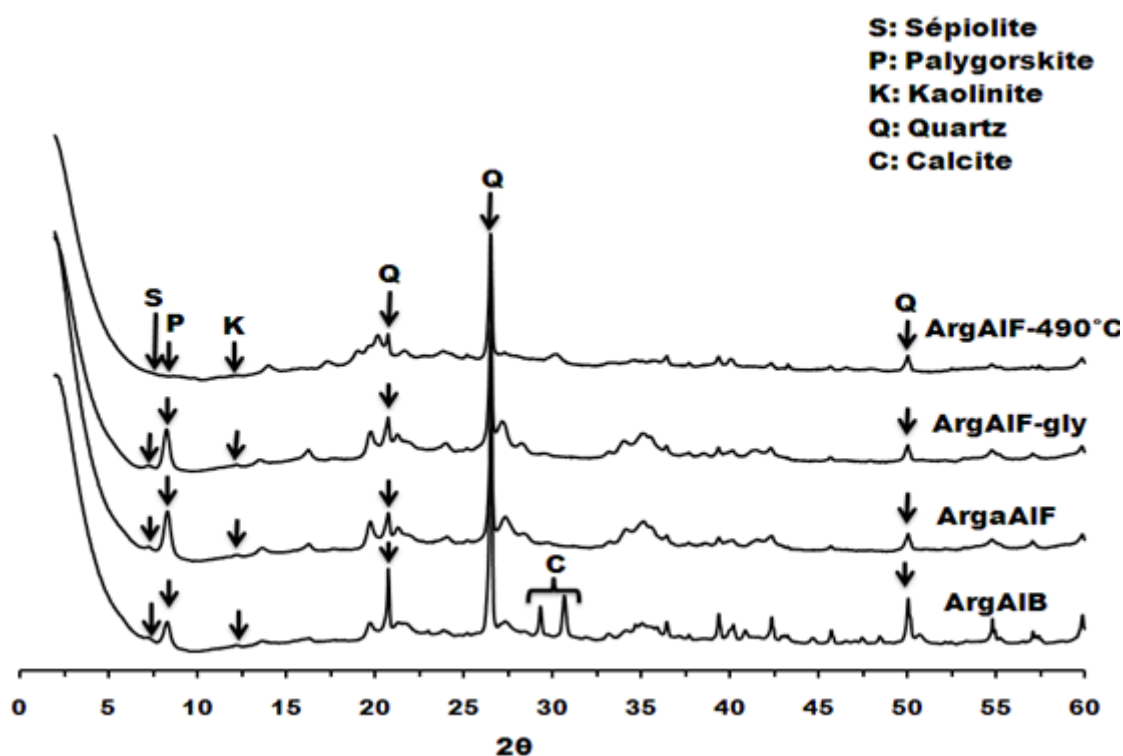


Figure 38: *Diffractogrammes des argiles argAlB, argAlF, argAlF-gly et argAlF-490°C.*

III.4.1.3. Analyse élémentaire

Dans le **tableau 8** est représenté la composition chimique de l'argile brute ainsi que celle de sa fraction argileuse. Les résultats montrent que l'argile est essentiellement constituée par de la silice et de l'alumine, la quantité d'oxyde de fer est également notable, tandis que les teneurs en oxydes alcalins et alcalino-terreux sont faibles. On note une diminution notoire de la teneur en CaO et une augmentation de la teneur en Al_2O_3 et Fe_2O_3 en passant de l'argile brute à la fraction argileuse. La diminution de CaO est due à l'élimination des carbonates par attaque acide et l'augmentation des teneurs en Al_2O_3 et Fe_2O_3 montre une concentration des minéraux argileux dans l'argile purifiée. La perte au feu est similaire pour les deux argiles (19,39% pour argAlB et 19,73% pour argAlF). Cette perte au feu, correspondant à la perte de masse d'une poudre portée à 1000°C et est due à l'élimination de l'eau, des carbonates et éventuellement à la matière organique dans l'argile brute. Tandis que dans la fraction argileuse elle est due uniquement à l'élimination de l'eau d'hydratation et de l'eau de constitution.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ti ₂ O	P ₂ O ₅	PF	Total
argAlB	54,72	6,16	3,39	0,02	7,09	7,44	0,09	0,26	0,42	0,69	19,39	99,71
argAlF	55,50	11,22	5,00	0,02	6,76	0,50	0,06	0,30	0,66	0,27	19,73	99,52

Tableau 8 : Analyse chimique (en %) des argiles argAlB et argAlF.

III.4.2. Propriétés d'Adsorption et échange cationique

Les isothermes d'adsorption-désorption caractéristiques obtenues sont représentées sur la **figure 39** et les caractéristiques physico-chimiques dans le tableau le **tableau 9**. Elles ne présentent pas de différences significatives entre l'argile brute et sa fraction fine séparée. Elles appartiennent au type IV selon la classification IUPAC. La boucle d'hystérésis de la **figure 39** montre une illustration d'une structure mésoporeuse avec une contribution de micropores [117]. La surface spécifique de l'argile brute et de la fraction argileuse est 78,26 et 155,03m²/g, respectivement. Cette valeur de la surface spécifique est comparable à celle trouvée dans la littérature [57]. L'augmentation de la surface spécifique peut être corrélée à la concentration des minéraux argileux telle que la palygorskite, la sépiolite et la kaolinite dans la fraction argileuse.

	Surface spécifique (m ² /g)	Diameter des pores (nm)	Volume spécifique des pores cm ³ /g)	Capacité d'échange cationique (méq/g)
argAlB	78,26	14.32	0.17	12
argAlF	155,03	14.61	0.34	23

Tableau 9: Caractéristiques physico-chimiques des argiles argAlB et argAlF.

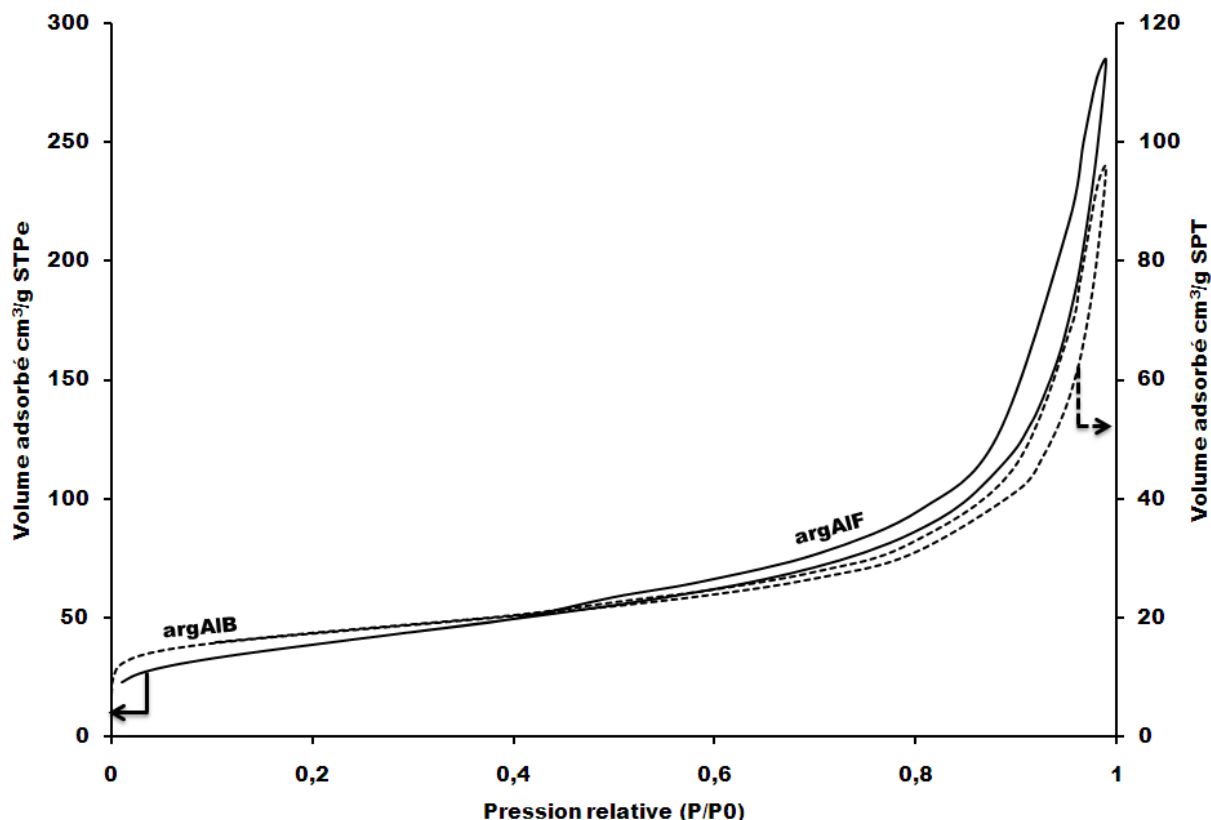


Figure 39: Isothermes d'adsorption-désorption des argiles argAlF et argAlB.

III.4.3. Spectroscopie infrarouge et Résonance Magnétique Nucléaire

III.4.3.1. Spectroscopie infrarouge

Nous avons représenté les spectres infrarouges de l'argile brute et de la fraction inférieure à 2 μm sur la **figure 40** et les principales bandes dans le **tableau 9**. On note la présence de deux bandes fortes attribuées à la vibration de valence des groupements hydroxyle à 3615, 3550 cm^{-1} sur le spectre de l'argile brute et à 3619, 3554 cm^{-1} [118]. La bande large autour 3400 est due aux vibrations d'élongation de l'eau adsorbée [119].

Les bandes dues aux vibrations d'élongation des groupements Si-O sont observables dans la zone 950-1180 cm^{-1} . La bande à 911 cm^{-1} dans l'échantillon brut et celle à 914 cm^{-1} dans la fraction argileuse correspondent à la vibration de déformation de Al-Al-OH. La présence de quartz a été confirmée par la présence de deux bandes vers à 800 cm^{-1} sur les deux spectres. La bande qui apparaît à 1190 cm^{-1} sur le spectre de la fraction argile et sous forme d'épaule sur celui de l'échantillon brut est caractéristique de la palygorskite.

Il est important de noter que cette bande n'apparaît pas dans les autres silicates, sauf dans la sépiolite [120]. La structure de la palygorskite et la sépiolite, avec inversion périodique de l'oxygène apical tétraédrique, présente des liaisons Si-O-Si entre rubans alternatifs. Cette liaison est particulièrement perceptible sur les spectres FTIR puisque étant à l'origine de

l'absorption à 1190 cm^{-1} [121]. Dans notre échantillon le pic qui apparaît à 1196 cm^{-1} dans l'argile purifiée et sous forme d'épaulement à 1185 cm^{-1} dans l'échantillon brut confirme la présence de palygorskite et de la sépiolite dans l'échantillon.

Attribution des bandes	Fréquences de vibration (cm^{-1})	
	argAlB	argAlF
Vibrations d'élongation des OH de l'argile	3615, 3550	3619, 3554
Vibration d'élongation de H_2O	3450	3440
Vibrations d'élongation des Si-O-Si	1185, 1098, 1033	1196, 1098, 1037
Vibration de déformation des Al-OH	992, 911	994, 914
Vibration de déformation des Si-O-Si	694, 473	694, 473
Vibration de déformation des Al-O-Si	510	518
Quartz	796,780	800,784

Tableau 10 : Attribution des principales bandes des argiles argAlB et argAlF.

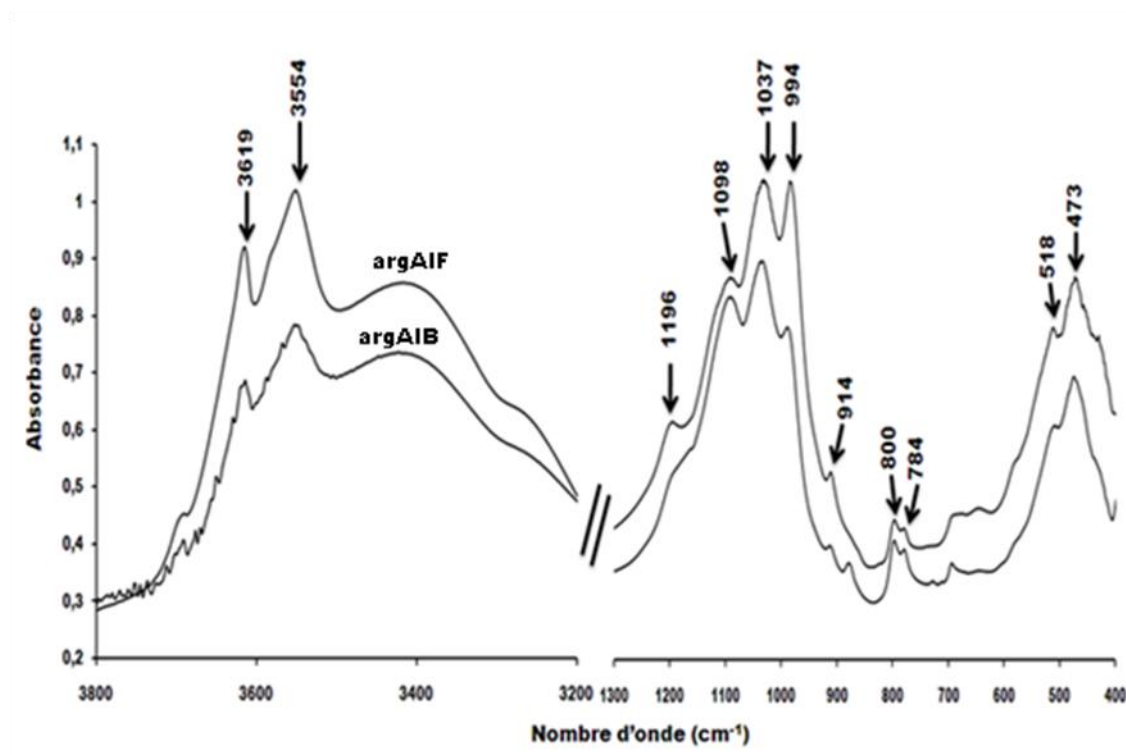


Figure 40: Spectres infrarouges des argiles *argAlB* et *argAlF*

III.4.3.2. Résonance Magnétique Nucléaires de ^{29}Si et ^{27}Al

Les spectres RMN de ^{29}Si et de ^{27}Al de la fraction argileuse sont présentés sur la **figure 41** et la **figures 42**. Le spectre RMN de ^{29}Si de l'échantillon argileuse présente trois pics principaux à -91,35, -97,43 et -107,47ppm. Le singulet intense à -91,35 ppm est attribué à un atome de silicium lié à deux atomes de silicium et un autre atome d'aluminium par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. Le second, à -97,43 ppm est associé à un atome de silicium lié à trois autres atomes de silicium par un atome d'oxygène [122] et le pic à -107,47 ppm est du à la présence de quartz dans l'échantillon [115], confirmant les traces de cette phase, même après purification en conformité avec les résultats DRX et IR.

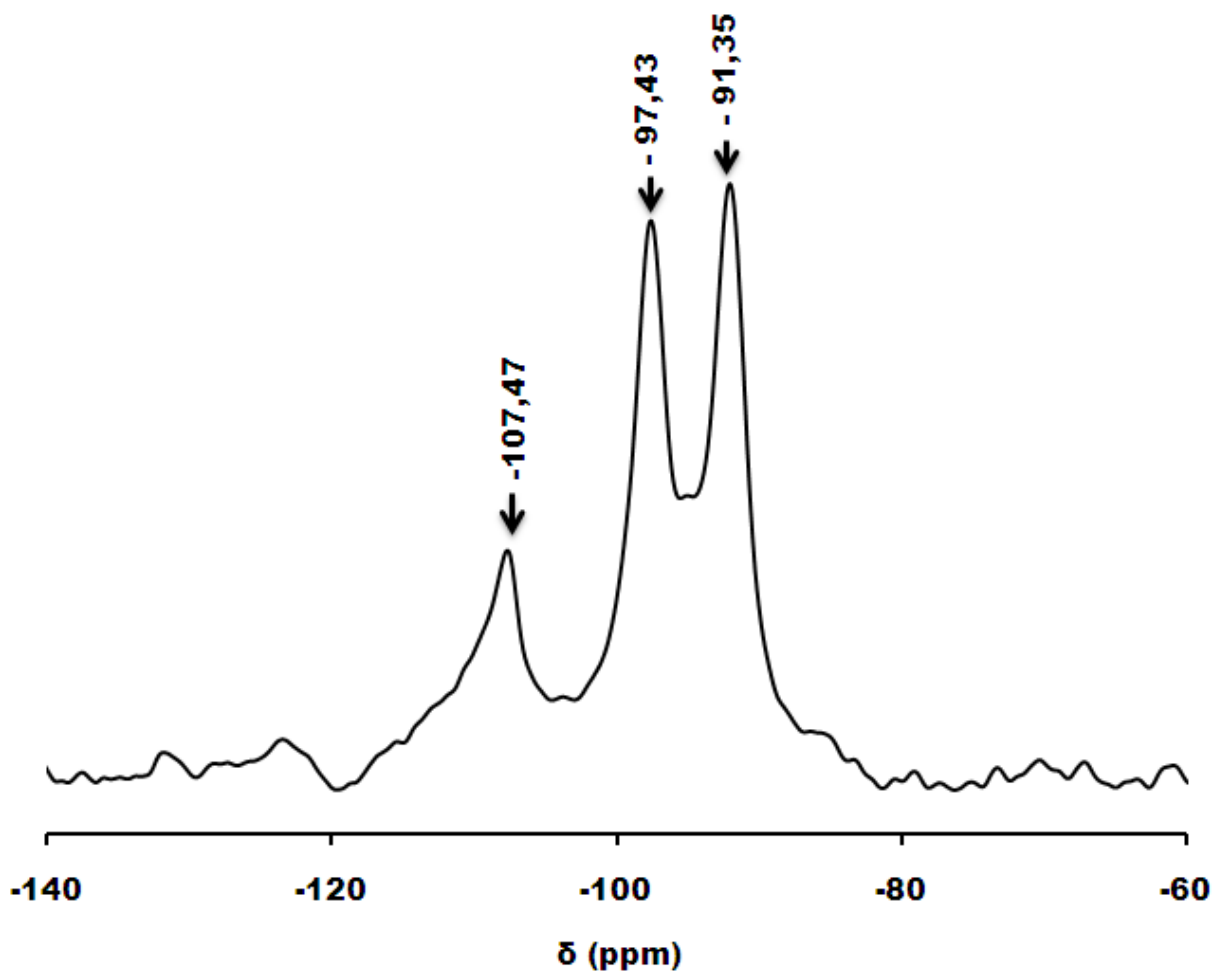


Figure 41 : Spectre RMN de ^{29}Si de l'argile argAlF.

Le spectre RMN de ^{27}Al de la fraction argileuse argAlF représenté sur la **figure 42** révèle la présence de trois pics principaux. Le pic à 4,93 ppm prouve la présence d'un aluminium octaédrique Al^{VI} et le pic à 82,42 et à -71,26 ppm sont considérés comme des pics satellite.

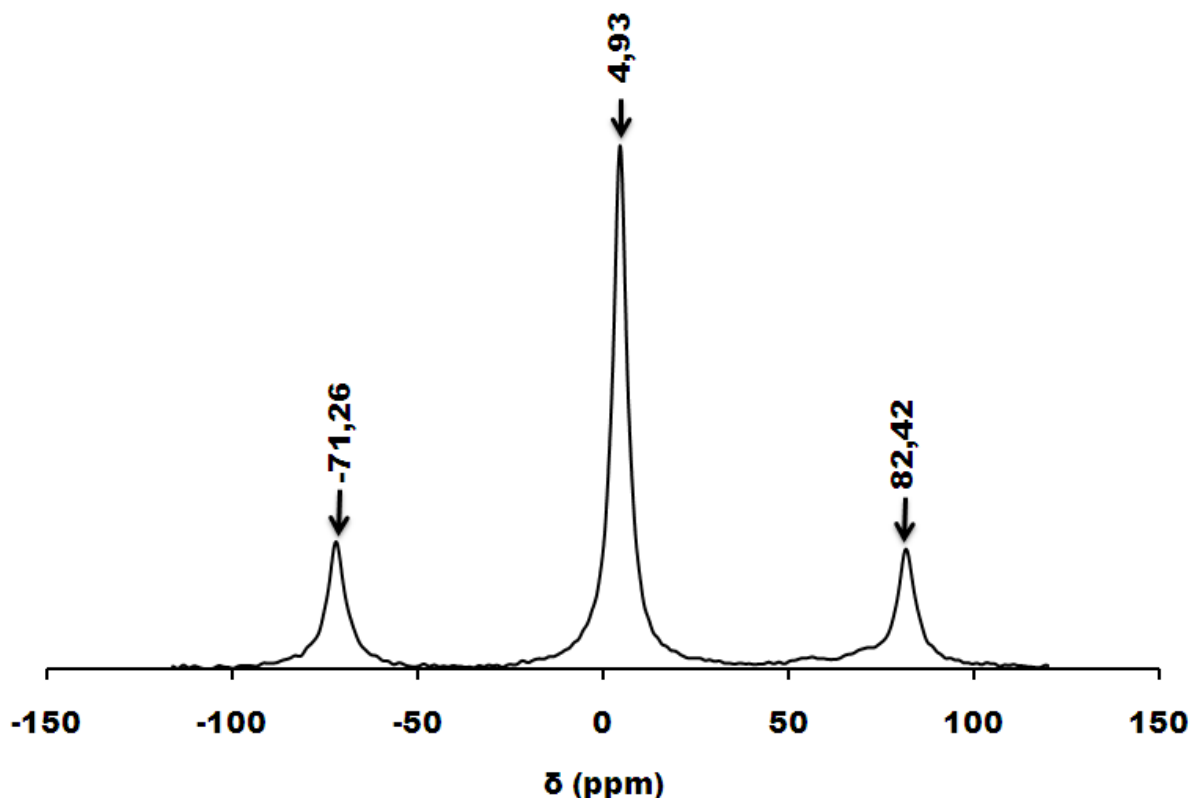


Figure 42: Spectre RMN de ^{27}Al de l'argile argAlF

III.4.4. Analyse Thermique

III.4.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes de l'analyse thermogravimétrique sont représentées sur la **figure 43**. Les deux courbes montrent que les deux argiles présentent les mêmes phénomènes thermiques dans l'intervalle 50-600°C correspondant à trois paliers de perte de masse. Une qui s'étend de 50° à 350°C correspond au départ des molécules d'eau et le deuxième de 400 à 600°C à la déshydroxylation des feuillets des argiles. Le palier entre 600 et 800°C dans l'échantillon de départ correspond à la décarbonatation. Le pourcentage de la perte de masse due à ces éliminations est de l'ordre de 14,57 % dans l'argile brute et 14,46% dans la fraction argileuse.

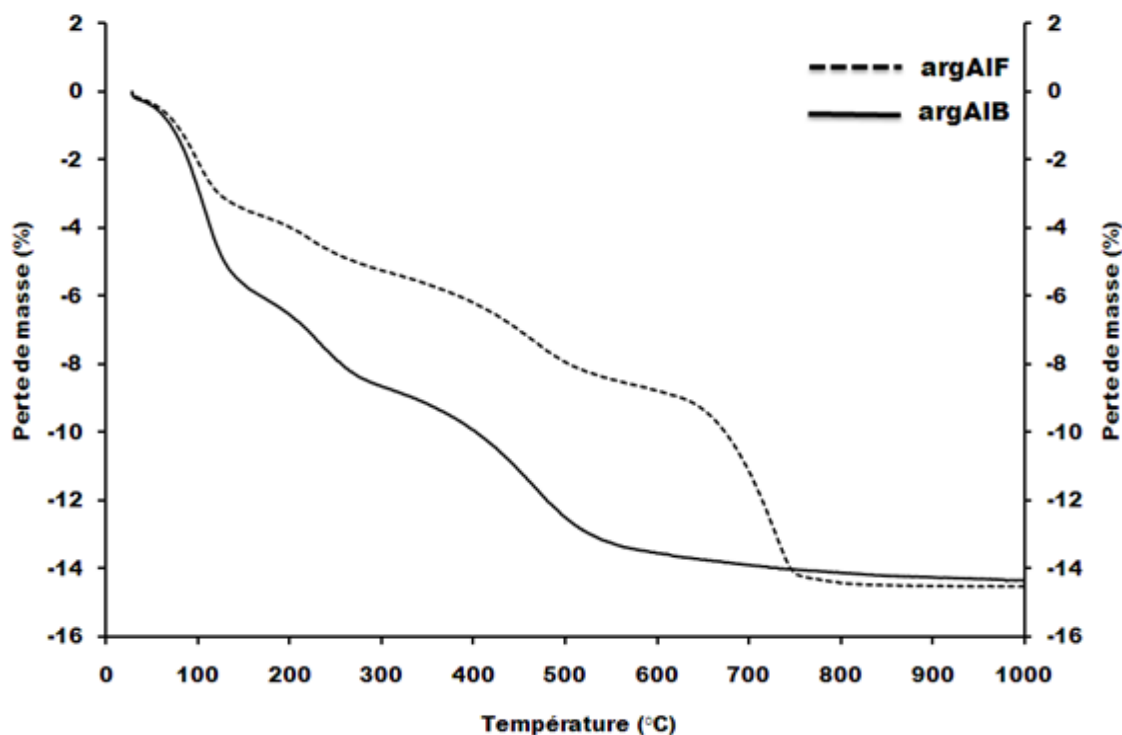


Figure 43 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles argAIB et argAIF.

III.4.4.2. Analyse thermique différentielle ATD

La **figure 44** montre les courbes ATD enregistrée dans l'intervalle [30°-1200°C] avec une rampe de 10°C/min. Nous observons cinq pics endothermiques et un pic exothermique dans le cas de l'argile brute et trois pics endothermiques et un pic exothermique dans le cas de la fraction argileuse. Les deux premiers pics endothermiques sont observés à 97°C et 216°C pour l'échantillon brut et à 106°C et 233°C pour la fraction argileuse. Ils correspondent à la déshydratation, provoquée par le départ d'eau absorbée et l'eau zéolithique située entre les feuillets de l'argile. Les pics endothermiques de déshydroxylation sont localisés à 456°C pour l'argile brute de départ et à 462°C pour la fraction argileuse. Ce pic correspond à l'élimination de l'eau de constitution. On note la présence d'un pic endothermique intense vers 572°C dans l'argile brute correspondant à la transformation du α -quartz en β -quartz. Ceci confirme l'élimination de quartz non cristallisé. Le pic endothermique 724°C correspond à la décarboxylation. Les pics exothermiques observés à 870°C dans l'échantillon brut et à 866°C dans la fraction argileuse correspondent à la réorganisation structurale des minéraux argileux notamment la palygorskite.

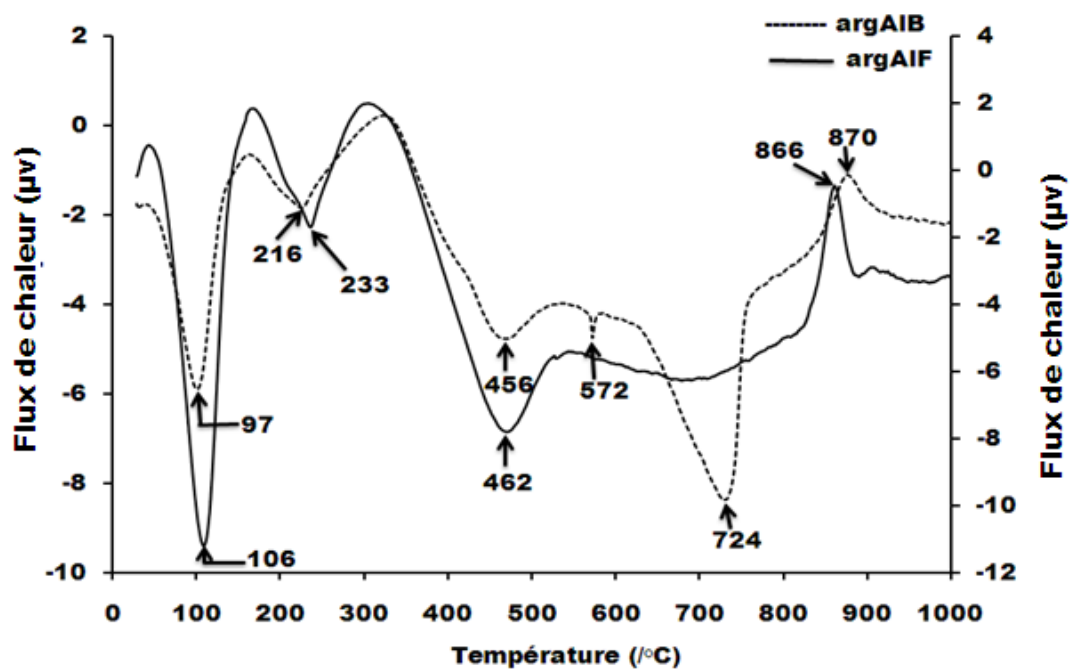


Figure 44 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles argAIB et argAIF.

III.4.5. Conclusion

Les techniques utilisées ont montrés que l'argile brute et la fraction argileuse de Allou Kagne sont essentiellement composées de palygorskite, des traces de sépiolite et de kaolinite associé avec des impuretés comme le quartz. Après purification on note une augmentation considérable de la surface spécifique.

IV. L'ARGILE DE KEUR SAËR DANS LA REGION DE DIOURBEL

IV.1. Présentation de la zone d'étude

Keur Saër (*figure 45b*), localité où l'échantillon a été prélevé est un village situé dans la région de Diourbel qui occupe le centre de l'ex bassin arachidier (*figure 45a*). L'échantillon d'argile a été recueilli à partir de gisement exploité par les potiers traditionnels. Cette localité est très riche en minéraux argileux (*figure 45c*), mais aucune caractérisation scientifique n'a été menée pour vérifier si ces matériaux argileux étaient les mieux adaptés à cet effet et, en fonction de leurs caractéristiques, si d'autres applications pourraient être développées.

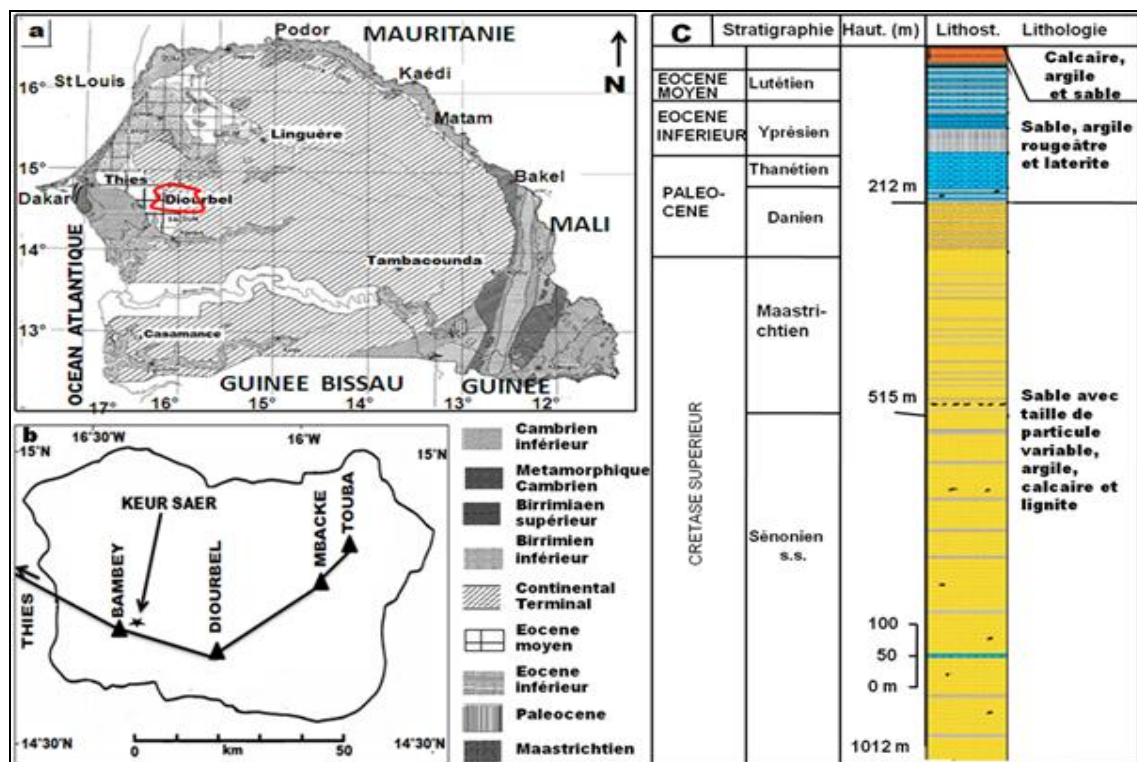


Figure 45 : a) carte géologique simplifiée du Sénégal montrant les différentes formations géologiques (Brigand, 1960), b) la région de Diourbel (Keur Saër zone d'étude) et c) le journal stratigraphique et lithostigraphique de la région de Diourbel (Barrusseau et al., 1960).

IV.2. Contexte géologique

Les principales formations géologiques présentes sont représentées sur la *figure 45c*.

- Les formations éocènes se rattachant au grand bassin sédimentaire secondaire et tertiaire, souvent recouvertes par des formations quaternaires. Dans le Département de Diourbel, ces formations ne sont visibles que dans les déblais de puits et sont constituées de marnes, calcaires et niveaux phosphatés.
- Les formations mi-pliocènes et quaternaires qui comprennent :
 - Le continental terminal, constitué de sable argileux avec intercalation de niveaux gréseux ou argileux, très peu présent dans la zone ;
 - les calcaires lacustres, gris-blanc, avec de nombreux grains de quartz. Ils apparaissent de manière très localisée sous forme de tâches ;
 - Les dunes qui correspondent à une reprise éolienne d'un matériel alluvial ou éluvial durant la phase aride de régression marine. Ces dunes émoussées, par rabotement des crêtes et comblement des dépressions, sont les principaux facteurs du modelé actuel qui est caractérisé par une succession de dunes et d'interdunes avec de faibles différences de niveaux (quelques centimètres à quelques mètres). Suite à la péjoration des conditions climatiques ayant entraîné une diminution du couvert végétal, certaines de ces dunes sont remises en mouvement par l'action éolienne. La majorité des sols ont pour matériau originel ces sables dunaires anciens appelés erg du Cayor [123].

IV.3. Caractérisation des argiles argB et argF2

IV. 3.1 Analyses Structurales

IV. 3.1.1. Caractérisation microstructurale

La **figures 46** et la **figure 47** représentent les micrographies MEB et les analyses EDS de l'argile brute (argB) et la fraction fine argileuse (argF2). Les observations de l'échantillon brut révèle de grands agrégats (typiquement plusieurs dizaines de micromètres) constitués par des plaquettes pseudo-hexagonaux de taille micrométrique, les plaquettes sont partiellement recouvertes par des particules sub-micrométriques (**figure 46a**). Cette microstructure constituée de plaquettes orientées au hasard ressemble à celle de la kaolinite. Le spectre EDS de la même zone montre la présence de Si et Al en tant que cations principaux et Ti, Fe, Ca, Mg comme des éléments mineurs (**figure 47a**). Le Titane et le fer proviennent d'impureté comme l'oxyde de titane et l'oxyde de fer tandis que le calcium et le magnésium, proviennent probablement de carbonates comme la dolomite et / ou de la calcite. Les particules de la fraction fine séparée (argF2) sont sous la forme de plaquettes, mais semblent plus irrégulières en comparaison avec l'argile brute à la suite de la purification.

Les plaquettes sont toujours présentes et s'agglomèrent pour former des grains micrométriques mais elles sont nettement moins contaminées par de petites particules sub-micrométriques (**figure 46b**). L'Analyse EDS de la zone correspondante à l'image de la MEB montre que les éléments mentionnés ci-dessus existent toujours dans la fraction argileuse purifiée (**figure 47b**), mais avec une plus faible teneur relative comme indiquée par la diminution du ratio de l'intensité EDS M / Si (M = Al, Ti, Ca, Mg).

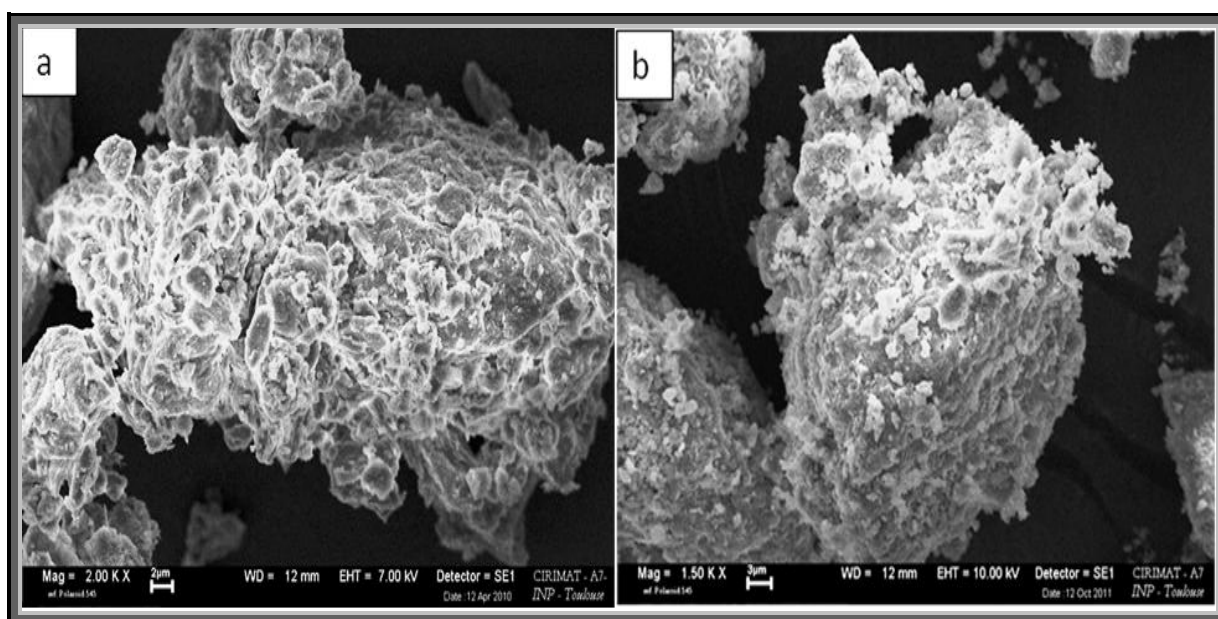


Figure 46 : Micrographies MEB de l'argile brute argB (a) et de la fraction argileuse (argF2) (b).

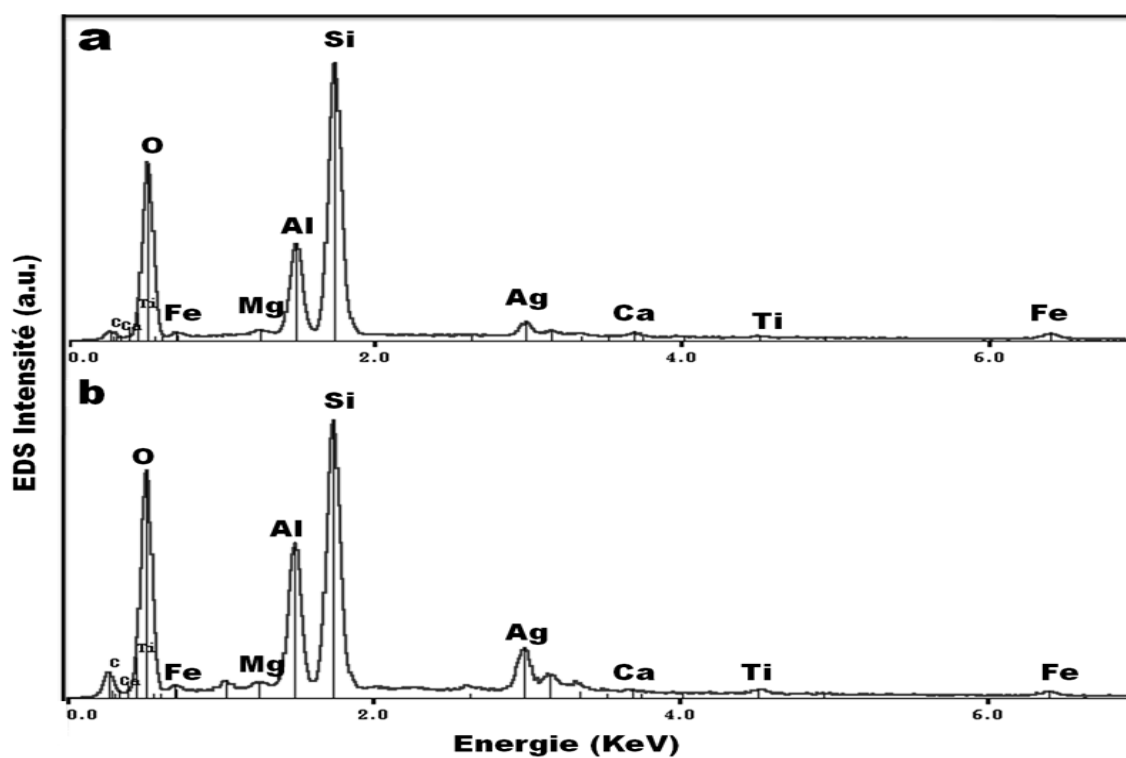


Figure 47: Analyse EDS de l'argile brute argB (a) et de la fraction argileuse argF2(b).

IV. 3.1.2. Identification des phases cristallines

Les diffractogrammes des rayons X ont été enregistrés à chaque étape de la préparation de l'échantillon et sont représentés sur la **figure 48**. Les pics prédominants sur les diffractogrammes de l'argile brute (argB), de la fraction fine traitée avec l'acide oxalique (argF2) ainsi que la fraction fine traitée avec l'acide oxalique et ayant subi d'autres traitements tels que la saturation avec de l'éthylène glycol (argF2-g) et le chauffage à 490 ° C dans l'air (argF2-490 ° C) sont ceux de la silice SiO₂ [$2\theta = 20,8^\circ$ (4,2 Å), $26,6^\circ$ (3,3 Å), $36,5^\circ$ (2,4 Å), $39,7^\circ$ (2,2 Å), $40,0^\circ$ (2,2 Å), $42,5^\circ$ (2,1 Å), $46,0^\circ$ (1,9 Å), $50,1^\circ$ (1,8 Å), $54,8^\circ$ (1,6 Å) et $55,3^\circ$ (1,5 Å)]. Le pic bien résolu à $12,4^\circ$ (7,3 Å) est attribué aux plaques d'aluminosilicates qui correspondent à la kaolinite. D'autres pics correspondant à la kaolinite sont aussi présents [$2\theta = 24,9^\circ$ (3,5 Å) et $38,7^\circ$ (2,3 Å)]. Le traitement avec l'éthylène glycol et le chauffage à 490°C ont été effectués afin d'identifier clairement les minéraux argileux présents. En effet, le traitement à l'éthylène glycol (argF2-g) n'a pas conduit à des changements significatifs dans le diffractogramme de la fraction argileuse. Le diffractogramme de la fraction argileuse chauffée à 490° C dans l'air (argF2-490° C) montre la disparition des pics à $12,4^\circ$ (7,3 Å), $24,9^\circ$ (3,5 Å) et 35° (2,5 Å) confirmant que la phase à $12,4^\circ$ (7,3 Å) est bien la kaolinite [124]. Le diffractogramme de la fraction purifiée (argF2) montre que l'intensité des pics de quartz a sensiblement diminué alors que les réflexions correspondant à la kaolinite apparaissent plus intenses. Ceci permet de conclure à une réduction de la quantité de quartz dans l'échantillon purifié mais la procédure de purification n'est pas suffisamment efficace pour enlever complètement le quartz. Néanmoins, la présence d'aluminosilicates de type 2/1 mineur ou autres impuretés ne peuvent pas être définitivement écartés, même si le diffractogramme de la préparation orientée (figure 47b) n'a pas permis de déceler leur présence. Il a été rapporté que la présence d'argile gonflantes de type 2/1 en quantité (<5%) peut échapper à la détection par analyse DRX lorsqu'elles sont interstratifiées avec de la kaolinite comme minéral principal [125]. Cependant il faut noter qu'il y'a dans le solide d'autres impuretés, tels que les oxydes de fer, titane et les carbonates, non cristallisés ou en très petites quantités (<5%), inférieures au seuil de détection de la diffraction des rayons X.

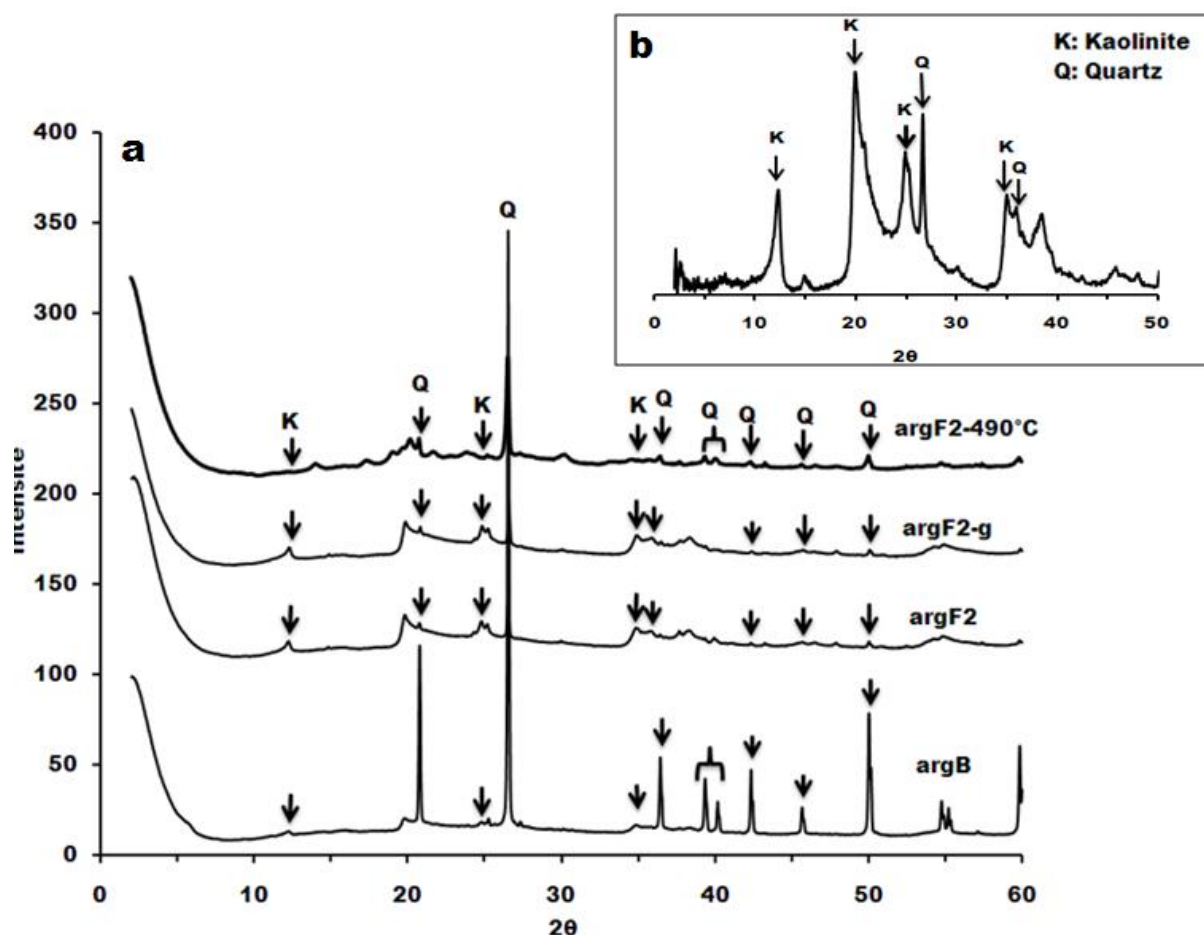


Figure 48: XRD a) Diffractogramme de l'argile brute (argB) et des échantillons traités (argF2, argF2-g, argF2-490 ° C) et (b) :Diffractogramme de la préparation orientée de la fraction argileuse traitée avec $H_2C_2O_4$ (argF2) .

IV. 3.1.3. Analyse élémentaire

La composition chimique de l'argile brute (argB), de la fraction argileuse (argF1) et celle de la fraction argileuse traitée avec l'acide oxalique (argF2) est rapportée dans **le tableau 11**. Les résultats révèlent que l'argile brute est essentiellement constituée par des oxydes de silicium et d'aluminium. La quantité en oxyde de fer est sensiblement élevée tandis que celle des oxydes alcalins et alcalino-terreux sont faibles. La teneur importante en oxyde de fer explique la couleur rouille des trois échantillons d'argile. La fraction argileuse fine (argF1) présente une composition différente de celle de l'argile brute. La teneur en SiO_2 diminue de façon drastique dans la fraction fine séparée, probablement en raison de la diminution de la quantité de quartz, en bon accord avec les résultats de la **figure 48**. L'augmentation de la teneur en Na_2O accompagnée de la présence de traces de CaO indique que les cations interfoliaires n'ont pas été complètement échangés avec Na^+ . L'augmentation notable de Al_2O_3 et Fe_2O_3 contenus dans

argF1 par rapport à l'échantillon argB indique que les minéraux argileux sont plus concentrés dans la fraction argileuse séparée. Le pourcentage de Fe_2O_3 devient plus petit lorsque la fraction d'argile fine (argF1) est traitée avec de l'acide oxalique (argF2) comme prévu puisque ce traitement avec l'acide oxalique a été appliqué pour éliminer sélectivement le fer. Cependant, le pourcentage de Al_2O_3 est encore faible en comparaison avec celui de la kaolinite pure. Le même phénomène a été observé dans des échantillons de kaolinite provenant de la Turquie et de la Géorgie (sud-est aux Etats-Unis) et a été assimilé respectivement, à un processus de kaolinisation incomplète et à la présence de phases minérales de type 2/1 dans la kaolinite non détectables. La deuxième explication nous semble être plus adaptée à nos observations. Le faible pourcentage de Al_2O_3 peut également être lié à la silicification de la kaolinite ou à une substitution isomorphique de l'aluminium dans la kaolinite par le fer.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	LOI	Total
argB	77.54	8.82	3.30	0.03	0.35	0.49	0.06	0.24	0.57	0.13	8.19	99.71
argF1	44.04	23.66	7.26	0.07	0.81	0.31	1.57	0.49	1.62	0.30	19.40	99.52
argF2	46.87	24.61	4.62	0.02	0.85	1.06	0.06	0.38	1.25	0.10	20.60	100.42

Tableau 11 : L'analyse chimique des échantillons.

IV. 3.2. Propriétés d'adsorption et capacité d'échange cationique

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ne présentent pas de différences significatives entre l'argile brute et de sa fraction fine séparée. Les courbes typiques obtenues pour l'échantillon d'argile brute (argB) et pour la fraction argileuse (argF1) sont représentés sur la **(figure 49)**. Les isothermes observées pour les deux échantillons appartiennent au type IV (surtout visible sur la branche de désorption). Toutefois, l'augmentation rapide des quantités adsorbées à proximité de l'origine peut être attribuée à la présence de micropores. Par conséquent, nous en concluons que les isothermes sont mixtes et elles appartiennent simultanément aux types IV et I selon la classification IUPAC. La boucle d'hystérésis de la **(figure 49)** est une illustration d'une structure mésoporeuse avec une contribution de micropores. Elle est de type H3 montrant ainsi la présence de large capillaires ayant des ouvertures étroites et / ou la présence d'interstices entre les plaquettes parallèles.

Les courbes de distribution de la taille des pores sont données à la **figure 50**, elles indiquent une distribution relativement étroite de la taille des pores avec une valeur moyenne de 6,4 nm pour argF1 et 5,0 nm pour argB. L'équation BET a été appliquée dans la gamme de pression relative $0,02 < p / p_0 < 0,33$. Les surfaces spécifiques de l'échantillon d'argile brute et de la fraction argileuse sont 28,9 et 73,2 m²/g, respectivement. Selon *Lim et al* ces grandes valeurs de surfaces spécifiques en comparaison à celles de la kaolinite pure déterminées par la méthode BET, comprises entre de 10 et 15 m²/g [102] peuvent être dues à la présence de minéraux de type 2/1 non-détectables. La présence en petites quantités de ces minéraux, qui ont des surfaces spécifiques de l'ordre 800 m²/g comme le quartz dans les kaolins augmentent de manière significative sa surface spécifique nette [109]. Les volumes spécifiques des pores sont de 0,03 cm³/g (argB) et de 0,11 cm³/g (argF1). Les valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC) de l'échantillon brut (argB) et la fraction argileuse (argF1) sont 7,3 méq/g et 9,5 méq/g (argF1), respectivement. Ces valeurs représentées dans le **tableau 12** sont faibles, comme habituellement observées pour la kaolinite [126].

	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Volume spécifique des pores (cm ³ /g)	Capacité d'échange cationique (méq/g)
argB	28,9	5,0	0,032	7,3
argF1	73,2	6,4	0,114	9,5

Tableau 12 : Principales caractéristiques physico-chimiques des argiles argB et argF1.

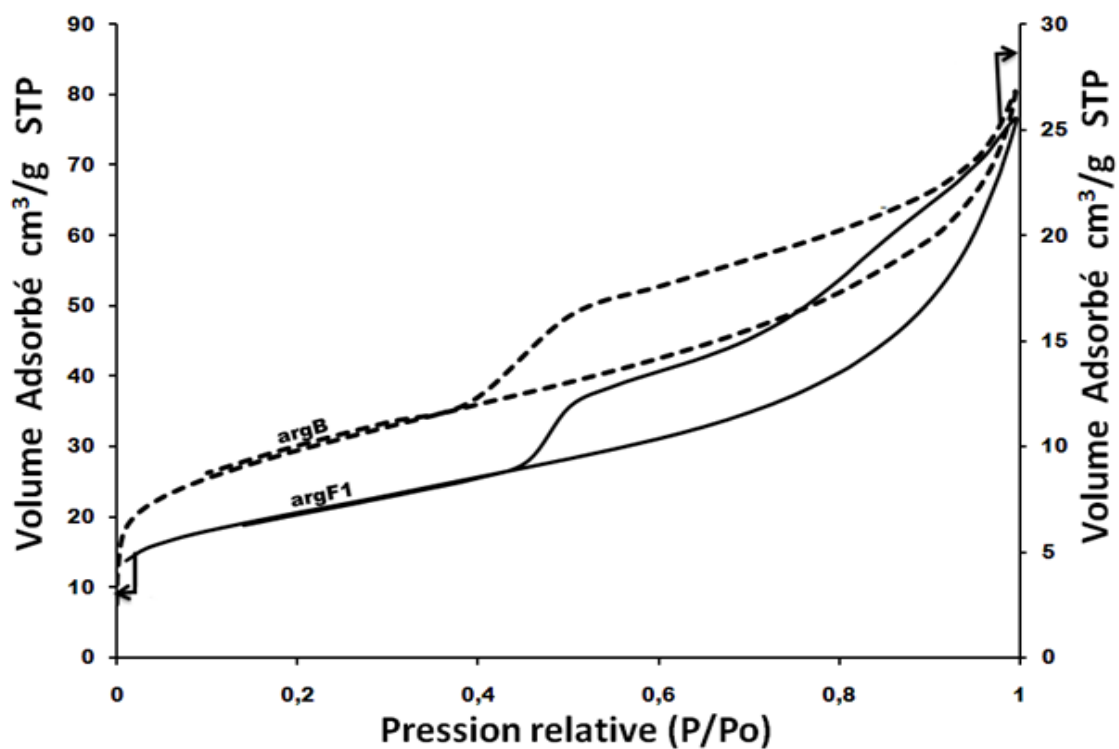


Figure 49 : Isothermes d'adsorption-désorption des argiles argB et argF1.

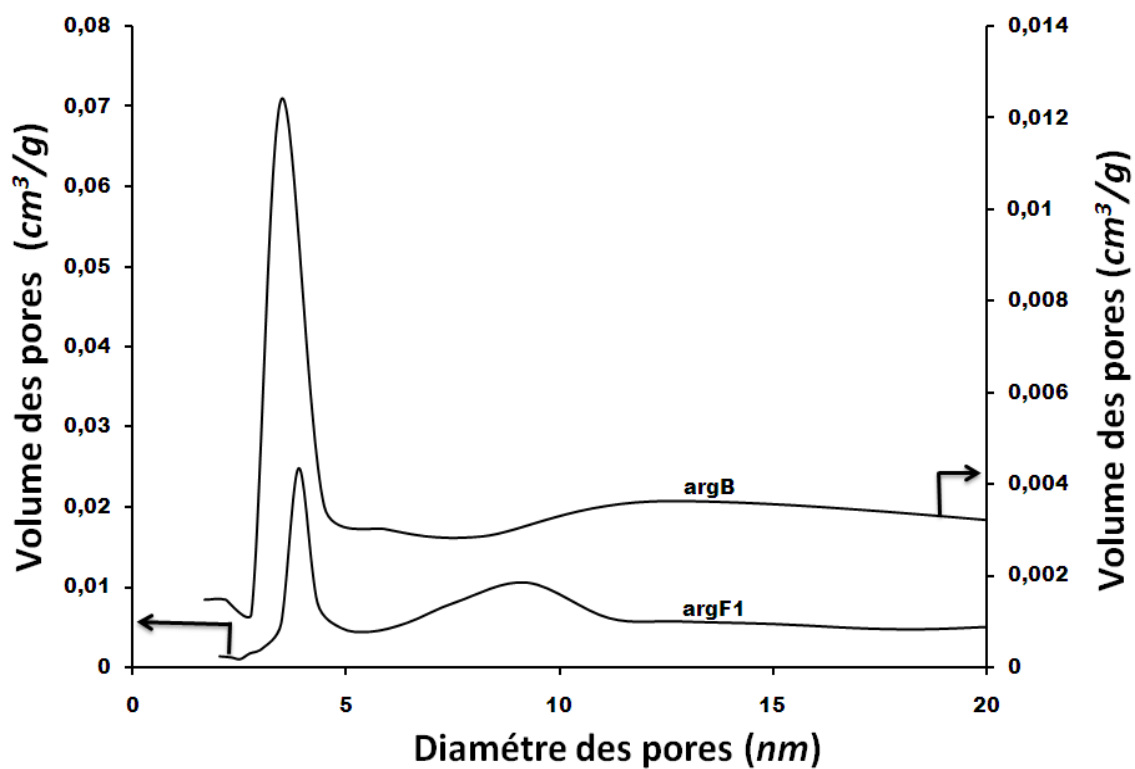


Figure 50 : Courbes de distribution de la taille des pores de l'argile brute (argB) et de la fraction argileuse l'argile (argF1).

IV.3.3. Spectroscopies infrarouge et Résonance Magnétique Nucléaire

IV. 3.3.1. Spectroscopies infrarouge

Les spectres infrarouges des échantillons argB, argF1 et argF2 sont présentés sur la **figure 51** et les principales bandes des argiles argB et argF2 dans le **tableau 13**. Les bandes dues aux modes de vibration de valence des groupes hydroxyles structuraux apparaissent à 3697, 3656, 3624. La bande à 3665 cm^{-1} est absente sur le spectre infrarouge de ArgF2. Il est connu que la kaolinite a une signature caractéristique constituée de quatre bandes dans la région 3700-3600 cm^{-1} : une bande pour les hydroxyles externes et trois pour les hydroxyles internes. Par ailleurs, la bande de vibration des hydroxyles internes subie l'influence des modifications interfoliaires. La bande à 3620 cm^{-1} est attribuée à la fréquence d'élongation des groupes hydroxyle internes de la kaolinite, tandis que les deux bandes à 3693 et 3665 cm^{-1} sont dues aux vibrations en opposition de phase. L'attribution de la bande à 3650 cm^{-1} demeure controversée [127]. Sur les spectres des trois échantillons, l'épaule à 872 cm^{-1} est due à $\gamma\text{AlFe}^{3+}\text{-OH}$. Cette bande apparaît dans la kaolinite synthétique avec une autre située à environ 3600 cm^{-1} attribuée à $\delta\text{AlFe}^{3+}\text{-OH}$ [112]. La bande est visible dans l'argile argF1 qui est un échantillon riche en fer. Ces deux bandes ne sont généralement pas visibles pour la kaolinite naturelle. La bande intense autour de 1033 cm^{-1} avec deux épaulements aux alentours de 1082 et 1006 cm^{-1} , sur les spectres IR des trois échantillons, correspond aux vibrations d'élongation du groupe Si-O-Si et les bandes à 694 et 469 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformation du même groupe. La bande à 907 cm^{-1} , avec un épaulement à 938 cm^{-1} , et celui à 540 cm^{-1} sont liés à des vibrations de déformation de Al-Al-OH et $\text{Al}^{(\text{VI})}\text{-O-Si}$, respectivement [128-129]. La présence de quartz, dans les trois échantillons, est confirmée par les deux bandes vers 800 cm^{-1} . L'intensité de ces deux pics diminue sensiblement sur le spectre IR des échantillons purifiés (argF1 et argF2) par rapport à l'échantillon brut (argB). Après purification, l'augmentation des intensités des bandes à 907 et 540 cm^{-1} et la diminution de celles qui sont dues au quartz vers 800 cm^{-1} plaident en faveur d'une fraction argileuse plus riche en argile que l'échantillon brut, ce qui est en accord avec les résultats DRX et les analyses chimiques.

Attribution des bandes	Fréquences de vibration (cm ⁻¹)	
	ArgB	argF2
Vibrations d'élongation des OH	3697, 3656, 3624	3693, 3650, 3620
Vibrations d'élongation des Si-O-Si	1102, 1033	1082, 1033
Vibration de déformation des Al-OH	1008, 915	1012, 907
Vibration de déformation des Si-O-Si	698, 469	694, 469
Vibration de déformation des Al-O-Si	540	540
Quartz	800,780	800,784

Tableau 13 : Attribution des principales bandes des argiles argB et argF2.

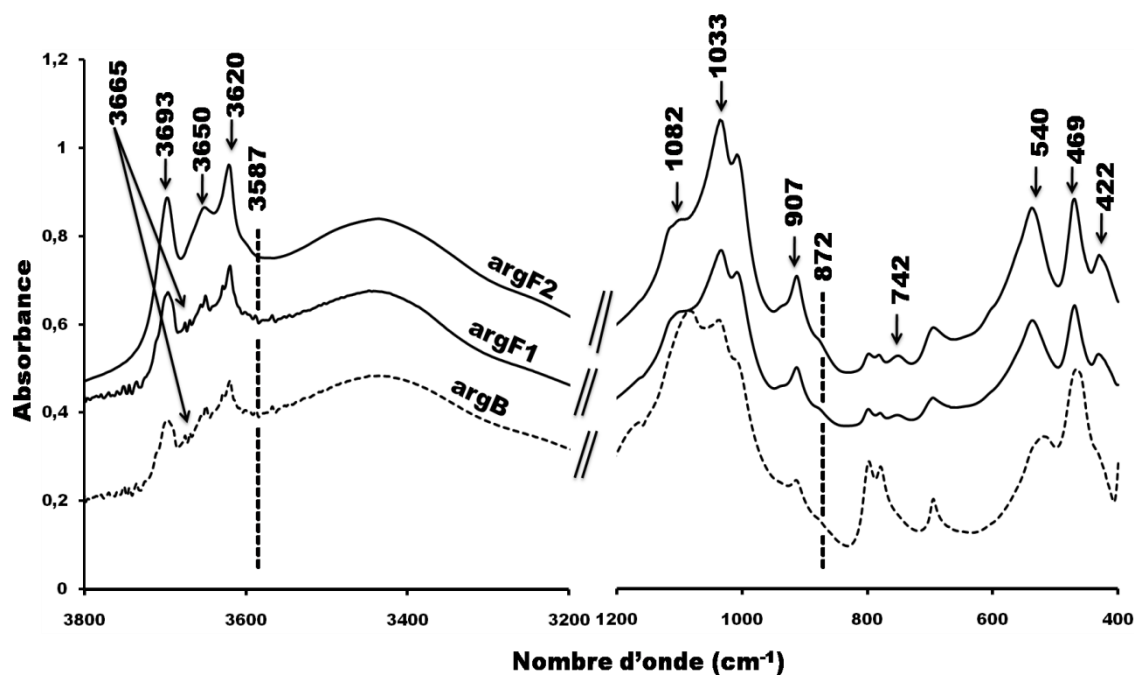


Figure 51 : Spectres infrarouges des argiles argB, argF1 et argF2.

IV. 3.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire de ²⁹Si et ²⁷Al

Les spectres RMN de ²⁹Si et de ²⁷Al de la fraction fine traitée avec l'acide oxalique (argF2) sont présentés dans la **figure 52**. Le spectre de la résonance magnétique nucléaire du silicium (²⁹Si) présente deux pics intenses à -91,34 et à -107,32 ppm. Le singulet intense à -91,34 ppm avec une largeur de raie à mi-hauteur d'environ 5 ppm est attribué à un atome de silicium lié à

trois autres atomes de silicium via un atome d'oxygène (environnement Q^3) et peut être attribuée à la présence de la kaolinite, en accord avec les travaux antérieurs [130-131]. Le deuxième pic à -107,3 ppm montre la présence de quartz (l'atome de silicium est dans un environnement Q^4).

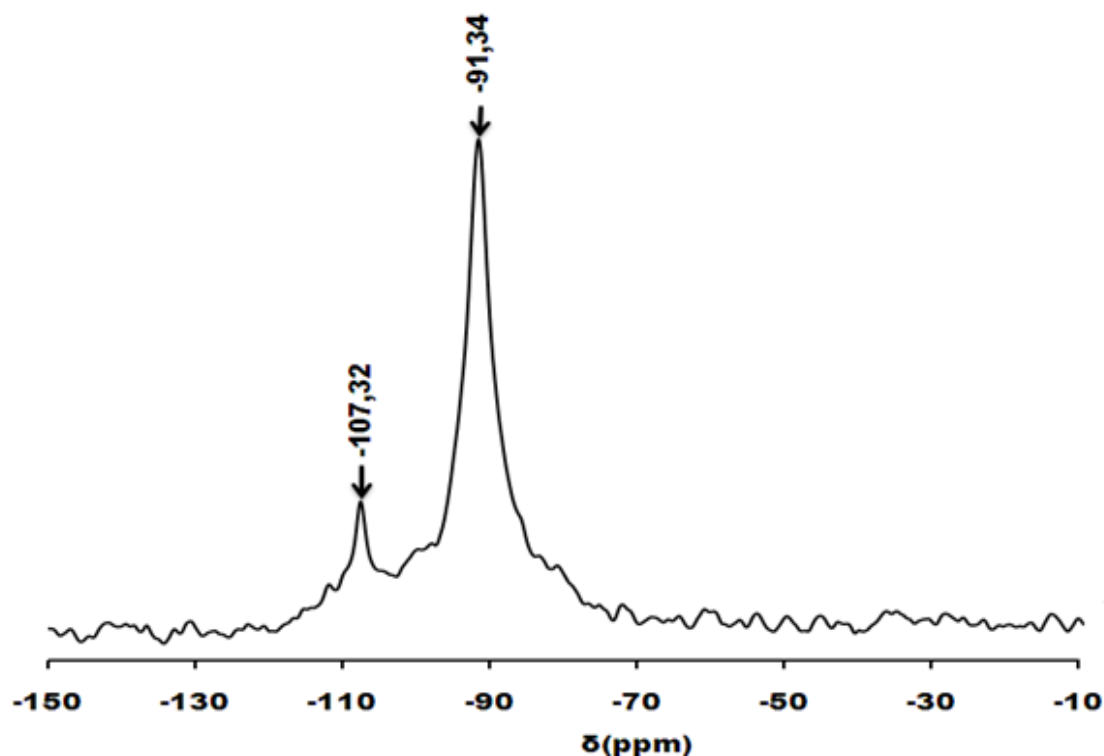


Figure 52 : RMN de ^{29}Si de l'argile argF1.

Le spectre de la résonance magnétique nucléaire de l'aluminium (^{27}Al) représenté sur la **figure 53** montre un pic intense à 4,4 ppm correspondant à un atome d'aluminium hexacoordiné. Les deux autres pics relativement symétriques sont attribués à des bandes satellite. A partir de ces données de la résonance magnétique nucléaire et eu égard aux travaux antérieurs, il peut être stipulé qu'il y a une réaction entre les oxydes de fer et la kaolinite puisque le pic dû à ^{27}Al est décalé sur le côté positif par rapport à δ (^{27}Al) dans la plus part des kaolinites purs [132]. La substitution isomorphique de Al par Fe est très courante lorsque des oxydes de fer sont mélangés avec la kaolinite.

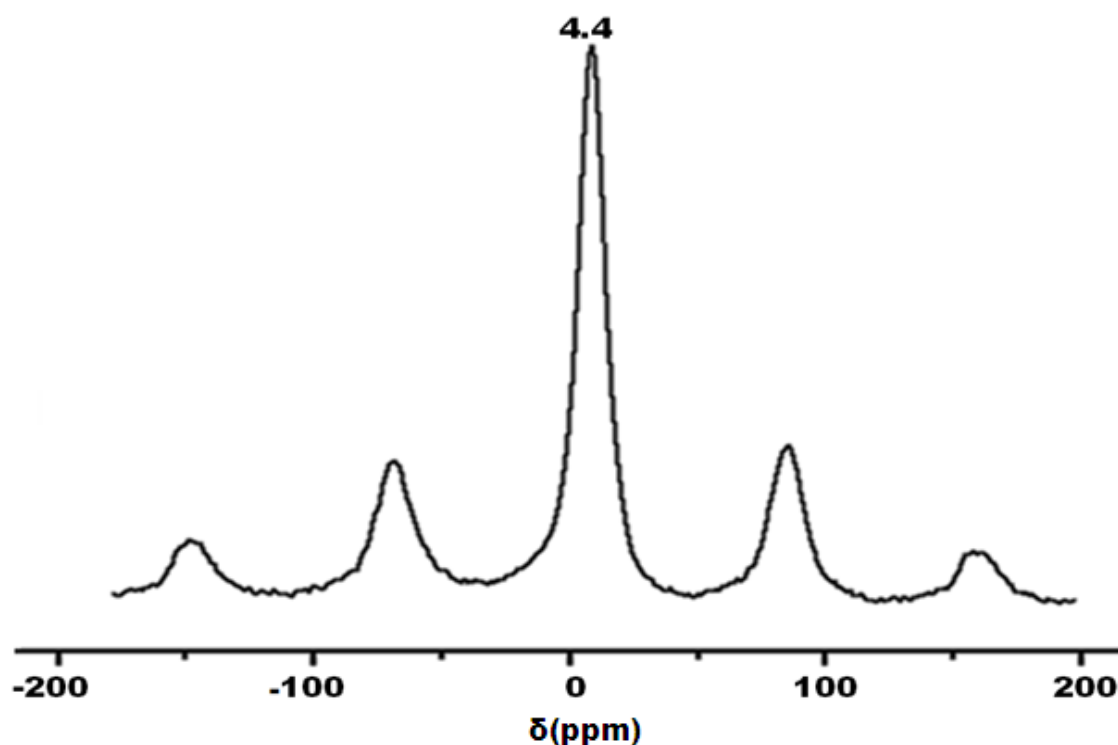


Figure 53 : Spectre RMN de ^{27}Al de l'argile argF1.

IV. 3.4. Analyse thermique

IV. 3.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes thermogravimétriques sont représentées sur la **figure 54**. Elles montrent que les deux argiles présentent les mêmes phénomènes thermiques avec deux paliers de perte de masse. Le premier palier qui s'étend de 50° à 200°C correspond au départ des molécules d'eau et le deuxième de 400 à 600°C à la déshydroxylation des feuillets. Le pourcentage de la perte de masse due à ces éliminations est de l'ordre de 8,19 % dans l'argile brute et 20,60% dans la fraction argileuse.

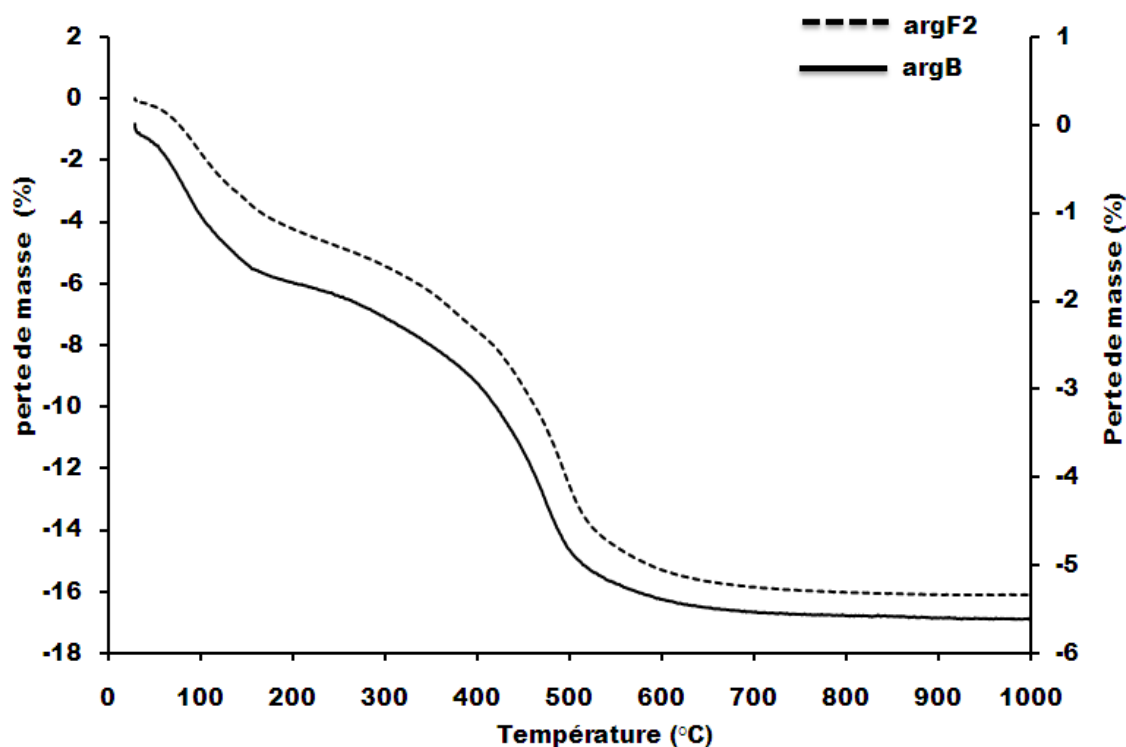


Figure 54 : Courbe d'analyse thermogravimétrique des argiles argB et argF2.

IV. 3.4.2. Analyse thermique différentielle ATD

Les courbes de l'analyse thermique différentielle sont représentées sur *la figure 55*.

Nous observons quatre pics endothermiques et quatre pics exothermiques dans le cas de l'argile brute et trois pics endothermiques et trois pics exothermiques dans le cas de la fraction purifiée. Les deux premiers pics endothermiques sont observés à 73°C et 132°C pour l'échantillon brut de départ et à 92°C et 146°C pour la fraction argileuse. Ils correspondent à la déshydratation, provoquée par le départ d'eau absorbée et l'eau zéolithique située entre les feuillets de l'argile. Le pic endothermique de déshydroxylation est déplacé de 490°C pour l'argile brute de départ vers 488°C pour la fraction argileuse. Ce pic correspond à l'élimination des hydroxyles structuraux. Il s'agit du départ de l'eau de constitution et de la formation d'un matériau amorphe appelé métakaolin. Le pic endothermique à 573°C témoigne de la transformation du α - quartz en β - quartz. La présence de deux pics exothermiques dans l'intervalle [300°-450°C] résulte de la décomposition de la matière organique présente dans l'argile brute. Le pic endothermique à 409°C dans argB disparaît dans le thermogramme de argF2, cela s'explique par la disparition de matières organiques responsables de ce pic lors de la purification.

Les pics exothermiques observés à 904°C et 1134°C dans le cas de l'échantillon de départ et à 915°C et 1150°C dans la fraction argileuse correspondent à la réorganisation structurale de la

phase amorphe pour donner de la mullite à 904°C et à 915°C et de la mullite secondaire à 1134°C et à 1150°C respectivement. Toutefois, nous constatons, dans l'argile brute un accident endothermique vers 300 °C qui est dû probablement à une recristallisation de l'oxyde de fer dont le pourcentage est élevé dans ce dernier.

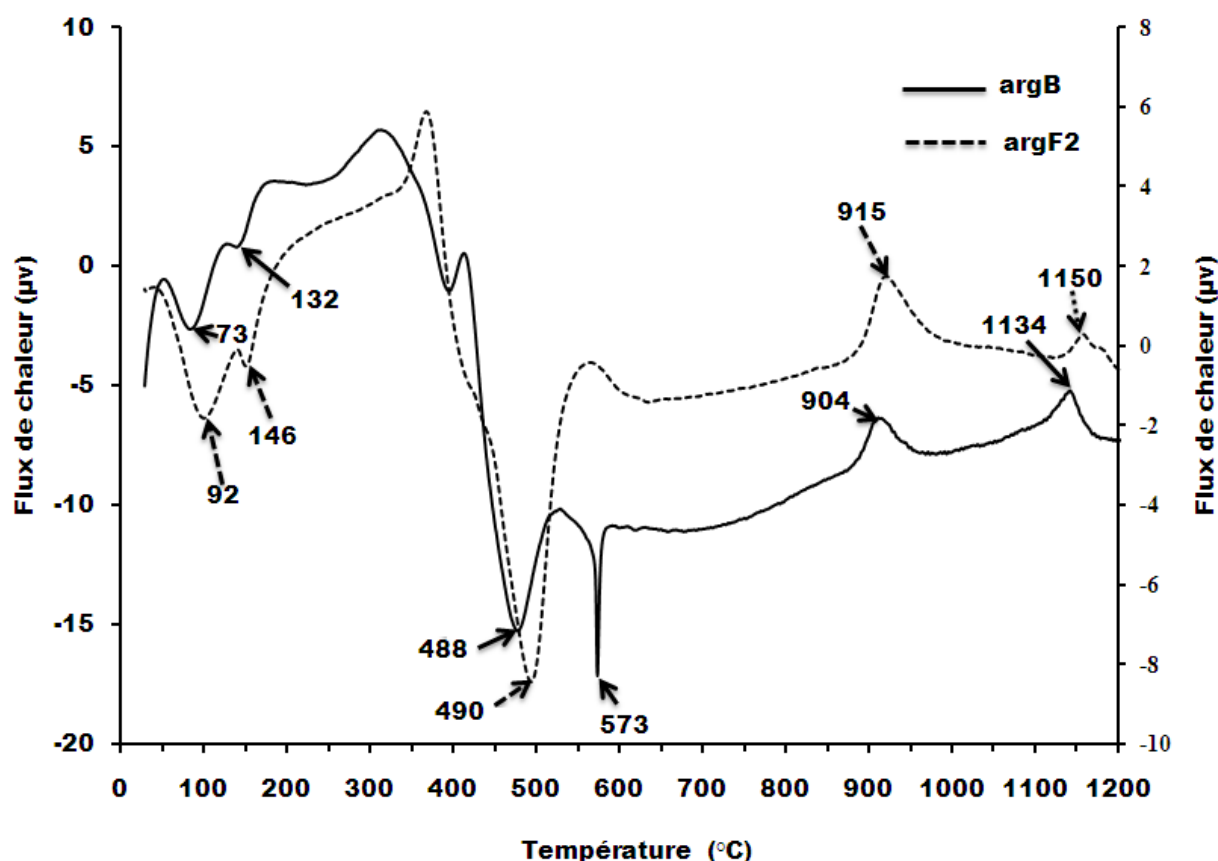


Figure 55 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles argB et argF2.

IV.3.5. Conclusion

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser l'argile brute de Keur Saër (Sénégal) et sa fraction fine séparée. Les résultats montrent que l'argile brute est essentiellement composée de quartz et de kaolinite. La fraction argileuse a été isolée et sa composition minéralogique principale est la kaolinite, avec une petite quantité de quartz. En raison de la présence de phase 2/1 indétectable et de la suppression totale ou partielle des minéraux de dilution (essentiellement le quartz) après la purification, la surface spécifique a augmenté d'un facteur de presque deux pour la fraction argileuse ($73,2 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport à l'échantillon d'argile brute ($28,9 \text{ m}^2/\text{g}$). Il en est de même que la capacité d'échange cationique. Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des échantillons bruts et purifiés appartiennent

principalement au type IV et I avec une boucle d'hystérésis de type H3, la contribution des micropores est également remarquable. Le fait que la fraction argileuse fine dans cette zone géographique est principalement composée de kaolinite confirme que sa meilleure utilisation est principalement la fabrication de briques pour la construction et de la céramique à usage domestique. Nous pouvons retenir que l'argile de keur saër est une argile interstratifiée 1/1: 2/1 avec une faible quantité d'argile 2/1 qui échappe à la détection par DRX. La présence de faible quantité d'argile gonflante peut jouer un rôle négatif dans la qualité des matériaux. Il est conseillé aux autochtones de purifier l'argile brute. Car on constate que les objets fabriqués à base d'argile se détériorent très rapidement et ceci est certainement lié à la faible quantité d'argile et à la présence d'impureté.

V. L'ARGILE DE MAKO DANS LA REGION DE KEDOUGOU

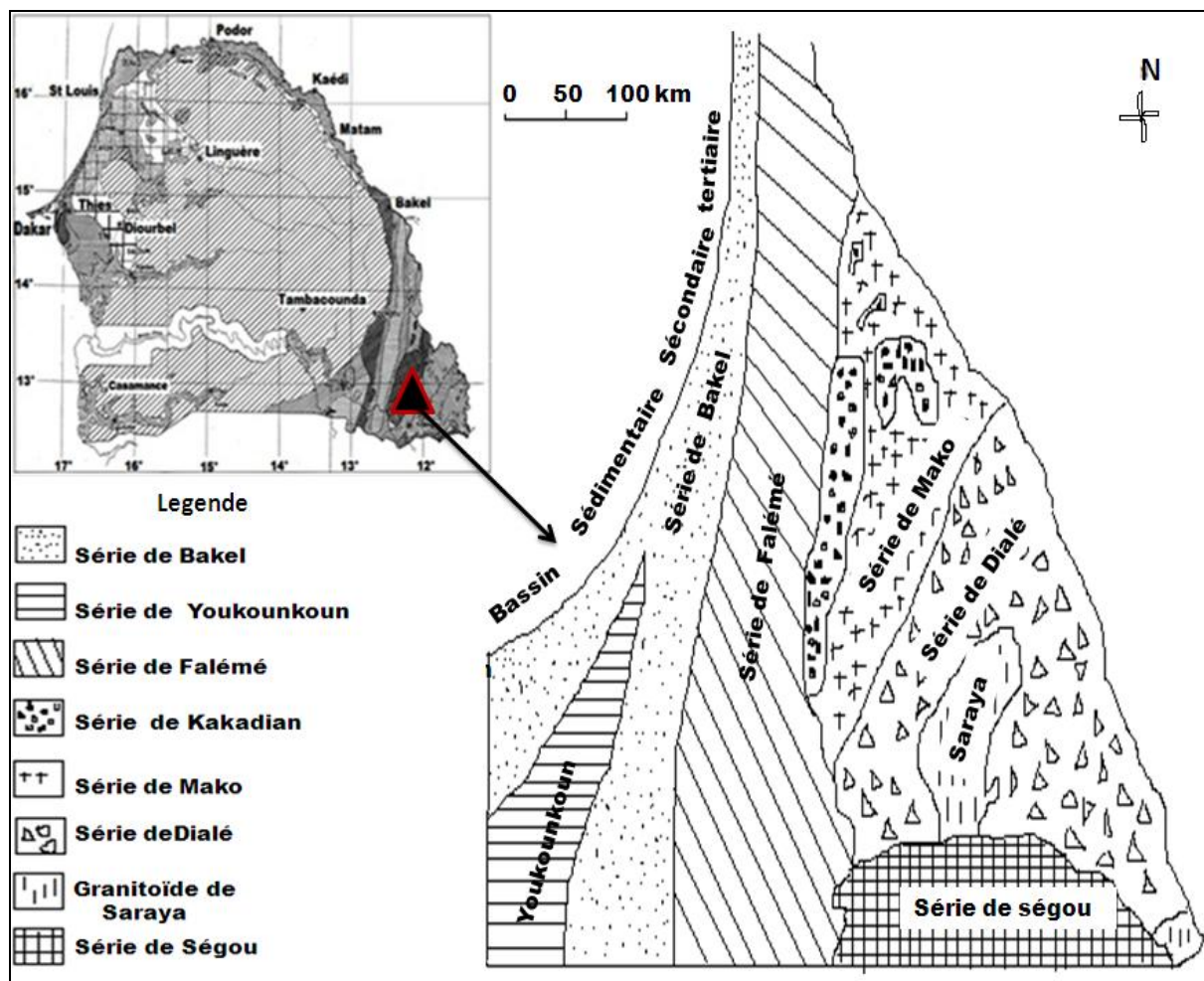
V.1. Présentation de la zone d'étude

Mako, village situé au sud-est du Sénégal, non loin du parc de Niokolo Koba sur la nationale N°7 offre une vue imprenable sur le fleuve Gambie. Ce grand village niché dans une végétation luxuriante tire une bonne partie de ses revenus grâce à l'apiculture, favorisée par les nombreuses colonies d'abeilles. Ce grand village est connu pour ses carrières de marbre d'Ibel et pour ses cases traditionnelles dont les façades sont composées de blocs de latérite et ornées de marbre bleu ou rose.

V.2. Contexte géologique

Le Sénégal oriental couvre avec l'ouest du Mali la fenêtre de Kédougou-Keniéba représentant un affleurement isolé du craton ouest-africain. Ce dernier, figé depuis 2 milliards d'années environ, est l'une des portions stables du continent africain. Il est limité au nord par l'Anti-Atlas, à l'est par la ceinture mobile centre-africaine et à l'ouest par la zone mobile d'Afrique de l'Ouest. Cet ensemble a été subdivisé en trois séries avec de l'ouest vers l'est : la série de Mako, la série du Dialé et la série de la Daléma (*figure 56*).

La série de Mako forme une bande d'une trentaine de kilomètre de large orientée N-NE. Elle comprend des basaltes (pillow-lavas), des gabbros et des andésites. Les roches plus acides de type rhyolite et dacite sont plus fréquentes sur la bordure est de la série. Toutes ces roches volcaniques sont interstratifiées avec des roches volcano-sédimentaires et sédimentaires comprenant des grès, des grauwackes et quelques passées carbonatées. L'ensemble est métamorphisé dans le faciès des "schistes verts". Des intrusions de deux types s'y sont successivement mises en place : le granite de Kakadian puis les intrusions granodioritiques post-tectoniques de type Bondoukou [133].



V.3. Caractérisation de l'argile de Mako

V.3.1. Analyses structurales

V.3.1.1. Caractérisation microstructurale

Les images MEB de l'échantillon brut sont représentées sur la **figure 57** et révèlent de grands agrégats constitués par des plaquettes pseudo-hexagonaux de taille micrométrique **figure 57a**. Sur la **figure 57b**, on voit que ces particules constituées de feuillets orientés caractéristique de la kaolinite.

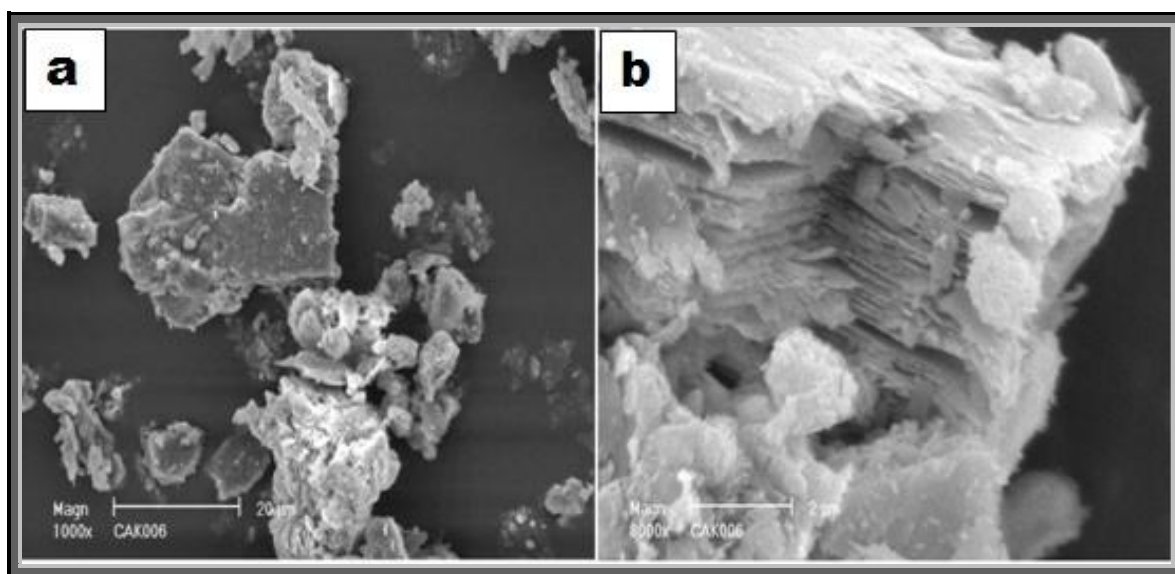


Figure 57: Micrographies MEB de l'argile de Mako.

V.3.1.2. Identification cristalline des phases

Les diagrammes des rayons X des argiles (K-Mako), (K-Mako-gly), (Mako-K-490 ° C) sont représentés dans la **figure 58**. Le pic caractéristique de l'argile de mako qui apparaît à 7.1 Å est attribué à la réflexion d_{001} de la kaolinite. La présence du quartz dans le minerai est prouvée par la réflexion à 3.3Å. Le diagramme DRX de l'argile (K-Mako-490°C) montre la disparition du pic à 7.1 Å confirmant ainsi que ce pic est dû à la kaolinite. Le traitement avec l'éthylène glycol n'a pas donné de changements significatifs sur le diagramme des rayons X. Ce qui est une autre caractéristique de la kaolinite.

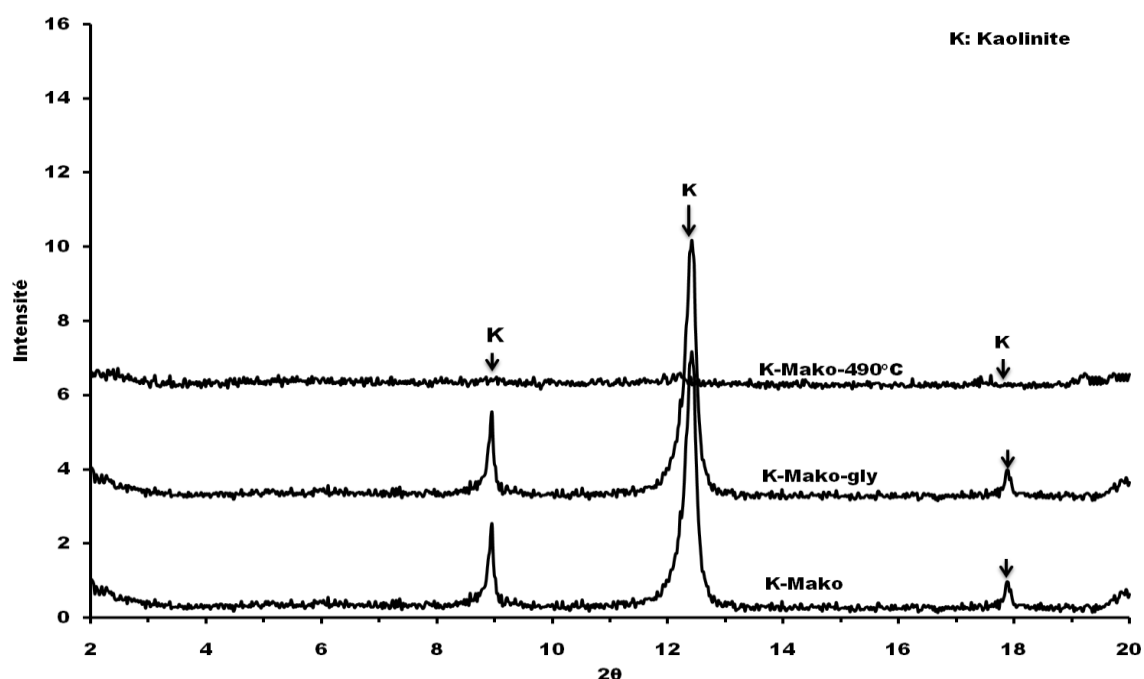


Figure 58 : *Diffratogrammes des argile K-Mako, K-Mako-gly et K-Mako-490 °C.*

V.3.1.3. Analyse élémentaire

La composition chimique de l'argile brute (**K-Mako**) est représentée dans *le tableau 14*.

Les résultats révèlent que l'argile brute est essentiellement composée de silicium, d'aluminium et d'oxygène. Le pourcentage de fer est sensiblement élevé tandis que ceux des éléments alcalins et alcalino-terreux sont faibles. La teneur importante en fer explique la couleur rouille de l'échantillon d'argile.

Elements	Concentrations (%)	Elements	Concentrations (%)	Elements	Concentrations (%)
C	0,262	P	0,042	Zn	0,023
O	47,7	K	1,17	Rb	0,004
Mg	0,192	Ti	0,521	Zr	0,027
Al	14,3	Fe	8,98	Ba	0,041
Si	26,7	Cu	0,070	Pb	0,020

Tableau 14 : *Analyses élémentaires de l'argile de Mako (K-Mako).*

V.3.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges de l'échantillon sont présentés sur la **figure 59**. Dans la zone 3700-3600 cm^{-1} on observe la présence de quatre bandes à 3698, 3681, 3679 et 3620 cm^{-1} attribuées aux modes de vibration d'élongation des groupes hydroxyles OH. La bande à 3620 cm^{-1} est attribuée à la fréquence d'étirement des groupes hydroxyle internes de la kaolinite, tandis que les trois bandes à 3698, 3681, 3679 sont dues aux vibrations dans le plan et en dehors du plan. Les bandes larges autour 3448 et 1640 cm^{-1} sont dus à la vibration d'élongation et de déformation de l'eau adsorbée, respectivement. La grosse bande centrée à 1000 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation du groupe Si-O-Si et les bandes à 698 et 469 cm^{-1} . La bande à 920 cm^{-1} , et celle à 554 cm^{-1} sont liés à des vibrations de déformation de Al-Al-OH et Al^(VI)-O-Si, respectivement. La présence de quartz, dans l'échantillon est confirmée par les deux bandes à 797 et 777 cm^{-1} .

Attribution des bandes	Fréquences de vibration (cm^{-1})
	K-Mako
Vibrations d'élongation des OH de l'argile	3698, 3681, 3679 et 3620
Vibration d'élongation H ₂ O	3448
Vibration de déformation H ₂ O	1640
Vibrations d'élongation des Si-O-Si	1054, 1030
Vibration de déformation des Al-OH	920
Vibration de déformation des Si-O-Si	698
Vibration de déformation des Al-O-Si	554
Quartz	797,777

Tableau 15 : Attribution des principales bandes de l'argile de Mako.

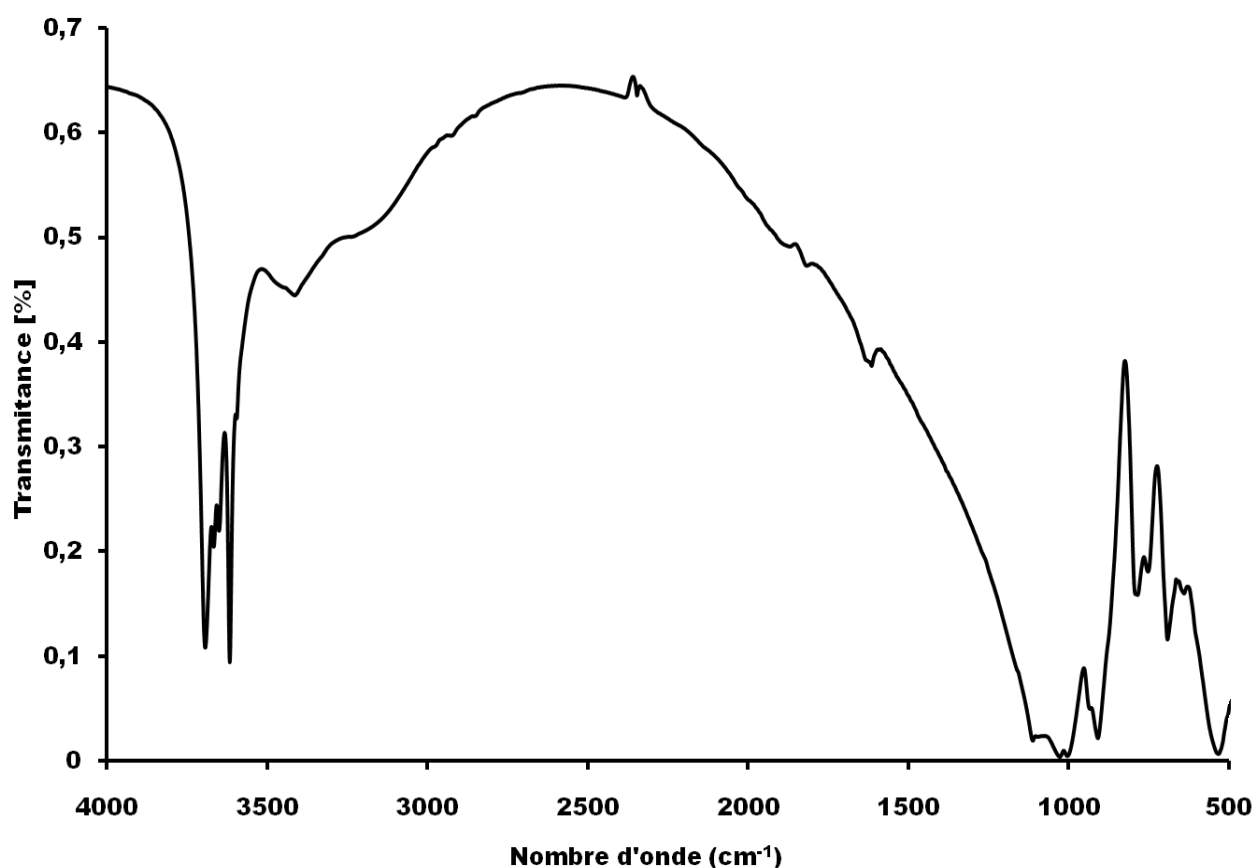


Figure 59 : Spectre infrarouge de l'argile de (K-Mako).

V.3.3. Analyse thermique

Les courbes d'analyse thermogravimétriques et d'analyse thermiques différentielles de l'argile de Mako (**K-Mako**) sont représentées sur la **figure 60**. Les deux pics endothermiques à 40 ° C et 160° C sont dus à la déshydratation. La présence des deux pics endothermiques à basse température due à la déshydratation s'explique par l'occupation hétérogène des espaces interfoliaires avec différents cations de compensation [28] et confirme le résultat de l'analyse chimique. Le phénomène de déshydroxylation de la kaolinite se produit à 500°C pour l'argile brute à ces températures, une phase désordonnée appelé métakaolinite de formule chimique $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est formée.

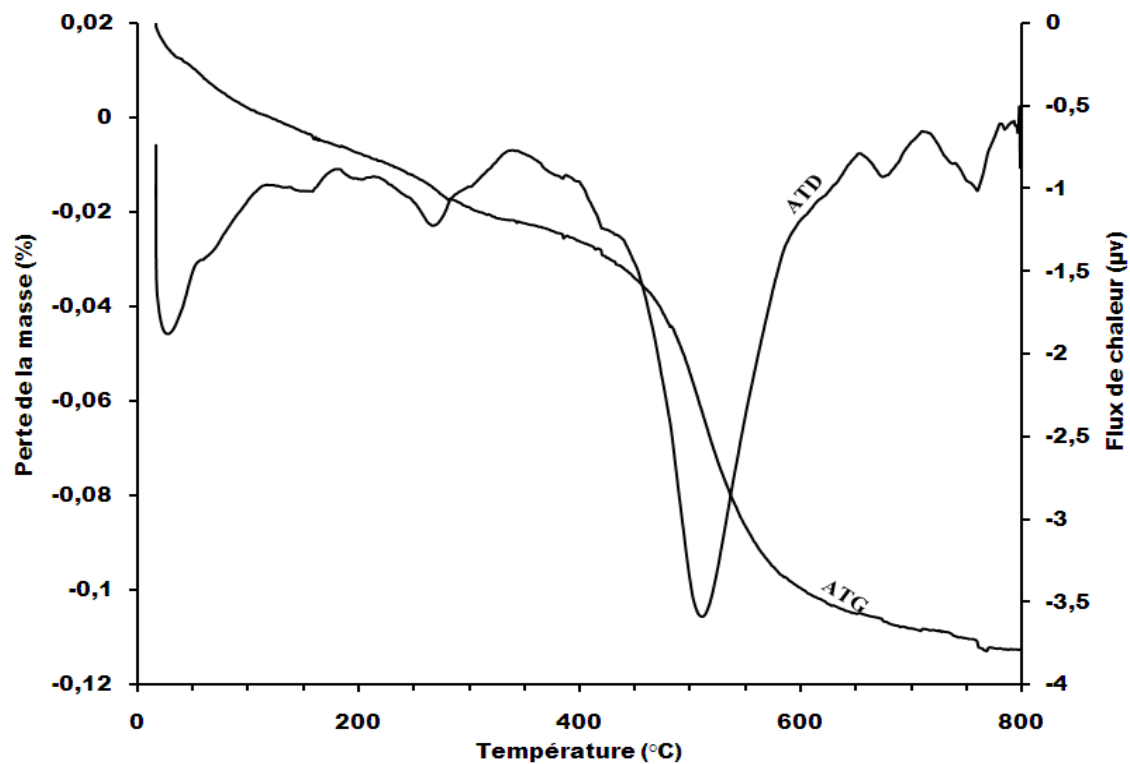


Figure 60 : *Courbes ATG et ATD de l'argile brute (K-Mako).*

V.3.4. Conclusion

Les techniques utilisées pour caractériser l'argile brute de Mako (K-Mako) dans la partie orientale du Sénégal ont montré qu'elle est essentiellement constituée de kaolinite et de quartz.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES ARGILES MODIFIEES

I-INTRODUCTION

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles modifiées. De nouvelles équipes et laboratoires auront de nouvelles perspectives sur les différentes méthodes de préparation des argiles modifiées et surtout leur utilisation.

Il y a deux façons de modifier la structure cristalline des argiles : l'intercalation de molécules organiques ou inorganiques entre les feuillets qui est le phénomène le plus répandu et qui est considéré comme un processus physique et l'organo-fonctionnalisation ou le greffage de molécules organiques sur la surface des argiles, qui est caractérisée comme un processus chimique. Les premiers travaux de greffage ont commencé dans les années **90** quand *Vansant et coll* ont étudié les mécanismes de greffage avec en particulier les aminopropyltriéthoxysilanes (APTES) sur de la silice **[134]**.

La présence de groupes hydroxyles à la surface des argiles similaires à celui de la silice font qu'elles sont utilisées aujourd'hui dans ces types de réactions dite greffage.

La fonctionnalisation par greffage de diverses molécules organiques a été largement étudiée, depuis de nombreuses années. La formation de ces hybrides organo-minéraux a permis de nombreuses applications telles que l'élimination des métaux lourds **[58]**. Les composés organiques habituellement utilisés pour la synthèse de ces molécules hybrides sont des organosilanes du type, amino-, mercapto-, methacryloxy-, ureidosilanes **[135]**.

II. Caractérisation de l'argile argF2-APTES

II.1 Analyses Structurales

II.1.1 Caractérisation Microstructurale

Les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage représentés sur la **figure 61** montrent une nette différence entre la fraction inférieure à 2 μm et l'argile greffée. Les images obtenues montrent que l'argile argF2 (**figure 61a**) est constituée de plaquettes de formes irrégulières disposées de façon aléatoire tandis que l'argile argF2-APTES (**figure 61b**) est sous forme d'amas diffus.

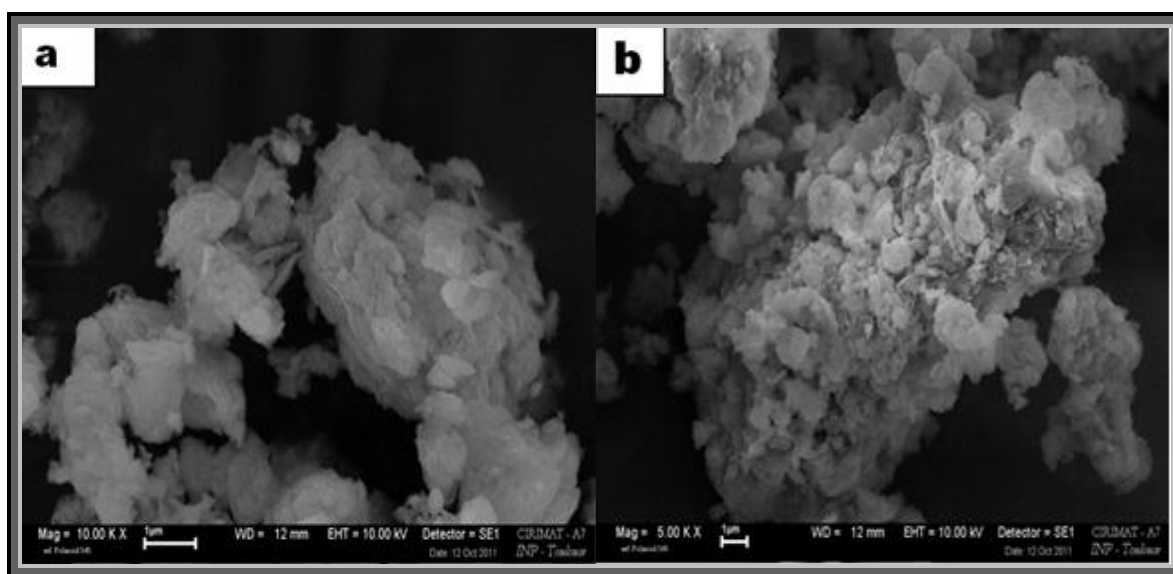


Figure 61: Micrographies MEB des argiles : (a) argF2 et (b) argF2-APTES

II.2. Identification cristalline des phases

Les diffractogrammes des rayons X de la fraction inférieure à 2 μm traitée avec l'acide oxalique et de l'argile modifiée avec l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) sont représentés sur la **figure 62**. La principale impureté est le quartz, mis en évidence dans les diagrammes par un pic significatif à 3,34 Å. La distance basale de l'argile de départ est mesurée par la réflexion d_{001} qui est située à 7,15 Å et après modification avec l'aminopropyltriéthoxysilane la distance basale reste inchangée et est toujours égale à 7,15 Å. Ceci montre qu'il y'a pas intercalation de l'APTES entre les feuillets de la kaolinite.

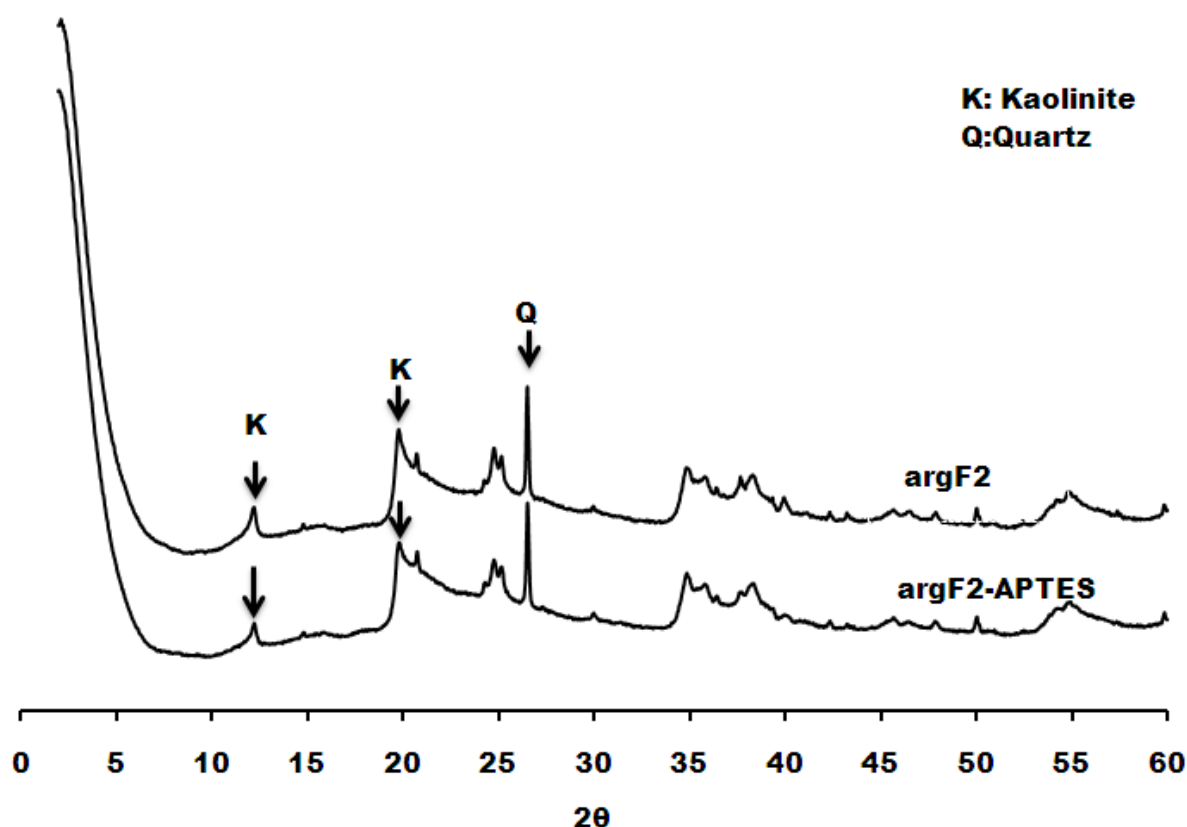


Figure 62 : Diffractogrammes des argiles *argF2* et *argF2-APTES*

II.3 Propriétés d'Adsorption et d'échange cationique

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et de la fraction argileuse (*argF2*) et celle greffée sont représentées sur la **figure 63** et les caractéristiques physico-chimiques des argiles *argF2* et *argF2-APTES* le **tableau 16**. L'isotherme d'adsorption dans la fraction argileuse traitée avec l'acide oxalique appartient au type V avec la présence d'une boucle hystérésis. Elle correspond au remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles tandis que celle de l'argile greffée au type IV avec l'absence d'une boucle hystérésis selon la classification de l'IUPAC. L'augmentation considérable de la surface spécifique comparée à celle de la fraction *argF1* peut être à la diminution des oxydes de fer. L'équation BET a été appliquée pour la gamme de pression relative $0,02 < p / p_0 < 0,33$. La surface spécifique de la fraction argileuse est $821,66 \text{ m}^2/\text{g}$ et celle de la fraction greffée de $133,58 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette diminution de la surface spécifique après greffage s'explique aisément par le fait que les molécules organiques bloquent les pores et empêchent l'adsorption des molécules d'azote et par conséquent la surface spécifique diminue [136]. Les volumes spécifiques des pores sont de $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ (*argF2*) et de $0,29 \text{ cm}^3/\text{g}$ (*argF2-APTES*) et le diamètre des pores garde la même valeur.

échantillons	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Volume spécifique des pores (cm ³ /g)
ArgF2	821,66	5,98	0,22
ArgF2-APTES	133,58	5,98	0,29

Tableau 16 : Principales caractéristiques physico-chimiques des argiles argF2 et argF2-APTES

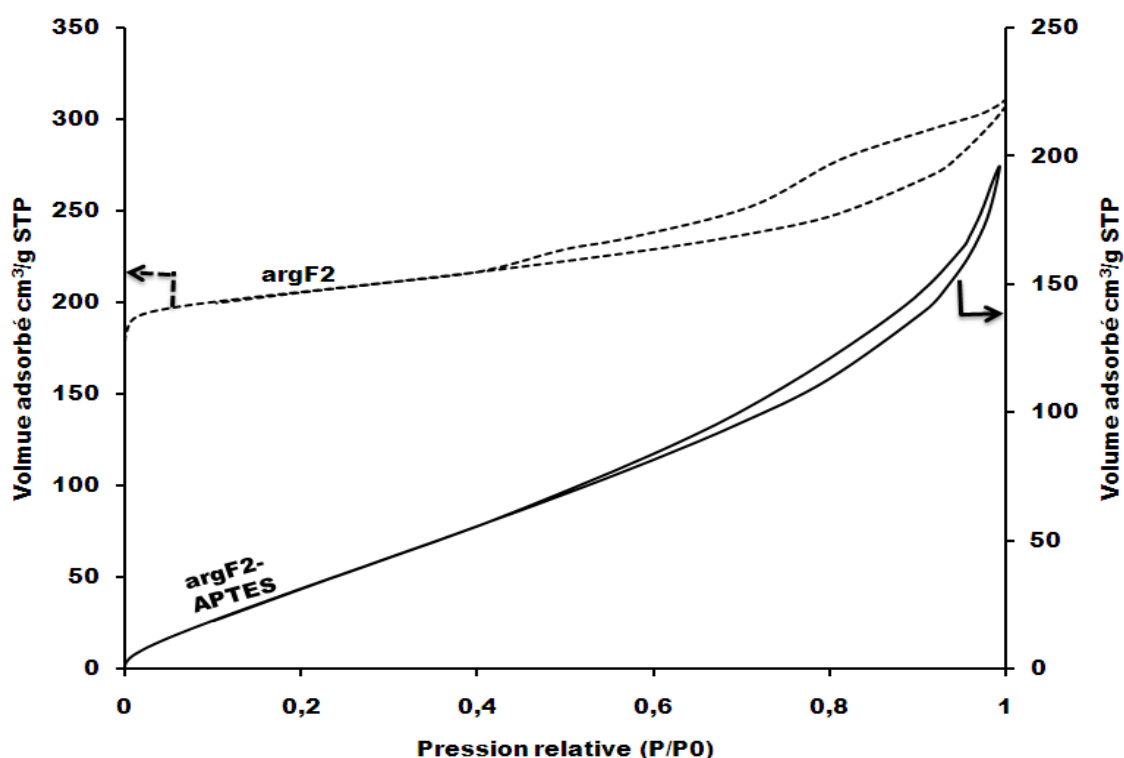


Figure 63 : Isothermes d'adsorption-désorption des argiles argF2 et argF2-APTES.

II.4. Spectroscopie infrarouge

Nous avons voulu vérifier le greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) sur l'argile (argF2). La **figure 64** illustre le spectre de l'argile avant et après greffage. Les principales bandes des argiles sont représentées dans le **tableau 17**. Sur le spectre de l'argile argF2 on note les bandes à 3697, 3652 et à 3616 cm⁻¹ dues aux vibrations des groupements OH. Ces mêmes bandes apparaissent à 3689, 3648 et à 3620 cm⁻¹ sur le spectre de l'argile argF2-APTES. La présence de nouvelles bandes observée dans la zone comprise entre 2800 à 3000 cm⁻¹ correspondant aux élongations des liaisons C-H provenant de l'organosilane (APTES) sur le spectre de l'argile argF2-APTES montre la présence de ce dernier sur l'argile [137]. On

retrouve aussi deux signaux à 3370 cm^{-1} et à 1564 cm^{-1} correspondant respectivement à l'élongation de la liaison N-H ($\nu_{\text{N-H}}$) et la déformation angulaire ($\delta_{\text{N-H}}$) [138]. L'absence d'une bande d'absorption vers 3740 cm^{-1} montre qu'il y a pas de silanols libres [139]. Ces différentes bandes caractéristiques ont permis de montrer la présence du 3-aminopropyltriethoxysilane.

Attribution des bandes	Fréquences de vibration (cm^{-1})	
	ArgF2	argF2-APTES
Vibrations d'élongation des OH	3697,3652, 3616	3689,3668, 3620
Vibration d'élongation H-O-H	3436	3440
Vibration d'élongation de N-H	-	3370
Vibration de déformation de NH_2	-	1564
Vibration d'élongation des C-H	-	2933,2880
Vibration de déformation des C-H	-	1454
Vibration de déformation H-O-H	1629	1620
Vibrations d'élongation des Si-O-Si	1098, 1037	1100, 1037
Vibration de déformation des Al-OH	1012, 910	1012, 910
Vibration de déformation des Si-O-Si	694, 473	694, 473
Vibration de déformation des Al-O-Si	538	538
Quartz	800,780	800,780

Tableau 17 : Attribution des principales bandes des argiles argF2 et argF2-APTES.

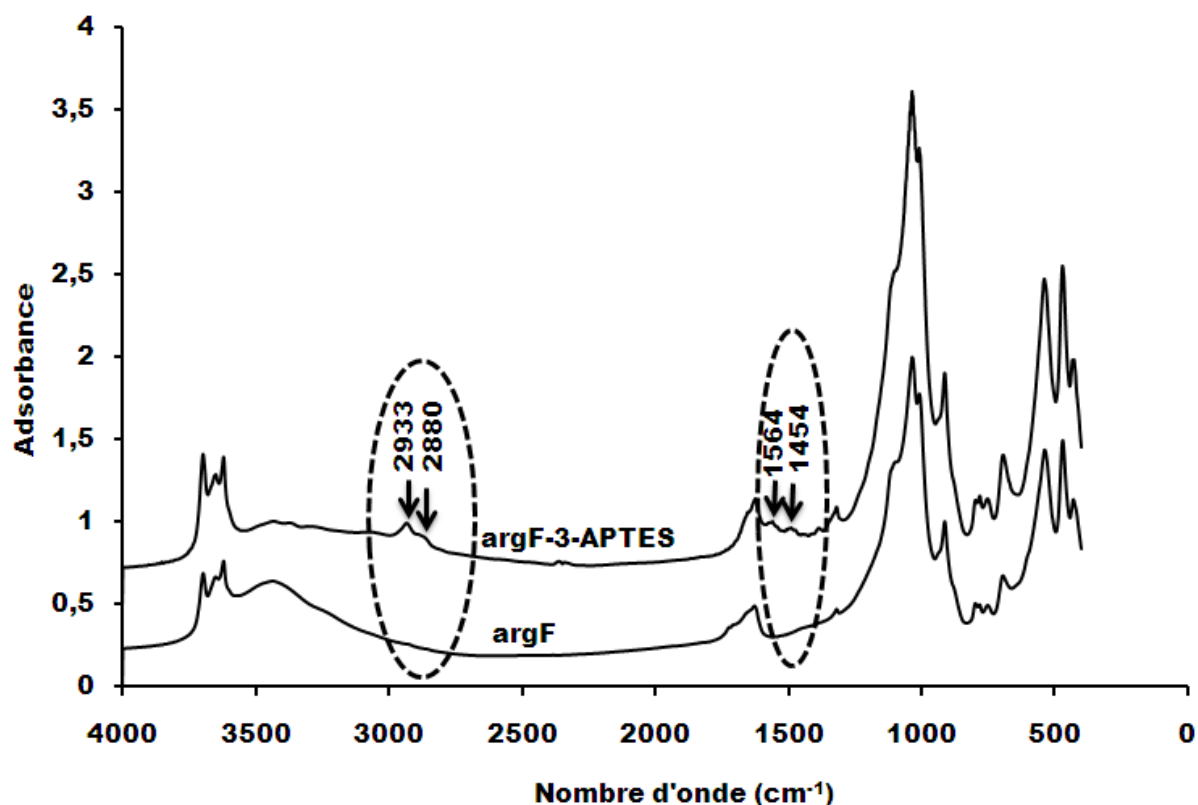


Figure 64 : Spectres infrarouges des argiles *argF2* et *argF2-APTES*.

II.5. Résonance Magnétique Nucléaire de ^{29}Si et ^{13}C

II.5.1. Résonance Magnétique Nucléaire de ^{29}Si

La spectroscopie RMN du silicium ^{29}Si de la fraction purifiée (**figure 65**) exhibe dans la gamme de -90 à -115 ppm des signaux (Q^2 , Q^3 et Q^4) tandis que l'atome de silicium Si de l'organosilane greffé à la surface de l'argile présente des signaux dans la plage de -49 à -68 ppm en fonction du type de liaison [140-141]. Le spectre RMN ^{29}Si de l'argile *argF2-APTES* montre quatre signaux à -91,27 [Q^2 : $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$], à -107,14 [Q^4 : $\text{Si}(\text{OSi})_4$], à -67,79 et à -60,41 ppm. Le pic intense à -91,27 ppm est attribué à l'atome de silicium du réseau et la deuxième valeur du déplacement chimique trouvée à -107,14 ppm est attribuée à la présence de quartz (Le silicium étant dans un environnement Q^4) [142]. Les deux nouveaux signaux attribués à T^2 et T^3 confirment l'existence de liaison covalente de type Si-O-Si formée entre l'agent l'organosilane et les groupes silanols dispersés sur la surface de l'argile [143].

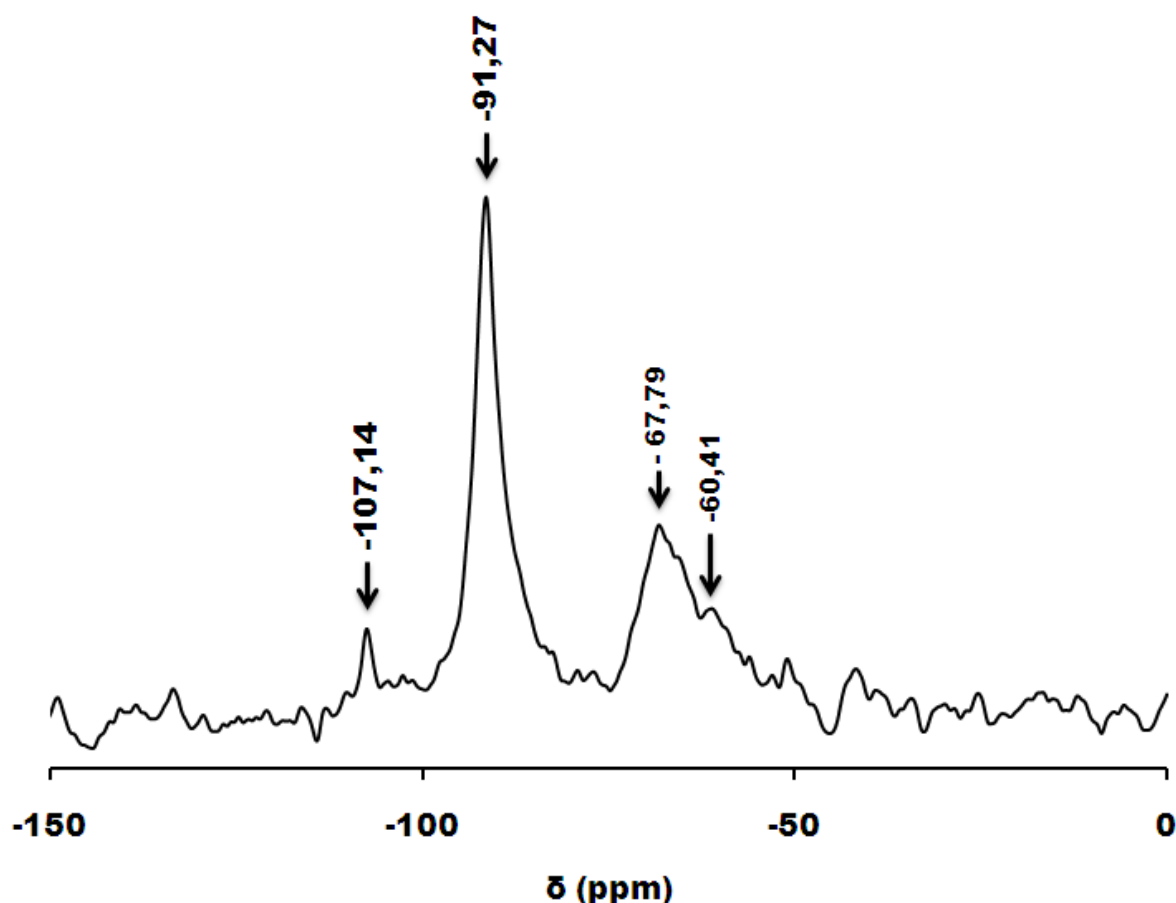


Figure 65 : Spectre RMN de ^{29}Si de l'argile argF2-APTES.

II.5.2 Résonance Magnétique Nucléaire de ^{13}C

L'argile argF2-3-APTES a été aussi caractérisée par spectroscopie RMN du carbone. Sur la **figure 66** nous présentons le spectre RMN du carbone 13 (^{13}C) de l'argile greffée. L'examen de ce spectre montre l'existence de trois signaux à 11,82, 21,57 et à 42,95 ppm correspondants à trois types de carbone du groupement propyle [142].

- Le pic à 11,82 ppm correspond au déplacement chimique d'un atome de carbone lié à un atome de silicium, deux atomes d'hydrogène et un autre atome de carbone ($\text{Si}-\text{C}^*\text{H}_2-\text{C}$).
- Le pic à 21,57 ppm correspond au déplacement chimique d'un atome de carbone lié à deux atomes d'hydrogène et à deux autres atomes de carbone ($\text{C}-\text{C}^*\text{H}_2-\text{C}$).
- Le pic à 42,95 ppm correspond au déplacement chimique d'un atome de carbone lié à deux atomes d'hydrogène, un autre atome de carbone et un atome d'azote ($\text{C}-\text{C}^*\text{H}_2-\text{N}$).

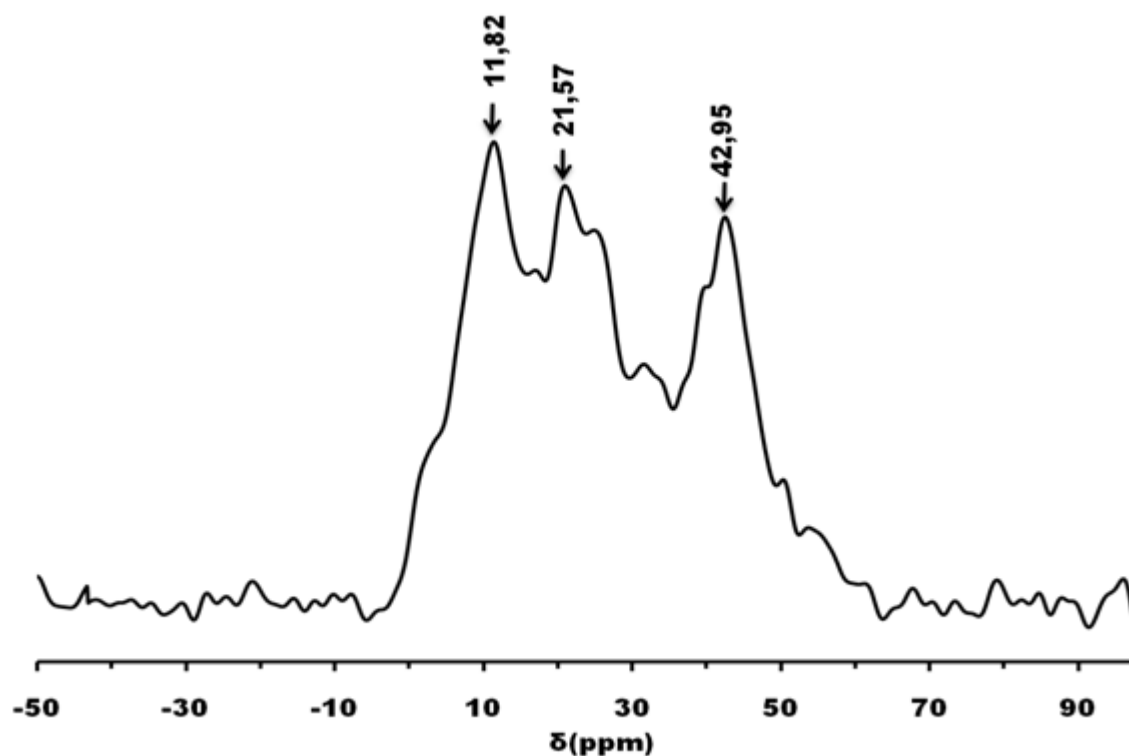


Figure 66 : Spectre RMN de ^{13}C de l'argile argF2-APTES.

II.6. Analyse Thermique

II.6.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les deux courbes, représentées sur la **figure 67** sont similaires. Ces deux courbes comportent deux paliers de perte de masse significatifs. Le premier palier qui s'étend de 50° à 200°C correspond au départ des molécules d'eau et le deuxième de 400 à 600°C à la déshydroxylation des feuillets de l'argile.

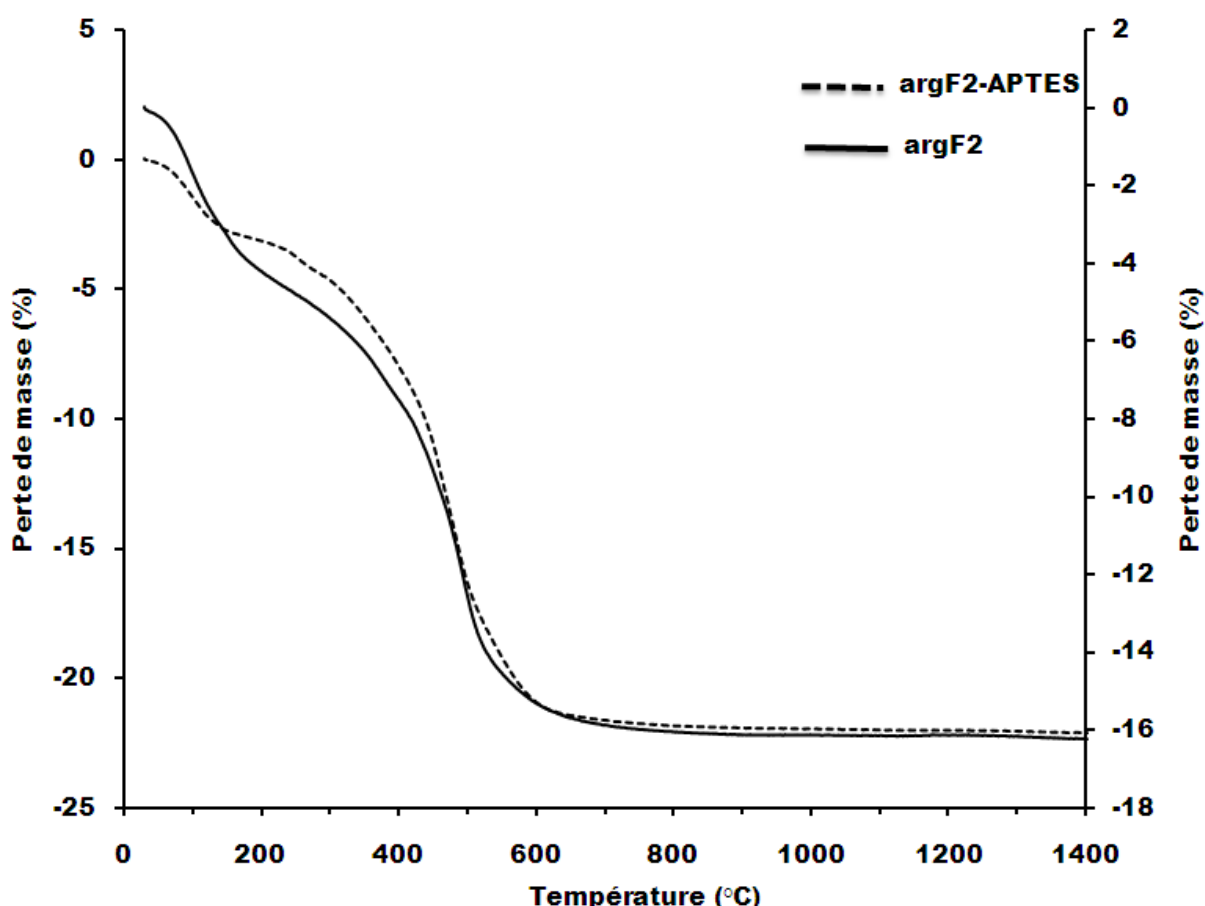


Figure 67 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles argF2 et argF2-APTES.

II.6.2. Analyse thermique différentielle

La **figure 68** montre les spectres ATD de 30° à 1200°C, enregistrés des argiles argF2, argF2-APTES. Nous observons trois pics endothermiques et trois pics exothermiques dans le cas de l'argile purifiée et trois pics endothermiques et six exothermiques dans le cas de l'argile greffée. Les deux premiers pics endothermiques observés dans l'intervalle [50-200°C], bien visibles dans les deux échantillons traduisent la perte de l'eau d'hydratation. Les pics endothermiques dans [500-600°C] très intenses dans l'argF2 et faibles dans argF2-APTES correspondent à la déshydroxylation. La variation de l'intensité de ce pic est une conséquence de la diminution des groupements hydroxyle présents dans l'échantillon de départ. Cette diminution d'intensité s'explique par le fait que les molécules tensioactives interagissent avec l'argile suivant une réaction de condensation. Ceci est en parfait accord avec les résultats de DRX de la spectroscopie FTIR et RMN. En comparant les deux diagrammes on voit qu'en plus des pics dus à argF2 il y'a la présence de deux nouveaux pics endothermiques dans l'intervalle [200 -500 °C] traduisant la destruction des molécules tensioactives APTES (bien visibles dans l'échantillon argF2-APTES). Dans l'intervalle [800-1200°C] on ne note pas de changement

majeur, on voit la présence de deux pics exothermiques correspondant à la réorganisation structurale de la phase amorphe pour donner de la mullite qui à son tour donne la mullite secondaire.

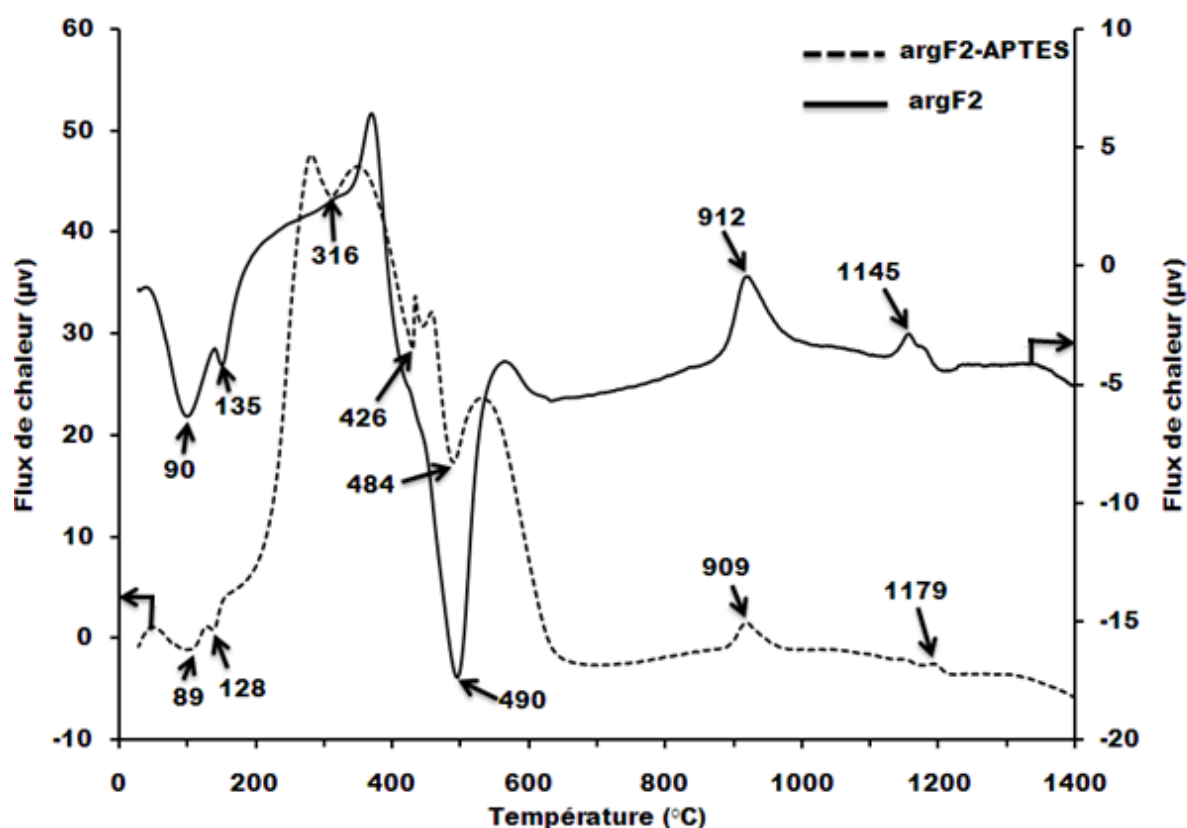


Figure 68 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles argF2 et argF2-APTES.

II.7. Conclusion

Les techniques utilisées plus particulièrement la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du silicium (^{29}Si) combiné avec la résonance magnétique nucléaire du carbone (^{13}C) ont montré que l'organosilane s'est greffé à la surface de l'argile.

III. Caractérisation de l'argile argAlF-APTES

III.1 Analyses Structurales

III.1.1 Caractérisation Microstructurale

Les images obtenues en microscopie électronique à balayage, représentés sur la **figure 69** ne permettent pas d'observer des différences significatives de morphologie entre la fraction argileuse et celle greffée. Les images montrent que les argiles sont constituées de fibres disposées de façon aléatoire.

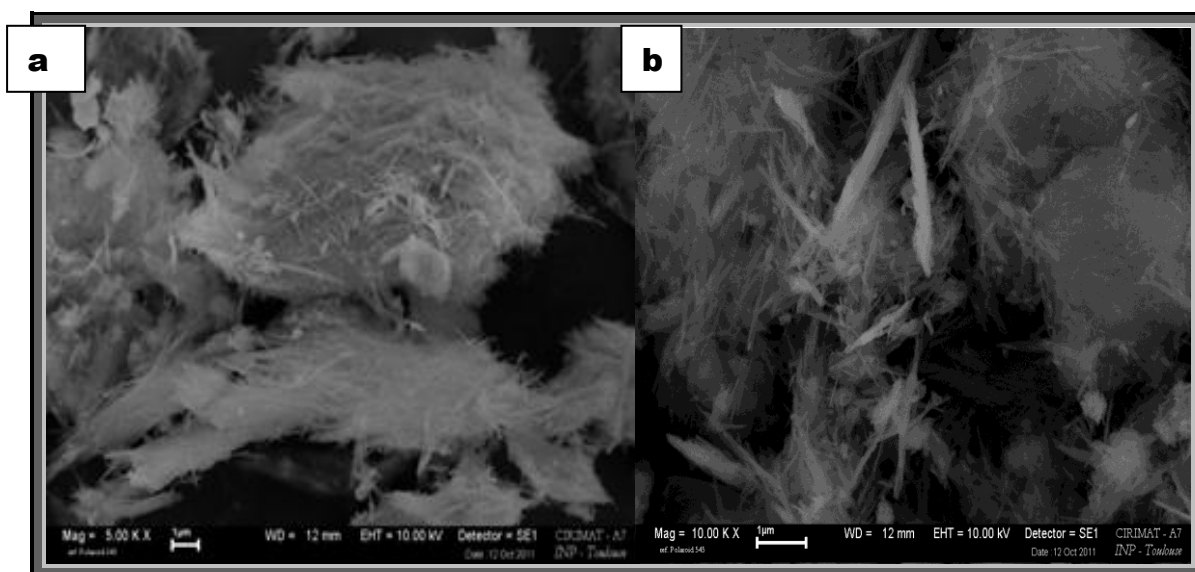


Figure 69 : Micrographies MEB des argiles (a) argAlF et (b) argAlF-APTES

III.2. Identification cristalline des phases

Les diffractogrammes des rayons X de l'argile argAlF et celui de l'argile modifiée argAlF-APTES sont représentés sur la **figure 70**. Les pics à 10, 62; 5, 32 et 3, 54 Å sont dus à la palygorskite et ceux à 7,29; 3,57 et 2,37 Å à la kaolinite. Les pics de la palygorskite et ceux de la kaolinite apparaissent aux mêmes endroits sur les deux diagrammes mais avec une faible diminution d'intensité. On voit après interaction qu'il n'y a pas d'augmentation de la distance basale d_{001} ce qui montre la non présence de l'organosilane dans l'espace interfoliaire.

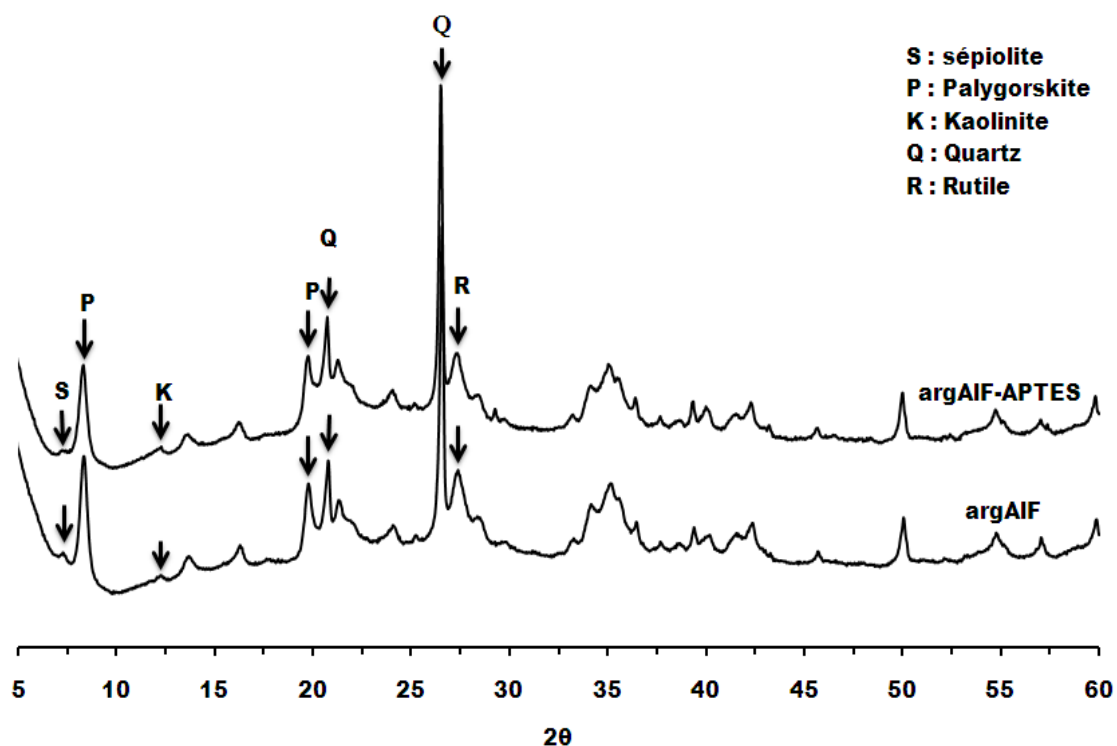


Figure 70: *Diffractogrammes des argiles argAlF et argAlF-APTES.*

III.3. Propriétés d'Adsorption et échange cationique

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ne présentent pas de différences significatives entre la fraction argileuse et celle modifiée avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Les isothermes d'adsorption-désorption caractéristiques obtenues sont représentées sur la **figure 71** et les caractéristiques physico-chimiques des argiles argAlF et argAlF-APTES dans le **tableau 18**. Elles appartiennent au type IV et présentent une hystérésis type H1 d'après la classification de l'IUPAC car les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles. L'équation BET, appliquée dans la gamme de pression relative $0,02 < p / p_0 < 0,33$ donne une surface spécifique $30 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la fraction greffée et $155,03 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la fraction argileuse. La diminution de la surface spécifique est due à la présence des molécules organiques qui bloquent les pores [109]. On note une augmentation du diamètre moyen des pores et une diminution du volume spécifique des pores.

échantillons	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Volume spécifique des pores (cm ³ /g)
argAlF	155.03	14.61	0.34
argAlF-APTES	30.59	22.41	0.16

Tableau 18 : Principales caractéristiques physico-chimiques des argiles argAlF et argALF-APTES.

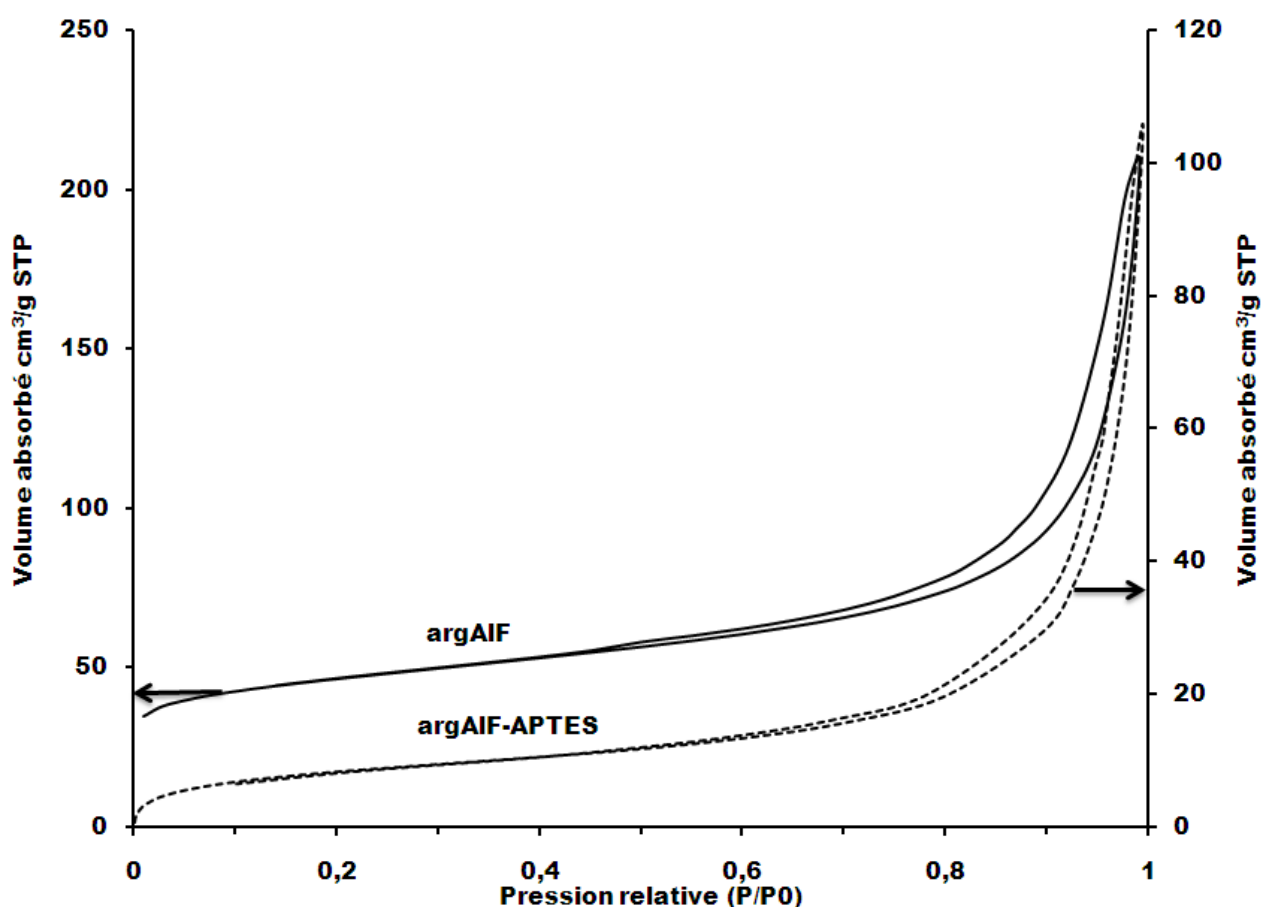


Figure 71 : Isothermes d'adsorption-désorption des argiles argAlF et argALF-APTES.

III.4. Spectroscopie infrarouge

Nous reproduisons sur la **figure 72** les spectres infrarouges superposés des deux argiles étudiées, argAlF et argAlF-APTES et des principales bandes dans le **tableau 19**. Les bandes situées dans l'intervalle 3200-3800 cm⁻¹, avec deux pics intenses à 3612 et 3542 cm⁻¹ caractéristiques de la palygorskite, sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements OH. Sur la même figure nous constatons également l'apparition de nouvelles

bandes d'absorption relatives aux molécules organiques dans l'échantillon argAlF-APTES, confirmant la présence des molécules de APTES dans l'argile étudiée. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation de la molécule organique [144]. La bande située à 2921 et celle à 2850 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence des liaisons $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. On retrouve aussi deux signaux à 3370 cm^{-1} et à 1548 cm^{-1} correspondant respectivement à l'élongation de la liaison N-H ($\nu_{\text{N-H}}$) et la déformation angulaire ($\delta_{\text{N-H}}$) [138]. La bande située à 1471 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des groupes CH_3 . Ces observations permettent de confirmer la présence du 3-aminopropyltriethoxysilane.

Attribution des bandes	Fréquences de vibration (cm^{-1})	
	argAlF	argAlF-APTES
Vibrations d'élongation des OH	3675, 3581, 3554	3673, 3612, 3544
Vibration d'élongation H-O-H	3436	3440
Vibration d'élongation de N-H	-	3370
Vibration de déformation de NH_2	-	1548
Vibration d'élongation des C-H	-	2921, 2850
Vibration de déformation des C-H	-	1471
Vibration de déformation H-O-H	1629	1624
Vibrations d'élongation des Si-O-Si	1098, 1037	1182, 1080 1037
Vibration de déformation des Al-OH	1012, 910	1012, 910
Vibration de déformation des Si-O-Si	694, 473	694, 468
Vibration de déformation des Al-O-Si	538	538
Quartz	800, 780	797, 778

Tableau 19 : Attribution des principales bandes des argiles argAlF et argAlF-APTES.

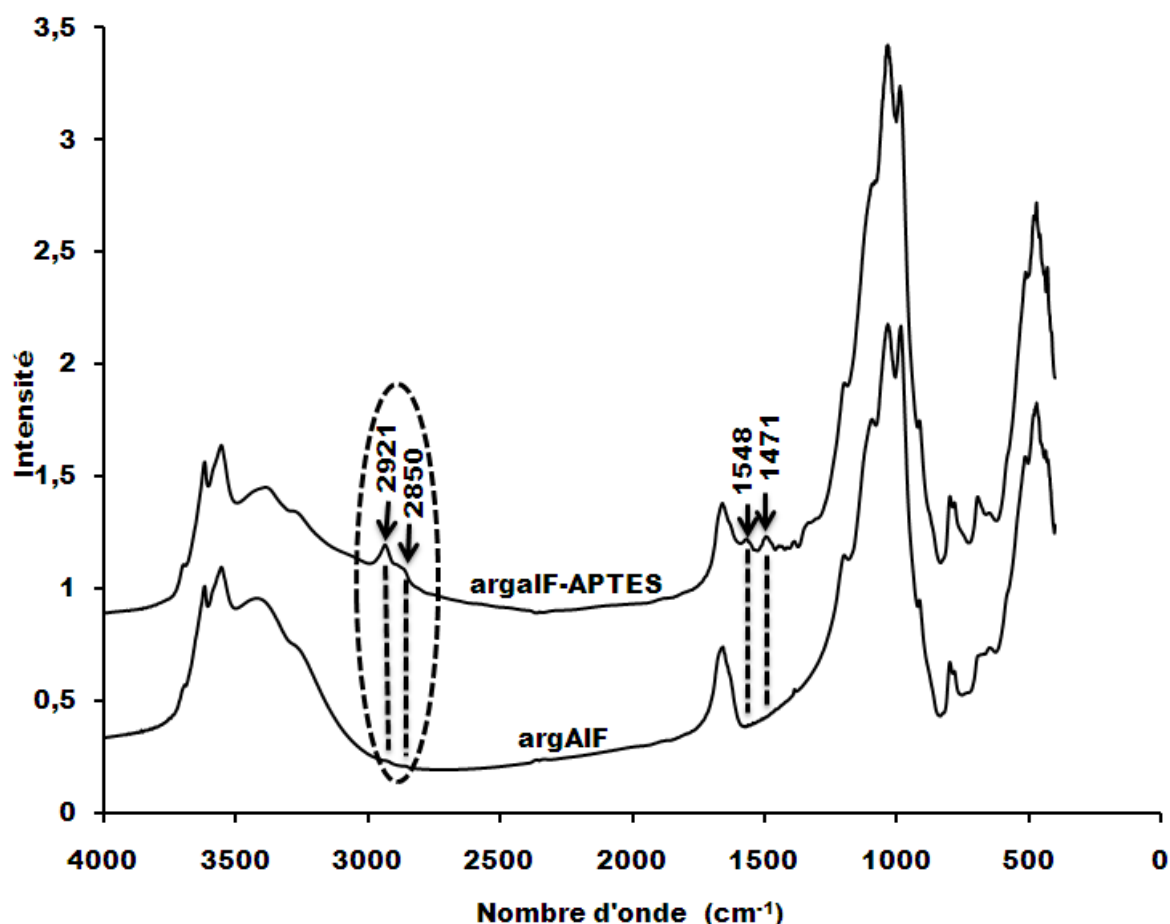


Figure 72: Spectres infrarouges des argiles *argalF* et *argalF-APTES*.

III.5. Résonance Magnétique Nucléaire de (^{29}Si) et du 13 (^{13}C)

III.5.1. Résonance Magnétique Nucléaire de (^{29}Si)

Le spectre RMN du silicium ^{29}Si de l'argile représenté sur la **figure 73** montre trois signaux à -91,84 (Q^2), à -97,55 (Q^3), et à -107,47 (Q^4). Les deux signaux intenses à -91,84 et à -97,55 ppm sont attribués aux atomes de silicium du réseau et la troisième valeur chimique trouvée à -107,3 ppm est attribuée à la présence de quartz. La palyogorskite modifiée *argalF-APTES* montre en plus de signaux cités ci-dessus d'autres signaux de types T^2 et T^3 montrant la présence de deux atomes de silicium à environnement différent dans l'organosilane fixé sur la palyogorskite. Ces deux nouveaux signaux (T^2 et T^3) qui apparaissent à -59,61 et à -67,11 ppm confirment l'existence de liaisons covalentes C-Si-O-Si et Si-O-Si formée entre l'agent silylant et les groupes silanols dispersés sur la surface de la palyogorskite.

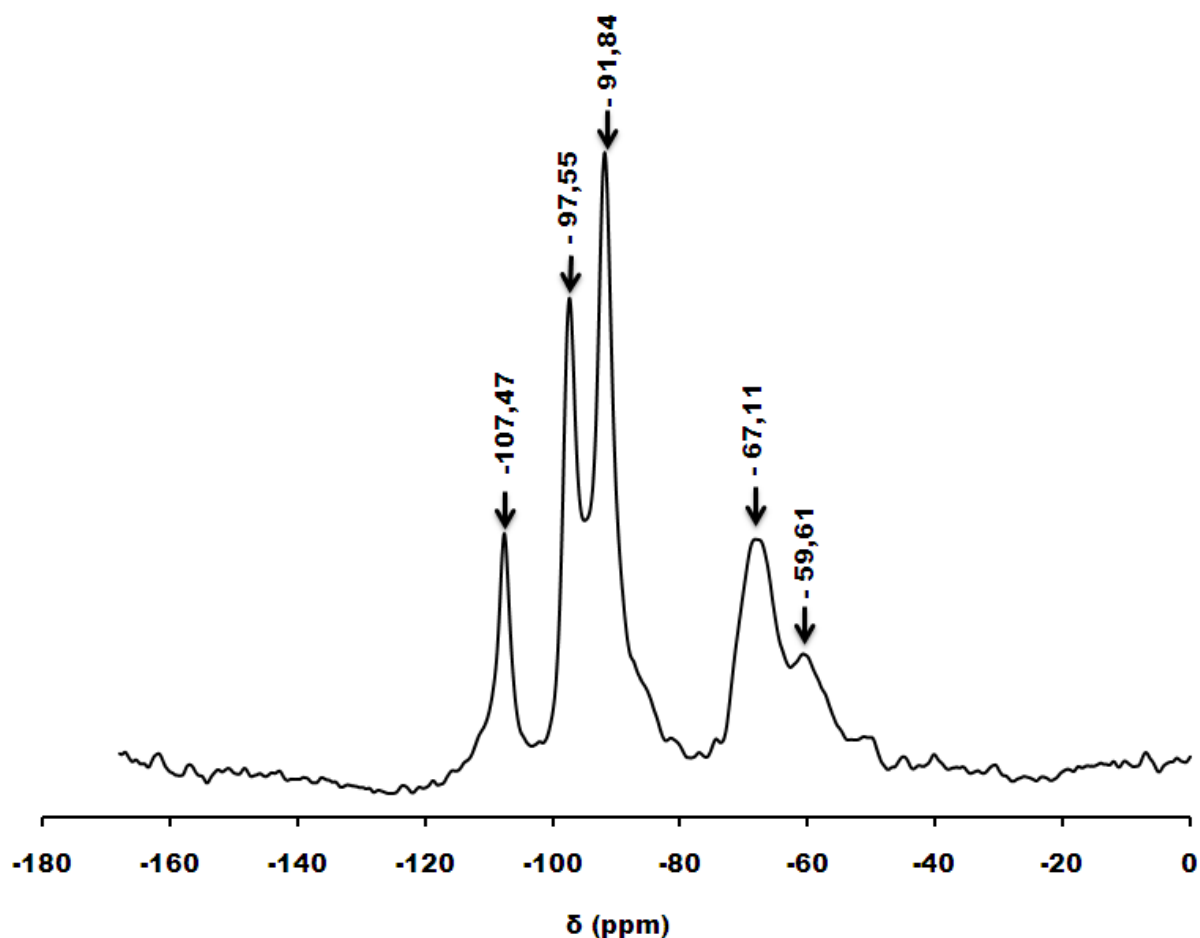


Figure 73 : Spectre RMN de ^{29}Si de l'argile argAlF-APTES.

III.5.2 Résonance Magnétique Nucléaire de (^{13}C)

L'argile argAlF-3-APTES a été aussi caractérisée par spectroscopie RMN du carbone. Sur la **figure 74** nous présentons le spectre RMN du carbone 13 (^{13}C) de l'argile greffée. L'examen de ce spectre montre l'existence de trois types de carbone.

- Le pic à 12, 29 ppm correspond au déplacement chimique d'un atome de carbone lié à un atome de silicium, deux atomes d'hydrogène et un atome de carbone ($\text{Si}-\text{C}^*\text{H}_2-\text{C}$).
- Le pic à 25,97 ppm correspond au déplacement chimique d'un atome de carbone lié à deux atomes d'hydrogène et à deux autres atomes de carbone ($\text{C}-\text{C}^*\text{H}_2-\text{C}$).
- Le pic à 44,29 ppm correspond au déplacement chimique d'un atome de carbone lié à deux atomes d'hydrogène, un autre atome de carbone et un atome d'azote ($\text{C}-\text{C}^*\text{H}_2-\text{N}$).

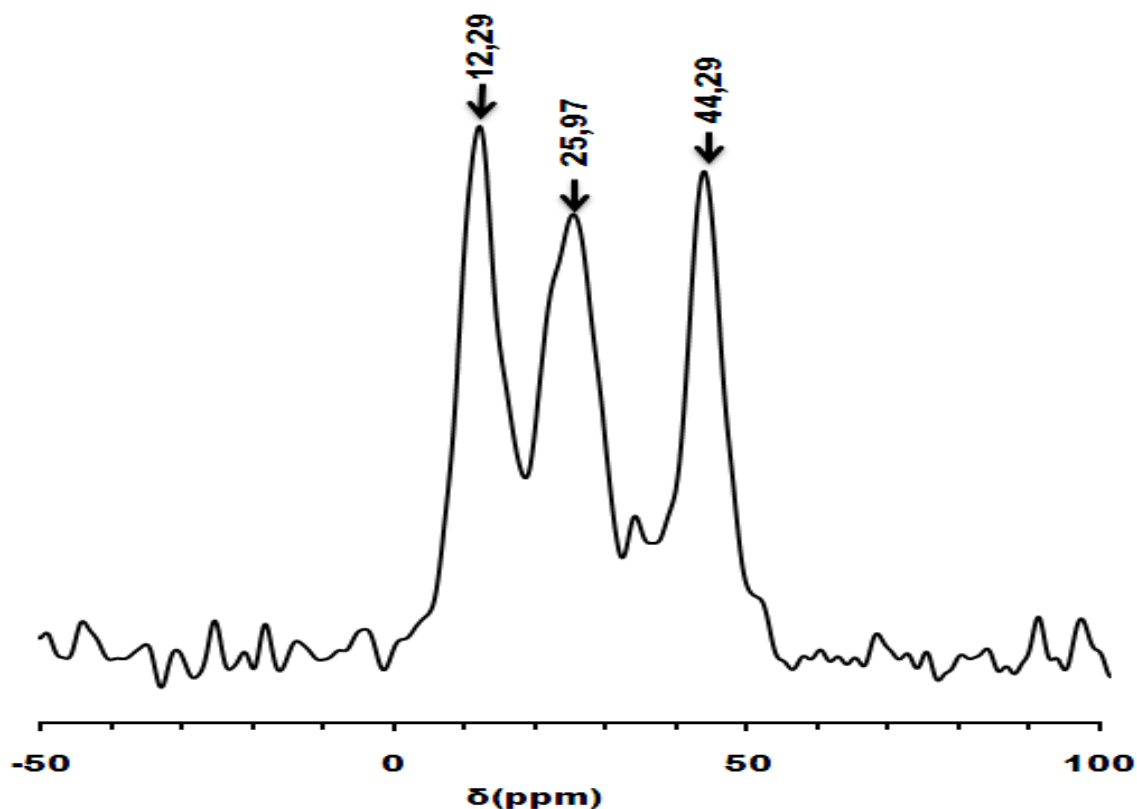


Figure 74 : Spectre RMN de ^{13}C de l'argile argAlF-APTES

III.6. Analyse Thermique

III.6.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les deux courbes représentées sur la **figure 75** montrent que les deux argiles présentent à peu près les mêmes phénomènes thermiques avec trois paliers de perte de masse pour argAlF et quatre paliers de pertes de masses pour argAlF-APTES. Le premier palier qui s'étend de 50° à 150°C correspond au départ des molécules d'eau d'hydratation et le deuxième de 150 à 300°C à l'eau zéolitique et le troisième palier à la déshydroxylation des feuillets des argiles. Ces mêmes phénomènes sont observables au niveau de la courbe de argAlF-APTES avec un autre palier entre 400-500°C correspondant à une perte de la matière organique.

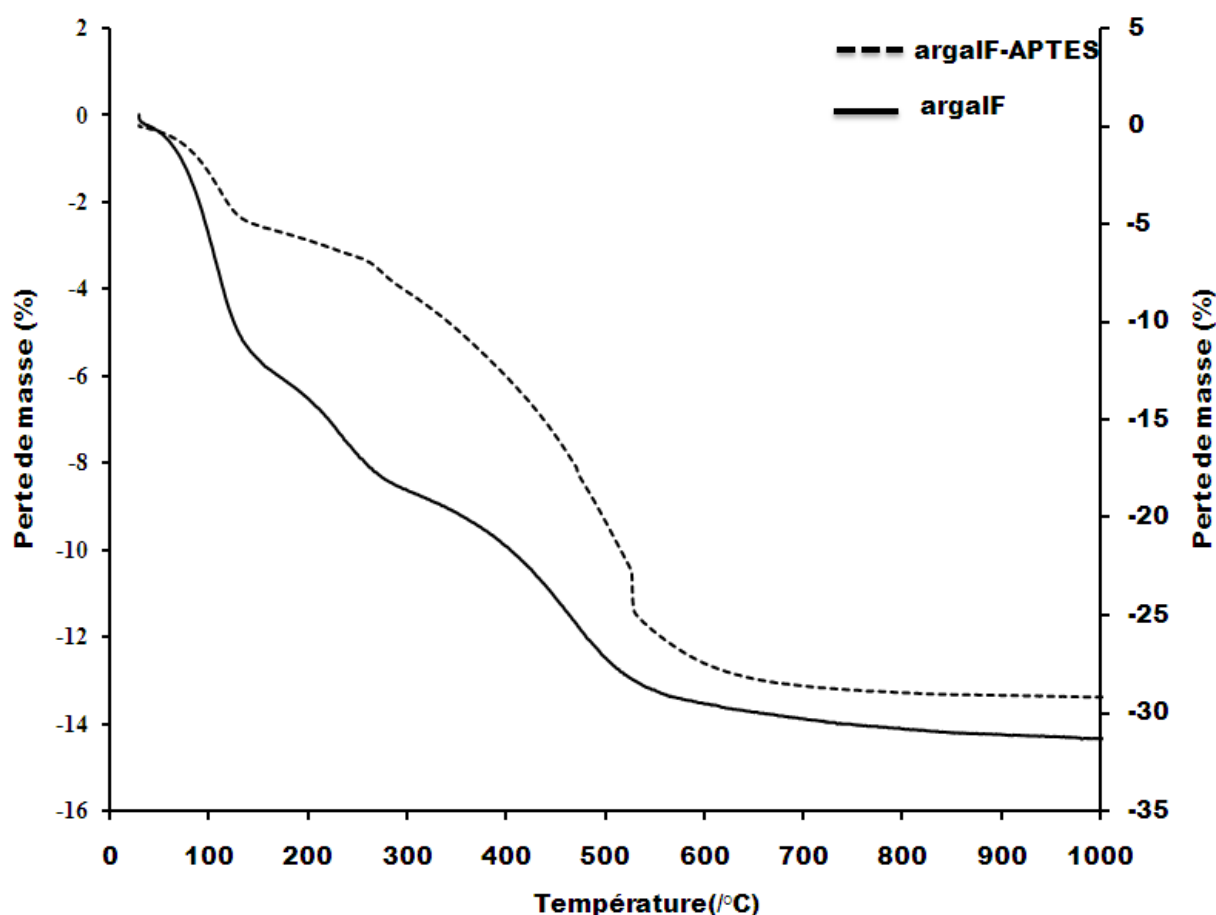


Figure 75 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles argalF et argalF-APTES.

III.5.2 Analyse thermique différentielle

La **figure 76** montre les courbes ATD enregistrées dans l'intervalle [30-1200°C], des argiles argalF, argalF-APTES. Nous observons trois pics endothermiques et un pic exothermiques dans le cas de l'argile purifiée et trois pics endothermiques et trois exothermiques dans le cas de l'argile greffée. Les deux premiers pics endothermiques, observés à [50-200°C] bien visibles dans les deux échantillons, traduisent le départ de l'eau d'hydratation. Les pics endothermiques dans l'intervalle [500-600°C], très intense dans l'argalF et faible dans argalF-APTES, correspondent à la déshydroxylation des feuillets de la l'argile argalF-APTES. La variation de l'intensité de ce pic est une conséquence de la diminution des groupements hydroxyles présent dans l'échantillon de départ. Cette diminution d'intensité s'explique par le fait que les molécules tensioactives interagissent avec l'argile suivant une réaction de condensation via les groupements OH de surface. Ceci est en parfait accord avec les résultats de DRX et de la spectroscopie FTIR. Dans l'intervalle [400 -500 °C] on note la présence d'un nouveau pic endothermique à 420°C dans l'échantillon argalF-APTES attribué à la destruction

des molécules tensioactives APTES. Le pic exothermique à 880°C correspond à la réorganisation structurale des minéraux argileux.

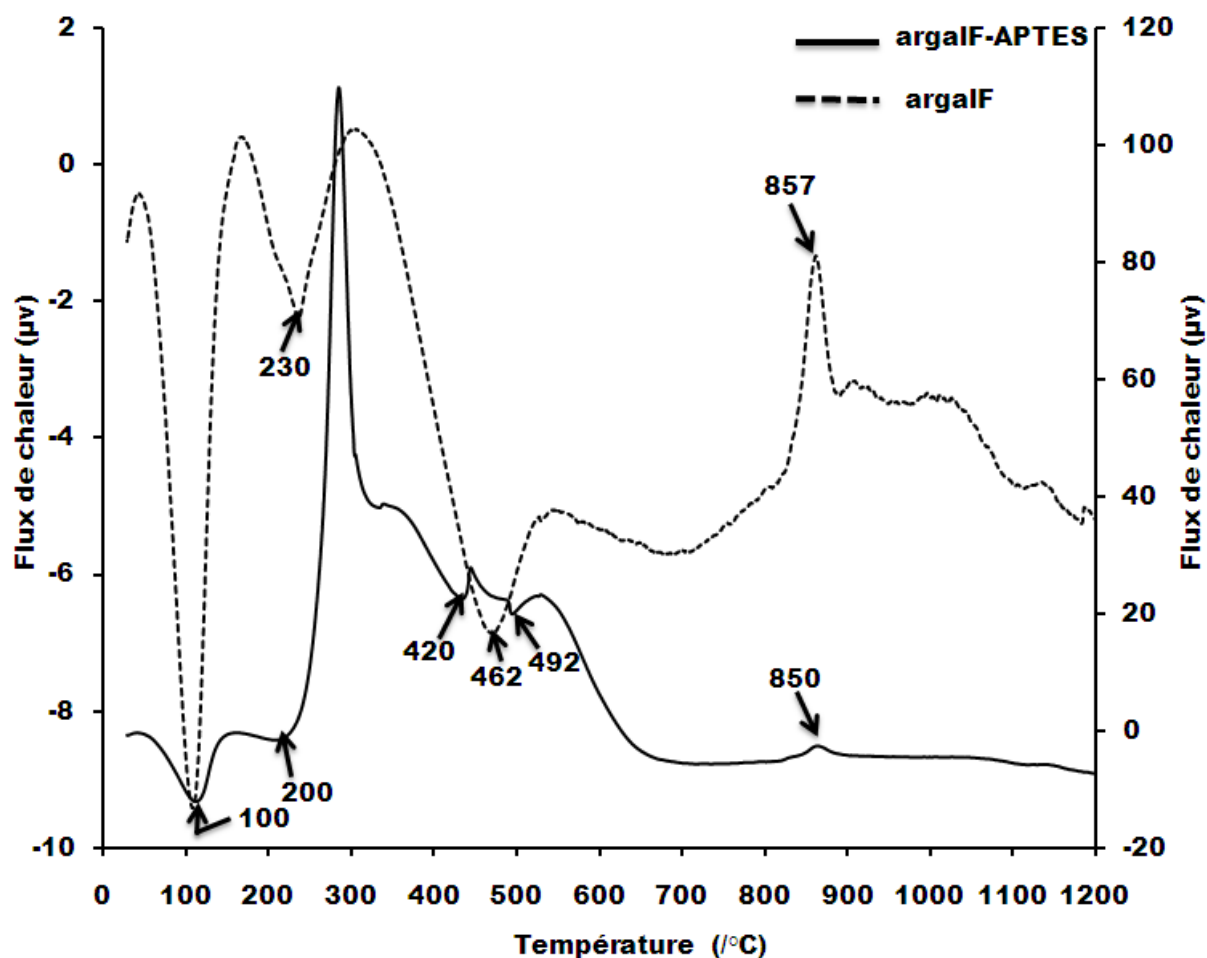


Figure 76 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles argAlF et argAlF-APTES.

III.7. Conclusion

Les techniques utilisées plus particulièrement la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du silicium (^{29}Si) combiné avec la résonance magnétique nucléaire du carbone (^{13}C) ont montré que l'organosilane s'est greffé à la surface de l'argile.

IV. Caractérisation de l'argile K-Mako-APTES

IV.1. Identification cristalline des phases

Le diagramme des rayons X des argiles K-Mako et K-Mako-APTES est représenté sur la **figure 77**. Le principal pic caractéristique de l'argile de mako apparaît à $7.1 \text{ \AA}$ et est attribué à la réflexion d_{001} de la kaolinite. Ce pic reste inchangé après traitement avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane confirmant ainsi la non fixation de l'organoilane dans l'espace interfoliaire.

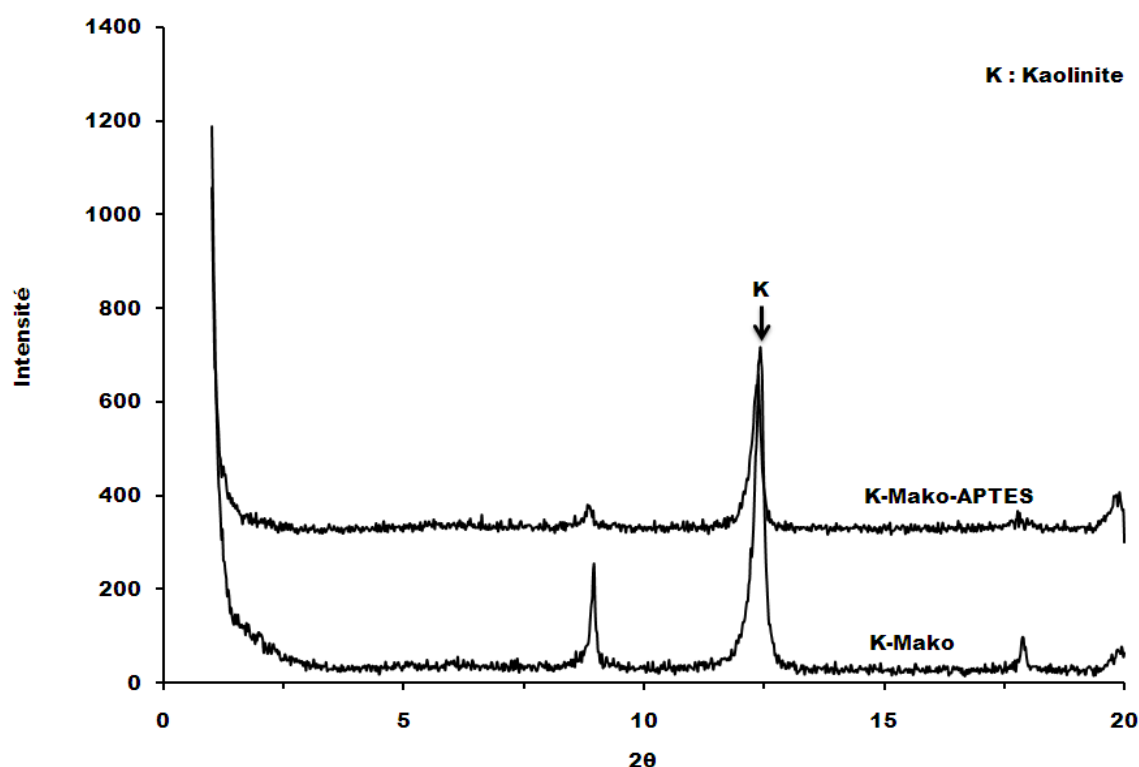


Figure 77 : Diffractogrammes des argiles K-Mako, K-Mako-APTES.

IV.2. Spectroscopie infrarouge

Nous représentons sur la **figure 78** les spectres infrarouges des deux argiles étudiées, K-Mako et K-Mako-APTES et dans le **tableau 20** des principales bandes. Les quatre bandes situées dans l'intervalle $[3200-3800]$ sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements OH. Les bandes situées à 2935 et celle à 2898 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ et celle à 1474 cm^{-1} aux vibrations de déformation des groupes CH_3 . La vibration de valence des groupements N-H apparaît à 3316 cm^{-1} .

Ces observations permettent de confirmer la présence du 3-aminopropyltriéthoxysilane.

Attribution des bandes	Fréquences de vibration (cm ⁻¹)	
	K-Mako	K-Mako-APTES
Vibrations d'élongation des OH	3698,3681, 3677,3624	3699,3682, 3678,3623
Vibration d'élongation H-O-H	3455	3454
Vibration d'élongation de N-H	-	3316
Vibration de déformation de NH ₂	-	1581
Vibration d'élongation des C-H	-	2935,2898
Vibration de déformation des C-H	-	1474
Vibration de déformation H-O-H	1642	1652
Vibrations d'élongation des Si-O-Si	1058, 1026	1096, 1002
Vibration de déformation des Al-OH	924	950
Vibration de déformation des Si-O-Si	698	697
Vibration de déformation des Al-O-Si	555	579
Quartz	798,778	801,761

Tableau 20 : Attribution des principales bandes les argiles K-Mako et K-Mako-APTES.

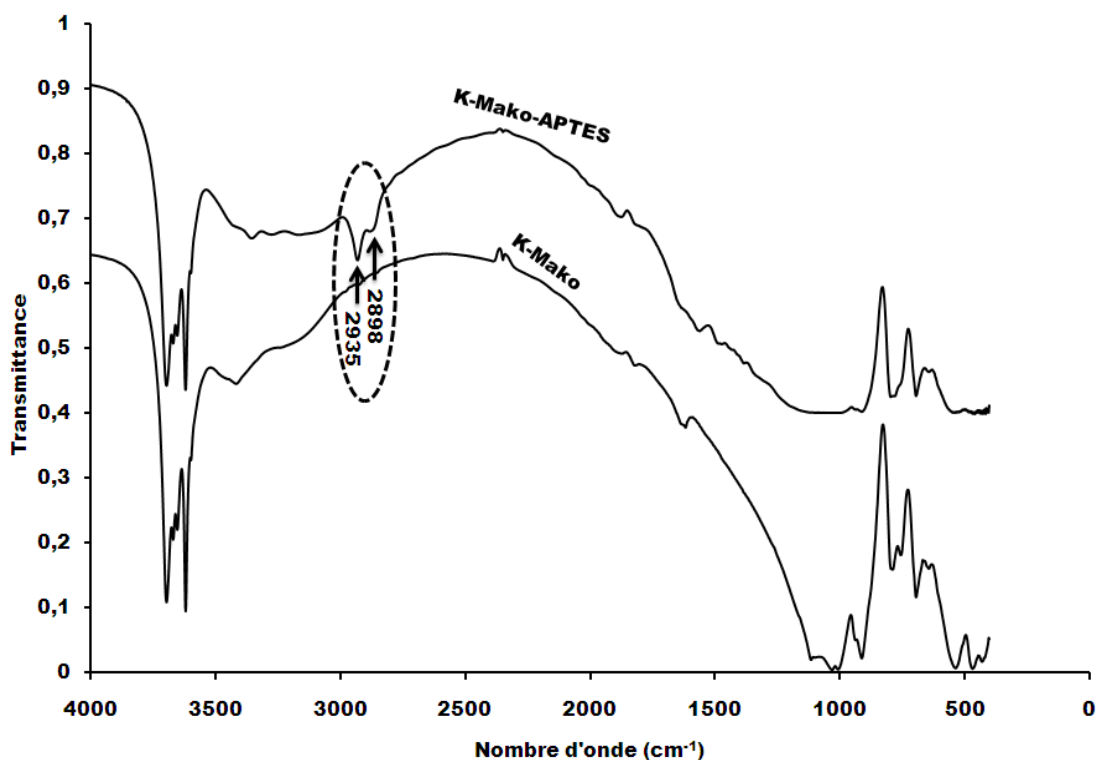


Figure 78 : Spectres infrarouges des argiles de K-Mako et K-Mako-APTES.

IV.3. Analyse Thermique

IV.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes thermogravimétriques sont représentées sur la **figure 79**. La courbe thermogravimétrique de l'argile K-Mako-APTES présente trois pertes de masse correspondant respectivement au départ des molécules d'eau d'hydratation, de la décomposition de l'organosilane et à la déshydroxylation tandis que celle de l'argile K-Mako présente deux paliers significatifs dus au départ de l'eau d'hydratation et à la déshydroxylation des feuillets des argiles.

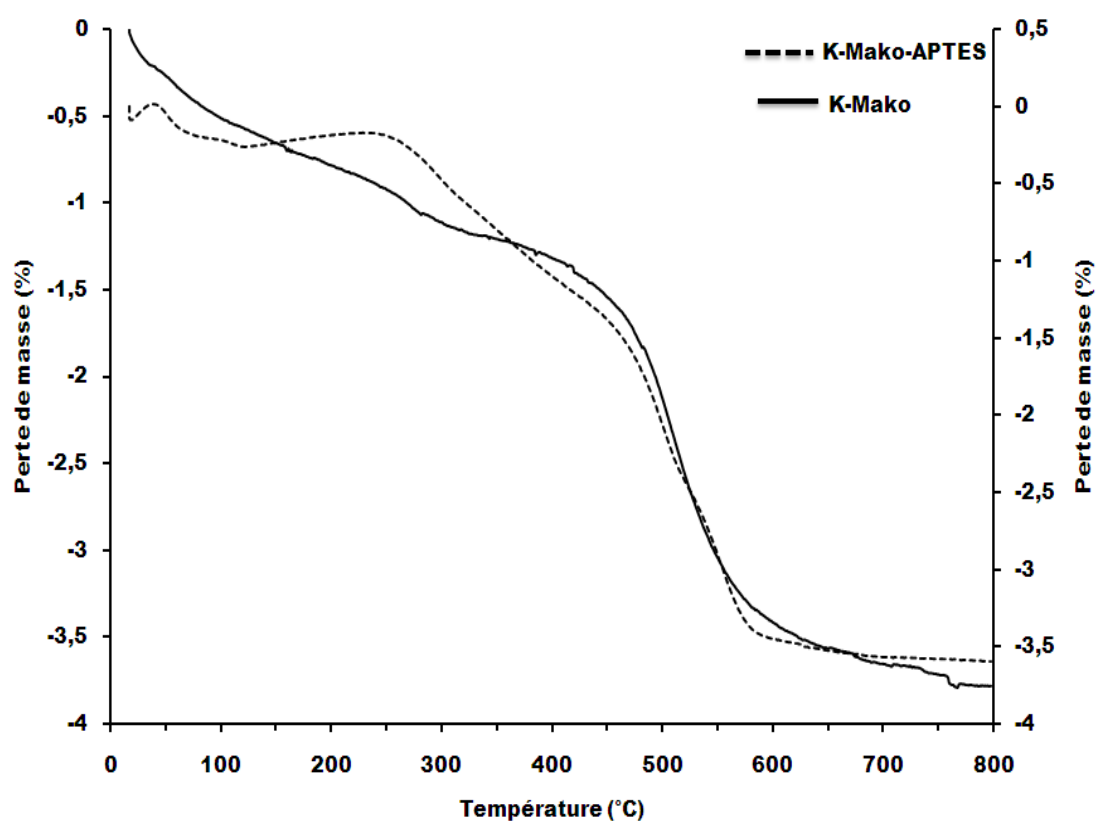


Figure 79: *Courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles K-Mako et K-Mako-APTES.*

IV.3.2. Analyse thermique différentielle

La **figure 80** montre les courbes d'analyses thermiques des argiles K-Mako et K-Mako-APTES. Nous observons des accidents endothermiques dans l'intervalle [50-200] correspondant au départ de l'eau d'hydratation et de l'eau zéolitique. Dans l'intervalle [200-400°C] on observe dans les deux courbes un pic endothermique montrant la décomposition de l'organosilane et des traces de matières organiques présentes dans l'échantillon de départ. Les pics endothermiques dans l'intervalle [500-600°C] (deux dans l'argile K-Mako-APTES et un dans K-Mako) correspondent à des phénomènes de déshydroxylation. La présence de deux pics endothermiques de déshydroxylation dans l'argile K-Mako-APTES peut s'expliquer par l'existence de deux types de OH. Ces différentes observations montrent la présence de l'organosilane dans l'argile.

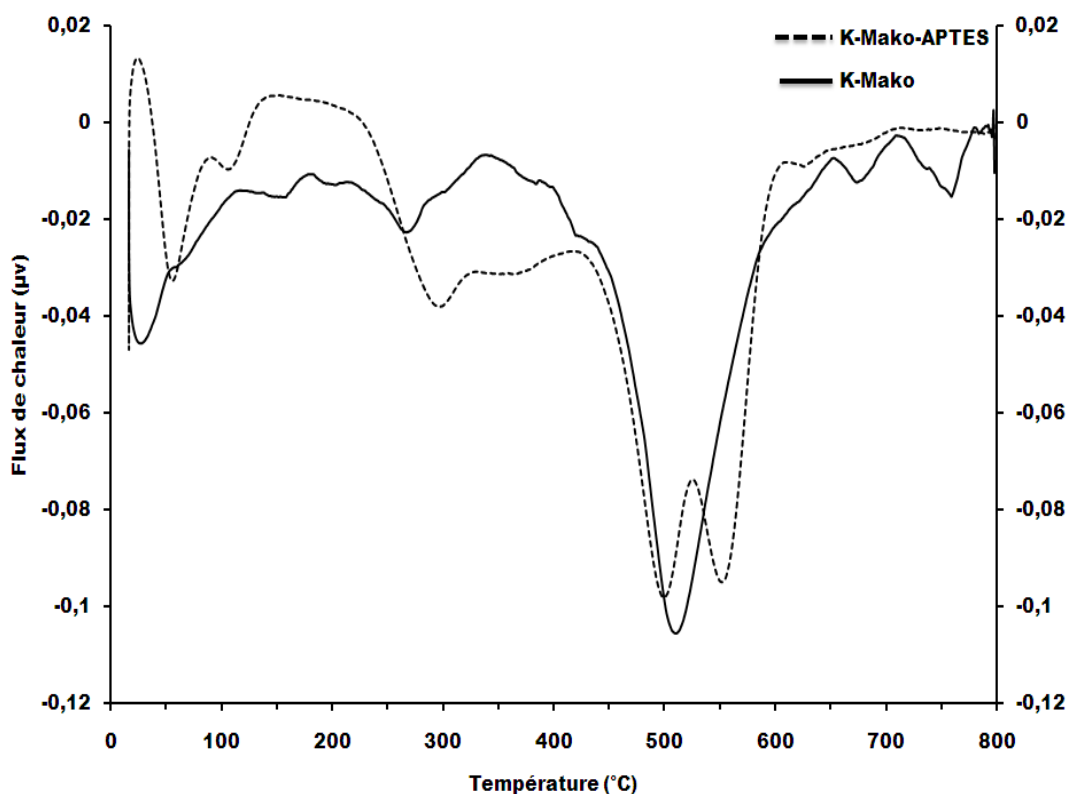


Figure 80 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles K-Mako et K-Mako-APTES.

V. Caractérisation de l'argile K-Mako-MPTMS

V.1. Identification cristalline des phases

Le diagramme des rayons X des argiles K-Mako et K-Mako-MPTMS est représenté sur la **figure 81**. Le principal pic caractéristique de l'argile de Mako apparaît à $7.1 \text{ \AA}$ et reste inchangé après traitement avec le 3-mercaptopropytriméthoxysilane (MPTMS) confirmant ainsi la non présence de l'organoilane dans l'espace interfoliaire.

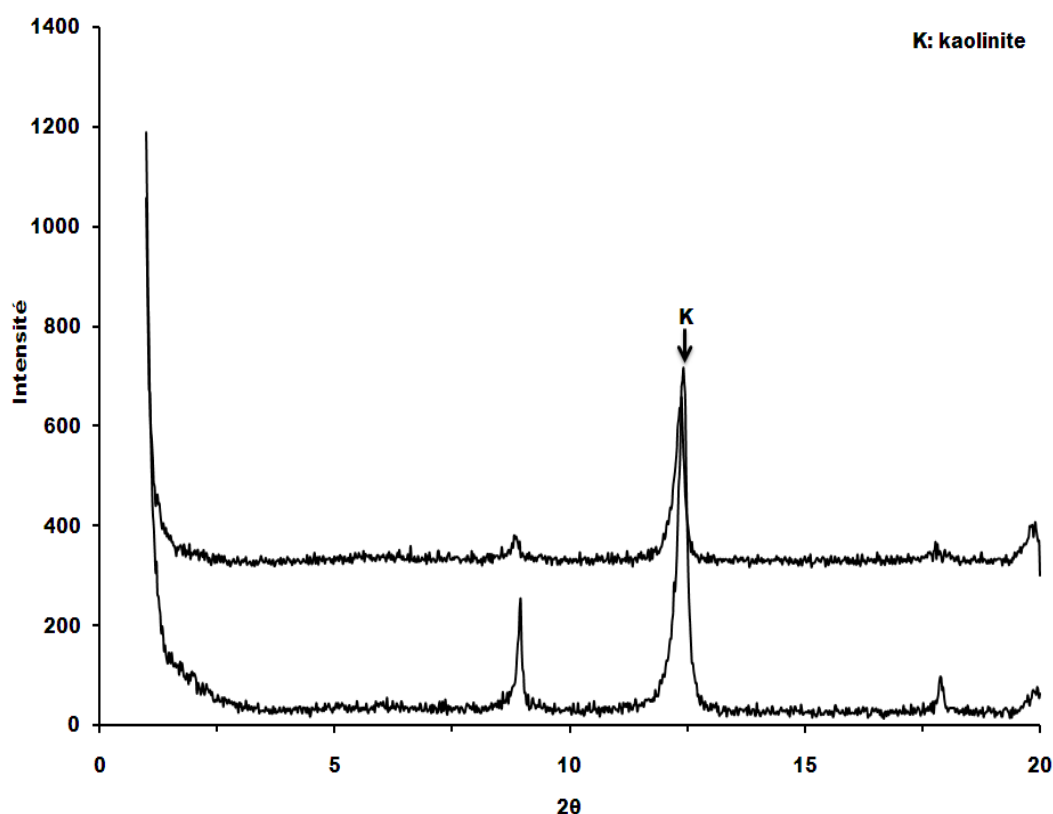


Figure 81 : *Diffractogrammes des argiles K-Mako, K-Mako-MPTMS.*

V.2. Spectroscopie infrarouge

Sur la **figure 82** est représenté les spectres infrarouges des argiles étudiées, K-Mako et K-Mako-MPTMS et les principales bandes des argiles dans le **tableau 21**. On observe dans l'intervalle $[3200-3800]$ les quatre bandes caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements OH de la kaolinite. Les bandes situées à 2934 et celle à 2877 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ et celle à 1474 cm^{-1} aux vibrations de déformation des groupes CH_3 . Ces observations permettent de confirmer la présence du 3-mercaptopyltriméthoxysilane.

Attribution des bandes	Fréquences de vibration (cm ⁻¹)	
	K-Mako	K-Mako-MPTMS
Vibrations d'élongation des OH	3698,3681, 3677,3624	3699,3682, 3678,3623
Vibration d'élongation H-O-H	3452	3455
Vibration d'élongation des C-H	-	2934,2877
Vibration de déformation des C-H	-	1474
Vibration de déformation H-O-H	1642	1658
Vibrations d'élongation des Si-O-Si	1062, 1038	1074, 1029
Vibration de déformation des Al-OH	925	938
Vibration de déformation des Si-O-Si	698	699
Vibration de déformation des Al-O-Si	562	579
Quartz	798,778	801,771

Tableau 21 : Attribution des principales bandes des argiles K-Mako et K-Mako-MPTMS.

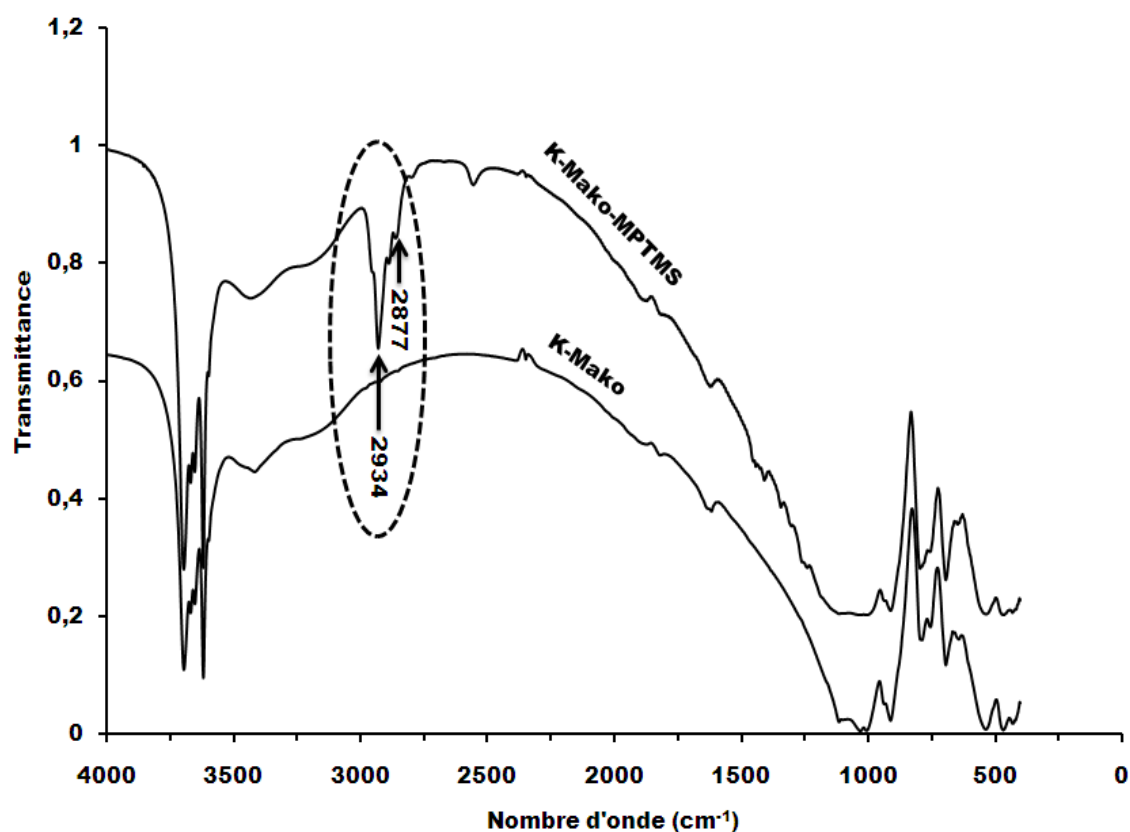


Figure 82 : Spectres infrarouges des argiles K-Mako et K-Mako-MPTMS.

V.3. Analyse Thermique

V.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les deux courbes sont représentées sur la **figure 83**. La courbe thermogravimétrique de l'argile K-Mako montre deux paliers correspondant à des pertes de masses dues au départ de l'eau d'hydratation et aux phénomènes de déshydroxylation. La courbe de l'argile K-Mako-MPTMS ne montre pas de perte de masse significative vers les basses températures. Le premier palier est attribué à la perte de masse due à la décomposition du mercaptopropyltriméthoxysilane et le deuxième palier à la déshydroxysilation des OH non engagés de la réaction de condensation.

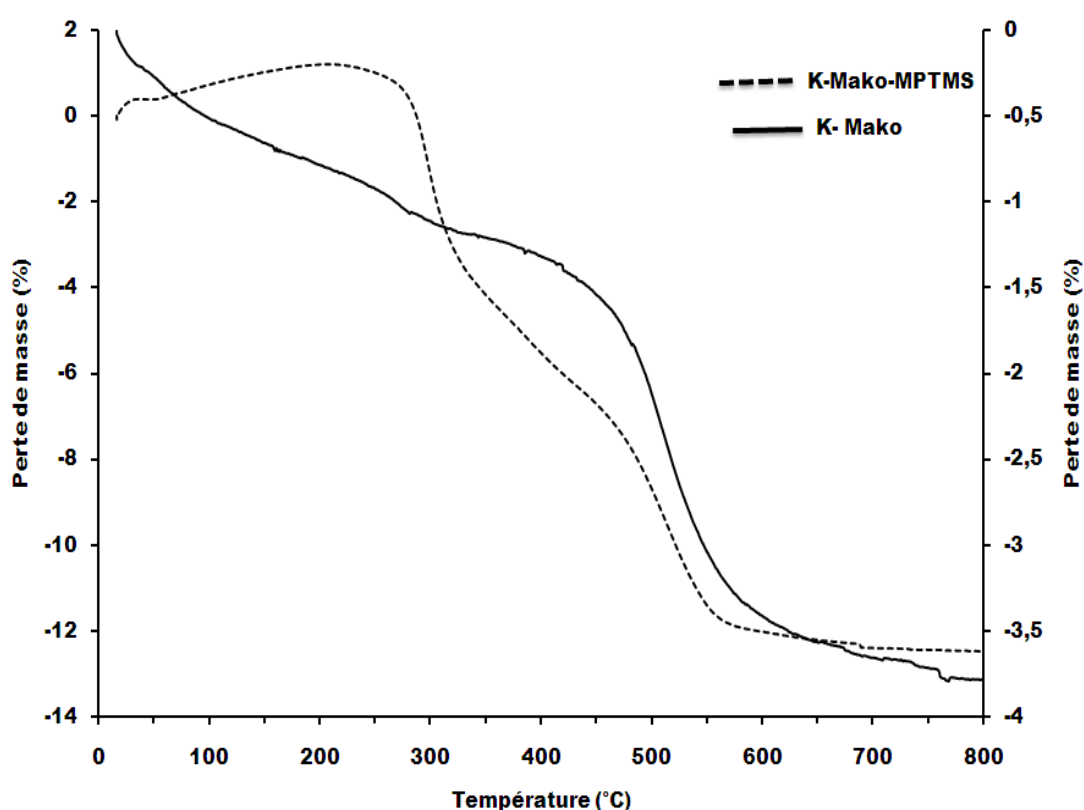


Figure 83 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles K-Mako et K-Mako-MPTMS.

V.3.2. Analyse thermique différentielle

La **figure 84** montre les courbes d'analyses thermiques des argiles K-Mako et K-Mako-MPTMS. Nous observons des accidents endothermiques dans l'intervalle [50-200] correspondant au départ de l'eau d'hydratation et de l'eau zéolitique dans les deux argiles. Dans l'intervalle [200-400°C] on observe dans les deux courbes un pic endothermique. Le pic endothermique de faible intensité dans l'argile K-Mako est attribué à la décomposition des

traces de matières organiques présentes dans l'échantillon de départ. Dans l'argile K-Mako-MPTMS, le pic endothermique très intense à 300°C résulte d'une part à la destruction de la matière organique présente dans l'argile de départ et d'autre part à la décomposition de l'oragossilane.

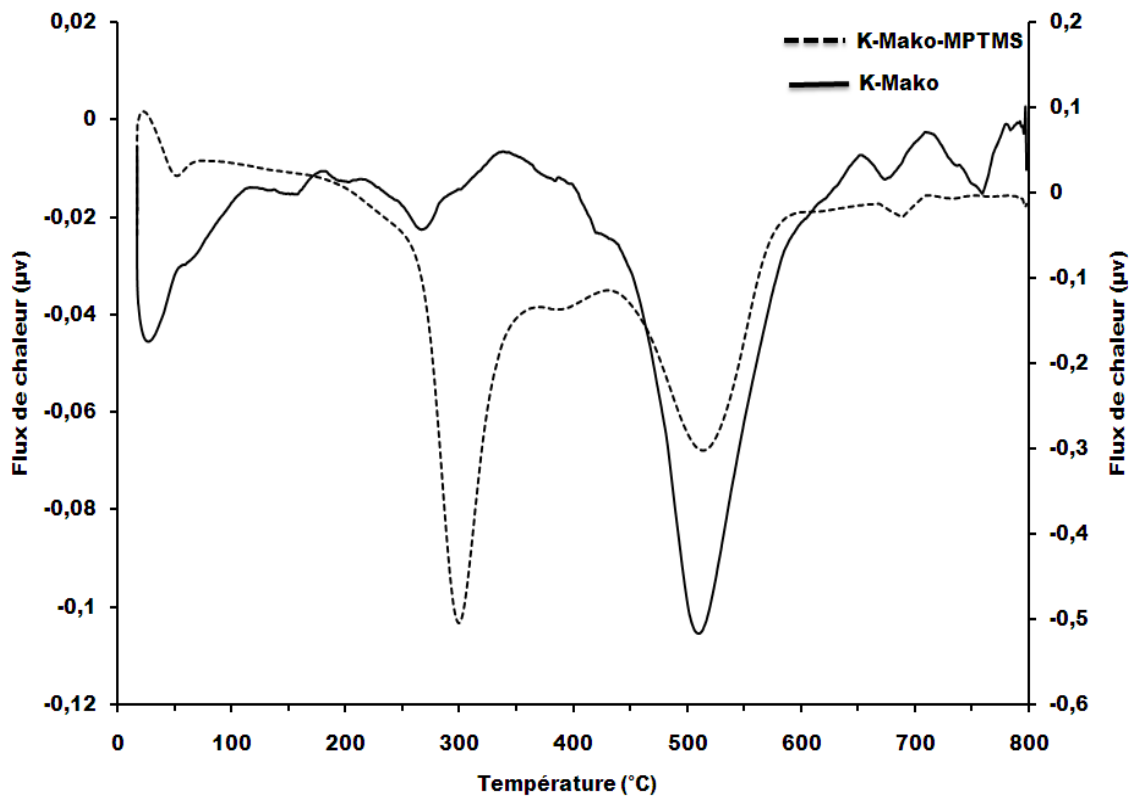


Figure 84 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles K-Mako et K-Mako-MPTMS.

VI. Caractérisation de l'argile K-Mako-DMSO

VI.1. Identification cristalline des phases

Le diagramme des rayons X des argiles K-Mako et K-Mako-DMSO est représenté sur la **figure 85**. Le principal pic caractéristique de l'argile de mako apparaît à $7,1 \text{ \AA}$ et est attribué à la réflexion d_{001} de la kaolinite. Après traitement avec le diméthylsulfoxyde on observe un déplacement de ce pic de $7,1 \text{ \AA}$ à $11,14 \text{ \AA}$ [144-145]. Cette augmentation de la distance interfoliaire d_{001} montre la présence moléculaires de DMSO dans l'espace interfoliaire.

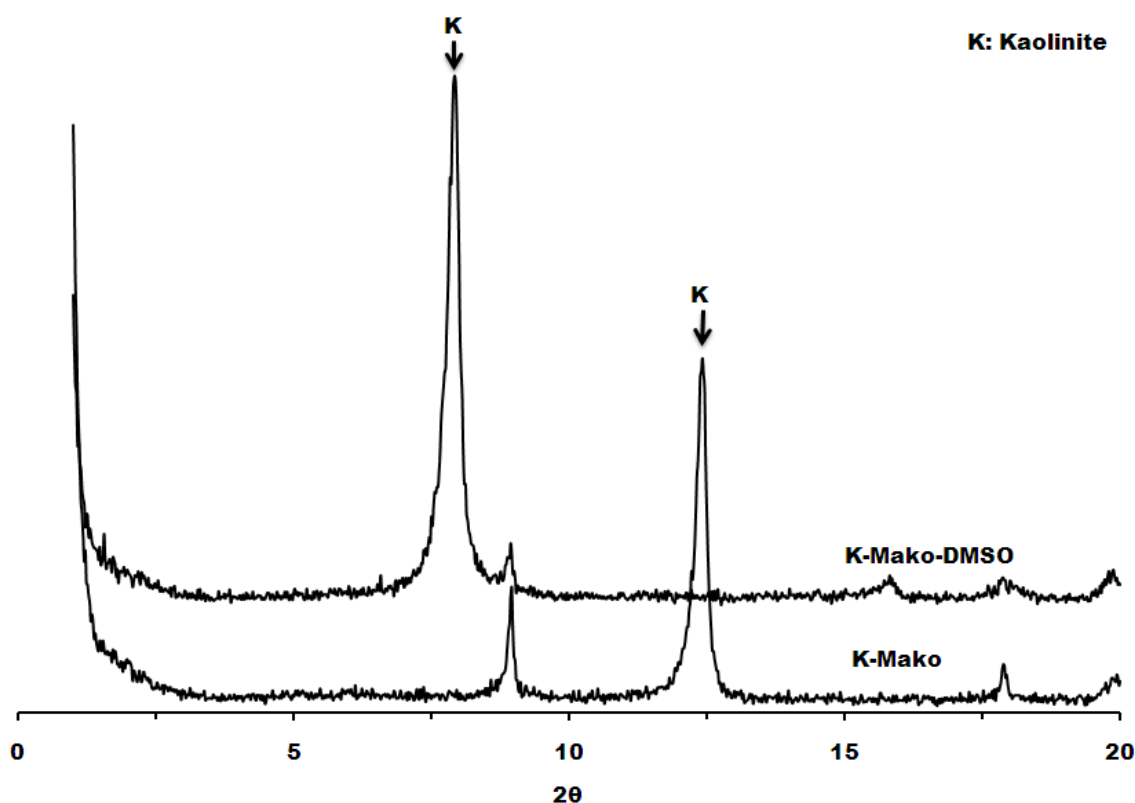


Figure 85 : *Diffractogrammes des argiles K-Mako, K-Mako-DMSO.*

VI.2. Spectroscopie infrarouge

Nous reproduisons sur la **figure 86** les spectres infrarouges des argiles étudiées, K-Mako et K-Mako-DMSO et les principales bandes des argiles dans le **tableau 22**. Les quatre bandes situées dans l'intervalle $[3200-3800]$ sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements OH. Les vibrations de valence des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ apparaissent à 3030 et 2940 cm^{-1} . La grosse bande centrée à 1000 cm^{-1} est due aux vibrations de valence de Si-O-Si de la kaolinite.

Attribution des bandes	Fréquences de vibration (cm ⁻¹)	
	K-Mako	K-Mako-DMSO
Vibrations d'élongation des OH	3698,3681, 3677,3624	3699,3682, 3678,3623
Vibration d'élongation H-O-H	3455	3454
Vibration d'élongation des C-H	-	3030,2940
Vibration de déformation des C-H	-	1474
Vibration de déformation H-O-H	1642	1652
Vibrations d'élongation des Si-O-Si	1058, 1026	1096, 1002
Vibration de déformation des Al-OH	924	950
Vibration de déformation des Si-O-Si	698	697
Vibration de déformation des Al-O-Si	555	579
Quartz	798,778	801,761

Tableau 22 : Attribution des principales bandes des argiles K-Mako et K-Mako-DMSO.

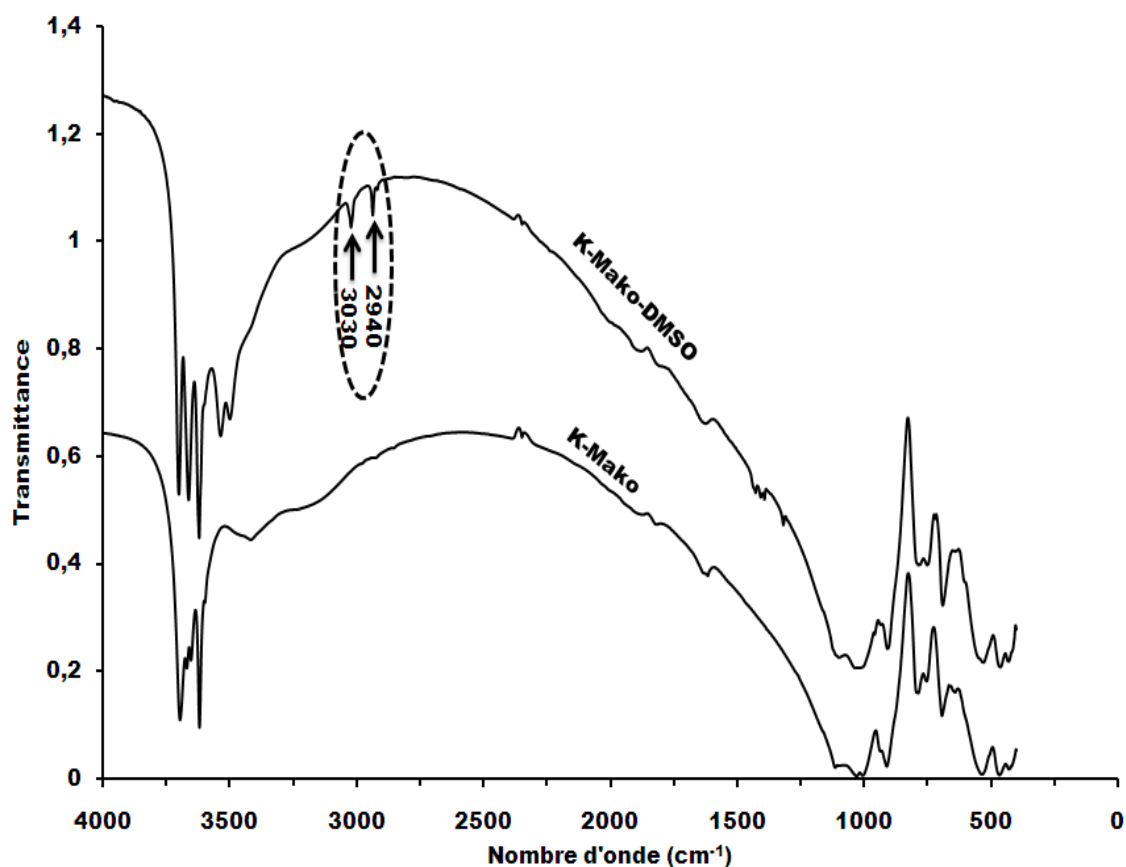


Figure 86 : Spectres infrarouges des argiles K-Mako et K-Mako-DMSO.

VI.3. Analyse Thermique

VI.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les deux courbes sont représentées sur la **figure 87**. La courbe thermogravimétrique de l'argile K-Mako montre deux paliers correspondant à des pertes de masse dues au départ de l'eau d'hydratation et aux phénomènes de déshydroxylation. La courbe de l'argile K-Mako-DMSO montre une perte de masse significative qui débute vers 150°C et se termine à 550°C. Dans cet intervalle on note la perte de masse associée à la destruction de l'organosilane et du départ des groupements hydroxyles.

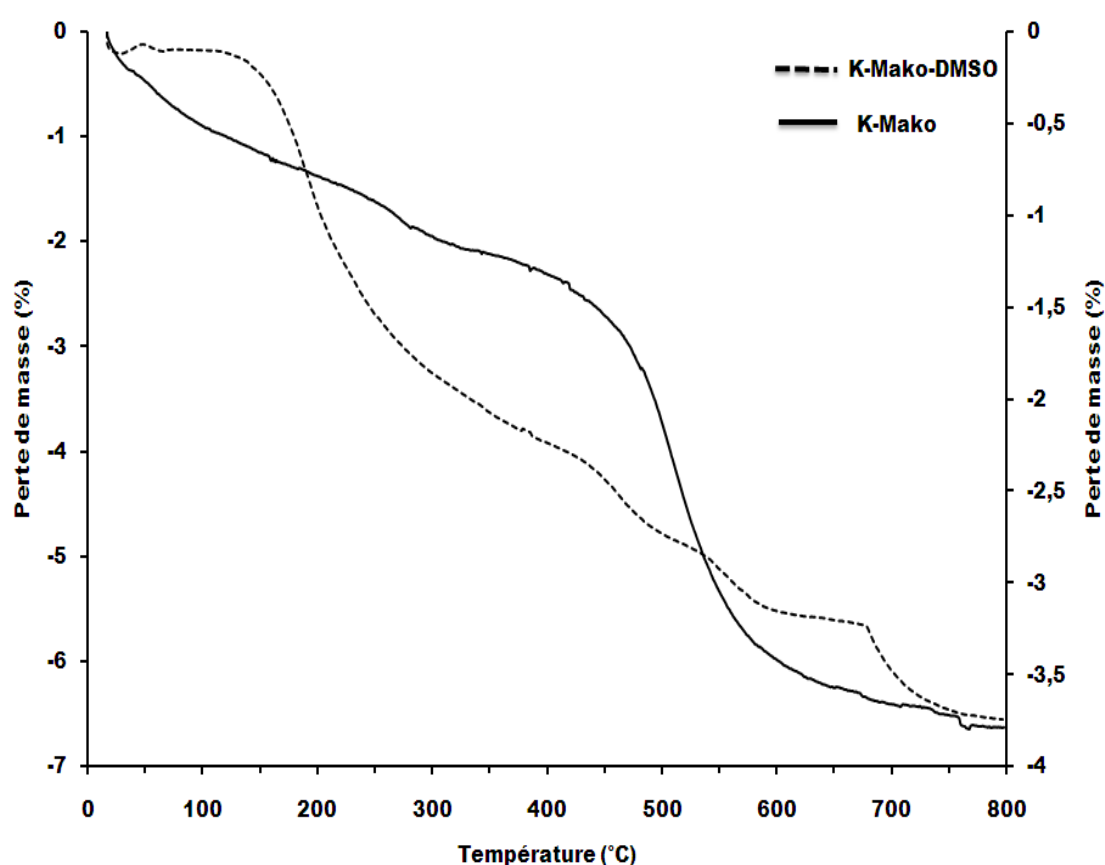


Figure 87 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des argiles K-Mako et K-Mako-DMSO.

VI.3.2. Analyse thermique différentielle

Les courbes de l'analyse thermique différentielle des argiles K-Mako et K-Mako-DMSO sont représentées sur la **figure 88**. Nous observons un pic endothermique dans l'intervalle [50-150°C] pour les deux courbes. Ce pic endothermique correspond au départ de l'eau d'hydratation. Les pics endothermiques dans l'intervalle [150-300°C], très intenses dans l'argile K-Mako-MPTMS et faibles dans l'argile K-Mako, correspondent à la destruction de

l'organosilane. La diminution du pic endothermique vers 525°C dans l'argile K-Mako et l'apparition de deux pics endothermiques à 475°C et à 525°C dans l'argile K-Mako-MPTMS montrent d'une part que l'organosilane réagit avec l'argile via les groupements hydroxydes et d'autre part qu'après réaction il existe dans l'organosilane deux types d'hydroxyde dont leur déshydroxylation à donner ces deux pics endothermiques.

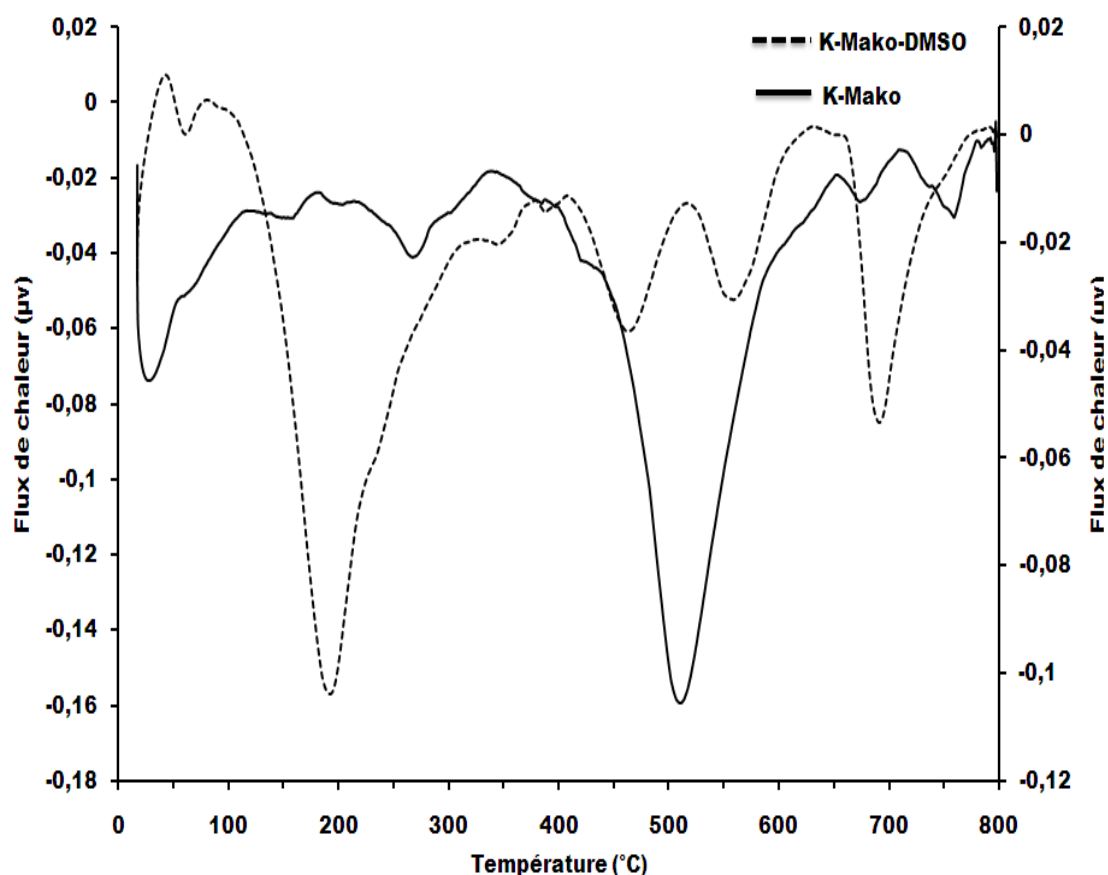


Figure 88 : Courbes d'analyse thermique différentielle des argiles K-Mako et K-Mako-DMSO.

VI.4. Conclusion

Les techniques utilisées plus particulièrement la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge ont montré que le 3-aminopropyltriéthoxysilane et le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane se sont greffés à la surface de l'argile de K-Mako tandis que le diméthylsulfoxyde s'est intercalé entre les feuillets de l'argile K-Mako.

CHAPITRE V : PIEGEAGE DES METAUX LOURDS PAR LES ARGILES

I. INTRODUCTION

Dans les pays développés le traitement des eaux, contaminées par les métaux lourds est effectué en utilisant des techniques très avancées telles que la séparation par des membranes liquides [146] ou par des résines chélatantes ou échangeuses d'ions [147] ou encore par les procédés de précipitation-filtration qui est une méthode peu orneuse mais compliquée à mettre en œuvre. Bien que l'utilisation des résines chélatantes et la séparation membranaire soient des méthodes simples, leur coût reste très élevé vu qu'elles mettent en jeu des réactifs chélatants dont la synthèse est souvent orneuse. Dès lors, bon nombre d'études sont orientées durant ces dernières années vers le développement de matériaux adsorbants de métaux lourds qui peuvent être utilisés même dans les pays en voie de développement. Ainsi, des résultats prometteurs ont été obtenus en évaluant la capacité de sorption des métaux lourds par des matériaux tels que les roches siliceuses [148], l'alumine modifié [149], les zéolites modifiés [150-151] et les biomatériaux comme la biomasse [152-153] et les argiles modifiées, auxquelles nous nous intéressons dans le présent travail sont parmi les adsorbants de métaux lourds les plus étudiés récemment, comme en témoignent les nombreuses publications traitant de ce sujet [154-160].

Le but de ce chapitre est d'étudier l'adsorption des métaux lourds sur les argiles argF2, argF2-APTES, argAlF, argAlF-APTES et de argile de Mako.

II. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

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 vont des temps courts (quelques minutes à 2 heures), [161-163], jusqu'à des durées dépassant 24 heures [164-165]. L'étude de l'influence du temps d'agitation a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique. Le protocole expérimental se déroule comme suit :

Une série d'échantillons est préparée en mettant en contact 0,1g d'argile et 80mL d'une solution de Pb(II) de concentration 10^{-4} mol/L. Le pH de la suspension est ensuite ajusté à la

valeur 6,5 par ajout de NaOH ou HCL 0,1mol/L. Après réaction, la suspension est filtrée et la quantité du Pb(II) fixée sur les argiles est calculée par la méthode des restes :

$[Pb(II)] \text{ fixée} = [Pb(II)] \text{ initiale} - [Pb(II)] \text{ solution}$.

Chaque point de la figure correspond à une expérience. L'influence du temps de réaction et de la concentration initiale du plomb (II) sur l'adsorption sont examinés.

II.1. Cinétique d'absorption du Plomb sur argB, argF2 et argF2-APTES

Les trois courbes représentées sur la **figure 89**, nous montrent que la cinétique d'adsorption du Plomb (II) sur les trois argiles argB, argF2 et argF2-APTES est relativement rapide. Le maximum d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes de contact, avec un pourcentage d'adsorption de l'ordre de 60 %, 65% et 88% respectivement.

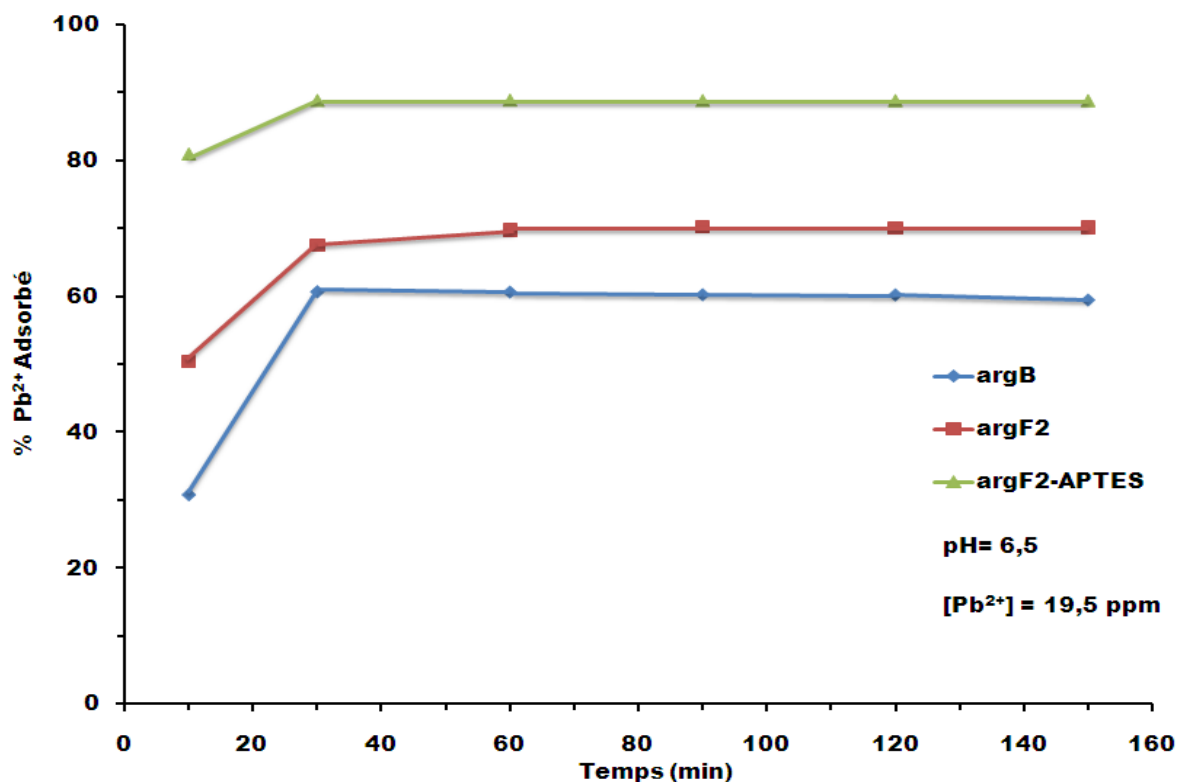


Figure 89 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Pb(II) sur argB, argF2 et argF2-APTES.

II.2. Cinétique d'adsorption du Plomb sur argAlB, argAlF et argAlF-APTES

Les trois courbes représentées sur la **figure 90** sont similaires à celles représentées sur la **figure 89** et montrent une cinétique d'adsorption relativement rapide du Plomb (II) sur les trois argiles argAlB, argAlF et argAlF-APTES. On voit que Le maximum d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes de contact, avec un pourcentage d'adsorption de l'ordre de 69 %, 70% et 93% respectivement.

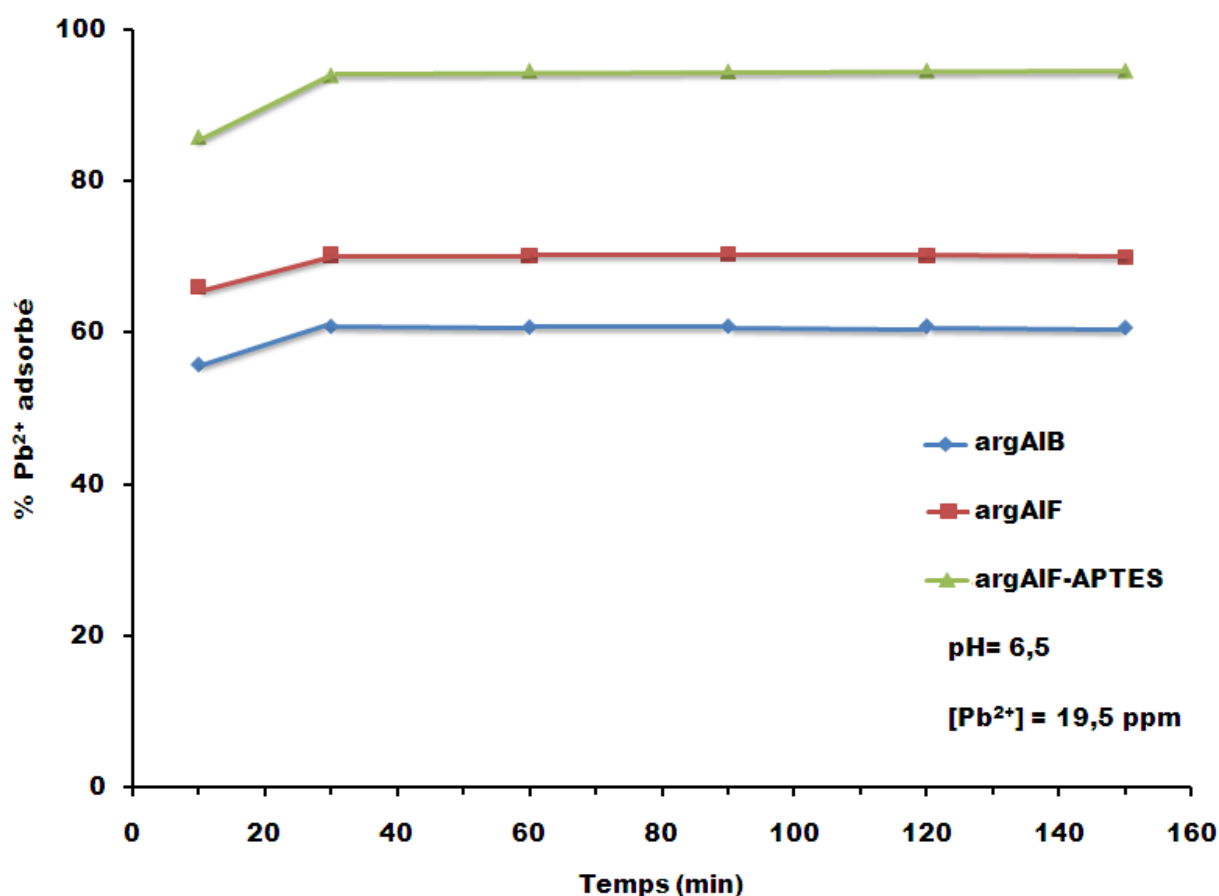


Figure 90 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Pb(II) sur les argiles argAlB, argAlF et argAlF-APTES.

II.3. Conclusion

Les résultats montrent que les cinétiques d'adsorption des argiles sont identiques et le temps de contact est de 30mn. Les argiles greffées adsorbent mieux que les argiles purifiées qui à leur tour adsorbent mieux que les argiles naturelles. On n'en conclut que l'adsorption de Pb²⁺ sur les argiles argF2-APTES et argAlF-APTES avec un pourcentage maximum de 88 % et 93%

respectivement révèlent que les groupes fonctionnels amino sur la surface des argiles participent à l'adsorption via les atomes d'azote N donneurs d'électrons.

III. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat sur l'adsorption

III.1. Sur les argB, argF2 et argF2-APTES

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude de l'adsorption du Pb(II) par les argiles, nous avons examiné l'adsorption à différentes concentrations.

Les courbes de la **figure 91** présentent les quantités adsorbées en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat pour les argiles argB, argF2 et argF2-APTES. La concentration initiale varie de 5- 60mg/L. On voit que l'adsorption est maximale à partir de 10 mg/L avec un pourcentage d'adsorption de l'ordre de 58 % ,69% et 89% respectivement pour les trois argiles et au dessus de cette concentration la quantité adsorbée diminue.

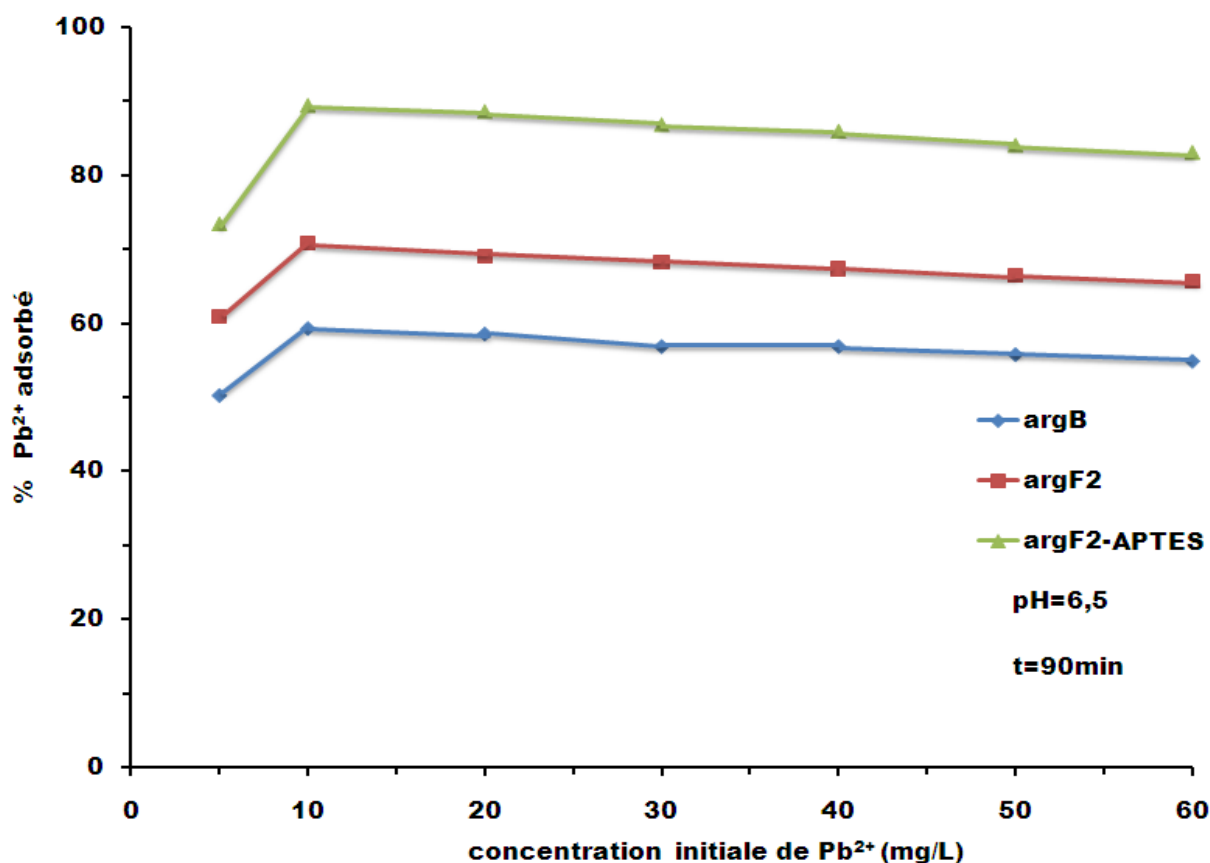


Figure 91: Influence de la concentration sur l'adsorption du Pb(II) sur la argB, argF2 et argF2-APTES.

III.2. Sur les argalB, argalF et argAlF-APTES

Les courbes de la **figure 92** présentent les quantités de Pb^{2+} adsorbées en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat pour les argiles argAlB, argAlF et argAlF-APTES. La concentration initiale varie de 5-60mg/L. On voit que l'adsorption est maximale à partir de 20 mg/L avec un pourcentage d'adsorption de l'ordre de 60 %, 65% et 93%.

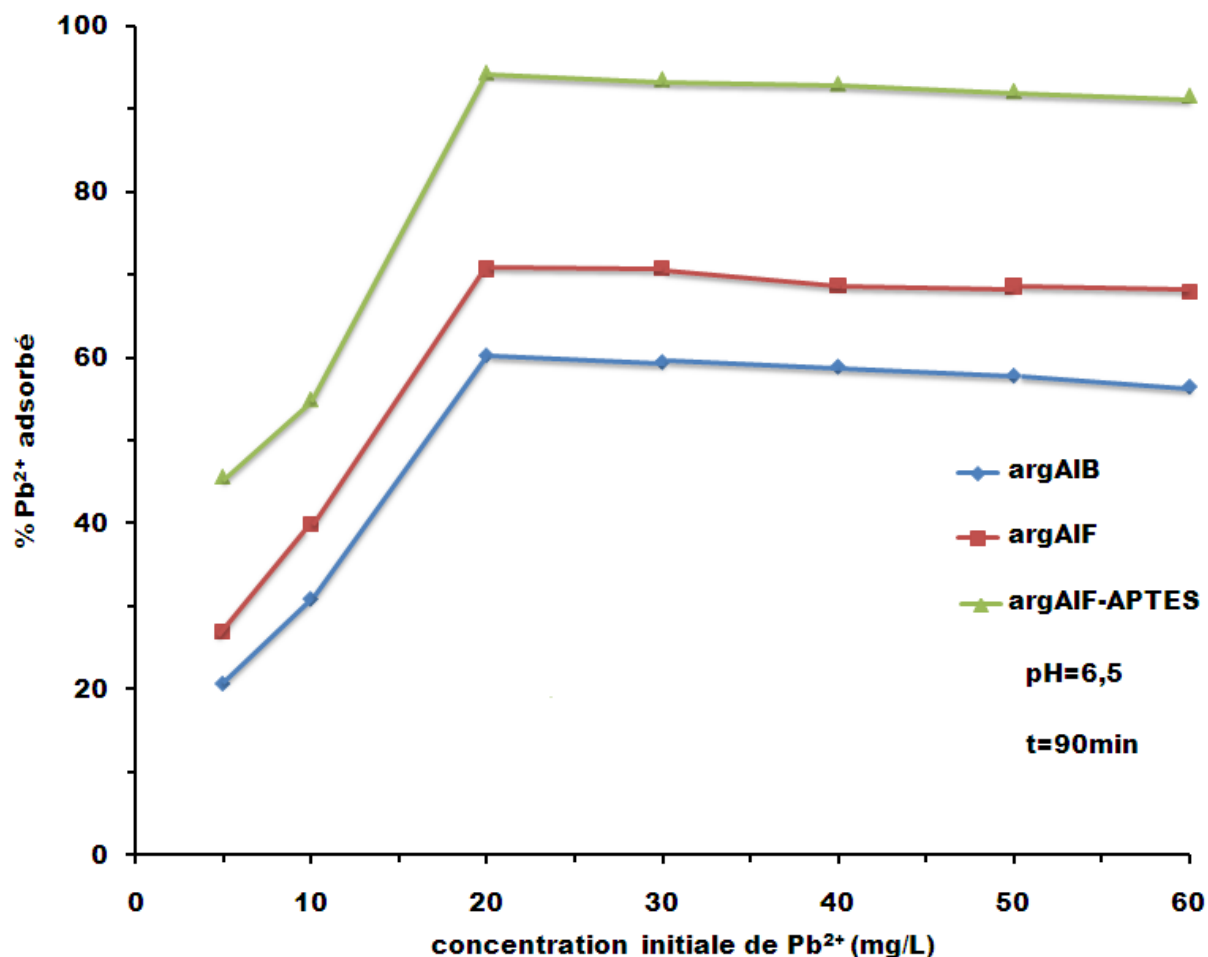


Figure 92: Influence de la concentration sur l'adsorption du Pb(II) sur argAlB, argAlF et argAl-APTES.

III.3. Conclusion

Les argiles greffées absorbent mieux que les argiles purifiées qui à leur tour adsorbent mieux que les argiles naturelles. On voit que les courbes traduisant la quantité de plomb adsorbée en fonction de la variation de la concentration initiale en plomb atteignent un maximum de 10mg/L pour les argiles argB, argF2, argF2-APTES et 20mg/L pour les argiles argAlB, argAlF et argAlF-APTES. Au-delà de ces concentrations, les quantités adsorbées diminuent. Ceci est dû au phénomène de relargage. La quantité maximale adsorbée par l'argile à base de palygorskite est le double de celle adsorbée par les argiles à base de kaolinite. Ceci est en

accord avec les propriétés physico-chimiques de ces argiles plus particulièrement la capacité d'échange cationique et la surface spécifique grande.

IV. Adsorption sur l'argile K-Mako

Le pourcentage de rétention de la kaolinite et de la kaolinite modifié est représenté dans le **tableau 23** ci-dessous. Les résultats montrent que la kaolinite naturelle a une capacité d'adsorption très faible pour le cuivre Cu^{2+} (7.8 %). Cette faible adsorption a été améliorée par la modification des argiles en utilisant des organosilanes comme le 3-aminopropyltriéthoxy silane (APTES) le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) le diméthylsulfoxyde (DMSO) pour la fonctionnaliser. Les composés ainsi obtenus ont un pouvoir adsorbant plus important.

argiles	Cu^{2+} (5.10^{-4} M) V = 100 mL t (%)	Hg^{2+} (5.10^{-4} M) V = 100 mL t (%)	Cd^{2+} (5.10^{-4} M) V = 100 mL t (%)	Pb^{2+} (5.10^{-4} M) V = 100 mL t (%)
K- Mako	7,9	16,5	10,3	45,7
k -Mako–DMSO	70,9	29,9	36,5	52,5
K-Mako-MPTMS	90,1	93,7	70,2	50,7
k- Mako-APTES	99,3	88,3	75,9	79,4

Tableau 23 : Pourcentage de Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} adsorbé par les argiles K-Mako, K -Mako–DMSO, K-Mako-MPTMS, K- Mako-APTES

CONCLUSION GENERALE

La présente étude avait pour objectif la caractérisation et la valorisation de certaines argiles naturelles du Sénégal et leur utilisation dans le piégeage des métaux lourds.

Nous avons pu d'une part caractériser ces argiles naturelles et leurs fractions extraites et d'autre part montré qu'il est possible de synthétiser à partir de ces argiles d'origine sénégalaise des complexes organo-argileux qui sont utilisés pour la rétention des métaux lourds.

Les échantillons d'argile soumis aux analyses chimiques, minéralogique et physiques fournissent les indications suivantes.

➤ Sur le plan minéralogique, l'argile de Allou Kagne est formée essentiellement de palygorskite, de sépiolite, de kaolinite et de quartz tandis que les argiles de Keur Saër, du cap des biches et de Mako sont formées de kaolinite et de quartz. Les analyses chimiques et physico-chimiques comme la surface spécifique et les analyses élémentaires ont montré la présence d'argiles de type 2/1 non détectées par la diffraction des rayons X.

➤ L'analyse chimique a montré que les échantillons d'argile étudiés contiennent pratiquement les mêmes espèces chimiques sous forme d'oxyde mais avec des pourcentages différents. Il est à noter que les argiles de Keur Saër, du cap des biches et de Mako ont un pourcentage en alumine (Al_2O_3) faible comparé à celui de la kaolinite pure. Ce phénomène s'explique par un faible processus de kaolinisation ou à la présence des argiles de type 2/1 non détectées par DRX.

➤ L'analyse texturale indique que les argiles de Keur Saër, du cap des biches et de Mako sont formées essentiellement de plaquettes hexagonales confirmant la kaolinite comme minéral principal par contre l'argile de Allou Kagne est formée de fibres disposées de façon aléatoire indiquant la présence de palygorskite et de la sépiolite.

La détermination de la surface spécifique et de la capacité d'échange cationique a montré que les argiles de Keur Saër, du cap des biches et de Mako formées essentiellement de kaolinite ont des capacités d'échange cationique faibles mais des surfaces spécifiques supérieures à celle de la kaolinite pure. L'augmentation de cette surface spécifique comparée à celle de la kaolinite pure se justifie par la présence de quartz comme impuretés et d'argile de type 2/1 qui ont de grande surface spécifique. La surface spécifique de l'argile de Allou Kagne qui est de $155,03\text{ m}^2/\text{g}$ est en bon accord avec les résultats de la littérature.

Les échantillons d'argile à savoir l'argile de Keur Saër de Allou Kagne ont été modifiés par greffage avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) tandis que l'argile de Mako a été modifiée d'une part par intercalation chimique du diméthoxysulfoxyde (DMSO) et d'autre part par greffage covalent avec des organosilanes comme 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) enfin d'obtenir de nouveaux complexes appelés complexes organo-argileux. Ces nouveaux matériaux ont été caractérisés par des techniques physico-chimiques du solide (DRX, MEB, BET, IR).

Les matériaux obtenus par modification des fractions extraites des argiles naturelles de Keur Saër et de Allou Kagne avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) sont utilisés pour l'adsorption du plomb et les argiles K-Mako-APTES, K-Mako-MPTMS, K-Mako-DMSO pour l'adsorption du plomb, du cuivre, du mercure et du cadmium. Les résultats ainsi obtenus concernant la cinétique d'une part et d'autre par la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale en ion métallique sont satisfaisants dans la mesure où ils corroborent les résultats trouvés dans la littérature. Les argiles greffées adsorbent mieux que les fractions extraites et ces dernières adsorbent mieux que les argiles brutes.

Il faut noter aussi que le temps maximum de rétention est indépendant de la nature de l'argile et que les argiles à base de la palygorskite adsorbent plus que celles à base de kaolinite. Ce résultat était prévisible car les argiles à base de palygorskite ont une capacité d'échange cationique et une surface spécifique plus grande.

Nous constatons les résultats obtenus au cours de ce travail, nous allons dans la suite entreprendre l'étude des quantités adsorbées en fonction du pH.

Les argiles de Allou Kagne, constituées essentiellement de palygorskite peuvent avoir de nombreuses applications industrielles (litière pour les animaux, rétention de pesticides).

Les argiles greffées peuvent aussi être utilisées pour tester leur efficacité vis à vis des pesticides.

Les argiles de Keur Saër à base de Kaolinite peuvent servir comme matériaux de construction mais surtout leurs fractions argileuses pourront permettre la fabrication d'objets artisanaux plus durables.

REFERENCES

- [1]- L Zhoua & L Wang: Selective removal for Pb^{2+} in aqueous environment by using novel macroreticular PVA beads. *Journal of Hazardous Materials*; **181**, 2010, 898-907
- [2]- K.G Bhattacharyya & S.S Gupta: Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*; **140**, 2008, 114–131
- [3]- A Sari., M Tuzen., D Citak & M Soylak: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of $Pb(II)$ from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*; **149**, 2007, 283-291.
- [4]- M.Q Jiang., Q.Q Wang., X.Y Jin & Z.l Chen: Removal of $Pb(II)$ from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*; **170**, 2009, 332-339
- [5]- M. Erdemoğlu., S Erdemoğlu., F Sayılkan., M Akarsu., Ş Şener., H Sayılkan: Organo-functional modified pyrophyllite: Preparation, characterisation and $Pb(II)$ ion adsorption property. *Applied Clay Science*; **27**, 2004, 41-52.
- [6]- JM Patkowska., A Hursthouse & H P Kij: The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behavior of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit. *Environment International*; **31**, 2005, 513-521.
- [7]- M.F Brigatti., C Lugli & L Poppi: Kinetiss of heavy metal removal and recovery in sepiolite. *Applied clay Science* ; **16**, 2000, 45-57.
- [8]- G Brighenti & P Macini : Perméabilité des couches argileuses aux effluents polluants. Geoconfine 93, Arnould, Barrès et Côme (eds). Balkema, Rotterdam, ISBN.1993.
- [9]- A.G Sanchez., E.A Ayuso & J de Blaso: Sorption of heavy metals from industrial waste water by lox-cost mineral silicates. *Clays Minerals*; **34**, 1998, 469-477.
- [10]-F. Ayari., E. Srasra & M. Trabelsi-Ayadi: Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée. *J. Phys. IV France*; **122**, 2004, 229-234.
- [11]- R. N Yong & T. W Sheremata: Effect of chloride ions on adsorption of Cadmium from a landfill leachate. *Can. Geotech. J*; **28**, 1991, 378-387.
- [12]- R .N Yong & C Phadung: PH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Can. Geotech. J* ; **30**, 1993, 821-830.
- [13]- N Gabteni : Géochimie analytique et expérimentale des éléments traces dans les sols. F. S. T. Thèse 3ème cycle, pp 136, 1986.

- [14]- H.A Elliot., M.R Liberati: Properties Affecting Retention of Heavy Metals from Wastes to Northeastern U. SP. Soils. In «Proceedings 13th Mid-Atlantic Waste Conference». *Ann Arbor Science*, MI, 1981.
- [15]- L Citeau: « Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu)».Thèse de l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon; pp 236, 2004.
- [16] – E A Ayus & A G Sanchez: Removal of cadmium from aqueous solutions by palygorskite. *J. Hazard. Mater*; **147**, 2007, 594-600.
- [17]- B Benguella & H Benaissa. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research*; **36**, 2002, 2463-2474.
- [18]- A Demirbas., E Pehlivan., F Gode., T Altun & G Arslan : Adsorption of Cu(II), Zn (II), Ni (II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. *J. Colloid Interface Science*; **282**, 2005, 20-25.
- [19]- A Sari., M Tuzen & M. Soylak: Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay, *Journal. Hazard. Mater*; **144**, 2007, 41-46.
- [20]-C Zhu., Z Luan., Y. Wang & X. Shan: Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM), *Sep. Purification Technologie* ; **57**, 2007,161-169.
- [21]-M B diop., A D Kane., A D Sarr., A A Ndiaye., M Gomina., A Bouguerra: Valorisation des rejets de traitement d'attapulgitite de Allou Kagne en boue de forage : caractérisation et études expérimentale. *J . Soc. Ouest- Afr.Chim* ; **21**, 2006, 19 -27.
- [22] I Diouf: Etude et valorisation des argiles céramiques de la région économique de Dakar Thiès : Application de la réalisation des céramiques. Thèse de 3^{ème} cycle, 2010.
- [23]- F Bouzrara: Thèse de magistère, université de Constantine, 1998.
- [24]- J Thorez: Practical identification of clay minerals: a handbook for teachers and students in clay mineralogy, 1976.
- [25]-L Bruno & M Michel: Notions de géologie. Mont-Royal, Modulo, 3^{ème} édition revue et augmentée, pp 565, 1992.
- [26]- Eslinger & Peaver: Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM short course 22.SOC Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- [27]- D M Moore & J R C Reynolds : (editors) X-ray diffraction and the identification and Analysis of clay Minerals, Oxford Univ, Press, pp 322, 1989.
- [28]- S Caillère., S Henin & M Rautureau : Minéralogie des Argiles: 1. Structures et Propriétés Physico-Chimiques, 2. Classification et Nomenclature. Masson Paris, pp 184, 1982.

- [29]- S W Bailey: Structures of layer silicates. In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, G W Brindley G et Brown. (Eds). *Mineralogical Society, London*, pp 2 – 123,1980.
- [30]- P F Luckham,. and S. Rossi, *Adv. Colloid Interface Science*; **82**, 1999, 43-92.
- [31]- S Caillère: Minéralogie des argiles, Tome I et II, *Ed. Masson*, 1982.
- [32]- G Besson., A Decarreau., A Manceau., J Sanz. & H Suquet: Organisation interne du feuillet, I : Connaissance du feuillet. In : Matériaux argileux : structure, propriétés et application, Ouvrage collectif sous la direction de A. Decarreau, *Société Française de Minéralogie et de Cristallographie* ; Paris, pp 5-25, 1990.
- [33]- K L Konan: Matériaux Céramiques et Traitements de Surface. Thèse de l'Université de Limoges, 2006.
- [34]- R Calvet : Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris, 2003.
- [35]- G Sposito : The Surface Chemistry of Soils. Oxford Univ. Press, New York, 1984.
- [36]-L Sigg., W Stumm & P Behra : Chimie des milieu aquatiques. *Masson*, Paris, pp 391, 1992.
- [37]- F G W Bleam: The nature of cation-substitution sites in phyllosilicates. *Clays Miner*; **38**, 1990, 527-536
- [38]- M Stadler & P W Schindler: Modeling of H^+ and Cu^{2+} adsorption on calciummontmorillonite. *Clays and Clay Minerals*; **41**, 1993, 288-296.
- [39]- E Bergaya & M Vayer: CEC of clays, Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*; **12**, 1997, 275-280.
- [40]- R Morel: Les sols cultivés. Ed. Lavoisier, Paris, 1996.
- [41]- B Velde: Introduction to clay minerals: chemistry, orgins uses and envirenmental significance. Chapman et Hall, London, pp 256, 1992.
- [42] -H H Mauray: Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *App Clay Sci*; **17**, 2002, 207-221.
- [43] - H H Maury: Clay overview mineral application, *App Clay Sci*; **5**, 1999, 379-395.
- [44] - H H Mauty: Clay overview mineral application today and tomorrow, *App Miner*; **34**, 1999, 39-49.
- [45] - J Lanniceli: Polymer reinforcement with amino and mercaptosilane grafted kaolin. *Miner Metall Process*; **8**, 1999, 135-138.
- [46] - I E Odom: Smectite clay minerals. Properties and uses. *Philos. trans. R. Soc. London. Ser; A* **311**, 1984, 391-409.

- [47] - C Nkombou., A Njoya. D Njopwouo & R Wandji: Intérêts économiques des matériaux argileux. Actes de la 1^{ère} conférence sur la valorisation des matériaux et minéraux argileux camerounaise I-12, 2001.
- [48] - S Caillère., S Henin et M Rautureau : « Les argiles ». Ed SEPTIMA, pp 125, 1989.
- [49] - H H Mauray & S C Lyons: Correlation of paper-coating quality with degree of crystal perfection of kaolinite. *Clays Clay Miner*; **456**, 1956, 31-40.
- [50] - C Nkombou., A Njoya. D Njopwouo & R Wandji: A contribution to the study of the catalytic action of clays on the polymerization of styrene: II. Reaction mechanism. *Clay Miner*; **23**, 1988, 35-43.
- [51] - K R Srinivasan & S Fogler: Use of inorganic-organic clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters. Adsorption of Benzo (a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions. *Clays Clay miner*; **38** (3), 1990, 287-293.
- [52] - H Li., B J Teppan., D A Laird., C T Johnson & S A Boyd: Geochemical modulation of pesticides sorption. *Environ. Sc. Technol*; **38**, 2004, 5993-5999.
- [53] - R Ganigar., G Rytwo., Y Gonen., A Radian & G Mishael: Polymer-clay nanocomposites for the removal of trichlorophenol and trinitrophenol. *Appl. Cl. Sci*; **49**, 2010, 311-316.
- [54] - T Phothisontimongkol., N Siebers., N Sukpiron & F Unob: Preparation and characterization of novel organo-clay for Hg (II) ions adsorption from aqueous solution. *Appl. Clay. Sci*; **43**, 2009, 343-349.
- [55] - I K Tonle, E Ngameni & A Walcarius: Preconcentration and voltammetric analysis of mercury at a carbon paste electrode modified with natural smectite type clays grafted with organic chelating groups. *Sens Actuators*; **B 110**, 2005, 195-203.
- [56] - E Galan: Properties and application of palygorskite-sepiolite clays. *Clays Miner*; **31**(4), 1996, 433-453.
- [57] - M Etienne & A Walcarius: Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. *Talanta*; **59**(6), 2003, 1173-1188.
- [58] - C R Kessel & S. Granick: Formation and characterization of a highly ordered and well-anchored alkylsilane monolayer on mica by self-assembly, *Langmuir. Rev. Sci*; **7**(3), 1991, 532-538.
- [59] - M W Daniels., J Sefcik., L F Francis & A V McCormick: Reactions of a Trifunctional Silane Coupling Agent in the Presence of Colloidal Silica Sols in Polar Media, *Journal Colloid Interface Science*; **219**, 1999, 351-356.

- [60]- S E Rankin., J Sefcik & A V Mc Cormick: Similarities in the Hydrolysis Pseudo equilibrium Behavior of Methyl-Substituted Ethoxysilanes, *Ind. Eng. Chem. Res*; **38**, 1999 3191.
- [61]- N Nishiyama., K Horie & T Asakura: Adsorption behavior of a silane coupling agent onto a colloidal silica surface studied by silicon-29 NMR spectroscopy, *J. Colloid Interf. Sci*; **129**, 1989, 113-119.
- [62]- X S Zhao & G Q Lu: Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study, *J. Phys. Chem; B*, **102**(9), 1998, 1556-1561.
- [63]- L Mercier & T J Pinnavaia: Access in mesoporous materials. Advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation, *Adv. Mater*; **9**(6), 1997, 500-503.
- [64]- P Sutra., F Fajula., D Brunel., P Lentz., G Daelen & J B Nagy: ^{29}Si and ^{13}C MAS-NMR characterization of surface modification of micelle-templated silicas during the grafting of organic moieties and end-capping, *Colloids and Surfaces : A, Physicochemical and Engineering Aspects*; **158**(1-2), 1999, , 21-27.
- [65]- A Manceau., M A Marcus & N Tamura: Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*; **49**, 2002, 341-428.
- [66]-L Sigg., P Behra & W Stumm: Chimie des milieux aquatiques. Edition Dunod, France, pp 567, 2000.
- [67]-F Testud: Pathologie toxique en milieu du travail, Alexandre Lacassagne Edition ESKA 2^{ème} édition, 1998.
- [68] - S A Boyd., J F Lee & M Mortland: Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*; **333**, 1994, 345-347.
- [69] - L Zhou., H Chen., X Jiang., F Lu., Y Zhou & W Yin: Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic Gemini surfactants. *J Colloid interface Sci*; **332**, 2009, 16-21.
- [70] -J K Tonle., E Ngameni., C Carteret & A Walcarius; Functionalization of natural smectite-type clay by grafting with organosilane: Physico-chemical characterization and application to mercury(II). *Phys. Chem*; **5**, 2003, 4951-4961.
- [72]- T Delineau: Les argiles du bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications, Thèse INPL, pp 597, 1994.
- [73]- A Guinier: Théorie et technique de la radiocristallographie, 3eme ed.,Dunod, Paris, 1964.

- [74]- F. Rouquerol., L. Luciani., P. Liewllyn., R. Denoyel & J. Rouquerol: Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, pp 1050, 2000.
- [75]- F. Rouquerol., D. Avnir., C. W. Fairbridge., D. A. Everett., J. H. Haynes., N. Periene., J. D. F. Ramsan., K. S. Sing & K. K. Unger: Recommendation for the characterization of porous solids. *Pur. Appl. Chem*; **66**, 1992, 1739-1758.
- [76]- S. Brunauer., P. H. Emmet & E. Teller: Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, **60**, 1938, 309-319.
- [77]- K. S. W. Sing., D. H. Everett., R. A. W. Haul., L. Moscou., R. A. Pierotti., J. Rouquerol & T. Siemieniewska: Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure & Applied Chemistry*, **57**, 1985, 603-619.
- [78]- A. P. Legrand : Introduction à la résonance magnétique nucléaire haute résolution dans les solides : principe, possibilités, limitations, *J. Chim. Phys* ; **10**, 1987, 1204-1215.
- [79]- C. Bardon: Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux. *Revue de l'IFP*, **38**, 1983, 621- 626.
- [80]- P. Fallavier., D. Babre & M. Breyse: Détermination de la capacité d'échange cationique des sols tropicaux acides, *l'agronomie tropicale*, **40**, 1985, 298-307.
- [81]- M. Toumarkine., A. Drop., K. P. NIELSEN: Foraminifères planctoniques et nannofossiles calcaires du Paléocène et de l'Éocène inférieur du Cap-Vert, Sénégal. *Géologie Méditerranéenne*, LXI, **1**, 1984, 1-11.
- [82]- Y. Bellion., R. Guiraud: Les coupures (lacunes, discordance) dans la série sédimentaire post-paléozoïque du bassin Sénégalais - In: 10^e Ann Sci Terre (Paris), livre en dépôt à la Soc. Géol. France pp 40, 1982.
- [83]- W. P. Dillon & J. Sougy: Geology of West Africa and Canary and Cape Verde Islands. In : Nairn, A. E. M. et Stehli, F. G. (Eds): The Ocean Basins and Margins. *Plenum Publ. Corp.*, New-Yor, **2**, 1974, 315-390.
- [84]- J. P. Lecorche., J. Roussel., J. Sougy & L. Guetat: An interpretation of the geology of the orogenic belt (West Africa) In the light of geophysical data. *Memoire. Am. Geol. Soc*; **15**, 1985, 131-147.
- [85]- M. Villeneuve., P. R. Da Rocha Araujo: La stratigraphie du bassin paléozoïque de Guinée (Afrique de l'Ouest). *Bull. Soc. Géol Min* ; **32**, 1984, 29-40
- [86]- L. Michaud: Les milieux sédimentaires crétacés du Sénégal et leur évolution diagénétique (étude de subsurface). Thèse 3^e cycle, Univ. Aix-Marseille III, p 285, 1984.

- [87]- J.-L Liger., J Roussel: Etude gravimétrique du bassin côtier profond Sénégal. *Revue Géol. Dyn. Géogr. Phy* ; **21**, 1979, 410- 419.
- [88]- A De Spengler., J Gauvin & M Leroy: Le bassin secondaire tertiaire du Sénégal. In; Rerye, D. (Eds) : Bassins sédimentaires du littoral atlantique, 1^{re} partie : littoral atlantique, pp 5-18, 1966.
- [89]- J M Cantagrel., J R Lappartient & F Tessier: Nouvelles données géochronologiques sur le volcanisme ouest-africain. *As. soc. Sén. Etud. Quatern. Afr., Bull. Liaison*; **37**, 1976, 16-17
- [90]- C Wang., H Shi., P Zhang & Y Li: Synthesis and characterization of kaolinite/TiO₂ nano-photocatalysts. *Applied Clay Science*; **53**, 2011, 646–649.
- [91]- W C Ormsby., J M Shartsis & K H Woodside: Exchange behavior of kaolins of varying degrees of crystallinity. *Journal of the American Ceramic Society*; **45**, 1962, 361-365.
- [92]- J B Fein., S Scott & N Rivera: The effect of Si adsorption by *Bacillus subtilis* cell walls: insights into non-metabolic bacterial precipitation of silicate minerals. *Chemical Geology*; **182**, 2002, 265-673.
- [93]- Z Z Lu., M Ren., H B Yin., A L Wang., C Ge., Y.S Zhang., L.B Yu. & T S Jiang: Preparation of nanosized anatase TiO₂-coated kaolin composites and their pigmentary properties. *Powder Technol*; **196**, 2009, 122-125.
- [94]- T Holtzapffel: Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société géologique du nord*; **12**, 1985, 1-135.
- [95]- A S Sayin. Origin of kaolin deposits: Evidence from the Hisarcik (Emet-Kutahya) deposits, Western Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*; **16**, 2007, 77-96.
- [96]- Y Bellion: Histoire géodynamique post-paléozoïque de l'Afrique de l'ouest d'après l'étude de quelques bassins sédimentaires (Sénégal, Taoudéni, Iullemmeden, Tchad). Thèse Sc., Avignon, pp 292, 1987.
- [97]- M.L Jackson: Soil Chemical Analysis Advanced Course, 2nd edition. Published by the author, Madison, Wisconsin, pp 895, 1975.
- [98]- C Ma & R A Eggleton: Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*; **47**, 1999, 174-180.
- [99]- A E Tamer & D Christian: Intercalation of cyclic imides in kaolinite, *J. Colloid and Interface Science*; **323**, 2008, 338-348.
- [100]- S Petit & A Decarreau: Hydrothermal (200°) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Minerals*; **25**, 1990, 181-196.
- [101]- V C Farmer: The Infra-Red Spectra of Minerals. *Mineralogical Society London*; pp 331-363, 1974.

- [102]- C Vizcayno., R M Gutie´rrez., R Castello., E Rodriguez & C.E Guerrer: Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. *Appl Clay Sci*; **49**, 2010, 405-413.
- [103]- N Janes & E Oldfield: Prediction of silicon-29 nuclear magnetic resonance chemical shifts using a group electronegativity approach: applications to silicate and aluminosilicate structures. *Journal of the American Chemical Society*; **107**, 1985, 6769-6775.
- [104]- S Yariv: The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Applied Clay Science*; **24**(3-4), 2004, 225-236.
- [105]- M Hajjaji., S Kacim., A Alami., A El Bouadili. & M El Mountassir: Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue. *Applied Clay Science*; **20** (1-2), 2001, 1-12.
- [106]- N J Saikia., D J Bharali., P Sengupta., D Bordoloi., R L Goswamee., P C Saikia & P C Borthakur: Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. *Applied Clay Science*; **24**, 2003, 93-103.
- [107]- A R Bahramian & M Kokabi: Carbonitriding synthesis of β -SiAlON nanopowder from kaolinite–polyacrylamide precursor. *Applied Clay Science* ; **52**, 2011, 407-413
- [108]- A Assifaoui: Etude de la stabilité de la barbotines à base d’argiles locale. Application aux formulations céramiques industrielles. Thèse de doctorat. 2002.
- [109]- G L Lecomte-Nana., J P Bonnet & P Blanchart: Investigation of the sintering mechanisms of kaolin–muscovite. *Applied Clay Science*; **51**, 2011, 445-45.
- [110]- K M Parida & S Mallick: Silicotungstic acid supported zirconia: an effective catalyst for esterification reaction. *J. Mol. Catal. A Chem*; **275**, 2007, 77-83.
- [111]- B R Jermy & A Pandurangan: A highly efficient catalyst for the esterification of acetic acid using n-butyl alcohol. *J. Mol. Catal. A Chem*; **237**, 2005, 146-154.
- [112]- M Sa´nchez del Ri’o M. Sua´rez., Garcı’a Romero., L Alianelli., R Felici., P Martinetto., E Dooryhe´e., C Reyes-Valerio., F Borgatti., B Doyle., A Giglia., N Mahne., M Pedio & S Nannarone : Mg K-edge XANES of sepiolite and palygorskite. *Nuclear Instruments and Methods .Physics Research*; **238**, 2005, 55-60.
- [113]- A Xue., S Zhou., Y Zhao., X Lu & P Han: Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite. *Applied Clay Science*; **48**, 2010, 638-640.
- [114]- A FAYE : Contribution à l’étude géologique et hydrogéologique du horst de Ndiass et de ses environs (Sénégal). Thèse 3è cycle, Dakar, 1983.

- [115]- H Jianhua., L YuanFa & W Xingguo: Influence of differently modified palygorskite in the immobilization of a lipase. *Journal of Molecular Catalysis Enzymatic*; **55**, 2008, 49-54.
- [116]- Y X Liu., W W Dai., T Wang., Y Tao: Superficial performance and pore structure of palygorskite treated by hydrochloric acid. *J. Cent. South Univ. Technol*; **13**, 2006, 451-455.
- [117]- C Blanco., F González., C Pesquera., I Benito., S Mendioroz & J A Pajares: Differences between one aluminic palygorskite and another magnesian by Infrared Spectroscopy. *Spectr. Lett*; **22**, 1989, 659-673.
- [118]- S Akyuz & T Akyuz: Study on the interaction of nicotinamide with sepiolite, loughlinite and palygorskite by IR spectroscopy. *J. Mol. Struct*; **744-747**, 2005, 47-52.
- [119]- M.A Vicente Rodríguez., M Suárez., M A Bañares & J D López González : Comparative FTIR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates. *Spectrochimica Acta (A)*; **52**, 1996, 1685-1694.
- [120]- S Yariv: Infrared evidence for the occurrence of Si-O groups with double-bond character in antigorite, sepiolite and palygorskite. *Clay Minerals*; **21**(5), 1986 925-936.
- [121]- J Rochaicas & J Klinowski: ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle- spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals*; **17**, 1990, 179-186.
- [122] F Cissokho: Etude de la dégradation des sols de la Région de Diourbel. Mémoire d'ingénieur à l'IST, Dakar, 2002.
- [123]- C H Jorge., D Etchevers., A M Richa., H Y Madeira., A Héctor. Calderon., R V Graziano & F Matus: Mineralogical characterization of the fine fraction ($b_2 \mu\text{m}$) of degraded volcanic soils and tepetates in Mexico. *Applied Clay Science*; **49**, 2010, 348-358.
- [124]- C H Lim., M L Jackson., R D Koons & P A Helmke: Kaolins: sources of differences in cationexchange capacities and cesium retention. *Clays and Clay Minerals*; **28**, 1980, 223-229.
- [125]- G Engelhardt & D Michel: High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. John Wiley & Sons, New York, pp 485, 1987.
- [126]- S Petit., A Decarreau., C Mosser., G Ehret & O Grauby: Hydrothermal synthesis (250°C) of copper-substituted kaolinites. *Clay Minerals*; **43**, 1995, 482-494.
- [127]- M J Wilson: Clay Mineralogy. Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. Chapman and Hall, pp 18-21, 1994.
- [128]- H W Van der Marel & Beutelspacher: Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. Elsevier, Amsterdam, pp 397, 1976.
- [129]- J Sanz & J M Sarrotaso: ^{29}Si and ^{27}Al high-resolution MAS-NMR spectra of phyllosilicates. *Journal of the American Chemical Society*; **106**, 1984, 4790-4793.

- [130]- D Plee., F Borg., L Gatineau. & J J Fripiat: High-Resolution Solid-State ^{27}Al and ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance Study of Pillared Clays. *Journal of the American Chemical Society*; **107**, 1985, 2362-2369.
- [131]- S Wei., W Tan., W Zhao., Y T Y Fan Liu. & L K Koopal: Microstructure, interaction mechanisms and stability of binary systems containing goethite and kaolinite. *Soil Science Society of America Journal*; **76**, 2012, 389-398.
- [132] - J P Bassot & M C Vachette : Données nouvelles sur l'âge du massif de granitoïdes du Niokolo-Koba (Sénégal oriental), implication sur l'âge du stade précoce de la chaîne des Mauritanides. *Journal of African Earth Sci*; **1** (2) 1983b, 159-165.
- [133]- E F Vansant., P Van der Voort., K C Vrancken., Chapter 9: Modification with silicon compounds: Mechanistic studies, ed E.S.B.V., Amsterdam, pp 79, 1995.
- [134] - L Domka., A Krysztalkiewicz & M Kozak. Silane modified fillers for reinforcing polymers. *Polymer Composites*; **10** (7), 2002, 541-552.
- [135]-A M F Guimarães., V S T Ciminelli & W L Vasconcelos: Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. *Applied Clay Science*; **42**, 2009, 410-414
- [136]- K A Venkatesan., G Srinivasan & P R Vasudeva Rao: Cobalt-extraction studies on dithiocarbamate grafted on silica gel surface. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*; **180**(3), 2001, 277.
- [137]-A Labrosse: Synthèse et caractérisation de silices pures et organiquement modifiées. Propriétés complexantes en milieux aqueux, Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I, 1998.
- [138]- C. Carteret : Etude par spectroscopie dans le proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes, thèse de l'université de Nancy, 1999.
- [139]-H Hea., J Guoa., J Zhua., P Yuan & C Hu: ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra of mullites from different kaolinites. *Spectrochimica Acta Part A*; **60**, 2004, 1061-1064.
- [140]- J A A Sales., P F Faria., A G S Prado & C Airoidi: Attachment of 2-aminomethyl pyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations. *Polyhedron*; **23**, 2004, 719-725.
- [141]- J A A Sales., A G S Prado & C. Airoidi: The incorporation of propane-1,3-diamine into silylant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes *Polyhedron*; **21**, 2002, 2647-2651.

- [142]- K. Kosuge, P.S. Singh: Rapid synthesis of Al-containing mesoporous silica hard spheres of 30-50 μ m diameter. *Chem. Mater*; **13**(8), 2001, 2476-2482.
- [143]- S Letaief & C Detellier: Reactivity of kaolinite in ionic liquids: preparation and characterization of a 1-ethyl pyridinium chloride–kaolinite intercalate. *Journal of Materials Chemistry*, DOI: 10.1039/b511282f
- [144]- J J Tunney., & C Detellier: Chemically modified kaolinite. Grafting of methoxy groups on the interlamellar aluminol surface of kaolinite. *Journal of Materials Chemistry*, doi:10.1039/JM9960601679
- [145]-H Katsumata., S Kaneco., K Inomata, K Itoh., K Fnasaka., K masuyama, T Suyuki & K Ohta: Removal of heavy metals in rinsing wastewater from plating factory by adsorption with environmental viable materials, *Journal of Environmental management*, **69**, 2003, 187-191.
- [146]- E M Sliman., B Mohamed & S A S Ahmed: Alumina modified by dimethyl sulfoxide as a new selective solid phase extractor for separation and preconcentration of inorganic mercury(II), *Talanta*, **62**, 2006, 55-60
- [147]- I W Nah., K Yut hwang., C Jeon & H B Choi: Removal of Pb in from water by magnetically modified Zeolite. *Minerals Engineering*, **19**, 2006, 1452-1455
- [148]- U Wingenfelder., B Nowack., G Furrer & R Schulin: Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} by amine- modified Zeolite, *Water Research*, **39**, 2005, 3287-3297
- [149]- G Naja & B Volesky: Multi-Metal biosorption on affixed-bed flow, through column. *Colloids and surfaces A: physicochem-Eng.Aspects*, **281**, 2005, 194-201
- [150]- V Siaugru., Cabruila & G Cote: Nickel adsorption by magnetic alignate microcapsules containing an extractant. *Water Research*; **40**, 2006, 1848-1856
- [151]- Q Y Ma, Samuel., J Tralma & J Terry: Logan, In situ lead Immobilization by Apatite. *Enviton.Sci. Technol*, **27**, 1993,1803-1810.
- [152]- F M Rivera & M. Fedoroff: Sorption of Inorganic Species on Apatites from aqueous solutions. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*; pp 5700-5722, 2002.
- [153]-Y-HLia., J Dinga., Z Luanb., Z Dia, Y Zhua., C Xua., D Wu & B Wei: Competitive adsorption of Pb , Cu and Cd ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*; **41**, 2003, 2787-2792
- [154]-Y Sh Ho: Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods *water research*, **40**, 2006, 119 -125

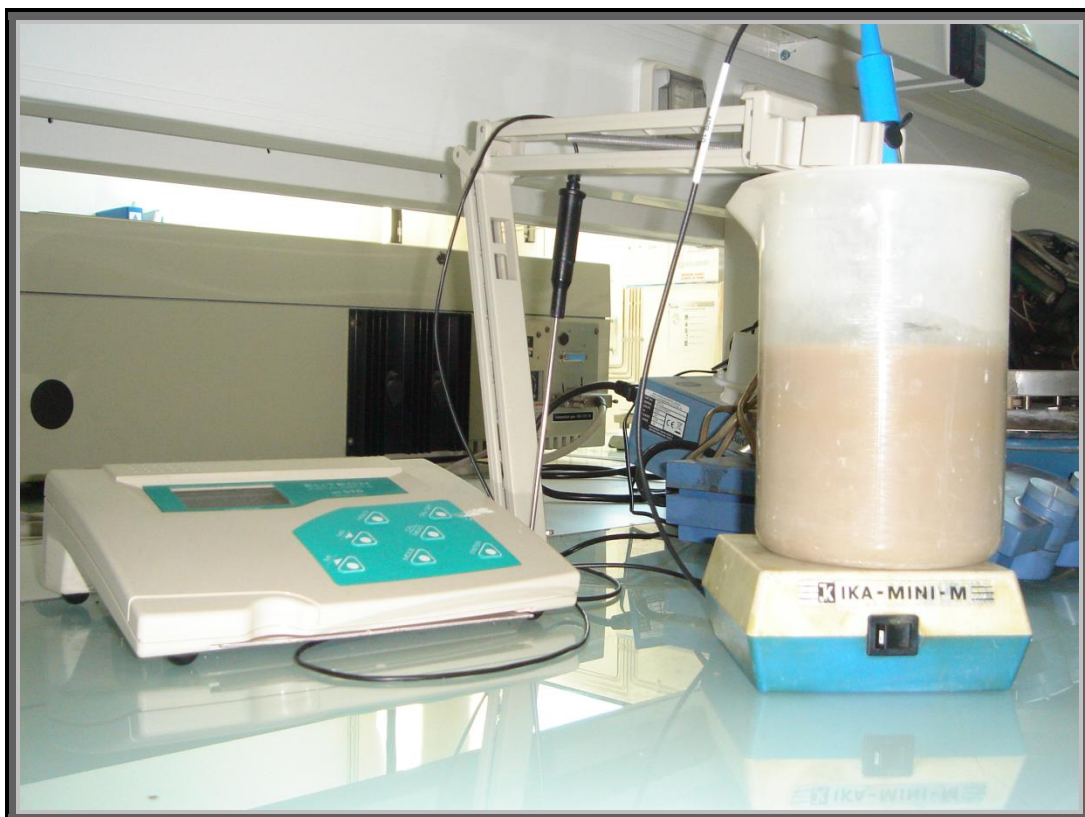
- [155]- P Huang & D W Fuerstenau: The effect of the adsorption of lead and cadmium ions on the interfacial behavior of quartz and talc. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **177**, 2001, 147-156.
- [156]- J.Q Jiang., C Cooper & S Ouki: Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part I. Preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere*, **47**, 2002, 711-716.
- [157]- S H Lin & R S Juang: Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, **B92**, 2002, 315-326.
- [158]- R Naseem & S S Tahir: Removal of Pb(II) from aqueous/ acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research*; **35** (16), 2001, 3982-3986.
- [159]- F Venditti., A Ceglie., G Palazzo., G Colafemmina & F Lopez: Removal of chromate from water by a new CTAB-silica gelatin composite. *Journal of Colloid and Interface Science*;, **310**, 2007, 353-361
- [160]- S Staunton & M Roubaud: 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**, 1997, 251-260.
- [161]- J Garcia-Miragaya & A. L Page: Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, **41**, 1977, 718-721.
- [162]- S Staunton & M Roubaud 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**, 1997, 251-260.
- [163]- Auboiroux M. (1998) : Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. Thèse Université d'Orléans. France.
- [164]- A. M Elprince., A. P Vanselow & G Sposito: Heterovalent, ternary cation exchange equilibria : NH_4^{4+} - Ba^{2+} - La^{3+} exchange on montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, **44**, 1980, 964-969.
- [165]- D. P Siantar & J. J Fripiat: Lead retention and complexation in a magnesian smectite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **169**, 1995, 400-407.

ANNEXES

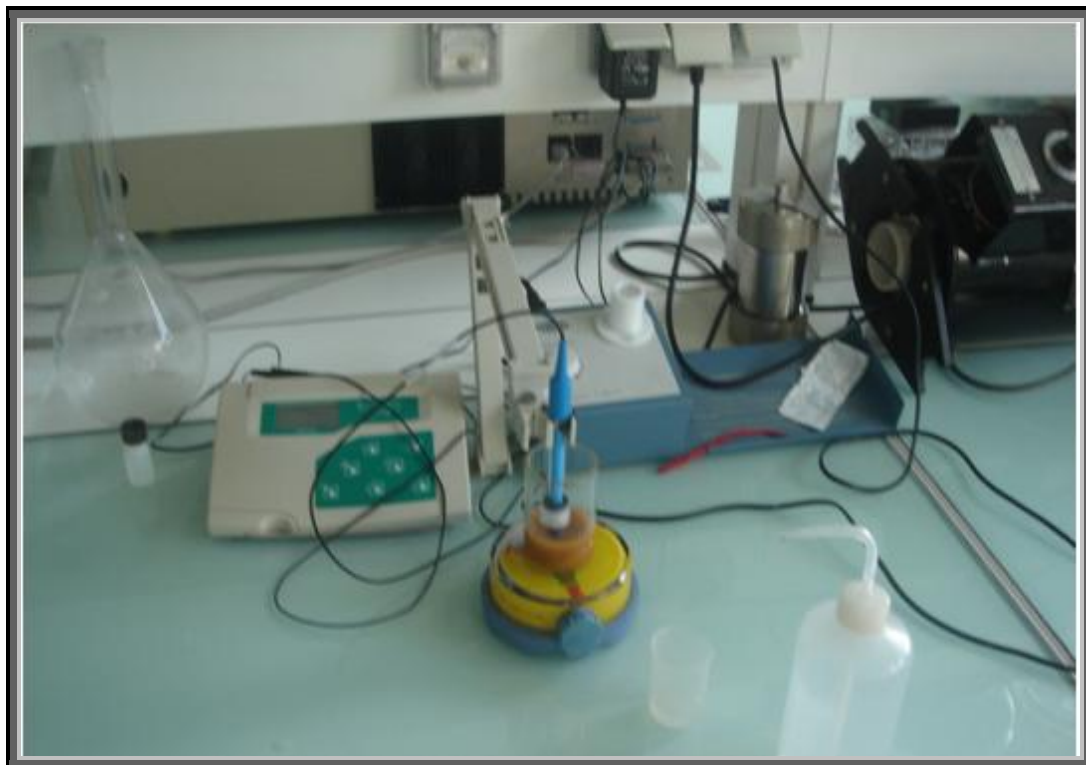
ANNEXE 1 : Site de récolte de l'échantillon de Keur Saër



ANNEXE 2 : Homoionisation



ANNEXE 3 : Détermination de la CEC



ANNEXE 4: Réaction de Silanisation



ANNEXE 5: Appareil UV



ANNEXE 6: Centrifugeuse



ANNEXE 7: Appareil DRX



ANNEXE 7: Four électrique



Mineralogical and physico-chemical characterizations of clay from Keur Saër (Senegal)

A. MBAYE¹, C. A. K. DIOP^{1,*}, B. RHOUTA², J. M. BRENDLE³, F. SENOCQ⁴,
F. MAURY⁴ AND D. P. DIALLO⁵

¹ Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique, Faculté des Sciences et Techniques - Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal, ² Laboratoire de Matière Condensée et Nanostructures (LMCN), Faculté des Sciences et Techniques Gueliz, BP 549, Université Cadi Ayyad Marrakech, Morocco, ³ Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) LRC CNRS 7228, Université de Haute Alsace, Institut Jean-Baptiste Donnet, 3b rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse cedex, France, ⁴ CIRIMAT, CNRS-UPS-INP, ENSIACET, 4 allée Emile Monso, BP 44362, 31030, Toulouse, France, and ⁵ Département de géologie, Faculté des Sciences et Techniques - Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal

(Received 20 March; revised 1 August 2012; Editor: John Adams)

ABSTRACT: There is interest in exploiting and developing natural resources, particularly deposits of natural clays. Senegal has several clay mineral deposits for which chemical and mineralogical compositions have been little studied. Some of these natural materials are nowadays used in pottery and ceramics. To extend applications, a better basic knowledge is required and, for this objective, the raw clay and separated <2 µm clay fraction from Keur Saër (Senegal) were subjected to chemical and mineralogical studies. Several techniques including X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG-DTA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption-desorption isotherms, cation exchange capacity (CEC) measurements and solid state nuclear magnetic resonance (NMR) have been used to characterize the material. It was found that the raw clay and the separated clay fraction consist of a mineral mixture in which kaolinite is the main component. ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR spectra show the presence of silicon atoms linked to three other silicon atoms via an oxygen atom and six coordinated Al atoms. Significant increases in the specific surface area and cation exchange capacity were observed on purification, reaching a maximum of about 73.2 m²g⁻¹ and 9.5 meq/100 g for the separated fine clay fraction while the values for the raw material were around 28.9 m²g⁻¹ and 7.3 meq/100 g.

KEYWORDS: specific surface area, cation exchange capacity, spectroscopic and chemical analysis, kaolinite, clay minerals, Keur Saër, Senegal.

Nom et Prénom : MBAYE Abdou

Titre de la thèse : CARACTERISATIONS MINERALOGIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES D'ARGILES NATURELLES DU SENEGAL. SILINISATION ET UTILISATION DANS LE PIEGEAGE DES METAUX LOURDS

Résumé: Le travail réalisé dans ce manuscrit nous a permis de caractériser et de déterminer certaines propriétés physico-chimiques comme la capacité d'échange cationique, la surface spécifique et la perte au feu des argiles naturelles du Sénégal et de leurs fractions extraites(<2µm). Les différentes techniques utilisées (DRX, MEB-EDX, IRFT, RMN, ATG/ATD) nous ont permis de donner la composition minéralogique des argiles brutes et des fractions correspondantes qui est pour l'essentiel de la kaolinite, de la palygorskite, de la sépiolite associé à des impuretés dont le plus abondant est le quartz. Les composés obtenus par silanisation, les fractions extraites et les argiles brutes sont par la suite utilisés pour l'élimination des métaux lourds tels que Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} et Cd^{2+} . Les résultats obtenus sont concluants car les argiles argAlF-APTES, argF2-APTES, K-Mako-MPTMS et k- Mako-APTES adsorbent jusqu'à 90%, les fractions extraites 70% et les argiles brutes 60%. Il ressort de ces études réalisées que les composés obtenus par silanisation seront plus appropriés pour le traitement des eaux polluées par les métaux lourds.

Mots clés : silanisation, palygorskite, sépiolite, kaolinite, surface spécifique, capacité d'échange cationique.

Name and first name: MBAYE ABDOU

Thesis title: MINERALOGICAL AND PHYSIC-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF NATURAL CLAYS FROM SENEGAL. SILANISATION AND THEIR USE FOR THE ELIMINATION OF HEAVY METAL.

Summary: the aim of the work is to characterize and to determine physico-chemical properties as cation exchange capacity, specific surface area and the loss of ignition of natural clay from Senegal and their extracted fraction (< 2µm). The techniques used (DRX, MEB-EDX, IRFT, MRN, ATG/ATD) allowed us to give the mineralogical composition of raw clay and corresponding fraction. These clays are mainly constituted of kaolinite, palygorskite, sepiolite associated with impurities which is the most abundant quartz. These compounds obtained by silanisation, the extracted fraction and raw clays are after used for the elimination of heavy metal such as Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , and Cd^{2+} . The obtained results show that ArgAlF-APTES, ArgF2-APTES, K-Mako-MPTMS and K-Mako-APTES adsorb about 90%, the extracted fraction 70% and the raw clays 60%. It's come from these studies that compounds obtained by silanisation will be more appropriated for the treatment of polluted wasters by heavy metals.

Keywords: Silanisation, palygorskite, sepiolite, kaolinite, specific surface area, cation exchange capacity.