



Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile

Drissa Samaké

► To cite this version:

Drissa Samaké. Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile. Sciences de la Terre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00360969

HAL Id: tel-00360969

<https://theses.hal.science/tel-00360969>

Submitted on 12 Feb 2009

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

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



THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE ET DE
L'UNIVERSITE DE BAMAKO
Ecole Doctorale Terre Univers et Environnement

Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile

Par
Drissa SAMAKE

Soutenue le 12 décembre 2008 à Bamako, devant le jury composé de :

Abdoulaye Salim CISSE Professeur à l'Université de Bamako

Fabien THOMAS Directeur de recherche CNRS au LEM-ENSEG-INPL de Nancy, Rapporteur

Mamadou DOUMBIA Directeur de recherche Institut d'Economie Rurale (IER), Rapporteur

Véronique JACOB Maître de Conférence à l'Université Joseph Fourier.

Laurent CHARLET Professeur à l'Université Joseph Fourier, Co - directeur de thèse

Mama PLEA Professeur à l'Université de Bamako Co - directeur de thèse.

Invitée : Christiane POINSIGNON, Directrice de Recherche au LEPMI (UJF-INP Grenoble)

RESUME

Dans ce travail nous nous sommes proposés d'étudier des méthodes de traitement d'effluents, en particulier ceux d'une tannerie du Mali (TAMALI), pour l'élimination du chrome en utilisant de préférence un matériau local peu onéreux et bon adsorbant: l'argile.

Nous avons dans un premier temps identifié les composés présents dans les effluents de la TAMALI à Bamako, par ICP-AES : chrome, fer, magnésium, manganèse, calcium, silicium. Nous avons ensuite mesuré la teneur en Cr total et en Cr^{VI} dans ces mêmes d'effluents. Nous avons trouvé une concentration importante en Cr total (1,2 g/L) et très peu de Cr^{VI} dissous (0,035g/L). Les composés organiques solubles ont pu être identifiés par chromatographie ionique et par chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse après extraction liquide-liquide : nous avons détecté la présence d'acides organiques (formique, propionique, acétique, lactique). Nous avons également caractérisé un échantillon d'argile en provenance de Marakabassy près de Niono, nomm MB : la diffraction des rayons X sur l'argile brute et sur les fractions fines ($\leq 2 \mu\text{m}$), après traitement, montre que l'échantillon d'argile de Niono est composé de kaolinite, de quartz avec la présence d'une faible quantité de mica, et de talc. L'analyse chimique faite avec le quantomètre a montré que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égal à 1,53, rapport supérieur à celui d'une kaolinite pure (1,18). La présence d'éléments comme MgO, Na₂O, K₂O et MnO indique l'existence à côté de la kaolinite de smectite et d'illite avec une perte au feu importante (13%). La microscopie électronique à transmission a montré que l'argile analysée est une kaolinite avec des agrégats formés de particules fines inférieures à $0,1 \mu\text{m}$. La capacité d'échange cationique et la surface spécifique ont confirmé ces observations avec des valeurs respectives de $0,34 \text{ M eq. Kg}^{-1}$ et $64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Dans un second temps nous avons étudié l'adsorption du Cr(III) sur l'échantillon d'argile MB. L'adsorption du chrome (III) augmente avec le pH ; 97% sont adsorbés après une heure de temps de contact.

L'adsorption du chrome (III) se passe bien dans les matrices simples mais quand on a des matrices compliquées comme les effluents de tannerie l'adsorption passe de 97% à moins de 15% (fig. 2 et 3). L'adsorption est, semble t-il, gênée par la présence de composés organiques. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse nous avons étudié l'adsorption du chrome dans l'eau distillée en présence de composés organiques tels que l'acétate de sodium, le propionate de sodium et le citrate de sodium. On observe ainsi que les concentrations faibles (10^{-8} mM ; 10^{-5} mM et 1 mM) n'ont pas d'effet significatif sur l'adsorption mais à partir de 5 mM on constate une baisse de l'adsorption ; ce qui a été confirmé par la modélisation de l'adsorption avec le logiciel PHREEQC

Abstract

In this work we propose to study methods of waste water processing, in particular those of a tannery of Mali (TAMALI), in particular we investigate the immobilization of chromium, by using a cheap local material i.e. clay minerals.

We initially identified the compounds present in the effluents of the tannery of TAMALI, by ICP-AES: chromium, iron, magnesium, manganese, calcium, silicon. We then measured the total Cr and Cr(VI) content in effluents. We found a Chromium concentration significant total (1,2 g/L) and very little dissolved Cr (VI) (0,035g/L). The soluble organic compounds could be identified by ionic chromatography and gas chromatography coupled with a mass spectrophotometer after liquid-liquid extraction: we detected organic acids (formic, propionic, acetic, lactic).

We characterized a clay sample coming from Marakabassy close to Niono, named MB: the diffraction of x-rays on rough clay and the fine fractions (2 μm), after treatment of the sample, shows that the clay sample of Niono is composed of kaolinite, quartz with a small quantity of smectite and illite. The chemical analysis made with the quantometer showed that ratio $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ is equal 1.58, higher than that of a kaolinite (1.18). The presence of elements like MgO , Na_2O , K_2O and MnO indicate the presence beside the kaolinite of smectite and illite and a significant loss on the ignition (13%). Electronic transmission microscopy showed that analyzed clay is a kaolinite with fine particles lower than 0.1 μm and electronic scan microscopy showed fine particles of size lower than 100 nm beside well crystallized larger particles. The cation exchange capacity and specific surface area confirmed these observations with values respectively 0.34 M eq. Kg^{-1} and 64 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

In the second time we studied the Cr(III) adsorption on our clay sample. The adsorption of chromium (III) increases with the pH; 97% are adsorbed after one hour of contact.

The adsorption of chromium (III) occurs well in the simple matrices (distilled water) but when one has complicated matrices like the effluents of tannery adsorption passes from 97% to less than 15%. Adsorption is obstructed by the presence of organic compounds. For that we made the adsorption of chromium in distilled water in the presence of organic compounds such as the acetate and the propionate of sodium. It was seen that the weak concentrations (10^{-8} mM; 10^{-5} mM and 1 mM) do not have a significant effect on adsorption but from 10 mM one noted a fall of adsorption that was confirmed by modelisation using PHREEQC software.

DEDICACE

**Je dédie ce travail :
A mon père feu Tiècourafing SAMAKE ;**

A ma mère feu Sanamba DOUMBIA

Que leurs âmes reposent en paix ;

**A mon oncle Sériba SAMAKE, merci pour tout l'effort fourni
pour mon éducation ;**

**A mes enfants Kadiatou, Fatoumata, Djénéba et
Mariame SAMAKE et à ma tendre femme Eugenie
THERA pour leur patience pendant ces années de
thèse ;**

**A mes frères et sœurs pour leur soutien tout au
long de ma thèse**

AVANT-PROPOS

Ce travail a été fait grâce à la coopération entre le Mali et la France et particulièrement dans le cadre du soutien de la France pour la mise en place de filières courtes professionnalisantes. Je profite de cette occasion pour remercier le personnel du SCAC et souhaiter bon vent à la coopération entre le Mali et la France.

Ce mémoire est l'aboutissement de trois années passionnantes de travail et de rencontres. Ce travail a été soutenu par une équipe de cinq membres de différents laboratoires :

- le laboratoire Géophysique Interne et Tectonophysique (LGIT),
- le laboratoire de génie analytique du département de chimie de l'IUT 1
- le laboratoire d'Electrochimie Physicochimie de Matériaux et des Interfaces (Université Joseph Fourier et Institut National Polytechnique de Grenoble)
- les laboratoires de chimie Analytique et Physico-Chimie des Matériaux de la Faculté des Sciences et Techniques (FAST) de l'Université de Bamako avec la collaboration du Laboratoire Environnement et Minéralogie de Nancy (LEM).

Cet avant propos est l'occasion pour remercier les différents chefs de laboratoire pour m'avoir bien accueilli dans leur laboratoire.

Je souhaite tout d'abord remercier les membres du jury pour l'attention qu'ils ont porté à mon travail : Fabien THOMAS et Mamadou DOUMBIA qui m'ont fait l'honneur de juger cette thèse et Véronique JACOB, Abdoulaye Salim CISSE, qui ont assuré l'examen attentif de mes travaux.

Mes sincères remerciements iront à mes directeurs de thèse : Les professeurs Laurent Charlet et Mama Pléa qui ont rivalisé de qualité humaine et de compétences scientifiques tout au long de ce travail. Je salue Véronique JACOB, Christiane POINSIGNON et Stéphane BAUP, Christophe TOURNASSAT pour leur aide combien précieuse.

Je remercie le Directeur de l'IUT de Grenoble Jean Michel TERRIEZ pour son soutien.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Jean Louis DEBIONNE, responsable de l'appui la filière Chimie Appliquée de la FAST de Bamako, sans qui la thèse n'aurait pas lieu.

Je remercie aussi tous les professeurs et les techniciens du département de chimie de l'IUT 1.

Je remercie les Tannerie du Mali (TAMALI) et du Roux en Roman (France) pour leur collaboration

Je remercie l'Université d'UPPSALA pour son soutien financier dans le cadre du projet MAL01

Mes remerciements vont à l'endroit de mes collègues de la FAST, plus précisément ceux du département de chimie pour leur soutien.

Enfin je remercie toute personne qui, de loin ou de près, a contribué au bon déroulement de ce travail.

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	11
II REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	14
1. Tanneries.....	15
1.1 Généralités.....	15
1. TAMALI	18
2. Chrome	19
2.1. Abondance naturelle du chrome et source de pollution.....	19
2.2. Chrome et l'industrie.....	20
2.3. Etats d'oxydation du chrome.....	20
2.4. La toxicité du chrome.....	22
2.4.1. Chez les micro-organismes.....	22
2.4.2. Chez les végétaux.....	23
2.4.3. Chez les hommes et les animaux.....	23
2.5. Réduction du chrome (VI) en chrome (III) en solution aqueuse	24
2.6. Mobilité du chrome dans le sol	25
3. Argile	27
3.1. Généralité sur l'argile.....	27
3.2. Origine.....	27
3.3. Composition minéralogique	28
3.4. Propriétés et rôle des minéraux argileux	30
3.5. Réactivité de la surface des argiles.....	31
III MATERIELS ET METHODES	33
1. Spectrophotométrie d'absorption	34
2. Spectrométrie d'absorption atomique	36
2.1. Principe	36
2.2. Appareillage	36
3. Spectromètre d'Emission atomique- Plasma couplé d'induction (ICP-AES)	37

3.1. Généralités.....	37
3.2. Principe et fonctionnement.....	37
3.3. Appareillage	38
4. La chromatographie en phase gazeuse.....	38
4.1. Principe	38
4.2 Appareillage	39
4.3 Analyse qualitative	41
5. Spectrométrie de masse.	42
5.1. Principe	42
5.2. Vaporisation des échantillons et production d'ions	42
5.3. Analyse des ions.....	43
6. Analyse chimique de la phase argileuse par quantométrie.....	43
7. La diffraction des rayons X.....	44
7.1. Principe de la diffraction des rayons X	44
7.2. Conditions expérimentales	45
8. Spectrométrie infrarouge.....	46
8.1. Principe de la spectrométrie infrarouge	46
8.2. Conditions expérimentales	47
9. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)	47
10. La microscopie Electronique à Balayage	48
10.1. Principe général.....	48
10.2. Appareillage	50
11. Analyse thermique.....	50
11.1. Analyse thermique différentielle (ATD).....	51
11.2. L'analyse Thermogravimétrique.....	51
12. Adsorption de gaz à basse pression	52
12.1. Principe.....	52
12.2. Détermination de la surface spécifique	52

13. Zétabilité	53
IV RESULTATS ET DISCUSSIONS	54
1. Effluents de tannerie	55
1.1 Prélèvement et conservation des échantillons	55
1.2 Préparation des échantillons et Analyse des composés inorganiques	55
1.4. Caractérisation des composés organiques dans les effluents de tannerie par la méthode SPME	66
2. L'argile	75
2.1. Préparation de l'échantillon	75
3. Adsorption du chrome (VI) et du chrome (III) sur l'argile	80
3.1. Introduction	80
3.2. Méthodes Expérimentales	80
3.3. Les sites d'adsorption	85
3.4. La capacité d'adsorption du chrome en fonction du pH	87
3.5. Modélisation de l'adsorption de Cr(VI) par le programme GRFIT	88
4. Traitement classique des effluents de tannerie : Essais en jar test	92
4.1. Introduction	92
4.2. Effet des coagulant sur l'effluent de la tannerie	92
4.3. Effet de l'argile sur le chrome standard (eau désionisée)	92
4.4. Effet du fer (III)	93
4.5. Effet du sulfate d'aluminium sur l'effluent de tannerie	94
4.6. Traitement des effluents de tannerie avec de l'argile	94
4.7. Influence du temps de contact sur les paramètres des effluents de tannerie	95
5. Adsorption du chrome sur l'argile en présence des composés organiques (voir annexe B).	97
CONCLUSION GENERALE	98
RÉFÉRENCES	101
PUBLICATIONS SOUMISES	112
Paper I	113

A Natural nanokaolinite clay from Marakabassi (Niono, Mali). Structure and surface characterization.....	113
Introduction.....	114
2 Field site.....	116
3. Experimental methods.....	117
4 Results and discussion.....	118
2.3.5 Summary	130
Papier II.....	131
Natural nanokaolinite from Niono (Mali)	131
Adsorption of chromium in tannery waste water in presence of organics compounds	131
Abstract:	131
Introduction.....	132
3.2 Field sites.....	135
3.3 Materials and methods.....	137
3.4 Results and discussions	143
3.5 Conclusions	146
ANNEXE	148
A : Réactif pour dosage Cr(VI) par spectrométrie moléculaire.....	149
B : Optimisation des paramètres de spectroscopie atomique	150
C : Courbe d'étalonnage du Cr par spectrométrie moléculaire	151
D : Préparation des solutions standards pour l'adsorption en présence des composés organiques.....	153
E : Statistique des résultats.....	154
Variance et écart type	154
Intervalle de confiance	154
Traitement statistique de plusieurs échantillons.....	157
F : Extrait des normes de rejet des eaux usées de tannerie.....	159
1. Lexique des paramètres de pollution :	159
2. Conditions de rejets des eaux usées.....	159
3. Rejets d'eaux usées dans les eaux de surface ordinaires.....	160

4. Rejets d'eaux usées dans les égouts publics	162
4.1. Les eaux usées domestiques normales	162
4.2. Les eaux usées autres que domestiques normales	162
5. Rejets d'eaux usées dans les voies artificielles d'écoulement des eaux pluviales	163
5.1. Les eaux usées domestiques normales.....	163
5.2. Les eaux usées autres que domestiques normales :	163
G : Le programme PHREEQC	164

I. INTRODUCTION

Le Mali est traversé par deux grands fleuves : le fleuve Niger et le fleuve Sénégal. Le Niger traverse le Mali et a une longueur de 4500 Km. Son débit à Bamako est de 50 milliards m³ par an en moyenne (70 milliards pendant la saison des pluies et 30 milliards à l'étiage). Le fleuve Niger sert d'intenses activités socioéconomiques : Le ravitaillement en eau de boisson, la centrale hydroélectrique, l'irrigation pour l'agriculture (les périmètres irrigués) ; le maraîchage, les activités industrielles, etc....

Environ 80% des industries du Mali sont implantées dans la zone qui s'étend de Bamako à Koulikoro le long du fleuve Niger. Ces industries déversent leurs effluents dans le fleuve Niger sans un traitement approprié (SEMEGUEME S., 1999.) Les activités industrielles qui nous intéressent et ayant un lien avec les problèmes de pollution des eaux du fleuve Niger sont quelques ensembles textiles et trois tanneries : la West African Tannery (WAT) la tannerie du Mali (TAMALI- SA), la Tannerie Mamadou Keita (TAMAK). Ces tanneries ont des stations de traitement le plus souvent inefficaces. A côté de ces tanneries dites modernes, il y a des tanneries artisanales, dépourvues de station de traitement et qui déversent leurs effluents directement dans le fleuve Niger. (TOGOLA L., 2004.). Le Volume des rejets des tanneries de Bamako atteint 60000 m³ d'eau usée par an ce qui correspond à 35 tonnes de charge polluante par an (TOGOLA L., 2004.)

Dans les processus de tannage, des séries de produits chimiques sont utilisés comme les surfactants, les acides, les colorants, les huiles sulfonées, les sels et surtout des agents tannants tel que le chrome qui est un corps cancérigène, pour transformer la peau animale en produits inaltérables et imputrescibles. Considérant l'utilisation de grandes quantités de produits chimiques non biodégradables et dangereux pour l'homme, le traitement des eaux usées des tanneries représente un sérieux problème environnemental.

Les adsorbants utilisés pour le traitement des effluents dans les tanneries du Mali sont le charbon de bois et le charbon actif, sur lit de sable. L'utilisation du premier conduit à la désertification du pays et le second est un produit d'importation dont le coût augmente celui du traitement des effluents (TOGOLA L., 2004). D'autres techniques sont utilisées comme la précipitation ou de neutralisation de certains composés, qui nécessite l'utilisation de produits chimiques et génère encore des déchets chimiques, ou la méthode électrochimique de récupération du chrome qui est une méthode demandant une grande quantité d'électricité donc coûteuse.

De toutes les possibilités, le processus d'absorption avec les argiles peut constituer une alternative simple, sélective et économiquement acceptable pour le traitement physico-chimique

conventionnel. L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature (Sylla F., 2004, Ayari F., et al.2004.) Selon des indications de l'Institut d'Economie Rurale, le sol de la zone de Niono est riche en argile gonflante qui a une bonne capacité d'échange.

Le but de ce travail est de trouver une méthode simple de réduction des paramètres de pollution des effluents des tanneries avec l'adsorption du chrome des effluents sur les matériaux à base d'argile afin de préserver le fleuve Niger et valoriser l'argile locale.



a



b

Photo d'une tannerie artisanale au bord du fleuve Niger à Bamako



c



d

Bordure du fleuve Niger à Bamako

Prélèvement d'eau à la tannerie

Figure I : (a) et (b) tanneries artisanales aux bords du fleuve Niger à Bamako ; (c) Point de prélèvement des effluents de la TAMALI

II REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Tanneries

1.1 Généralités

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

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

Consommation de produits chimiques	%(masse)
Produits inorganiques standard citer les produits (chaux,...)	40
Produits organiques standard non mentionnés ci-dessous (acides e ;g ; acide formique, bases, sels)	7
Produits chimiques de tannage (chrome, tanins, autres agents tannants)	23
Colorants et auxiliaires	4
Huiles de nourriture (graissage)	8
Produits chimiques de finissage (pigments, produits chimiques pour effets spéciaux, liants et agents de réticulation)	10
Solvants organiques	5
Surfactants	1
Biocides	0.2
Enzymes	1
Autres (produits séquestrants, agents mouillants, agents complexants)	0.8
Total	100

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

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

- *DCO : demande chimique en Oxygène
- **DBO : Demande Biologique en Oxygène
- ***MES : Matière En Suspension

Le processus classique de tannage est réalisé en quatre étapes :

- Dans la première étape, dite travail de rivière, les procédés suivants sont généralement appliqués : reverdissage, (trempe), épilage-pelanage et écharnage qui permet d'éliminer les poils et les matières grasses avec Na₂S et la chaux, refendage qui permet d'obtenir la fleur (partie supérieure de la peau) et la croûte (partie inférieure de la peau).
- Le travail de tannerie comprend en général les procédés suivants : déchaulage, confitage, picklage qui est l'acidification de la peau avec de l'acide formique et tannage. Dans les tanneries de peaux d'ovins, on procède à un dégraissage des peaux, qui intervient avant (ou après) le picklage, ou après le tannage. Les peaux tannées, transformées en un matériau imputrescible appelé cuir, sont des produits intermédiaires négociables (cuir « wet-blue »).

- Le travail de corroyage, qui suit le tannage, met habituellement en œuvre les procédés suivants : essorage, mise au vent, refendage, dérayage, retannage, teinture, nourriture (graissage) et séchage.
- Les opérations de finissage comprennent plusieurs traitements mécaniques, ainsi que l'application d'une couche de surface. Les tanneries appliquent en général une combinaison des procédés suivants : mise en humeur, palissonnage, ponçage, apprêtage, foulonnage, lissage et gaufrage.

Le tannage minéral, basé principalement sur le chrome, est le procédé le plus répandu pour le tannage à grande échelle car il agit rapidement et produit un cuir doté des propriétés physiques et chimiques contrôlées. Dans de nombreux pays, les effluents des tanneries sont déversés directement dans des égouts, dans les eaux de surface (rivières) ou utilisées comme eau d'irrigation. Les fortes concentrations de sels inorganiques (chrome) et organiques affectent la qualité de l'eau et peuvent la rendre impropre à la consommation. Les corps en suspension (chaux, poils, déchets d'écharnage, etc.) rendent l'eau de surface turbide et sédimentent parfois. Ces deux procédés créent des conditions défavorables à la vie aquatique. Les eaux usées des tanneries minérales déversées sur le sol auront des effets pervers sur la productivité du sol et peuvent le rendre stérile. L'infiltration des eaux usées a de plus des effets pervers sur la qualité des eaux souterraines. Les décharges d'effluents de tannerie non traités dans les réseaux d'égouts provoquent un dépôt de carbonate de calcium et l'encrassement des égouts. Il est cependant possible de traiter les eaux usées efficacement avant de les déverser dans les eaux de surface. Après cette purification, les niveaux de chrome et de DBO (demande biochimique en oxygène) de l'eau purifiée sont relativement faibles. Les boues recueillies dans les systèmes d'eaux usées doivent être entreposées dans des décharges spéciales en raison de leur teneur en chrome.

Le tannage stabilise les fibres de collagène en augmentant le nombre de liaisons intermoléculaires. Outre la résistance aux dégradations enzymatiques que l'on obtient, la principale caractéristique du tannage est l'augmentation de la stabilité hydrothermale de la peau. On mesure l'efficacité du tannage en déterminant la température de rétraction de la peau. La structure collagénique native se dénature à moins de 60°C. A cette température, le collagène perd sa structure organisée pour se gélatiniser. Il perd donc toutes les propriétés mécaniques intéressant l'utilisateur de cuir. Pour sa part, le cuir tanné au chrome résiste à 100°C.

Lors du tannage, le chrome polymérisé établit des liaisons de coordination avec les radicaux contenant la fonction carboxylique ionisée sur la molécule de collagène. Elle proviennent des acides aspartique et glutamique dont les pKa sont très proches de 4. La réactivité du collagène dans la réaction de tannage au chrome est donc croissante entre pH = 2 où la forme acide est très majoritaire et pH = 6 où pratiquement tous les radicaux sont ionisés. Parallèlement, la composition d'une solution de sulfate de chrome varie selon le pH comme on peut le voir sur

le tableau 1. De pH 2 à pH 4, la taille des espèces contenant du chrome augmente. Les ions hydroxydes, dont la concentration croît, forment de plus en plus de liaisons de coordination avec le chrome, et des ions polymères apparaissent. A pH = 4,2 les complexes polynucléaires formés d'ions chrome (III) et d'ions hydroxyle ne sont plus stables et l'hydroxyde de chrome précipite. En fait, le chrome précipite sous forme d'hydroxyde hydraté très difficile à redissoudre, même si l'on abaisse de nouveau le pH. Il est primordial de ne pas provoquer cette précipitation irréversible autour des fibres de cuir, sous peine de provoquer des taches bien caractéristiques appelées « taches de chrome ». L'intervalle entre pH 2 et pH 4 est très important pour le tanneur qui doit tenir compte de la réactivité sur le substrat collagénique, mais aussi dans toute l'épaisseur de la peau (tableau III)

Tableau III : Intervalle de pH clé du tannage au chrome (DEGACHE E. et al., 2006)

Forme empirique moyenne	$\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{OH})]^{2+} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_{1,5}]^{1,5+} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_2]^+ \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_3]_{\downarrow}$				
pH du milieu	2.0	2.8	3.5	4.0	4.2
Basicité moyenne de l'ion contenant le chrome (%)	0	33	50	67	100
Nombre moyen d'atomes de Cr par complexe ionique	1	2 à 3	+/-3	3	précipitation
Diffusivité des ions métalliques	Forte		faible		nulle
Ionisation des radicaux aspartiques et glutamiques de collagène (%)	1		50		
Réactivité chrome/collagène	Faible		forte	très forte	nulle

Le tannage au chrome débute ainsi par une imprégnation des peaux par le sulfate de chrome à pH compris entre 2 et 2,5 puis se termine par une basification (augmentation de la basicité des ions chrome) en accroissant le pH du milieu (Degache et al., 2006).

1. TAMALI

La tannerie qui est l'objet de notre étude est la Tannerie du Mali (TAMALI). Elle se situe à Bamako, capitale du Mali, dans un quartier dit « zone industrielle », un quartier qui regroupe plus de 90% des industries de Bamako et 80% des industries du Mali. La TAMALI est située au bord du fleuve Niger où elle déverse ses effluents liquides.

A la TAMALI, le système de tannage est le même que celui décrit ci-dessus à la

différence près que le sel de chrome utilisé à la TAMALI est le barychromo A qui est un autobasifiant composé de carbonate magnésium et de sulfate de chrome et qu'il n'y a pas de système de récupération de chrome.

La TAMALI produit environ 15000 m³ d'eaux usées par an. Ces eaux provenant de la transformation de la peau en cuir sont écoulées vers la station de traitement qui se compose de (TOGOLA L., 2004) :

- **Un collecteur** : c'est un bassin d'homogénéisation dans lequel les effluents provenant des deux ateliers de transformation de la peau sont collectés. Il est équipé de deux pompes servant à aspirer les effluents des deux ateliers et de deux grilles, une à l'entrée et l'autre à la sortie, de mailles 2cm² et 1cm² respectivement.

- **L'entonnoir** : Edifice de 300 cm de largeur 150 cm et longueur et 200 cm de profondeur, il permet un drainage des effluents du collecteur grâce à une pompe. Dans l'entonnoir, l'effluent ne subit aucun traitement, il coule directement dans le bassin de floculation et de décantation.

- **Le bassin de floculation et de décantation** : D'une profondeur de 80 cm, il mesure 1550 cm de longueur sur 1200 cm de largeur; un mur ralentisseur muni de trous d'écoulement le divise en deux compartiments. Il assure la prise en masse des éléments en suspension dans les effluents. A l'entrée du bassin sont placés des sacs de sulfate d'aluminium. [Al₂(SO₄)₃] (*expliquer leur rôle*) Au fond du bassin se forment des particules solides (flocs) et l'effluent passe à travers le ralentisseur avec une vitesse assez faible et entre dans le bassin de filtration par une ouverture située à 60cm du fond.

- **Le bassin de filtration** : Il a les mêmes dimensions que le bassin de floculation et contient deux couches, l'une de charbon et l'autre de gravier de 20 cm d'épaisseur chacune. Il constitue une première barrière d'épuration. L'effluent filtré coule dans le bassin de traitement à partir d'un trou situé à 45 cm au dessus du fond.

- **Le bassin de traitement** : Il a les mêmes dimensions que les deux précédents. Il est utilisé pour l'épuration bactériologique des eaux. Le traitement des eaux se fait à ce niveau avec de l'eau de javel avant leur acheminement vers le fleuve.

2. Chrome

2.1. Abondance naturelle du chrome et source de pollution

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 mg /Kg avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 mg/Kg (Losi et al., 1994). Il est largement présent dans les roches ignées où le chrome trivalent peut se substituer au fer(III) car leur rayons ioniques sont très proches ($r_{\text{Fe(III)}} = 0,067 \text{ nm}$ et $r_{\text{Cr(III)}} = 0,064 \text{ nm}$). Il se substitue aussi à Fe(III)

et à Al(III) dans d'autres minéraux, comme dans les tourmalines, les micas et les agrégats. Les traces de chrome sont souvent responsables de la couleur de ces minéraux comme le vert de l'émeraude et le rouge du rubis. La teneur en chrome des sols est largement dépendante de leur nature. La concentration moyenne d'un sol est autour de 40 mg.Kg^{-1} avec des variations entre 10 et 150 mg.Kg^{-1} .

Tableau IV : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux (d'après Otman A., 2005)

Roches/ minéraux	Péridots	Basaltes	Gabbros	Argiles	Micas	Feldspaths	Quartz
Cr (mg.Kg^{-1})	2900/3200	300/400	450	150/200	50	5/25	5

2.2. Chrome et l'industrie

Dans le monde, 17000 tonnes de chrome sont produites annuellement. La France en utilise 1200 tonnes et en exporte plus de 2300 tonnes. (www.scf.fr).

Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalents, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois (As-Cu-Cr) de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Cependant, le stockage inadapté et des structures défailantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles, le sol étant le plus touché avec 900.10^3 tonnes de chrome rejeté par an. Viennent ensuite les eaux de surface qui récupèrent environ 140.10^3 tonnes par an et l'atmosphère avec 30.10^3 tonnes par an.

2.3. Etats d'oxydation du chrome

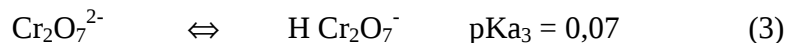
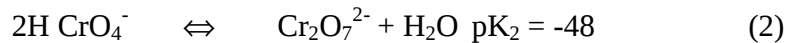
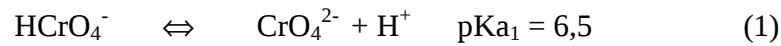
Le chrome peut exister sous plusieurs formes de valence pouvant aller de -2 à $+6$. Les formes les plus couramment rencontrées avec les valeurs de pH et de potentiel redox trouvées dans l'environnement sont les formes Cr(VI) et Cr(III). La forme Cr(III) est considérée comme la forme la plus stable dans l'environnement.

2.3.1. Chrome hexavalent, chrome (VI)

Le chrome (VI) est un puissant oxydant, on le trouve sous forme d'oxyanions qui sont très

solubles dans l'eau. Mise en solution aqueuse, la spéciation du chrome est relativement complexe du fait de l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate CrO_4^{2-} et les différentes formes acides.

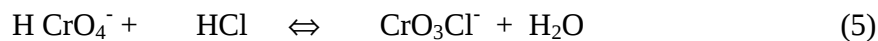
Les différents équilibres existant entre les espèces du chrome (VI) ont été décrits dans la littérature (Nieboer et Jusys, 1988) :



En milieu très acide, en présence d'acide nitrique ou d'acide perchlorique, on peut avoir la formation de H_2CrO_4 :



En présence d'acide chlorhydrique, à $\text{pH} < 0,5$, la forme acide prédominante est CrO_3Cl^- (Balzani et Caraciti, 1970) :



Il existe également un équilibre de dimérisation représenté par l'équation (2). Cet équilibre entre la forme monomère HCrO_4^- et le dimère $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ne dépend pas du pH dans la zone de pH compris entre 2 et 4,5, mais uniquement de la concentration totale du chrome (VI). Les concentrations de chaque espèce peuvent être calculées à partir de l'équation suivante (Pourbaix, 1963) :

$$K_d = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} = 48 \quad (6)$$

Dans les conditions généralement rencontrées dans des eaux polluées au chrome, l'ion chromate est prédominant. Ainsi pour une concentration en chrome de l'ordre de 5 mg.L^{-1} à pH 7, le rapport $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]$ est égal à 0,04. C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite souvent à l'étude de l'ion chromate plutôt que de l'ion bichromate.

La solubilité du chrome (VI) dans l'eau peut être très importante mais tout dépend du cation auquel il est associé. K_2CrO_4 présente une solubilité de $38,96 \text{ g.L}^{-1}$ à 20°C alors que les sels PbCrO_4 , CaCrO_4 et BaCrO_4 présentent des solubilités beaucoup moins importantes de l'ordre de $0,005.10^{-3}$ à 18°C et $50.10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C respectivement (Pascal, 1975).

2.3.2. Le chrome trivalent, chrome (III)

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus

complexes que le chrome hexavalent. Il forme notamment de nombreux complexes de coordination, souvent de symétrie octaédrique ou pseudo octaédrique. Parmi les ligands suivants OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et NO_3^- , seul OH^- se complexe de façon significative avec le chrome (III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement. Dans les conditions environnementales courantes le chrome (III) se trouve en solution aqueuse sous forme de Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions. La solubilité de la forme solide $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, c'est à dire la concentration de $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ aux pH naturels, est connue pour être très faible. Certains composés, notamment les composés organiques, peuvent former des complexes avec le chrome trivalent, prévenant ainsi sa précipitation à des faibles valeurs de pH.

La spéciation du chrome (VI) et (III) dépend de plusieurs paramètres comme le pH, leur concentration et la disponibilité en ligand. Dans les milieux naturels, le chrome hexavalent est principalement sous la forme de CrO_4^{2-} et la majeure partie du chrome trivalent est incluse dans des hydroxydes ou dans des complexes avec les ligands organiques.

Si la réduction du chrome hexavalent est possible dans l'environnement dans les conditions réductrices rencontrées dans de nombreux milieux peu oxygénés, l'oxydation du chrome(III) est moins courante car elle exige la présence d'un couple de potentiel redox plus élevé que celui du couple $\text{Cr}(\text{VI})/\text{Cr}(\text{III})$. Il est généralement admis que l'oxydation du chrome(III) ne se produit pas dans les sols, sauf s'ils sont riches en oxyde de manganèse (Losi et al., 1994 ; Manceau et Charlet, 1993 ; Silvester et al.). Cependant les concentrations en Cr^{3+} en solution sont quasiment nulles dans les conditions environnementales courantes car le chrome trivalent précipite presque complètement sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou de CrOOH , souvent conjointement avec le fer à des pH compris entre 5,5 et 12. Le chrome trivalent, ainsi immobilisé physiquement sur la matrice du sol ou bien sédimenté dans les milieux liquides, est alors protégé de l'oxydation. A des pH inférieurs à 5, $\text{Cr}(\text{III})$ est présent sous forme cationique et peut s'adsorber sur des sites échangeurs de cations (Desjardin, 2002).

2.4. La toxicité du chrome

Le chrome hexavalent, du fait de sa solubilité, s'est retrouvé en interaction avec beaucoup d'organismes aquatiques et terrestres sans oublier l'homme.

2.4.1. Chez les micro-organismes

La présence du métal chrome peut être tolérée par certains micro-organismes. Par contre, à de fortes concentrations le chrome (VI) a des effets toxiques et mutagènes. 10 à 12 mg de chrome (VI) par litre peuvent inhiber le développement de bactéries du sol alors que les mêmes

concentrations en chrome (III) n'ont aucun effet sur ce développement (Ross et al., 1981). Le chrome a un effet sur les bactéries saprophytes et nitrifiantes, sur les champignons filamenteux, les algues et sur le phytoplancton.

2.4.2. Chez les végétaux

Comme pour les micro-organismes, le chrome ne semble pas être essentiel à la vie des plantes (Nieber et al., 1988). Sa toxicité vis à vis du règne végétal est rare dans les systèmes naturels. Certaines plantes poussent sur des sites hautement contaminés en chrome. Certains auteurs s'accordent à dire qu'il n'y a pas d'absorption du chrome par les végétaux mais seulement une absorption racinaire sans passage vers les autres parties de la plante (Losi et al., 1994). Cependant, une étude récente a montré que la jacinthe d'eau cultivée en milieu riche en chrome hexavalent était capable de se reproduire au niveau de ses racines. Le chrome (III) est alors stocké au niveau de celles-ci mais aussi dans d'autres parties de la plante comme les feuilles et le pétiole, sous forme libre ou complexée avec l'oxalate (Lytle et al., 1998). La capacité détoxifiante de cette plante permet d'envisager son utilisation pour la phytoremédiation des rivières, marécages ou lagunes pollués en chrome (VI).

2.4.3. Chez les hommes et les animaux

A l'état de trace, le chrome est un oligo-élément essentiel pour l'homme et les animaux, il est associé au métabolisme du glucose par son action sur l'insuline et serait aussi impliqué dans le métabolisme des graisses (Losi et al., 1994). Le chrome métallique est biologiquement inerte (Mertz, 1993 ; L). Il est admis que c'est la forme trivalente qui est la forme nutritionnelle. La déficience en chrome se traduit par une augmentation de l'insuline circulante, du cholestérol du sérum, des triglycérides et de l'apolipoprotéine B et par la diminution de la tolérance au glucose (Nieber et al., 1988). Les recommandations journalières sont de 25 µg par jour pour les femmes et de 33 µg par jour pour les hommes. Pour les enfants, l'apport journalier doit être compris entre 10 et 40 µg par jour. Les sources alimentaires sont les fruits, les légumes, la levure de bière, le foie, les champignons et les céréales. La viande rouge, la volaille, le poisson et les laitages en contiennent peu (www.nutrition.org/nutinfo).

La forme hexavalente n'est pas la source nutritionnelle car elle est très toxique et mutagène. En principe, l'homme et l'animal absorbent peu le chrome par inhalation, mais pour l'essentiel au travers des aliments et de l'eau potable. Les complexes organiques sont absorbés à raison de 20-25% et le chrome inorganique à raison de 0,5% environ. Cependant, les complexes chromiques absorbés avec les aliments sont relativement inoffensifs tandis que les chromates sont fortement toxiques. La résorption dans le tube intestinal dépend beaucoup de la structure

chimique du chrome. La toxicité du chrome (VI) vient de sa grande facilité à traverser les membranes biologiques et de ses propriétés mutagènes et de puissant oxydant.

2.5. Réduction du chrome (VI) en chrome (III) en solution aqueuse

Le chrome VI, sous sa forme de HCrO_4^- , peut oxyder la forme réduite de tous les couples dont le potentiel standard est inférieur à 1,35 V. Par conséquent la réduction du chrome VI peut avoir lieu en condition standard en présence de fer (II) puisque le potentiel standard du couple fer (III)/fer (II) est de 0,77 V (Handbook, 82nd Ed, 2001). La présence de composés soufrés réducteur ou de la matière organique tels que les acides fulviques et humiques augmente la réduction du chrome (VI) surtout si le taux d'oxygène est faible. La réduction de chrome (VI) peut être aussi photochimique ou biologique.

2.5.1. Réduction par le fer (II)

Le fer (II) semble être le réducteur du chrome (VI) le plus courant dans l'environnement. Il existe sous forme dissoute comme cation ou intégré dans le réseau cristallin de phases minérales comme la magnétite ($\text{Fe (II) } 2\text{Fe (III) O}_4$), la biotite ($\text{K(Mg,Fe(II))}_3\text{(Al,Fe(III))Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$), la pyrite (FeS_2) et la chloritoïde ($\text{Fe(II),Mg,Mn}_2\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4$).

Les études menées sur la réduction du chrome (VI) par le fer (II) en solution ont montré que, outre les concentrations respectives des deux espèces, le pH et la température influençaient la vitesse de réaction. Les pH pour lesquels on observe des cinétiques de réaction les plus rapides sont compris entre 6 et 8 (Buerge et Hug, 1997). L'élévation de la température permet d'augmenter la vitesse de réaction.

Des études ont été menées sur le pouvoir réducteur de phases minérales porteuses de Fe(II), en particulier la magnétite. Elles ont montré que les ions Fe^{2+} en surface du minéral réduisent le chrome (VI) en chrome (III) probablement sous forme d'oxy-hydroxyde de chrome, qui forme alors un précipité à la surface de la magnétite (Losi et al. 1994). Cette couche « passive » en surface empêche l'accessibilité aux autres ions ferreux et limite ainsi la réduction. Pour la biotite contenant 11,7% en poids de fer ferreux, des études ont montré que ce minéral se dissout en donnant du fer (II). La réduction du chrome (VI) peut donc avoir lieu en solution (Eary et Rai, 1989).

2.5.2. Réduction par la matière organique

La matière organique naturelle, acides humiques (AH) ou fulviques (AF), contenue dans

les sols ou dans les eaux est également susceptible de réduire le chrome (VI) (James et Bartlett, 1983). Grâce à leur pouvoir chélatant et leurs propriétés d'oxydoréduction, les matières humiques constituent un système actif d'oxydoréduction (AH_{ox}/AH_{red} $E_0 = 0,7$ mV). Les acides fulviques sont de meilleurs réducteurs que les acides humiques par ce qu'ils sont moins sensibles à l'inhibition par le chrome (III) et que leur potentiel standard (0,5 V) est plus faible que celui des acides humiques (Palmer et Wittbrodt, 1991). Il semble que la vitesse de réduction du chrome (VI) par les acides fulviques et humiques soit modifiée par la présence de Fe(III). En fait, en présence de Fe(III), deux phénomènes pourraient se produire : le premier serait la réduction très rapide du fer (III) en fer (II) par les acides humiques. C'est le fer (II) formé qui réduirait le chrome (VI). Le deuxième serait la formation de complexes $FeCrO_4^+$ qui iraient en surface des substances humique où la réaction de réduction aurait lieu (Palmer et Wittbrodt, 1991).

2.5.3. Réduction biologique

La réduction microbienne du chrome (VI) peut être directe ou indirecte. Des souches bactériennes anaérobies isolées à partir de sols ou de boues fortement chargés en chrome sont capables de le réduire (Losi et al. 1994). Il est évident que ce type de bactéries préfère réduire le chrome dans les conditions réductrices. L'existence de bactéries capable de réduire le chrome en présence d'oxygène permet d'envisager la bioréduction comme un mécanisme de résistance au chrome. La réduction directe mettrait en jeu un enzyme dont le gène serait porté par un plasmide et la vitesse de cette réaction serait en relation avec la disponibilité en source de carbone.

2.5.4. Réduction photochimique du chrome

Des études récentes sur la photo réduction du chrome (VI) dans les milieux naturels (Hug *et al.*, 1997) ont montré que le mécanisme était indirect. Le couple fer (III)/fer (II) transfère les électrons des ligands organiques vers le chrome (VI). Les complexes fer (III)-ligands organiques absorbent la lumière ce qui produit du fer (II) et des radicaux super oxyde/hydro peroxyde ($O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot}$). Le fer réduit le chrome (VI) en chrome (V) et finalement en chrome (III). De plus la transformation du ligand organique conduit à la formation de radicaux réducteurs comme $CO_2^{\cdot-}$ et $O_2^{\cdot-}$. Ces radicaux conduisent ensuite à la réduction de chrome (VI) en chrome (III). D'autre part, le fer (II) est oxydé en fer (III) qui peut aller ensuite de nouveau se complexer avec des ligands organiques et reprendre ainsi le cycle.

2.6. Mobilité du chrome dans le sol

La mobilité du chrome dans les sols dépend du pH et du potentiel d'oxydoréduction qui détermine la spéciation du métal et la capacité d'échange cationique (pour le Cr(III)) ou anionique (pour le Cr(VI)), ainsi que la présence d'agents chélatant organiques ou minéraux. Compte tenu de la quasi insolubilité de son hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et de son oxy-hydroxyde CrOOH et de la forte capacité de sorption cationique des sols et des sédiments, le chrome trivalent est quasi immobile dans la plus part des milieux naturels, spécialement si ceux-ci contiennent des quantités importantes d'argile. Cependant, dans les milieux oxydants pauvres en matières organiques et où les oxydes de manganèses sont présents en grande quantité, la forme hexavalente du chrome peut être la plus stable, laquelle est soluble sur une large gamme de pH. Ce sont alors les phénomènes de sorption sur les oxydes chargés positivement qui sont prépondérants dans sa rétention. La sorption regroupe tous les phénomènes de rétention de soluté à la surface des solides impliquant par exemple des mécanismes d'échange d'ions, de complexation de surface et de précipitation de surface. Le phénomène de sorption du chrome sans modification de sa valence existe mais est généralement moins important que les phénomènes d'oxydoréduction.

Les chromates sont peu adsorbés par les groupements d'oxy-hydroxydes (de Fe, Al ou Mn) et les surfaces silicatées. L'adsorption des chromates augmente avec la diminution du pH parce que les groupements OH notamment deviennent protonnés. La migration des chromates dans les sols est donc favorisée à des pH neutres ou alcalins. Certains ions dans le sol peuvent en outre rentrer en compétition avec les chromates pour les sites d'adsorption. C'est le cas des sulfates et des carbonates. On peut donc diminuer la sorption du chrome en ajoutant des carbonates (CaCO_3) ou bien des sulfates ou des phosphates. Dans ces conditions c'est un phénomène de compétition qui s'opère entre les anions apportés et les ions chromate. C'est sur ce principe qu'est fondée l'extraction du chrome (VI) échangeable dans les sols pollués.

En dépit de quelques exceptions on peut généraliser le comportement du chrome et ses réactions :

- Le phénomène de réduction est beaucoup plus fréquent que le phénomène d'adsorption du chrome.
- La réduction du Cr(VI) en Cr(III) est beaucoup plus fréquente que l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI), ce qui fait de la forme trivalente la forme la plus stable dans les écosystèmes.
- Le Cr(III) est beaucoup moins mobile que la forme hexavalente dans la plupart des sols et systèmes aquatiques compte tenu de la relative insolubilité du Cr(III) à des pH supérieurs à 5 (Desjardin V., 2002).

3. Argile

3.1. Généralité sur l'argile

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité.

Les argiles sont formées par l'organisation en couches de tétraèdres de SiO_2 et d'octaèdres d' $\text{Al}(\text{OH})_3$. On classe les argiles en trois grandes familles selon l'épaisseur des feuillets (0,7, 1 ou 1,4 nm), qui correspondent à un nombre de couches d'oxydes tétraédriques (Si) et octaédriques (Al). Al peut être substitué par des cations Ni^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} qui induisent un déficit structural de charge compensé par la présence de cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ... hydratés dans l'espace interfoliaire.

. Il en résulte des variations de la distance entre feuillets, et donc des variations dimensionnelles macroscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation ou gonflement) où s'assèche (contraction pouvant provoquer des fissures).

3.2. Origine

Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite : mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs : la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite l'illite la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent soit rester sur place (argiles résiduelles, ex : argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportés sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques).

En fonction des roches mères (granite, gneiss ou schistes) et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et des chlorites dégradés, de la vermiculite.

3.3. Composition minéralogique

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire d sépare 2 feuillets successifs (voir figure 2). Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. L'édifice cristallin peut être désorganisé par des défauts de translation ou de rotation des feuillets : la cristallinité est alors moins bonne. Le déséquilibre au niveau des charges induit par les substitutions isomorphes est compensé par l'adsorption de cations hydratés « échangeables » dans l'espace interfoliaire (capacité d'échange des argiles), responsables du gonflement des argiles dans l'eau ou dans un liquide polaire.

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique (CT) + 1 couche octaédrique (CO)) et les argiles 2/1 (2 t CT. pour 1 CO) (Caillère, et al. 1982).

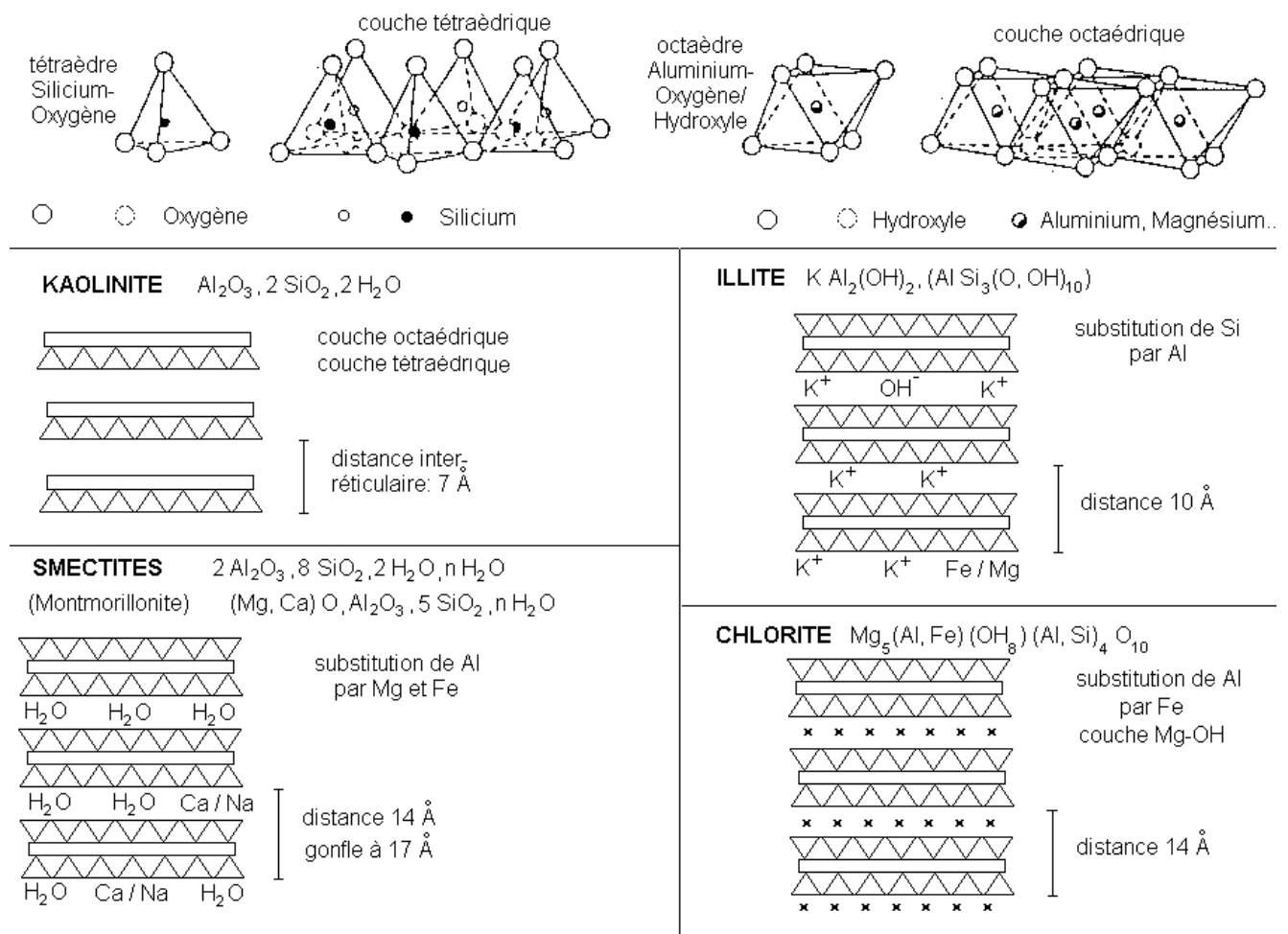


Figure II : structure des minéraux argileux (Manceau M. et al , 1998)

- a) la Kaolinite (1/1, $d=7\text{\AA}$) : . Le feuillet de la kaolinite est neutre : il n'y a pas de substitution dans les couches CO et CT. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés avec un pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ses cristaux sont souvent grands (jusqu'à $15\text{ }\mu\text{m}$).
- b) les Illites (2/1, $d=10\text{\AA}$) : Association d'une CO (alumineuse) et deux CT (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de K^+).
- c) les Smectites (2/1, $d= 14\text{ }\text{\AA}$) : L'empilement des feuillets est désordonné; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Les substitutions d'atomes sont importantes. Ce désordre chimique et structural et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption de molécules variées (eau, cations, molécules organiques) dans l'espace interfoliaire qui s'écarte ($d = 18\text{ }\text{\AA}$). Les smectites, en particulier les montmorillonites, sont généralement calciques, plus rarement sodiques. Elles sont formées dans les sols mal drainés plutôt alcalins. Les feuillets de smectites peuvent s'intercaler régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets argileux, souvent illitiques. L'ensemble forme des interstratifiés.
- d) La Glauconie minéral vert ferrique proche de l'illite est exclusivement formé en milieu marin peu profond.
- e) les Chlorites (2/1, $d= 14\text{ }\text{\AA}$) : L'espace interfoliaire des chlorites est garni par une couche composée de Mg et OH. L'Aluminium est remplacé localement par le fer. Les chlorites existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques; elles sont également formées pendant la diagenèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols sous climat peu agressif.

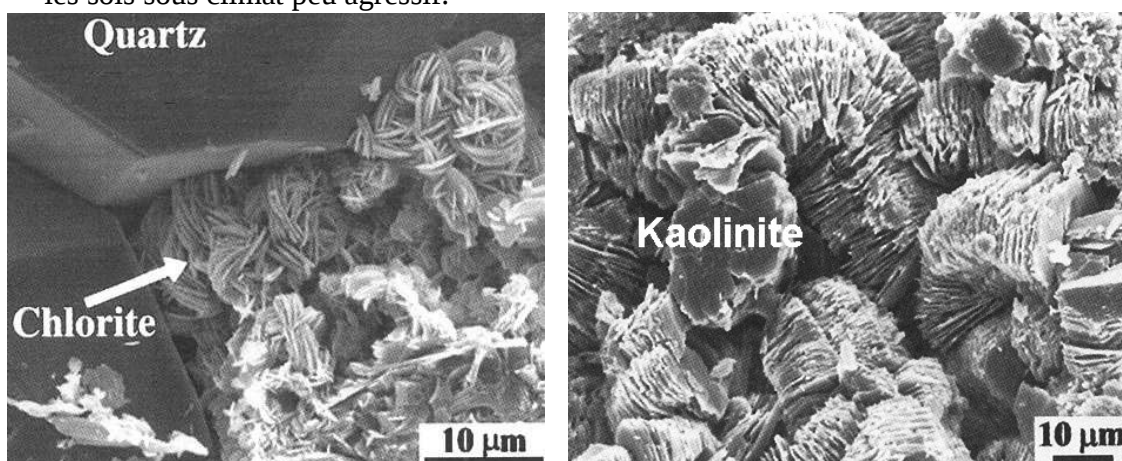


Figure II : Cristaux de chlorite et de kaolinite vus au microscope électronique à balayage ($10\mu\text{m}$)
(Morel R. 1996)

- f) la Vermiculite (2/1, $d = 12 \text{ \AA}$) est fréquente dans les sols de la zone tempérée. La couche octaédrique contient du fer et du Mg. La vermiculite est proche des illites et chlorite mais montre des propriétés gonflantes.
- g) Les argiles fibreuses : Les feuillets sont discontinus et forment des rubans. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulgitite ou paliggorskite. On les trouve dans les milieux confinés (Tucker M.E., 1981).

3.4. 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 à l'origine de leurs bonnes propriétés d'adsorption. 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 sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. 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-minéral); leur teneur peut atteindre 50%. Elles sont généralement à l'état flocculé, généralement 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. En revanche, les sols dont les argiles sont dispersées, et non flocculées, présentent des caractères défavorables à la culture: mauvais état structural, mauvaise circulation de l'air et de l'eau, retrait important à la dessiccation, forte adhérence aux outils travaillant le sol. Les mêmes inconvénients se retrouvent dans les sols saturés par l'ion sodium, comme dans les polders; leur mise en culture exige au préalable un lessivage du sol par les eaux douces, de façon à éliminer le Na^+ qui est remplacé par l'ion Ca^{2+} fourni sous forme de sulfate (gypse). Le Tableau V présente les caractéristiques majeures des argiles les plus fréquentes : surface spécifique, capacité d'échange cationique.

Tableau V : Surface spécifique et capacité d'échanges cationiques (C.E.C) de quelques minéraux argileux (d'après Morel , 1996).

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	C.E.C. (Me/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

3.5. Réactivité de la surface des argiles

La « réactivité » des argiles correspond à des réactions de protonation-déprotonation, précipitation-dissolution, fixation ou libération de cations organiques et inorganiques. 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.

Les sites à la surface des argiles

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 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Du fait de cette charge, les sites interfoliaires sont susceptibles d'attirer et de retenir des cations de la solution (Sposito, 1984).
- 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 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.

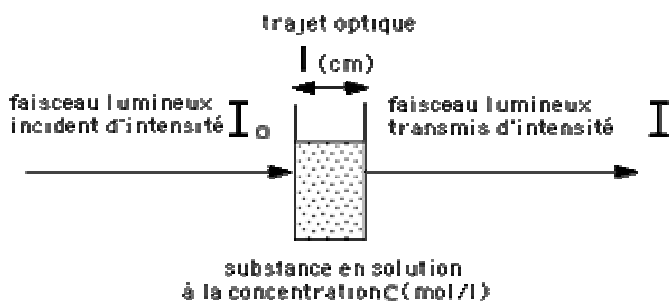
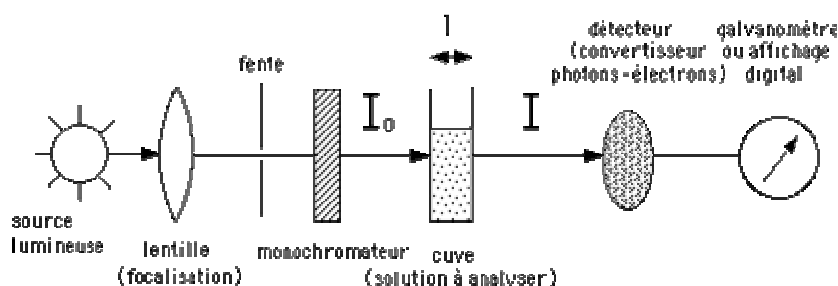
Les sites des plans de base et les sites de bordure présentent donc des propriétés réactives contrastées. Cependant certaines réactions chimiques sont susceptibles de se produire sur chacun des deux types de site. Par exemple, les cations retenus sous forme de CHS [Complexe Hors Sphère est une paire ionique entre un site de bordure de charge négative, et un cation hydraté (Zachara et al, 1994)] sur les sites de plan de base peuvent être échangés, mais c'est aussi le cas pour les cations retenus sur les sites de bordure sous forme de CHS. De même, la fixation de cations sous forme de Complexe de Sphère Interne (CSI) peut se produire sur les sites de bordure et dans les cavités siloxanes. Leur adsorption est plus difficilement réversible.

III MATERIELS ET METHODES

1. Spectrophotométrie d'absorption

1.1. Principe du spectrophotomètre et lois générales :

La spectrométrie d'absorption, qu'elle soit atomique ou moléculaire est basée sur la loi de Beer-Lambert pouvant être schématisée comme suit :



TRANSMITTANCE ou TRANSMISSION

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

ABSORBANCE ou DENSITE OPTIQUE
(D.O.) ou EXTINCTION
(E)

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

Figure III: Schéma de principe d'un spectrophotomètre et expression de la loi de Beer-Lambert

Loi de Beer-Lambert :

The diagram shows the equation $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ inside a rectangular box. Four arrows point from text labels to the variables in the equation: 'absorbance (sans unité)' points to 'A', 'trajet optique (cm)' points to 'l', 'coefficient d'absorption moléculaire ou coefficient d'extinction molaire (l.mol⁻¹.cm⁻¹ ou cm².mol⁻¹)' points to 'ε', and 'concentration de la substance dans la solution (mol/l)' points to 'c'.

absorbance (sans unité)

trajet optique (cm)

$A = \epsilon \cdot l \cdot c$

coefficient d'absorption moléculaire
ou coefficient d'extinction molaire
(l.mol⁻¹.cm⁻¹ ou cm².mol⁻¹)

concentration de la substance
dans la solution (mol/l)

1.2. Dosages : application de la loi de Beer-Lambert) :

Deux cas sont possibles :

- (1) La substance à doser possède un pic d'absorption caractéristique dans le visible (substance colorée) ou dans l'UV; on fait alors un dosage direct.
- (2)-La substance à doser ne possède pas de pic d'absorption caractéristique; il faut alors effectuer une réaction transformant le composé à doser en substance colorée; on fait alors un dosage indirect.

substance incolore + réactifs de coloration → produit coloré

1.2.1. Méthode directe

- Elle consiste à mesurer l'absorbance A et à calculer la concentration C .
- Elle nécessite de connaître le coefficient d'extinction molaire ϵ de la substance à doser à la longueur d'onde choisie, et de bien caler le monochromateur, car ϵ varie avec λ .

1.2.2 Méthodes indirectes : elles ne nécessitent pas de connaître ϵ

a)-Méthode par comparaison avec un étalon unique:

- Elle consiste à mesurer dans les mêmes conditions l'absorbance A_d de la solution à doser et l'absorbance A et d'une solution "étalon" ou "standard" de concentration connue C_{et} , puis à calculer la concentration de la solution à doser C_d .
- Elle suppose mais ne vérifie pas la linéarité de la relation entre A et C .

b)-Méthode avec une gamme d'étalonnage :

Elle consiste à préparer une gamme de dilutions d'une solution étalon "mère", à mesurer l'absorbance de chacune de ces solutions étalons "filles", puis à tracer la courbe d'étalonnage $A = f(C)$. L'absorbance de la solution à doser est mesurée dans les mêmes conditions, puis reportée sur la courbe d'étalonnage; on fait ainsi une détermination graphique de la concentration de la

solution à doser (la gamme doit encadrer la valeur probable de la solution à doser) ;

- Elle permet de vérifier la linéarité, et tient compte des éventuelles erreurs de manipulation (tracé d'une droite statistique).

2. Spectrométrie d'absorption atomique

2.1. Principe

La spectroscopie atomique repose sur l'analyse de l'intensité lumineuse d'une longueur d'onde spécifique d'un élément. L'élément porté à une certaine température, libère des atomes, la flamme est traversée par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est typique de l'élément à analyser (lampe à cathode creuse); une partie de ces radiations est absorbée par les atomes présents dans la flamme. On mesure ainsi l'affaiblissement du rayonnement. Les longueurs d'onde et intensités énergétiques absorbées sont fonctions de la nature et de la concentration de l'élément, ce qui nous permet de déceler (analyse qualitative) et ou de doser (analyse quantitative) les éléments

Absorption = Atome fondamental + $h\nu$ absorbé $\rightarrow$ Atome excité

$A = \log(I_0/I)$ / A étant égal à l'absorbance.

2.2. Appareillage

Le spectromètre d'absorption atomique « Perkin Elmer » est constitué :

- D'un *atomiseur* : il est constitué d'un nébuliseur pneumatique dont le rôle est de transformer l'échantillon liquide en un brouillard : aérosol. L'aspiration de l'échantillon se fait par le capillaire. L'aérosol, le carburant et le comburant pénètrent dans le brûleur à fente pour être brûlés dans une flamme. La flamme est traversée par le faisceau optique polychromatique comportant les longueurs d'ondes absorbables par l'élément à analyser. L'extinction lumineuse du faisceau est proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans la flamme. Cet aspect permet une utilisation quantitative de cette méthode d'analyse.

- D'un *four en graphite* dont l'élément chauffant est constitué d'un barreau (ou tube) en graphite pur de 3-4 mm de diamètre, orienté parallèlement à l'axe optique, avec une cuvette centrale destinée à recevoir quelques mg ou μl d'échantillon.

- D'une *source lumineuse*, soit une lampe à cathode creuse qui fournit le spectre des raies de l'élément à doser dont on isole la raie de résonance. Elle consiste en une anode en tungstène et une cathode creuse scellées dans un tube de verre qui contient un gaz inerte, tel que l'argon, à une pression de 1 à 5 torr. L'application d'un potentiel d'environ 300 V entre les électrodes provoque

l'ionisation de l'argon et l'apparition d'un courant de 5 à 10 mA lié au déplacement des cations d'argon vers la cathode et des électrons vers l'anode. Si le potentiel est assez élevé, les cations d'argon frappent la cathode avec une énergie suffisante pour arracher des atomes métalliques et produire ainsi une vapeur atomique ; ce procédé s'appelle la pulvérisation cathodique. Certains des atomes métalliques arrachés à la cathode passent à l'état excité et émettent leur longueur d'onde caractéristique en revenant à l'état fondamental. Il est utile de rappeler que les atomes qui émettent les raies d'émission dans la lampe sont à une température beaucoup plus basse que les atomes d'analyte dans la flamme. Les raies d'émission de la lampe sont donc moins larges que les pics d'absorption de la flamme..

Les photons en provenance de la lampe doivent être absorbés par les atomes à l'état fondamental. Le système le plus simple pour les obtenir consiste à pulvériser l'échantillon liquide dans une flamme pas trop chaude qui permet d'obtenir une population d'atomes excitables par désolvatation et vaporisation. Il faut signaler que la flamme n'a pas besoin d'être très chaude. On utilise généralement une flamme d'énergie moyenne air/ acétylène par exemple, suffisante pour donner des atomes neutres et pas trop d'atome excités. La flamme doit évidemment être stable.

3. Spectromètre d'Emission atomique- Plasma couplé d'induction (ICP-AES)

3.1. 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.

Son nom usuel ("**ICP-AES**") est dérivé des initiales de l'appellation anglaise "Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy".

3.2. 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 de la mesure sont inférieures à 10 ppm ($\mu\text{g/L}$).

3.3. Appareillage

- Introduction de l'échantillon : L'échantillon, qui doit être correctement préparé (il ne doit notamment pas être turbide ni contenir de particules solides) est aspiré, avec un débit constant, par une pompe péristaltique. Il est envoyé dans la chambre de nébulisation, où se forme un brouillard de gouttelettes qui sont introduites dans le plasma via l'injecteur. Le surplus de brouillard non injecté est évacué par un drain dans le stockage des déchets.

- Le plasma : Un plasma est un milieu globalement neutre, décrit comme étant le quatrième état de la matière constitué par des atomes, en équilibre entre état neutre et ionisé, et par des électrons ($10^8/\text{cm}^3$). En analyse, on utilise essentiellement des plasmas à couplage inductif. La coloration du plasma dépend du gaz qui lui donne naissance.

- L'optique : Le spectromètre utilise un système optique Echelle comportant deux éléments dispersant afin de fournir un spectre bidimensionnel qui est envoyé sur le détecteur CID. L'optique échelle se caractérise par un réseau de 45 à 70 traits/mm utilisé à des ordres de diffraction élevés afin d'obtenir une plus grande résolution ainsi qu'une gamme étendue de longueurs d'ondes dans une cuve optique compacte.

- Le détecteur à injection de charge (CID) : Le détecteur à injection de charge possède 262 000 pixels. Il permet de capturer le spectre d'émission complet de 134 à 1000 nm. Toutes les longueurs d'ondes sont disponibles, ce qui permet de sélectionner les longueurs optimales pour chaque élément et tout type d'échantillon.

Le spectromètre est piloté par un logiciel qui permet d'acquérir et de traiter les données.

4. La chromatographie en phase gazeuse

4.1. Principe

C'est une méthode de séparation, non destructrice en son principe, basée sur le fait que le coefficient de partage d'un soluté entre deux phases dépend de la nature du soluté, et donc, si l'une des phases est mobile par rapport à l'autre, les solutés mettront un temps plus ou moins long à parcourir le chemin imparti à cette phase mobile.

Il s'agit d'identifier des solutés qualitativement et / ou quantitativement, l'opération se faisant par le seul processus chromatographique, auquel peuvent être associées, en passage direct, d'autres techniques analytiques chimiques ou physico-chimiques destinées à faciliter l'analyse qualitative (on qualifie cela de *couplage*). Les quantités analysées doivent être extrêmement minimales afin de ne pas s'écarter des règles d'idéalité de la thermodynamique (le coefficient de partage n'est autre qu'une constante d'équilibre thermodynamique, où les activités intervenant ne sont égales aux concentrations que si elles sont très faibles. Les systèmes de détection devront donc être très sensibles).

Le substrat est toujours contenu dans un tube ou *colonne* (classiques ou capillaires). Là encore, c'est un adsorbant (chromatographie gaz - solide : CGS) ou un support inerte imprégné d'un liquide lourd stationnaire (chromatographie gaz - liquide : CGL). Quand le mélange à analyser est liquide, il est généralement introduit sous cette forme dans l'appareil, conçu pour le vaporiser instantanément. Le véhicule est toujours un gaz dont la pression d'entrée peut être choisie et éventuellement programmée, de même que la température à laquelle est portée la colonne peut être maintenant constante ou au contraire programmée.

4.2 Appareillage

Un chromatographe est constitué en première approximation de trois organes essentiels :

- L'injecteur
- Le détecteur
- La colonne

L'appareillage est schématisé par la figure V ci-dessous.

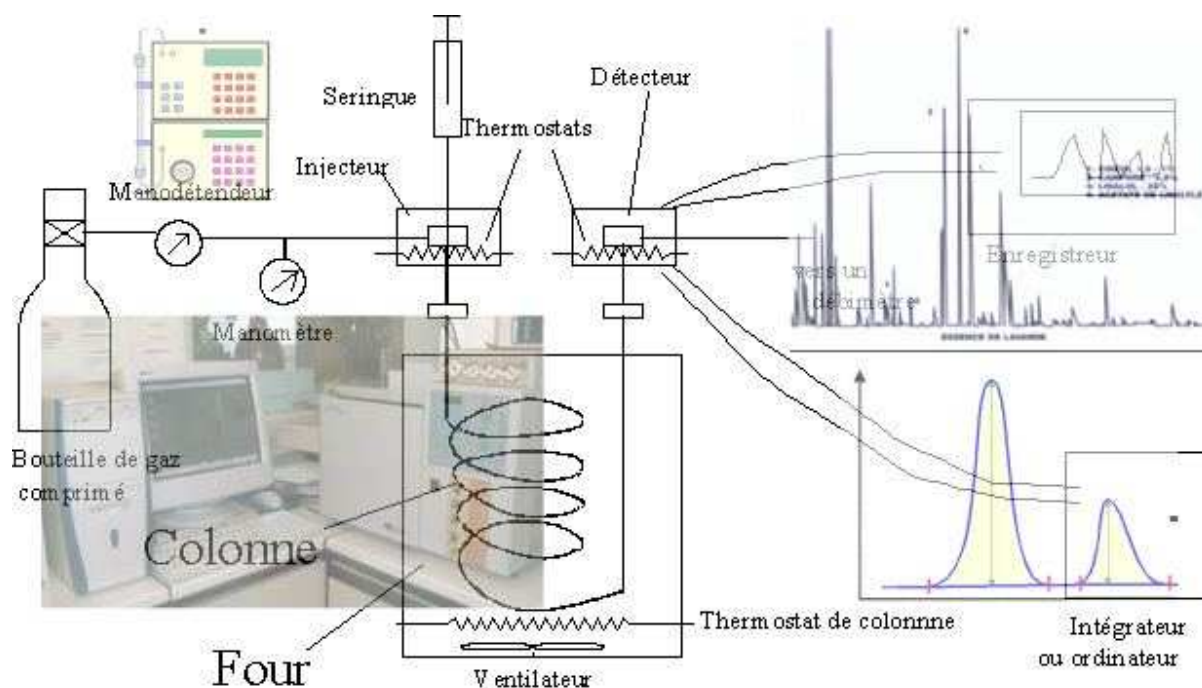


Figure IV. Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.

4.2.1 Injecteur:

Il permet d'introduire un liquide qui doit être vaporisé instantanément avant d'être transféré dans la colonne. Sa température doit être supérieure d'environ 20°C à la température du produit le moins volatil.

le gaz porteur, de préférence préchauffé, entre dans une chambre chauffée, obturée par une pastille d'élastomère, le *septum*, qui assure l'étanchéité. A l'aide d'une seringue hypodermique de petite capacité, on pique au travers du septum, afin que l'extrémité de l'aiguille arrive au-dessous du niveau de l'arrivée du gaz porteur, puis on pousse le piston pour réaliser l'injection.

4.2.2 Détecteur

Il permet de mettre en évidence le passage des différents gaz séparés par la colonne. La détection peut être basée sur la technique FID. Il a l'inconvénient, contrairement au catharomètre, de détruire le soluté qui le traverse, car son principe est de brûler, dans une flamme d'hydrogène, l'effluent apporté par de l'azote (gaz vecteur). Sous l'effet d'un champ électrostatique, il se forme des ions carbone de charge positive qui sont précipités sur une électrode où ils créent un courant d'ionisation que l'on amplifie grâce à un électromètre amplificateur. Sur un enregistreur, on obtient par conséquent un signal proportionnel au débit-masse du soluté dans le détecteur. En fait,

il n'est pas exactement proportionnel au nombre d'atomes de carbone du composé concerné, car il y a une influence défavorable des autres atomes que C et H. Par contre, il est inutile de placer ce détecteur dans une enceinte thermostatée.

4.2.3 Colonne

C'est l'organe principal. Elle est constituée d'un tube généralement métallique de diamètre intérieur de l'ordre du millimètre. Ce tube contient la phase stationnaire constituée par un liquide adsorbant fixé sur un solide inerte (ex : brique pilée, alumine, etc... soigneusement calibrés). La phase stationnaire est un liquide peu volatil, formant environ 10% de la masse du support non imprégné.

4.3 Analyse qualitative

Elle sert essentiellement à l'identification des composants d'un mélange 1.1. Utilisation des grandeurs de rétention.

Pour une phase stationnaire donnée, le volume de rétention spécifique est caractéristique du soluté concerné. Mais sa mesure précise n'est pas possible avec un chromatographe ordinaire. Aussi recourt-on aux valeurs de rétention relatives, c'est-à-dire en rapportant la grandeur (essentiellement un temps de passage dans la colonne) relative à un soluté inconnu, à celle d'un produit connu, injecté sur la même colonne, dans les mêmes conditions. on obtient ainsi une

$$\alpha_{1,2} = \frac{(V_g)_1}{(V_g)_2} = \frac{(t_r)_1}{(t_r)_2}$$
 valeur où les valeurs de rétention i indexées "2" correspondent à l'étalon. Les temps de rétention sont mesurés au sommet des pics chromatographiques.

4.4 Analyse quantitative

Une fois identifiés le ou les solutés intéressants, celui-ci permet l'analyse quantitative grâce à la relation: $m_i = K_i A_i$, qui relie la masse m du soluté i injecté à l'aire du pic A_i représentant ce soluté. Il est donc nécessaire de mesurer les aires des pics et de déterminer, pour chaque soluté, le coefficient de proportionnalité K_i .

5. Spectrométrie de masse.

5.1. Principe

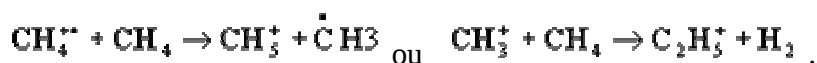
La spectroscopie de masse n'est pas une spectroscopie en tant que telle. Elle ne fait pas appel à des niveaux d'énergie discrets. De manière schématique, la spectroscopie de masse s'effectue en plusieurs étapes : 1) Vaporisation de l'échantillon, 2) Production d'ion, 3) séparation de ces ions par leur masse (m/Z), 4) Enregistrement et analyse de l'abondance relative des ces ions.

Durant l'ionisation, les molécules se scindent en plusieurs fragments neutres ou chargés. L'enregistrement des ces abondances relatives constitue le spectre de masse du composé. Dans un spectre de masse l'ion le plus abondant est pris comme étant à 100%. Dans certains cas, quand la production d'ions est faite à basse énergie, le pic de plus haute masse représente le pic du composé ionisé une seule fois. On obtient ainsi la masse du composé analysé.

5.2. Vaporisation des échantillons et production d'ions

Pour les échantillons volatils une sonde en céramique est chauffée sous vide (10^{-4} N.m⁻² soit 10^{-9} atm) entre 200-300°C. La chauffe est obtenue :

- *par impact d'électron* : L'échantillon est placé entre un filament chauffant (cathode) et une anode entre lesquelles règne une tension d'environ 70V. On a alors la réaction suivante : $M \xrightarrow{e^-} M^+$. C'est une méthode qui occasionne de nombreux fractionnements qui permettent de caractériser le composé plus facilement. Mais fréquemment le pic moléculaire peut être absent.
- *par ionisation chimique* : Un gaz réacteur (e.g. méthane, isobutane, ammoniac) est introduit dans la chambre d'ionisation, avec une pression de 10^2 N.m⁻². Ces gaz sont ionisés de la même manière que précédemment ($CH_4 + e^- \rightarrow CH_4^+ + 2e^-$) et interagissent entre eux :



Ils sont ensuite introduits dans la chambre de réaction avec l'échantillon pour donner la réaction suivante :



Si l'apparition du pic moléculaire est systématique ($M+1$) la fragmentation est faible.

Les deux méthodes d'ionisation sont donc complémentaires. L'ionisation chimique est par contre plus apte à fournir des ions négatifs lorsque cela est nécessaire.

5.3. Analyse des ions

Une particule chargée dans un champ magnétique suit une trajectoire selon :

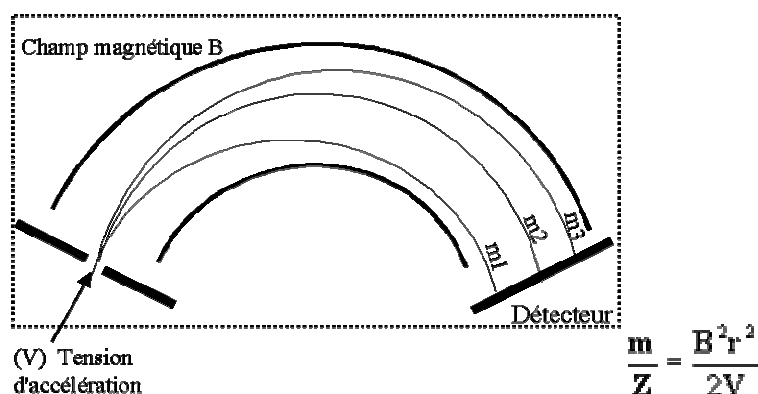


Figure V : Schéma de la trajectoire des ions à travers un champ magnétique dans un spectromètre de masse

où B est la valeur du champ magnétique, r le rayon de la trajectoire, et V la différence de potentiel appliqué à la charge. En faisant varier la valeur du champ B ou la valeur du potentiel V on peut détecter toutes les masses de fragment produit par l'ionisation.

En utilisant un spectromètre de masse haute résolution nous pouvons également déterminer la masse exacte du composé et déterminer les pourcentages isotopiques de chaque atome. Avec une telle précision la détermination de la composition élémentaire du composé est quasiment assurée.

6. Analyse chimique de la phase argileuse par quantométrie

Les analyses chimiques permettent de connaître la composition du matériau, de déterminer, d'une part les impuretés et les oxydes naturellement associés, et d'autre part la nature des cations interfoliaires.

L'analyse chimique a été réalisée sur la roche totale. 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'incertitude relative de l'analyse quantométrique avoisine 1% à répartir proportionnellement entre les teneurs de chaque oxyde ; pour les traces, elle est de 5 % sur les valeurs supérieures à 100 ppm, de 10 % au voisinage de 50 ppm et peut atteindre 50 % pour 10 ppm et moins.

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

L'eau d'hydratation, notée H_2O^- et qui disparaît entre 25°C et 105°C, est déterminée par thermogravimétrie. Les valeurs sont données à 5 % près.

L'eau de constitution, notée H_2O^+ , est dosée par oxydoréduction (méthode Karl Fisher) et correspond à la perte d'eau entre 110 et 1100°C. L'erreur absolue est de l'ordre de 0,3 % et prend en compte l'incertitude sur la mesure du poids de l'échantillon après étuvage 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.

7. 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 (Delineau, 1994).

Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux (Guinier, 1964 ; Brindley. and Brown, 1980). Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

7.1. 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 = nombre entier) leur longueur d'onde :

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

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. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractants en phase. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent. Il peut être déterminé en appliquant la formule de **Sherrer (1918)**:

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

Où

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

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

k' = une constante dépendante de l'appareil utilisé ;

λ = la longueur d'onde du rayonnement ;

θ = l'angle de diffraction.

7.2. 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 $2\mu\text{m}$) extraite du matériau et préparée sous forme d'agrégats orientés.

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 la roche totale (matériau global) et sur la fraction extraite de granulométrie inférieure à 2 μm , soit en lame normale, soit sur la fraction rendue homoionique Na ou Li.

Le rayonnement monochromatique utilisé pour les mesures est la raie K du cobalt ($\lambda_{\text{Co}} = 1.7889 \text{ \AA}$). 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 Environnement et Minéralogie de Nancy.

8. Spectrométrie infrarouge

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

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

8.1. Principe de la spectrométrie infrarouge

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

8.2. Conditions expérimentales

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

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 (Brucker IFS 55). Il est muni d'un laser He-Ne et équipé d'un détecteur de type MCT (Tellurure de Mercure et de Cadmium) à large bande ($6000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) et à haute sensibilité. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire Environnement et Minéralogie de Nancy.

9. 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 $\text{mol}_e\text{Kg}^{-1}$ ($100\text{ meq}/100\text{ g} = 1\text{ mol}_e\text{Kg}^{-1}$)

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 (Bardon, 1983) : Kaolinite : 3 à 10 ; Illite : 10 à 40 ; Smectite 80 à 120

Dans le cadre de cette étude, la mesure de la CEC a été réalisée par déplacement des cations échangeables par l'ion hexamminé du cobalt (III) ou cobaltihexamine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 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 (Fallavier et coll., 1985). Cette méthode simple et rapide est très fiable car l'ion cobaltihexamine a un pouvoir très élevé de déplacement de l'ensemble des cations échangeables (Morel, 1957).

La méthode consiste à mettre en suspension une masse m d'échantillon dans 30 ml de solution de cobaltihexamine 0,05 M. La quantité d'échantillon est déterminée de manière à ce que la charge apportée par l'échantillon soit comprise entre 1/10 et 1/3 de celle apportée par la solution. Le mélange est agité pendant 2 heures à la température constante de 30°C puis centrifugé à 19000 tours par minute pendant 1 h.

L'ion cobalthexamine dans le surnageant est ensuite dosé au Laboratoire du LEM-GRESO par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 2100. Une droite d'étalonnage établie à partir de cinq solutions étalons (normalité = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 et 0,05 M) de cobalthexamine sert de référence.

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

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

Avec : CEC en Me/Kg d'échantillon

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

C_f = absorbance à 473 nm

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

m = masse d'échantillon en grammes.

10. La microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) 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 nanomètre² et 20 nanomètre².

10.1. Principe général

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2 μm^3 . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

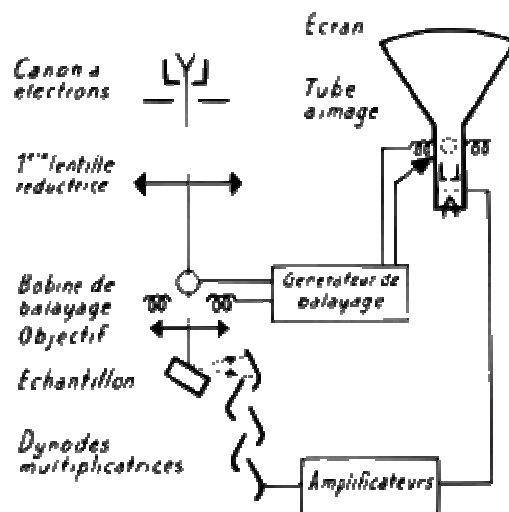


Figure VI: Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage

La figure VII est le schéma de principe « historique » de la microscopie à balayage. À partir des années 1980, le tube cathodique synchronisé avec le MEB a progressivement disparu pour céder la place à une acquisition numérique d'image.

La figure VIII illustre le schéma de principe d'un MEB moderne: une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une source réduite par des « lentilles électroniques » qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, *photoniques* dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un *balayage* du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la *colonne électronique*.

La cartographie d'électrons secondaires est enregistrée sous forme numérique, mais 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, comme sur le schéma de la figure, 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.

10.2. Appareillage

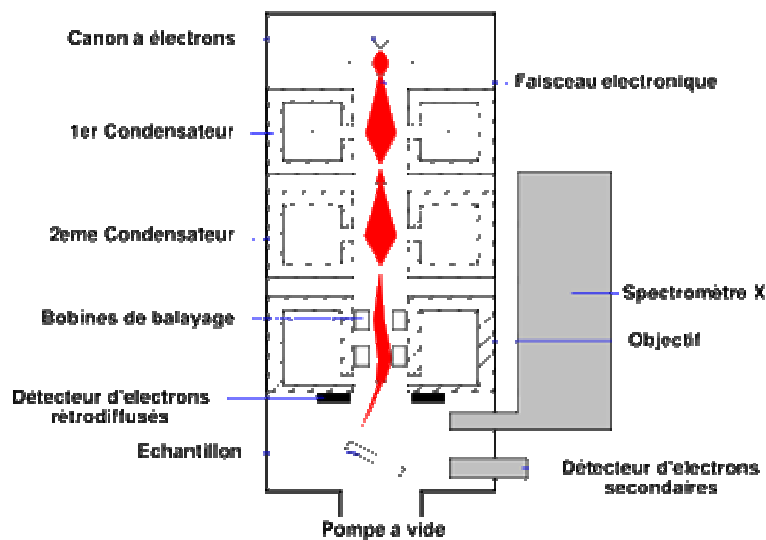


Figure VII: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS »
(À dispersion d'énergie)

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.

11. Analyse thermique

L'Analyse Thermique a pour objet la caractérisation des produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps.

Le principe de toute analyse thermique est donné par la figure 3 dans laquelle on distingue les éléments suivants:

- l'enceinte et son programmeur qui permettent de chauffer l'échantillon selon une loi requise
- le capteur mesurant la propriété recherchée
- les ancillaires, capteur de température, acquisition, traitement et stockage de l'information

Les différentes techniques d'analyse thermique sont la calorimétrie et la méthode plus simple d'analyse thermique différentielle (A.T.D. ou D.T.A. en anglais) ainsi que la thermogravimétrie.

11.1. 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 associés 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 ΔT est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps t .

11.2. L'analyse Thermogravimétrique

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à, un changement de la température. 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, en

enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables, la masse m , le temps t et la température θ . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. Dans le cas le plus simple, on étudie la variation de poids accompagnant les transformations d'un composé donné en fonction de la température.

12. Adsorption de gaz à basse pression

12.1. 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 la molécule gazeuse. Ce phénomène s'appelle l'adsorption, le solide l'adsorbant et la phase gazeuse l'adsorbat.

Si l'échantillon est poreux, les molécules de gaz se condensent dans les pores dont la taille est supérieure au diamètre cinétique de l'adsorbat. 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.

12.2. Détermination de la surface spécifique

La transformée BET (Brunauer Emmet et Teller, 1938) 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: $S_s = 4,37 V_m$. dans le cas particulier de l'azote à 77 K, en admettant un encombrement par molécule de $16,26 \text{ \AA}^2$ (ou $0,162 \text{ nm}^2$) et si l'on exprime V_m en cm^3/g . De même, $S_s = 3,71 V_m$, dans le cas de l'argon à 77 K, en admettant un encombrement par molécule de $13,80 \text{ \AA}^2$.

Dans le cadre de ce travail, deux adsorbats (azote et argon) ont été utilisés pour établir les isothermes d'adsorption. Les propriétés texturales et énergétiques superficielles des échantillons sont caractérisées par volumétrie discontinue et ou de quasi-équilibre d'adsorption d'azote et d'argon à 77 K. Les surfaces spécifiques sont calculées en considérant des encombrements moyens de $0,162 \text{ nm}^2$ pour l'azote et $0,138 \text{ nm}^2$ pour l'argon. 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 et celle de l'argon liquide à 1,427.

13. Zétamétrie

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

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

L'appareil Zétaphoremeter III modèle Z3000 calcule la mobilité électrophorétique à partir de la vitesse de déplacement des particules dans le plan stationnaire d'une cellule en quartz de section rectangulaire, lors de l'application d'un champ électrique (de tension 80 V) traversant la cellule. Au niveau du plan stationnaire, le profil de vitesse n'est plus influencé par les phénomènes d'électro-osmose se produisant le long des bords de la cellule. La cellule de mesure se compose de deux réservoirs cylindriques reliés au capillaire en quartz calibré et étalonné. Deux électrodes sont placées dans les deux réservoirs cylindriques.

L'analyse des trajectoires des particules est réalisée à l'aide d'un microscope optique, surmonté d'une caméra vidéo et muni d'un laser He-Ne dont le rayon (laser) traverse horizontalement le canal de la cellule. La diffusion du rayon laser par les particules les rend facilement visibles par la caméra. Ce dispositif est couplé à un ordinateur équipé d'un logiciel d'analyse d'images.

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

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

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

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

Les mesures ont été réalisées, à la température ambiante, sur des échantillons purifiés et rendus homoioniques par échange au sodium, en suspension de concentration solide de 100 mg.l^{-1} . Les argiles sont dispersées dans des solutions de NaNO_3 à 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} mol.l^{-1} . Le pH est ajusté à la valeur souhaitée par addition de NaOH ou HCl.

IV RESULTATS ET DISCUSSION

1. Effluents de tannerie

1.1 Prélèvement et conservation des échantillons

1.1.1 Prélèvement

Quatre types d'échantillons ont été prélevés sur la ligne de tannage début janvier 2006:

- eau de chrome (réactif)
- eau de tonneau
- eau le lavage
- eau du collecteur

Les échantillons destinés à la caractérisation des métaux ont été stockés dans des récipients en polyéthylène ; ceux destinés à l'analyse des composés organiques ont été conservés dans des récipients en verre. Tous les récipients ont été préalablement nettoyés selon le protocole suivant : lavage avec un détergeant, rinçage à l'eau distillée, trempage dans une solution d'acide nitrique à 2%, rinçage six fois à l'eau distillée.

1.1.2 Conservation

Les échantillons ont voyagé du Mali en France par avion dans un conteneur maintenu à environ 4°C. Dès leur arrivée en France, ils ont été congelés jusqu'à leur analyse. La méthode de conservation n'a pu être validée par manque de temps.

1.2 Préparation des échantillons et Analyse des composés inorganiques

1.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons bruts sont traités spécifiquement pour aboutir aux échantillons d'analyse. Le traitement dépend des solutés recherchés et de la technique analytique utilisée. Toutefois une étape préalable de filtration est commune. Elle est réalisée sur des filtres en polycarbonate de 0,6 µm. Les particules séparées sont conservées au réfrigérateur pour analyse.

1.2.1.1 Digestion de l'eau filtrée et des particules

Afin d'éliminer les interférences liées à la matière organique, celle-ci est détruite selon le

protocole suivant : 50 ml de l'échantillon, ou 100 mg de particules sont attaqués par 10 ml d'un mélange d' H_2SO_4 et HNO_3 concentrés dans des proportions volumiques de 1 :1, puis portés à ébullition à 120°C jusqu'à ce que les fumées de SO_3 apparaissent. Un aliquote d' HNO_3 est alors ajouté et l'ébullition maintenue jusqu'à ce que la solution soit limpide et qu'aucune fumée brune ne se dégage. L'échantillon est refroidi puis transféré dans une fiole jaugée de 50 ml.

1.2.1.2 Oxydation du Cr(III) en Cr(VI) pour l'analyse du chrome total

Un aliquote de l'échantillon digéré (ou la totalité de l'échantillon) est transféré dans un bêcher et dilué jusqu'à environ 20 ml. Quelques billes de verre sont ajoutées et la solution est portée à ébullition. L'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) est assurée par l'ajout de KMnO_4 (5% en masse) en excès (coloration rose persistante). La solution est maintenue à ébullition pendant 2 min et l'excès de KMnO_4 réduit par une solution d'azoture de sodium (1% en masse). La solution est refroidie et transférée dans une fiole de 50 ml.

1.3 Analyse des échantillons

1.3.1 Par ICP-AES

La technique d'ICP-AES n'a été utilisée dans ce travail qu'à des fins d'analyse qualitative. Le spectromètre est une ICP-AES IRIS de Thermo Jarell Asch. Les conditions expérimentales optimisées pour le dosage sont les suivantes :

- RF = 1750 W
- Pression de nébulisation : 24 PSI
- Débit 150 rpm

Les blancs d'appareillage et de réactifs ont été réalisés avant toute analyse pour se garantir d'éventuelles contaminations.

1.3.2 Par spectroscopie d'absorption atomique pour l'analyse quantitative du Cr

La technique de spectroscopie d'absorption atomique a été utilisée pour l'analyse quantitative du chrome total dans les effluents de tannerie, mais également pour déterminer les isothermes d'adsorption du chrome III sur l'argile.

La spectroscopie d'absorption atomique peut donner lieu à des interférences. Celles-ci sont classées en six catégories : (a) chimiques, (b) ionisation, (c) matrice, (d) émission, (e) spectrales et (f) background absorption. Elles sont généralement faibles dans le cas du chrome. Les interférences sont également liées à l'état d'oxydation du chrome, la composition de la

flamme et la position du brûleur. Toutefois, ces problèmes sont importants dans le cas de l'analyse d'échantillons contenant du chrome de différent degré d'oxydation.

On peut noter également que certains cations peuvent interférer dans le dosage du chrome. La^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} conduiraient à un dosage par excès, alors que les ions Fe^{3+} conduiraient à un dosage par défaut. Les deux effets peuvent être observés pour Mn^{2+} , K^+ , Na^+ et Cu^{2+} .

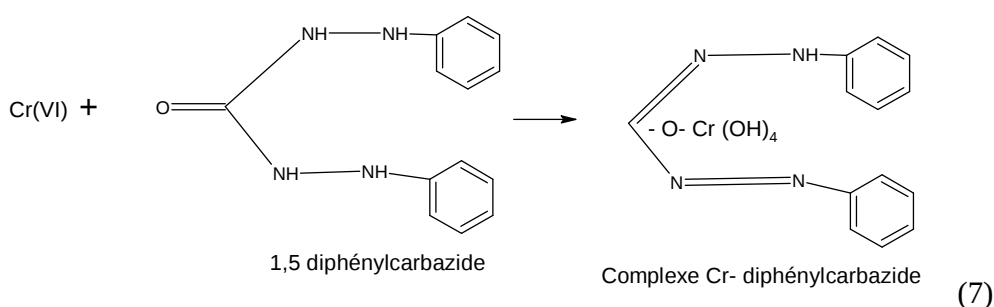
Cette technique sera donc comparée à la spectroscopie d'absorption moléculaire.

Le spectromètre utilisé est un Analyst 400 de Perkin-Elmer équipé d'un brûleur air acétylène. La hauteur de flamme a été optimisée pour obtenir une absorbance maximale. De même les débits de gaz ont été ajustés et optimisés pour obtenir une flamme réductrice (rapport comburant/carburant : 10/4 ml/min) qui fournit une absorbance maximale. La longueur d'onde a été fixée à 357,9 nm et la largeur de fente à 0,2 nm.

Le détail de l'optimisation est reporté en annexe C.

1.3.3 Par spectroscopie d'absorption moléculaire pour le Cr(VI) et Cr total

En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit avec la diphénylcarbazine (DPC) ($\text{C}(\text{NH})_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). Le résultat de la réaction est la formation du sel complexe fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux (Cr(II)). Ce complexe peut être mesuré par spectrophotométrie à 540 nm, à de très faibles teneurs. Bien que la chimie décrite ci-dessus soit connue depuis plus d'un siècle, le mécanisme global de réaction n'est toujours pas entièrement compris. La réaction est très spécifique du Cr(VI), même si plusieurs autres espèces métalliques sont également connues pour réagir avec la DPC, c'est-à-dire Cu(II), Fe(III), Hg(II), Mo(VI) et V(V).



Le protocole de complexation adopté est le suivant : l'échantillon à analyser est neutralisé par l'ajout de soude à 5% puis le pH amené à la valeur de 1,7 par ajout d' H_2SO_4 . La solution est transvasée dans une fiole de 50 mL et le volume complété au trait de jauge par de l'eau permutée. Après ajout de 3 mL d'une solution acide de diphénylcarbazine à 0,25% dans l'éthanol, la solution est agitée puis laissée au repos 10 minutes pour que la coloration se développe.

L'analyse est ensuite réalisée sur un spectromètre Lambda 25 de Perkin-Elmer en utilisant une cuve en quartz de 10 mm à la longueur d'onde de 540 nm.

1.3.4 Composition chimique de l'eau des différentes étapes de tannage (TAMALI)

	Composition
1ere trempe	Bactéricide, savon.
2eme trempe	Carbonate, savon, bactéricide.
Epilage	Sulfure, chaux, carbonate, savon, bactéricide.
Déchaulage	Sulfate d'ammonium.
Tannage	Sel, acide sulfurique, bicarbonate, chrome.

1.3.5 Analyse des eaux prélevées

	T° C	pH	CND (mS/cm)	DO (mg/L)	TDS (g/L)	Sal %
Eau trempe	25,9	8,28	29,7	1,26	17, 57	0,018
Eau déchaulage	25,7	9,49	22,9	1,38	13,19	0,013
Eau lavage	27,0	11,84	5,30	0,82	2,69	0,0027
Eau épilage	26,9	12,78	25,4	0,71	14,43	0,015
Eau après tannage	26,4	3,55	75,9	4,79	-	-
Eau du collecteur 1	26,1	11,81	5,58	0,17	2,92	0,003
Eau du collecteur 2	26,4	3,60	74,2	48,8	5,23	-

1.3.6 Composés inorganiques

1.3.6.1 Analyse qualitative

Les composés identifiés par ICP-AES sont présentés dans le tableau ci-dessous. Leur présence sera discutée dans le paragraphe IV.

Tableau VI : Analyse qualitative par ICP-AES.

Eau de chrome	Eau du tonneau		Eau de lavage	Eau du collecteur
Phase liquide	Phase liquide	Phase solide	Phase liquide	Phase liquide
Mn, Cr, Fe, Si, Ca, C	Mg, Cr, Mn, Ca, Fe, Si, C	Ca, Cr, Mg, C	Mg, Cr, Mn, Ca, Fe, C, Si	Mg, Cr, Mn, Ca, Fe, C, Si

L'analyse qualitative des effluents a montré la présence de chrome, magnésium, fer, calcium, carbone et manganèse (Tableau VII), mais également de chlorure, bromure, nitrate, nitrite, sulfate, potassium, ammoniacque (Tableau VIII) La détection de la majorité de ces éléments peut être expliquée en regardant les produits rentrant dans la transformation de la peau en cuir (Tableau I) En effet le tannage nécessite :

- Barychrom A : mélange de sulfate de Cr et de magnésie. La magnésie sert ici à augmenter le pH pour permettre la fixation du Cr sur la peau. Ce réactif justifie la présence de Cr et Mg et de sulfate dans les effluents.
- Salchromo : sulfate de Cr. Il apporte avec le réactif précédent la quantité de Cr nécessaire au tannage
- Tansel : mélange d'acide et de sel. Le Sel limite le gonflement de la peau en milieu acide (sinon le cuir casse)
- Acide citrique : utilisé dans l'étape de déchaulage et confitage, il permet de solubiliser le Ca. Le Ca provient aussi et surtout de l'eau utilisée.
- Chlorure d'ammonium : utilisé également dans l'étape de déchaulage et confitage. Il justifie la présence de chlorure et d'ammoniacque

Seule la présence de Mn ne peut être aujourd'hui justifiée.

1.3.6.2 Analyse qualitative et semi quantitative par Chromatographie ionique

Une analyse complémentaire par chromatographie ionique a été réalisée par la société TERA Environnement. Les résultats obtenus sur les cations et anions inorganiques sont présentés ci-dessous.

Tableau VII : Analyse qualitative des prélèvements de l'eau du « tonneau » et de l'eau de « septembre ». (Analyse effectuée au laboratoire TERA Environnement sur chromatographe électronique)

Solution	Commentaire	Chlorure	Nitrite	Bromure	Nitrate	Sulfate	Sodium	Ammoniaque	Magnésium	Potassium	Calcium
EB J	Ppm	23372.6	< ld	16.3	3.4	10803.10	18795.3	401	659.4	134.6	1001.2
EB S	Ppm	2851.1	< ld	< ld	4.0	74.4	2061.5	55.9	39.0	42.2	78.0
	LD	0.85	1.23	2.16	1.61	1.28	0.93	0.93	0.53	1.76	0.84

EBJ : Eau brute apportée du Mali en Janvier 06 ; EBS: Eau brute apportée en France en Septembre 05 ;

LD : limite de détection.

1.3.6.3 Analyse quantitative du Chrome

Comparaison de l'analyse par absorption atomique et absorption moléculaire

L'étude sur les effluents de tannerie devant se poursuivre au Mali, il était important de comparer les méthodes utilisées en France à celles qui le seraient à Bamako. Les comparaisons ont donc été faites, sur le dosage du chrome total entre l'absorption atomique et la spectrophotométrie moléculaire, sur un échantillon liquide et sur un échantillon solide. Chaque échantillon a été analysé cinq fois.

Le test statistique utilisé pour cette comparaison est le test des variances. Il est présenté en annexe F.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

1) Echantillon liquide

Tableau VIII : Comparaison de la concentration en chrome total de l'eau du tonneau (phase liquide) obtenue par absorption atomique et absorption moléculaire

	Dosage par Absorption atomique	Dosage par absorption moléculaire	Rapport $F = S_1^2/S_2^2$
Cr total dans les particules de l'eau du tonneau mg/l	$5,3 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,6$	1

* S_1 = Variance des dosages par absorption atomique ; S_2 par absorption moléculaire.

On constate que ces deux méthodes fournissent des résultats assez similaires avec un test de variance donné par le rapport $F=S_1^2/S_2^2$ de 1, ce qui nous autorise à procéder au dosage par absorption moléculaire dans le laboratoire de la FAST à Bamako.

2) Echantillon solide

Tableau IX : Comparaison de la concentration en chrome total de l'eau du tonneau (phase solide) obtenue par absorption atomique et absorption moléculaire

	Dosage par Absorption atomique	Dosage par absorption moléculaire	Rapport $F=S_1^2/S_2^2$
Cr total dans les particules de l'eau du tonneau mg/g	39 ± 5	35 ± 6	1,4

Ici aussi comme dans le cas précédent, l'écart entre les deux méthodes n'est pas élevé.

Dosage dans les échantillons

1) Phase liquide

Les résultats obtenus par spectrophotométrie d'absorption moléculaire sont reportés dans le tableau ci-dessous. Les intervalles de confiance ont été obtenus selon l'annexe F

Il faut noter que des deux méthodes, seule la spectrométrie moléculaire utilisant la complexométrie permet le dosage sélectif du Cr(VI) et du Cr(total), le Cr(III) étant obtenu par différence.

Tableau X : Analyse quantitative du chrome VI et du chrome total par la méthode de la diphenylcarbazide dans la phase aqueuse.

	Eau de chrome	Eau du tonneau	Eau de lavage	Eau du collecteur
Cr(VI) (mg/L)	0,63 ± 0,03	0,35 ± 0,02	0.09 ± 0,01	0.32 ± 0,02
Cr total (mg/L)	251 ± 30	4,8 ± 0 ,5	1,4 ± 0,2	120,5 ± 0,3

2) Phase particulaire

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau XI: Analyse quantitative du chrome (VI) et du chrome (III) par la méthode de la diphenylcarbazide dans la phase particulaire.

Conc mg/g	Eau de chrome	%
Cr(VI)	1 ± 0,2	2,89
Cr(III)	34 ± 6	97,11
Cr total	35 ± 6	100

Le chrome présent dans les effluents est principalement sous forme de Cr(III). Les analyses ont permis de déterminer une proportion de 99,7% de Cr(III) pour seulement 0,7% de Cr(VI). A ce stade de l'étude, on peut se poser des questions sur la validité de ce résultat. En effet la conservation de l'échantillon avant analyse a été longue, et le procédé de congélation non validé. On retiendra néanmoins que le Cr(III) est fortement majoritaire, ce qui n'a rien de surprenant car c'est un des réactifs principaux de tannage.

Les concentrations en chrome total sont très élevées dans l'eau de chrome (251 ± 30 mg/l), alors qu'elles sont faibles dans les eaux de lavage (1,4 ± 0,2 mg/l) et du collecteur (2,5 ± 0,3 mg/l). La concentration en chrome dans la phase aqueuse de l'eau de tonneau est faible (4,8 ± 0,5 mg/l), mais si l'on ajoute la quantité de chrome contenue dans la phase particulaire, la concentration totale est de 1210 mg/l. Il paraît surprenant de trouver une concentration supérieure à celle de l'eau de chrome. L'échantillonnage n'ayant pas été effectué par des personnes formées à ces fins, on peut se poser des questions sur la représentativité des échantillons.

On peut toutefois affirmer que la majorité du chrome présent en sortie de procédé se trouve adsorbé par des particules (poils, fragments de peau, etc.).

1.3.7 Composés organiques

1.3.7.1 Analyse par CPG/SM

Les composés identifiés sont présentés ci-dessous (Tableaux XV et XVI).

Une vingtaine de composés organiques appartenant à des familles chimiques différentes telles que : les phthalates, les acides carboxyliques, les alcanes, les amines, les cétones, les aldéhydes et les alcools ont été identifiés.

. A ce stade de l'étude, la légitimité de leur présence n'a pu être totalement établie. On peut toutefois faire les remarques suivantes :

- De nombreux acides carboxyliques aliphatiques ont été détectés. Ces composés ont probablement des origines différentes.
 - o les acides carboxyliques à courte chaîne, ayant probablement une origine métabolique.
 - o L'acide formique est probablement apporté par les réactifs de tannage. Il sert notamment lors du traitement enzymatique.
 - o Les acides carboxyliques à longue chaîne provenant principalement des peaux animales et de la biomasse microbienne.
 - o Les acides carboxyliques aromatiques détectés peuvent provenir des agents de tannage. Il serait nécessaire d'analyser tous les réactifs entrant dans le procédé de tannage.
- Les amines et les alcools sont souvent utilisés dans les industries comme solvants et agents anti moussants.

Les phthalates sont des composés utilisés comme plastifiants. Malgré leur faible toxicité (DL₅₀ 10,3 – 33 g/kg), ces composés ont un intérêt environnemental, du fait de leur durée de vie importante et leur effet disruptif de certaines hormones. Leur présence dans les effluents de la tannerie TAMALI reste à élucider.

Les familles chimiques identifiées dans les effluents de la tannerie TAMALI ont également été trouvées dans une tannerie espagnole Castillo M. et al., 1999) ainsi que dans des tannerie allemande (Reemtsma T. et al., 1997). Les composés diffèrent quelque peu.

Il faut souligner que les composés n'ont pu être quantifiés du fait de leur teneur très faibles dans l'effluent. Le protocole expérimental adopté reste donc à optimiser pour gagner en sensibilité.

Tableau XII : Composés organiques décelés dans les eaux du collecteur

Composés	Fraction
Nonane	A
Décane	A
Tridecane	A
tetradécane	A
Autres alcanes à nombre de C non déterminé	A
Acide acétique	B
acide propanoïque	B
acide undécanoïque	B
acide tetradecanoïque	B
Pentadécanoïque acid	B
acide oléïque	B
Dibutyl phthalate	B et D
1,2,4-benzene tricarboxylic acid-1,2-dimethyl ester	B
Acetic acid, 2-propenyl ester	B
1,2,4-benzene tricarboxylic acid-1,2-dimethyl ester	B
1-propène-2-ol acétate	B
pentaacétate	B
2-heptanaone	B
Benzophénone	B et C
nonanal	B
undécanal	B
benzène	B
pyridine	A et D
dimethyl amine	D
alanine	D
dimethyl pentanol	D
2,4-bis(1,1-dimethyl)phenol	D

1.3.7.2 Analyse par chromatographie ionique

Tableau XIII : Analyse qualitative de l'eau du tonneau et de l'eau du collecteur (analyse effectuée au laboratoire TERA Environnement sur chromatographe électronique)

Solution	Concentration	Fluorure	Lactate	Acétate	Propionate	Formate
EB J	Ppm	2.9	< LD	18.5	3.0	7.9
EB S	Ppm	0.5	6	12.1	1.1	2.1
	LD	0.29	1.19	1.29	1.69	0.78

EBJ : Eau brute apportée du Mali en Janvier ; EBS: Eau brute apportée en France en Septembre ;

LD : limite de détection.

1.4 Caractérisation des composés organiques dans les effluents de tannerie par la méthode SPME

L'analyse environnementale est dans la majeure partie des cas une recherche de micropolluants présents à l'état de traces (ng/L à mg/L) dans des échantillons à matrice parfois très complexe (rejets urbains et industriels, sols, boues de stations d'épuration, etc.). Malgré les récents progrès de l'instrumentation analytique en termes de séparation et de détection, notamment avec la spectrométrie de masse, le recours à un traitement d'échantillon est nécessaire. Les analytes recherchés doivent être concentrés au préalable pour être détectables. Cependant, dans les matrices complexes, on est confronté au problème de la co-extraction d'autres analytes présents dans la matrice de l'échantillon et risquant d'interférer avec la méthode de séparation et de détection utilisée. L'élimination des interférents avant analyse est souvent une étape fastidieuse. A ce jour, on estime que le prétraitement des échantillons avant séparation chromatographique compte pour les deux tiers du temps total et constitue la première source d'erreurs dans les résultats CHAPUIS F., et al.).

Dans cette partie du travail nous avons déterminé les composés organiques présents dans les effluents de la tannerie du Mali (TAMALI) afin de voir l'influence de ces composés sur l'adsorption du chrome présent de cette eau sur l'argile du Mali.

Pour cette raison nous faisons une revue des différentes méthodes de préconcentration afin d'adapter la méthode qui nous convient.

1.4.1 Solide Phase Micro Extraction (SPME)

La micro-extraction en phase solide (SPME) est une nouvelle technique d'extraction de composés volatils et semi-volatils, inventée en 1990 par C. Arthur et J. Pawliszyn. Elle ne nécessite pas l'emploi de solvants ni d'appareil compliqué, et peut s'appliquer aussi bien à des échantillons liquides, solides ou gazeux. Cette technique est prévue pour des analyses par chromatographie en phase gazeuse (GC) ou en phase liquide (HPLC). Contrairement aux techniques classiques, cette méthode n'extrait pas la totalité des analytes étudiés mais la quantité extraite est proportionnelle à la quantité présente dans l'échantillon. De plus, elle présente plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes d'extraction (LASSAGNE L.1999) :

- Elle est rapide : elle diminue de 70 % environ les temps de préparation par rapport aux méthodes classiques.
- Elle réduit la consommation de solvant, ce qui limite son coût et la quantité de rejets à traiter.
- Elle est économique et réutilisable : on peut réaliser 50 extractions en moyenne avec une même fibre.
- Elle est sélective.
- Elle peut être automatisée à l'aide d'un échantillonneur.

1.4.1.1 Appareillage

La SPME extrait les analytes par adsorption sur une fibre de silice de 110 μm enrobée d'un matériau polymère mélangé parfois avec un adsorbant, d'une épaisseur de 7 à 100 μm sur une longueur de 1cm, solide (par exemple un polymère de divinylbenzène ou du carbone poreux). Pour l'extraction des composés, l'aiguille perce le septum du flacon contenant et la fibre est alors déployée dans l'espace gazeux au dessus de l'échantillon ou directement immergée dans celui-ci. Après un temps d'extraction donné, la fibre est rétractée dans le corps de l'aiguille puis sortie du flacon pour être ensuite introduite dans le corps de l'insert du chromatographe en phase gazeuse. Les composés extraits par la fibre sont alors désorbés thermiquement, séparés et quantifiés. Aucun solvant organique n'est utilisé et les volumes d'échantillons traités sont de l'ordre de 1 à 12 mL.

L'extraction par SPME peut être sélective, en fonction de la nature de la fibre et de son diamètre. D'une façon générale, la nature de la fibre va sélectionner la nature des analytes et son diamètre va sélectionner sa masse molaire (plus le diamètre est faible, plus les composés extraits auront majoritairement une grande masse molaire) (PICHON V., 2005)

1.4.1.2. Utilisation

Il existe deux modes d'utilisation de la SPME :

1. *L'extraction directe* : la fibre trempe dans une matrice aqueuse ou dans un échantillon gazeux. Pour un échantillon liquide, une agitation par ultrasons ou par rotation du vial contenant l'échantillon peut s'avérer nécessaire afin d'atteindre plus rapidement l'équilibre de l'adsorption. Pour l'analyse d'un échantillon gazeux, la convection naturelle est suffisante pour atteindre l'équilibre rapidement.
2. *L'extraction par espace de tête* : ce mode est utilisé pour protéger la fibre des interférences de molécules organiques. En effet, la fibre adsorbe les composés plus ou moins hydrophobes et l'emploi d'un solvant organique risque de saturer la fibre et d'empêcher les composés à analyser de s'adsorber correctement. L'échantillon est chauffé dans un récipient fermé, la fibre est ensuite introduite dedans et n'est exposée qu'à la partie gazeuse de l'échantillon.

Entre deux extractions, la fibre est nettoyée (on dit qu'on la conditionne) : elle est chauffée pendant une heure à une température comprise entre 180 et 250°C selon la nature de la fibre.

Les principaux paramètres à optimiser pour toutes analyses SPME sont les suivants :

- Le temps de contact entre la fibre et l'échantillon. Il peut varier d'une minute à un quatre heures selon la nature et la quantité des composés ainsi que de la sensibilité souhaitée. Ce temps correspond au temps au bout duquel l'équilibre entre la quantité de composés adsorbés et la quantité de composés présents dans l'échantillon est atteint.
- La température d'extraction : le fait de chauffer l'échantillon au cours de l'extraction permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement. Mais le phénomène de désorption se fait de façon thermique, il faut donc trouver un compromis.
- Le pH de l'échantillon : les composés doivent rester sous une forme indissociée pour être extrait facilement. Il est donc parfois nécessaire de modifier le pH pour obtenir la forme acide ou basique du composé. De plus, pour certaines fibres en polydiméthylsiloxane sensibles au pH, l'échantillon doit avoir un pH compris entre 4 et 10.
- La concentrations en sels : la présence de sels dans l'échantillon augmente la force ionique et diminue la solubilité des composés organiques. Ils migrent plus facilement vers la fibre.
- Le temps de désorption thermique des composés. Il est de l'ordre de quelques minutes en général.

L'extraction par SPME permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives. On utilise alors un étalonnage interne ou la méthode des ajouts dosés.

Cette technique a donné lieu à diverses applications. Sa sélectivité et sa rapidité de mise en œuvre permettent d'analyser des échantillons dont la matrice est complexe. Son caractère économique lui a également permis de remplacer d'autres méthodes d'extraction (<http://www.sigma-aldrich.com>).

1.4.1.3. Quelques fibres commercialisées

- Pour composés gazeux et de masse molaire comprise entre 30 et 225 g/mol on utilise la fibre en carboxen/divinylbenzène (CAR/DVB) (diamètre de 75 ou 85 µm)

- Pour les composés volatils de masse molaire comprise entre 60 et 300 g/mol on utilise la fibre en polydiméthylsiloxane (PDMS) (100 μ m de diamètre)
- Pour composés volatils, aminés, et nitro aromatique de masse molaire comprise entre 50 et 300 g/mol on utilise la fibre en polydiméthylsiloxane/divinylbenzène (PDMS/DVB) (65 μ m de diamètre)
- Pour composés polaires semi volatils de masse molaire comprise entre 80 et 300 g/mol on utilise la fibre en polyacrylate (85 μ m de diamètre)
- Pour composés peu polaire de masse molaire comprise entre 125 et 600 g/mol on utilise la fibre en polydiméthylsiloxane (PDMS)(7 μ m de diamètre)
- Pour les alcools et les composés polaires de masse molaire comprise entre 40 et 275 g/mol on utilise la fibre en carbowax/divinylbenzène (CW/DVB)(65 ou 70 μ m de diamètre) (gregory.bouillis.free.fr/liste.htm).

A coté de la SPME on peut citer l'extraction sur phase solide, la micro extraction sur barreau (SBSE), proche de la technique SPME, basée sur l'utilisation de barreaux magnétiques de 10 à 200 mm de long enrobés de 0,5 à 1mm de PDMS, soit un volume de phase compris entre 24 et 160 μ L au lieu de 0,5 μ L pour les fibres les plus épaisses de SPME. Le barreau est introduit dans l'échantillon liquide et agité par le biais d'un agitateur magnétique. Après un temps d'extraction suffisant, le barreau est retiré de l'échantillon, séché, introduit dans un tube puis installé sur un passeur de chromatographie en phase gazeuse pour effectuer une thermodésorption des analytes qui y sont piégés (PICHON V. 2005).

Il y a aussi l'extraction dynamique sur phase solide (SPDE). Cette méthode d'extraction SPDE (Solide Phase Dynamic Extraction) est basée sur l'utilisation d'une seringue hermétique équipée d'une aiguille spéciale recouverte à l'intérieur par une phase d'extraction. La phase a une épaisseur de 50 μ m, représentant un volume de phase de l'ordre de 4,5 μ L. L'échantillon liquide est aspiré dans l'aiguille, ce qui permet aux analytes de s'adsorber sur la phase stationnaire. Comme en SPME ou en SBSE, l'équilibre est atteint entre le liquide et la phase d'extraction.

Dans cette étude nous avons opté pour la méthode d'extraction solide par micro extraction car pour nous c'est la méthode la plus simple. En effet elle ne nécessite pas de solvant et le temps de concentration est plus court.

1.4.2. Traitement des échantillons

Les trois échantillons d'eau analysés proviennent de la Tannerie du Mali (TAMALI), ils ont été stockés dans une glacière et conservés à environ 4°C. Ils ont été centrifugés et le pH mesuré juste avant les analyses. Le chlorure de sodium a été utilisé pour ajuster la force ionique des échantillons liquides.

Dans un flacon de 15 mL dont la fermeture est un bouchon muni de septum on introduit l'échantillon et le barreau magnétique. Si c'est la méthode d'immersion, on remplit sans laisser d'espace d'air ; si la méthode d'espace de tête, on prend 10 mL d'échantillon. A l'échantillon on ajoute 20% de NaCl (VIDAL H. et al. 2005). L'agitation est faite sur à l'aide d'une plaque chauffante agitateur.

La seringue utilisée est de marque Supelco manual 57330-U, la fibre PDMS 100µm (rouge) Supelco 57300-U. A près équilibre, la seringue est rétractée et procède à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée avec le spectromètre de masse.

Nous avons déterminé les paramètres optimaux : le temps d'extraction, le pourcentage du chlorure de sodium (pour augmenter la solubilité et faciliter l'extraction) et choisir la méthode d'extraction (espace de tête ou en immersion). La vitesse d'agitation a été de 800 tours par minute, la température 55°C (Vidal L. et al 2005).

1.4.3 Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse- Spectrométrie de Masse (CG-SM).

Toutes les analyses ont été faites sur le CG Perkin Elmer auto système XL, le SM Perkin Elmer turbo mass équipé d'une colonne capillaire de Type : WCOT CP SIL 5 CB de Chrompack, Longueur : 25 m, Diamètre interne : 0,10 mm, épaisseur de phase 0,10 µm

L'injecteur: Splitless, Température : 280°C, Programme de température du four, Isotherme initiale de 2 min à 50°C, Rampe 1 de 30°C/min, Isotherme 1 de 2 min à 100°C, Rampe 2 de 5°C/min, Isotherme finale de 20 min à 300°C

. L'hélium (de pureté supérieure à 99,999%), débit 1mL/min, a été utilisé comme gaz vecteur. Le mode d'ionisation a été l'impact d'électron (70 eV. Le programme SIM a servi pour l'acquisition et la quantification avec le mode full scan (m/z 35-350). Le temps de désorption a été de 2 minutes.

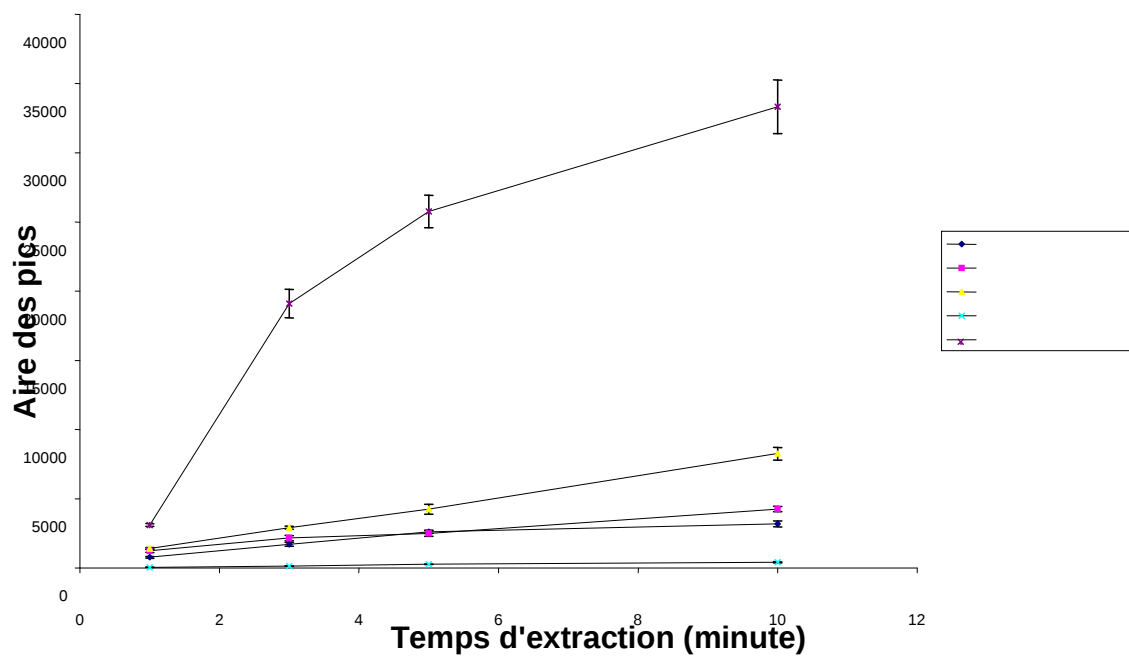
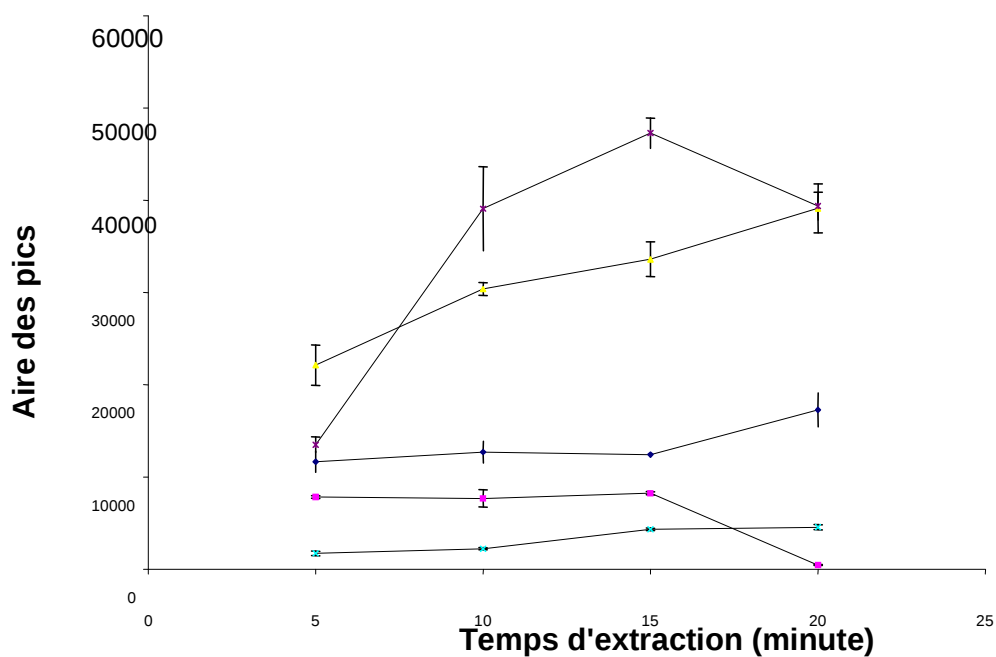


Figure VIII: a. Influence du temps d'extraction sur le rendement de la fibre SPME en espace de tête,
b. Influence du temps d'extraction sur le rendement de la fibre SPME en immersion.
* – styrène ■ – 1,4 dibutylne acétate ◆ - 1,2 bythyl octanol, ▲ - phénol, ●- sulfure octaatomique.

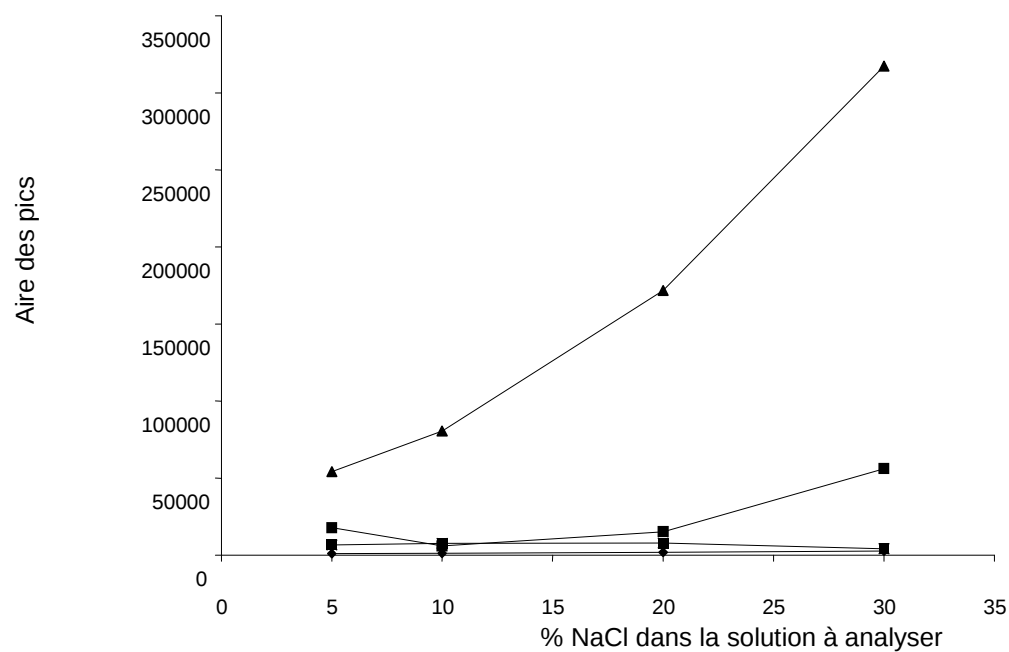


Figure IX. Influence de NaCl sur le rendement de l'extraction de la fibre SPME (temps d'extraction 10 min) ◆ Acide acétique, ■ 1,4 butyle diacétate, ▲ - phénol, * -1, 2, butyle octanol

Tableau XIV : Influence des paramètres d'extraction sur le rendement d'extraction des composés sur la fibre. a) en immersion ; b) espace de tête ; c) % de NaCl dans la solution SPME. Δx – l'incertitude absolue, $\% \Delta x$ - le pourcentage d'erreur à 99% d'intervalle de confiance.

a) immersion

Composé	Temps (min)	Air de pic	Δx	$\% \Delta x$
Acide acétique	5	11649	1139,83	7,48
	10	12700,33	1183,75	9,32
	15	12438,5	35,77	9,04
	20	17274	1836,13	7,74
Butyne-1,4-diol, Diacétate	5	7835	158,07	2,02
	10	7687	934,13	12,15
	15	8248,67	171,13	2,08
	20	467,5	54,85	11,73
Phénol	5	22129,67	2179,55	9,85
	10	30384,33	689,75	2,27
	15	33606,33	1874,9	5,58
	20	39116,33	2665,58	6,81
1-octanol, 2 butyl	5	1726	260,76	15,11
	10	2238,33	116,64	5,21
	15	4337,33	131,53	3,03
	20	4568	268,45	5,88
Sulfure octaatomique Cyclique	5	13513	826,79	6,12
	10	39079,33	4552,43	11,65
	15	47272,67	1650,22	3,49
	20	39370,67	1506,67	3,83

b) Espace de tête

Composé	Temps (min)	Air de pic	Δx	$\% \Delta x$
Styrène	1	766	59,95	7,83
	3	1712,33	144,24	8,42
	5	2603	112,71	4,33
	10	3187,67	212,92	6,68
Butyne-1,4-diol, diacétate	1	1241,33	123,28	9,93
	3	2153,33	185,49	8,61
	5	2494,67	209,31	8,39
	10	4253,33	192,47	4,53
Phénol	1	1408	70,8	5,03
	3	2910,33	110,84	3,81
	5	4243,33	360,97	8,51
	10	8256,67	457,97	5,55
1-octanol, 2 butyl	1	49	3,37	6,88
	3	141,33	11,84	8,38
	5	262	12,16	4,64
	10	409,33	38,79	9,48
Sulfure octaatomique Cyclique	1	3097,67	100,11	3,23
	3	19101,7	1027,65	5,38
	5	25746,7	1180,07	4,58
	10	33319,3	1946,45	5,84

c) % NaCl dans la solution d'effluent

Composé	% NaCl	Air des pics	Δx	% Δx
	5	1053		
Acide acétique	10	1263	89,63	7,10
	20	1938	208,44	10,76
	30	2643	145,34	5,50
	5	17880	1811,67	10,13
diactate-1,4 butyne	10	5872	452,04	7,70
	20	15292	1117,2	7,31
	30	56153	3434,29	6,12
	5	54345	2614,11	4,81
Phénol	10	80645	7283,58	9,03
	20	171745	11202	6,52
	30	317227	24919,42	7,86
	5	6616	572,42	8,65
1-octanol, 2butyl	10	7715	652,06	8,45
	20	7935	528,63	6,66
	30	4230	161,39	3,82
	5	3016611	198840,85	6,59
Sulfure octaatomique	10	3269788	289448,06	8,85
Cyclique	20	1796417	81394,79	4,53
	30	2937221	223303,83	7,60

Dans cette étude nous avons déterminé les incertitudes à un degré de confiance de 99%. Pour le temps d'extraction en espace de tête elle varie entre 9,93% pour le 1,4 diol butyne diacétate et 3,23% pour le sulfure octaatomique. En immersion elle varie de 15,11% pour le 1,2 butyle octanol à 2,02% pour le 1,4 diol butyle octanol. Pour le chlorure de sodium elle varie de 10,76% pour l'acide acétique à 3,82% pour le 1,2 butyle octanol.

2. L'argile

2.1. Préparation de l'échantillon

2.1.2. Granulométrie

L'analyse a été réalisée au laboratoire Sol Eau et Plante du Centre Régional de Recherche Agronomique de SOTUBA.

2.1.2.1. Principe

L'analyse granulométrique a pour but de donner la composition élémentaire du sol en classant les particules minérales constituant les agrégats dans un certain nombre de fractions (ou classes) de taille, et en dosant la quantité de particules appartenant à chacune d'elles.

Cette opération nécessite au préalable la destruction des agrégats par dispersion des colloïdes floculés. La dispersion est obtenue par la destruction de la matière organique collant les particules les unes aux autres, par addition d'une solution dispersante de pyrophosphate de sodium, et par agitation mécanique.

Les groupes de diamètre supérieur à 0,005 mm sont séparés à l'aide de tamis d'ouverture de mailles différentes, et pesés. Pour les particules de diamètre inférieur à 0,05 mm, les tamis ne sont plus efficaces. Leur séparation est basée sur la différence de vitesse de dépôt dans l'eau des particules de diamètres différents.

On sépare les Fractions suivantes :

- 2 – 0,05 mm sable
- 0,05- 0,002 mm limon
- < 0,002 mm argile
-

2.1.2.2. Réactifs

- Eau oxygénée : H_2O_2 à 6%
- Pyrophosphate de sodium : dissoudre 20 g de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ par litre.

2.1.2.3. Mode opératoire

Peser 20 g d'argile séchée à l'air et finement broyée dans un flacon de 500 mL, jouter 50 mL d'eau oxygénée. Laisser agir toute une nuit et le lendemain encore ajouter 20 mL d'eau oxygénée tout en chauffant au bain marie jusqu'à disparition de la mousse. Transférer le tout dans un flacon de 500 mL. Ajouter 25 mL de la solution de pyrophosphate de sodium et placer le flacon sur agitateur rotatif pendant 24 heures avec une vitesse d'agitation de 30 à 50 tours par minute.

Mettre un entonnoir avec un tamis de 0,05 mm sur l'allonge et tamiser la suspension. Laver avec

l'eau distillée et à l'aide d'un pinceau veiller à ce que toutes les particules de diamètre inférieur à 0,05 traversent le tamis, l'eau passant par le tamis restant claire. Laver le matériel restant sur le tamis dans un grand récipient en porcelaine. Décanter la solution surnageante et examiner le contenu du récipient (morceau de calcaire, minéraux de couleur foncée). Après séchage à l'étuve, tamiser le contenu du récipient par un tamis de 0,05. Transférer ce qui reste sur le tamis dans des boîtes tarées et peser pour obtenir la quantité de sable.

Amener le volume de la suspension à un litre avec de l'eau distillée et agiter énergiquement à la main pendant une minute environ. S'assurer que tout le dépôt se trouvant au fond de l'allonge est entièrement remis en suspension.

Placer le thermomètre dans l'allonge du blanc, contenant 25 mL de la solution dispersante diluée à 1 litre.

Prélever à 15 cm de profondeur V mL de la partie aliquote du blanc.

Prélèvement A, placer l'allonge débouchée sur une paillasse loin de toute source de chaleur et à l'abri du soleil. Après avoir posé l'allonge, faire immédiatement, à l'aide de la pipette Robinson, un prélèvement au niveau du milieu de l'allonge, transvaser dans une boîte tarée (prélèvement A contenant le limon, l'argile et le pyrophosphate).

Prélèvement B, contenant argile + pyrophosphate de sodium. Mesurer la température du blanc et déterminer le temps de sédimentation. Agiter énergiquement et après la période indiquée, prélever à 15 cm de profondeur une partie aliquote soit V mL.

La loi de Stocks relie la vitesse de sédimentation V au diamètre D des particules à séparer par la relation :

$$V = D_s^2 (\rho_H - \rho_w) g / 18 \eta \text{ (Schegeln, M., 2000)}$$

où g est l'accélération de la pesanteur (9.81 m.s^{-2}), ρ_H et ρ_w sont les masses volumiques de l'argile et de l'eau (respectivement 2600 et 997 Kg m^{-3} à 25°C), η viscosité de l'eau ($8.904 \times 10^{-4} \text{ Kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$), d est le diamètre de Stokes de la particule, égal à son diamètre réel en première approximation.

Après un certain temps t toutes les particules, même celles qui se trouvaient à la surface de la suspension, auront parcouru une certaine distance qui est représentée par $h = v.t$ cm. Un prélèvement fait à un temps t sec et à h cm (avec la pipette Robinson), nous donne les particules, dont la vitesse de sédimentation est inférieure à v et un diamètre inférieur à d. Après avoir séché et pesé l'échantillon on obtient la quantité de particules dont le diamètre est inférieur à d. De même en pipétant à t et à une hauteur $h = v'.t$, on trouve la quantité de particules dont le diamètre est $< d'$. La différence donne la quantité de particules avec le diamètre compris entre d et d'. Un troisième prélèvement peut donner le groupe dont le diamètre est compris entre d' et d'', ainsi de suite.

2.1.2.4. Calcul

% Argile = (poids prélèvement B-p')*1000/V*100/S

% Limon = (poids prélèvement A – poids prélèvement B)*1000/V*100/S

% sable = poids de sable total*100/S.

Ou V= volume en mL prélèvement A et B ;

P' = poids en g du prélèvement du blanc ;

S la somme des fractions de sable + (poids du prélèvement A-p')*1000/V.

Les échantillons analysés proviennent de Marakabassy, en zone Office du Niger non loin de Niono.

Tableau XV: Résultat de l'analyse granulométrique

	%sable	%Limon	%argile
MB1	16	28	56
MB2	13	31	56

L'analyse granulométrique montre que l'argile MB est composée en majorité d'argile (56%), de limon (28%) et de sable (16%).

2.2. Extraction de la fraction fine.

Après la purification par traitement chimique (traitement par l'eau oxygénée), l'échantillon est mis dans des pots de 250 mL pour le fractionnement granulométrique. Il consiste à séparer la fraction de granulométrie $\leq 2 \mu\text{m}$ à l'aide de techniques de sédimentation. La première méthode employée consiste à verser la suspension dans une éprouvette graduée de 2 L, et à compléter ce volume de suspension jusqu'à une hauteur d'eau de 40 cm. Après homogénéisation, la suspension est laissée au repos pendant 14.25 h. Durant cette période de repos, les particules sédimentent au fond du tube, avec une vitesse de sédimentation donnée par la loi de Stokes (voir ci-dessus).

Les particules de grande taille sédimentent rapidement au fond du tube et les particules de petite taille restent dans la fraction supérieure de la suspension. Au bout de 14.25 h les 20 cm supérieurs du tube, ne contenant plus que des particules de diamètre inférieur à $2 \mu\text{m}$, sont siphonnés à l'aide d'une pipette pasteur dont le bout est courbé vers le haut. Cette fraction fine est floculée à l'aide d'une solution NaCl 1 M, puis centrifugée légèrement pour éliminer une partie de l'eau. Le cycle de sédimentation est répété entre 6 et 8 fois, jusqu'à ce que la quantité d'argile collectée de cette manière devienne négligeable.

Afin de réduire le temps de fractionnement granulométrique, on a été amené à utiliser une technique de fractionnement plus rapide par centrifugation. Dans cette méthode, la suspension obtenue après agitation est répartie en fractions de 45 mL dans des tubes à centrifuger de 50 mL. Ces tubes sont fermés, agités pendant une heure, puis sont mis à centrifuger pendant 8 minutes à 700 rotations par minute (rpm) dans une centrifugeuse à berceaux pivotants, pour laquelle l'accélération centrifuge est toujours parallèle au tube. La fraction supérieure des tubes, ne contenant que des particules de diamètre inférieur à 2 μm , est ensuite collectée à l'aide d'une pipette pasteur au bout recourbé, floclée comme pour la première méthode. Les tubes à centrifuger sont complétés à 45 mL avec de l'eau permutée, agités à nouveau pendant une heure, et le fractionnement granulométrique par centrifugation est de nouveau réalisé. Ce cycle est répété 6 à 8 fois, jusqu'à ce que la quantité d'argile collectée de cette manière devienne négligeable (Schlegel, M., 2000).

Pour une manipulation plus facile de l'échantillon nous avons procédé à sa lyophilisation.

2.2.1. Lyophilisation

Ce procédé combine l'action du froid et du vide en provoquant la sublimation de l'eau ; celle-ci passant directement de l'état solide (glace) à l'état vapeur sans transition par la phase liquide. Le produit est le plus souvent déposé sur des claies.

La lyophilisation est un procédé de séchage en trois temps :

- Congélation du produit : Le produit est congelé à basse température (-30 à -50°C). Cette étape est déterminante car elle fixera les caractéristiques cristallines du système congelé, et par là, la texture de la forme lyophilisée finale.

- Sublimation de la glace : Le produit congelé est ensuite introduit dans une enceinte de séchage travaillant sous vide poussé (pression absolue : 100 Pa). L'eau s'évapore alors par sublimation.

- Désorption finale de l'eau liée : Il s'agit d'extraire l'eau adsorbée ou emprisonnée dans les micro capillaires.

Une partie de cet échantillon a été apportée au Laboratoire d'Environnement et Minéralogie (LEM) de Nancy pour d'autres analyses.

2.3. Structure et caractérisation de l'argile (Voir annexe A)

Résumé

Un échantillon d'argile de Marakabassy, (MB) près de Niono (Mali), ayant une grande surface spécifique ($64 \text{ m}^2 / \text{g}$) et une capacité d'échange cationique élevée ($0,34 \text{ meq/ kg}$), a été soigneusement caractérisé pour comprendre sa bonne capacité pour l'adsorption du chrome (III) dans les eaux usées de tannerie. L'analyse chimique avec un rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.53 confirme les résultats de la caractérisation structurale, qui montre que le minéral principal est la kaolinite (46%). On y trouve aussi mais en quantités moindres de la smectite, du quartz et de l'illite. Les images de la microscopie électronique à balayage montrent la taille nanométrique des cristaux (90 nm). Les spectres IR montrent la présence de Fe^{+3} en substitution de Al octaédrique confirmée par spectrométrie Mössbauer. Cette dernière méthode a permis de préciser que Fe^{+3} se trouve également dans des grains de goethite de taille d'environ 7 à 15 nm. Les isothermes d'adsorption de basse pression de l'argon et de l'azote démontrent deux types de site haute énergie situés sur les faces latérale et basale. Les mesures électrocinétiques donnent le point de charge nul à pH 2, alors que pour des valeurs plus élevées de pH la charge extérieure est sans interruption négative ($\zeta = -27\text{mV}$): Nous supposons que ceci explique la bonne prédisposition du minerai pour l'adsorption de métaux lourds.

Tableau XVI : Caractéristiques cristallographiques de l'argile MB

	Surface specifique (m^2/g)	CEC (Meq / kg)	PCN	face laterale (%)	Densité de charge (cmol/kg)
Argile MB	64	0.34	2	20	5.10^{-5}

3. Adsorption du chrome (VI) et du chrome (III) sur l'argile

3.1. Introduction

L'adsorption d'une espèce sur la surface d'un minéral résulte de forces coulombiennes à longue distance, attractives, pouvant être décrites par la théorie de la double couche de diffusion et l'équation de Gouy Chapman, et de la formation d'un complexe avec les groupes fonctionnels ou les sites présents à la surface des particules.

Alors que dans la théorie de la double couche de diffusion la surface est considérée comme un plan infini uniformément chargé, la théorie de la formation d'un complexe à la surface des particules prend en compte l'existence de groupes fonctionnels et les résultats peuvent alors être interprétés en terme de chimie de surface.

L'adsorption peut être considérée comme une combinaison de mécanismes microscopiques.

Un ion est attiré avec sa sphère d'hydratation vers la surface par des forces coulombiennes. Soit il reste dans la couche diffuse, soit il peut former un complexe « outer-sphere » avec la surface réactive et peut être en équilibre dynamique.

Quand l'ion perd ses molécules d'eau et devient directement lié à la surface par des forces à courte distance (liaison chimique), il forme un complexe « inner-sphère » avec des groupes réactifs de la surface de plus ou moins grande énergie.

Une nucléation voire une précipitation peut avoir lieu quand plusieurs polymères adsorbés sont mis en jeu.

Enfin l'ion adsorbé peut se trouver à l'intérieur de la matrice, après diffusion et/ou co

3.2. Méthodes Expérimentales

3.2.1. La capacité d'adsorption du chrome en fonction de la concentration

La solution de Cr^{3+} a été préparée avec du chlorure de chrome (III) ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de Labosi à 96%) de telle sorte que la concentration du métal ion varie entre 0,01 et 1 mmol/L.

0,5 g de kaolin a été mis dans 50 mL de la solution de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour maintenir la concentration d'argile égale à 10 g/L, L'ensemble est mis sous agitation pendant 4 h at 25 °C. Toute l'expérience a été faite a force ionique constante (0.1 M NaNO_3). Après centrifugation sur la centrifugeuse Beckman Avanti J-20 à 7500 tours/min pendant 30 min et la solution est filtrée sur le filtre Rotilabo 0,45 μm . La solution filtrée a été gardée dans le réfrigérateur avant analyses. La concentration de chrome dans le filtrat a été mesurée avec le spectromètre d'adsorption atomique (Perkin Elmer SpectrAA 300) or I.C.P. AES (Perkin Elmer Optima 3300 DV). Le pH d'équilibre de chaque échantillon a été mesuré avec le pH-mètre (ORION RECHERCH Model 701A/digital) équipé d'une électrode en verre calibrée avec le tampon standard. Le pH des échantillons a été ajusté entre 3 et 11 en utilisant les solutions soit de HCl 20% (BAKER 6012, 36 – 38%) soit de NaOH 1 M (Fluka Chemika Teneur 98% min).

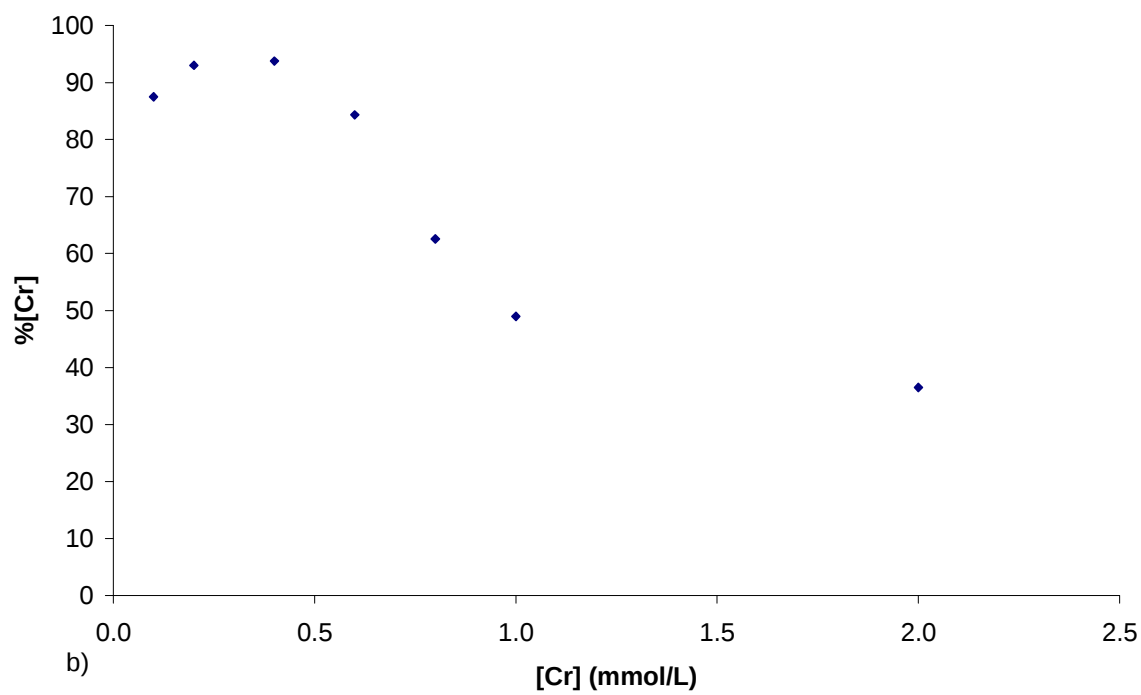
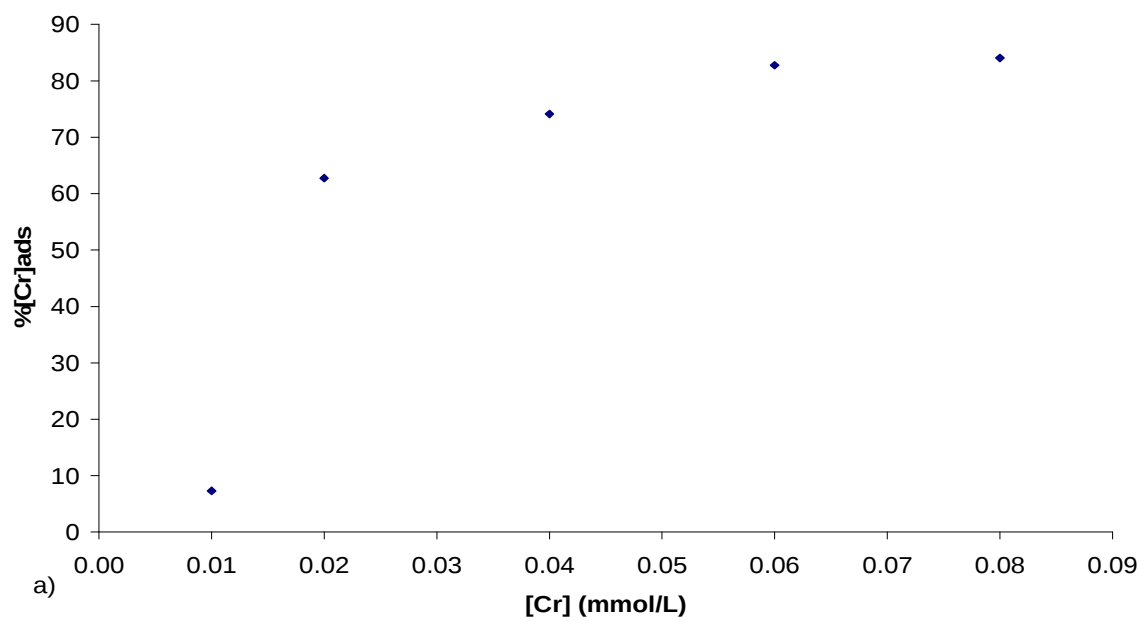
3.2.2. Expérience d'adsorption du chrome en fonction du pH

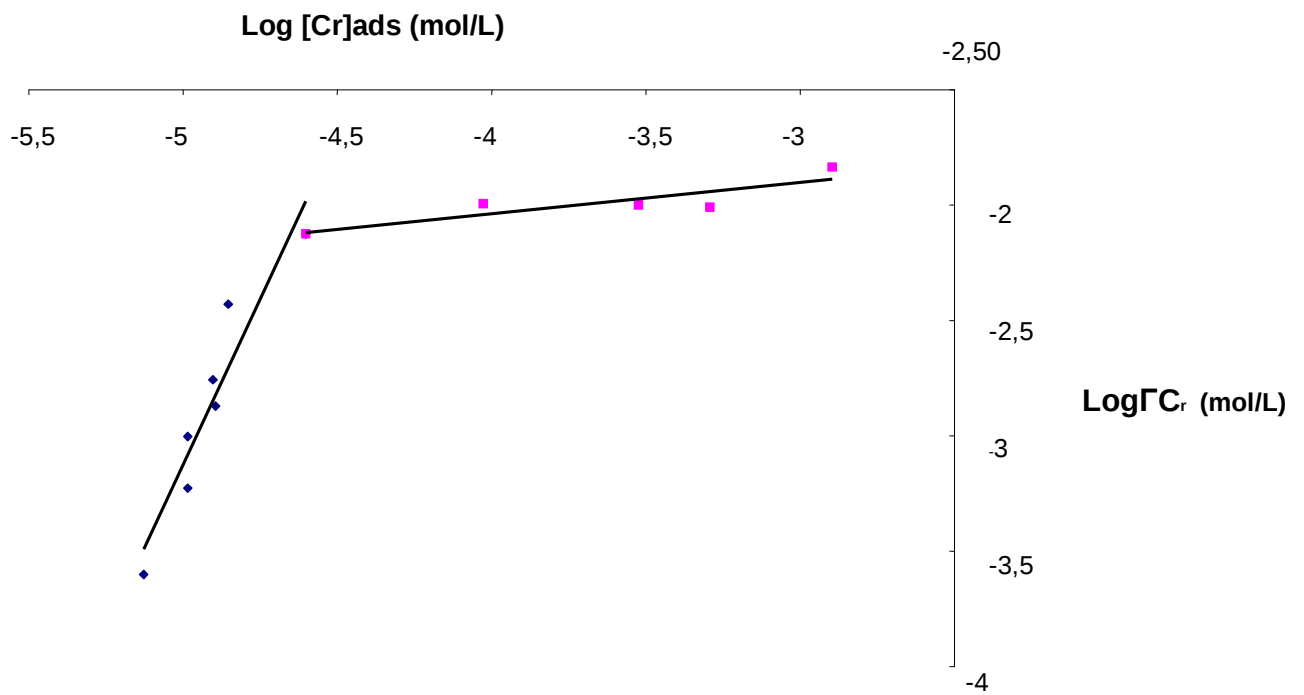
Les échantillons de kaolin ont été dispersés dans une solution de concentration 1 mmol/L de Cr^{3+} maintenue dans un rapport solide / liquide égal à 10 g/L en présence de 0.1 M NaNO_3 sous agitation pendant 15 heures à environ 25 °C). Le pH des solutions a été ajusté entre 3 et 7 en utilisant HCl 1M et NaOH 1 M. Après 15 heures, la suspension a été centrifugée et filtrée, le pH d'équilibre et la concentration en chrome de tous les échantillons ont été mesurées dans le filtrat comme indiqué plus haut.

3.2.3. L'adsorption du chrome en fonction de la concentration à pH constant

Tableau XVII: La capacité d'adsorption de Cr(III) sur l'argile en fonction de la concentration à pH 4

$[\text{Cr}]_0$ (mMol/L)	$[\text{Cr}]_{\text{eq}}$ (mMol/L)	$[\text{Cr}]_{\text{ads}}$ (mMol/L)	% Cr_{ads}
0,01	0,0093	0,000073	7,30
0,02	0,0075	0,0126	62,8
0,04	0,0104	0,0297	74,1
0,06	0,0104	0,0497	82,8
0,08	0,0128	0,0673	84,1
0,1	0,0125	0,0875	87,5
0,2	0,0140	0,186	93,0
0,4	0,0250	0,375	93,8
0,6	0,0940	0,506	84,3
0,8	0,3	0,501	62,6
1,0	0,511	0,490	49,0
2,0	1,27	0,730	36,5





c)

Figure X: Isotherme d'adsorption du Cr(III) sur l'argile brute (MB) en fonction de la concentration à pH 4. a) quantité de Cr adsorbée; b) % de Cr adsorbé; c) Logarithme de l'adsorption du chrome par kilogramme de solide. Concentration de l'argile 10 g/L, pH 4, temps de contact 4 heures.

L'adsorption croît jusqu'à la 94% à la concentration de 0,025 mmol/L où elle atteint son maximum, après elle décroît et atteint son minimum 36,5% à la concentration de 1,27 mmol/L. Nous avons deux segments de droite : l'un avec une pente égale à environ 3, indiquant une croissance de l'adsorption et le deuxième à peu près parallèle à l'axe des X indiquant une certaine constance de l'adsorption ; c'est la saturation de la surface de l'argile.

3.2.4. L'adsorption du chrome en fonction de la concentration à pH 11.

Tableau XVIII: Isotherme d'adsorption du chrome ions en fonction de la concentration, à pH 11

[Cr] _o (mmol/L)	[Cr] eq (μ mol/L)	[Cr] _{ads} (mmol/L)	%Cr _{ads}
0,01	0,61	0,00939	93,91
0,02	1	0,0189	94,7
0,04	1,2	0,0388	97
0,06	1,6	0,0584	97,3
0,08	1,98	0,0780	97,5
0,1	2,02	0,0980	98
0,2	4,20	0,196	97,9
0,4	6,26	0,394	98,4
0,6	7,12	0,593	98,8
0,8	7,69	0,792	99,0
0,1	10	0,990	99,0
0,2	31,4	1,97	98,4

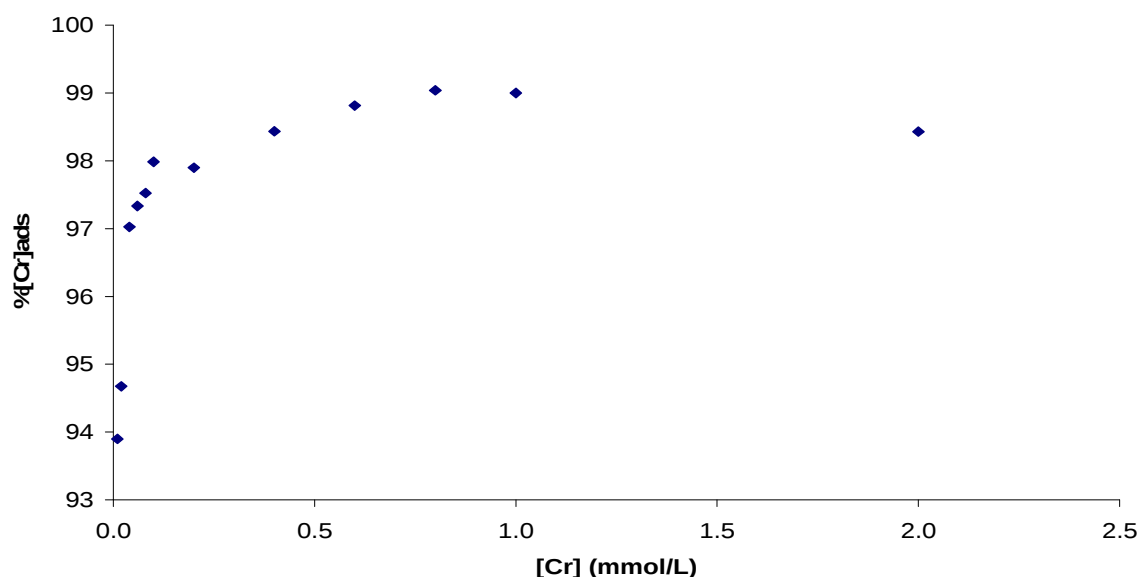


Figure XI : Isotherme d'adsorption de Cr (III) sur l'argile brute (MB) en fonction de la concentration à pH 11. Concentration de l'argile 10 g/L, temps de contact 4 heures.

A pH 11 on constate aussi une augmentation de l'adsorption, elle va jusqu'à 99% à la concentration 0,008 mmol/L, après elle devient constante. Le chrome (III) s'adsorbe mieux à pH 11 qu'à pH 4. Cela est confirmé par les mesures de potentiel électrocinétique ζ qui montrent que le point de charge zéro est 2 et qu'au dessus de cette valeur la charge de surface de la kaolinite est négative. La grande adsorption sur cette argile s'explique par la taille nanométrique des particules développant une surface spécifique et une capacité d'échange cationique élevées.

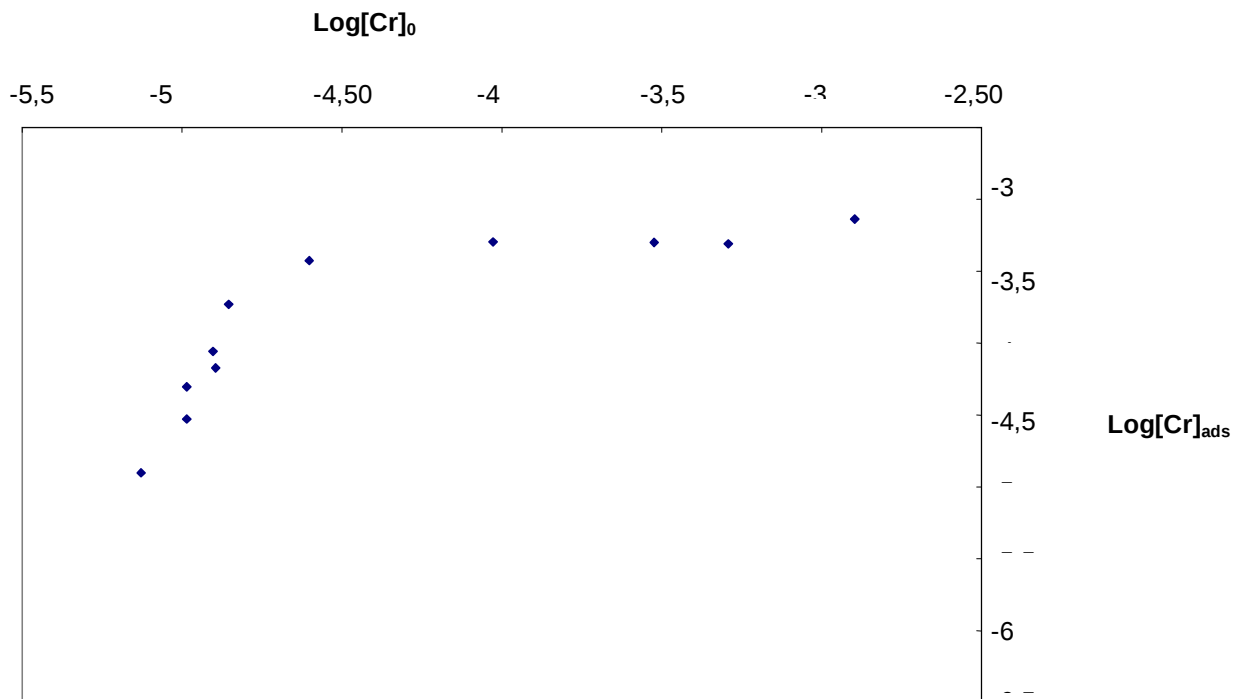
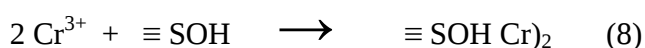


Figure XII. Logarithme de l'adsorption du chrome sur la kaolinite à pH 4 [argile] = 10g/L), temps de contact 4 heures.

3.3. Les sites d'adsorption

La figure XVIII qui donne la variation du chrome adsorbé en fonction de sa concentration dans l'adsorbat montre qu'à une concentration de $10^{-3,2}$ tout le chrome est adsorbé; au dessus de cette concentration les sites sont saturés devient limité.

La figure XX donne la possibilité de connaître la pente pour l'équation de la réaction de l'adsorption du chrome:



Où $\equiv \text{SOH}$ représente le site aluminol et silanol des faces latérales de la kaolinite.

La réaction (7) a pour constante d'équilibre:

$$K = \frac{[\equiv \text{SOH}(\text{Cr})_2]}{[\text{Cr}^{3+}]^2 (S_T - [\equiv \text{SOH}(\text{Cr})_2])} \quad (9)$$

Donc

$$[\equiv \text{SOH}(\text{Cr})_2] = \frac{K [\text{Cr}^{3+}]^2 S_T}{1 + K [\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (10)$$

Si $[\text{Cr}^{3+}] \ll 1$ (solution diluée) et que $\text{Cr}_{\text{ads}} \approx [\equiv \text{SOH}(\text{Cr})_2]$

$$\text{Log Cr}_{\text{ads}} = \text{Log K} \cdot S_T + 2 \text{Log} [\text{Cr}^{3+}] \quad (11)$$

Alors on constate un comportement linéaire de la courbe:

$$Y = 2 X + b \text{ où } Y = \log [\text{Cr}_{\text{ads}}]; X = \log [\text{Cr}^{3+}] \text{ and } b = \log K + \log S_T \quad (12)$$

La courbe $\text{Log}([\text{Cr}]_{\text{ads}} = f(\text{Log}[\text{Cr}]_{\text{eq}})$ passe par l'origine, dans ce cas, $\text{Log } b = 0$, $b = 1$;
 $\equiv \text{SOH} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ molsite/g}$; $K = 3,7 \cdot 10^{-2}$.

Le site d'adsorption de l'argile du Mali:
sur la fig. 3, $\text{Log} \equiv \text{SOH} = 10^{-3,2} \text{ mol/L}$.

La concentration de l'argile = 50g/L

$$[\text{SiOH}] = \frac{10^{-3,2}}{10} \text{ mol site/g} = 10^{-4,2} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol site/g}$$

La figure XX donne la pente de la droite oblique, elle est de 3 environ et celle de la droite horizontale est égale à 0,1.

3.4. La capacité d'adsorption du chrome en fonction du pH.

Tableau XIX: Adsorption du Cr en fonction du pH à concentration 1mmol/L en Cr

pH	[Cr] ₀ (mmol/L)	[Cr] eq (mmol/L)	[Cr] _{ads} (mmol/L)	%Cr ads
3	1	0,918	0,0820	8,20
3,25	-	0,871	0,129	12,9
3,5	-	0,741	0,259	25,9
3,75	-	0,672	0,328	32,8
4	-	0,595	0,405	40,5
4,5	-	0,533	0,467	46,7
5	-	0,392	0,608	60,8
5,5	-	0,278	0,722	72,2
6	-	0,176	0,824	82,4
6,5	-	0,0228	0,977	97,7
7	-	0,017	0,983	98,3

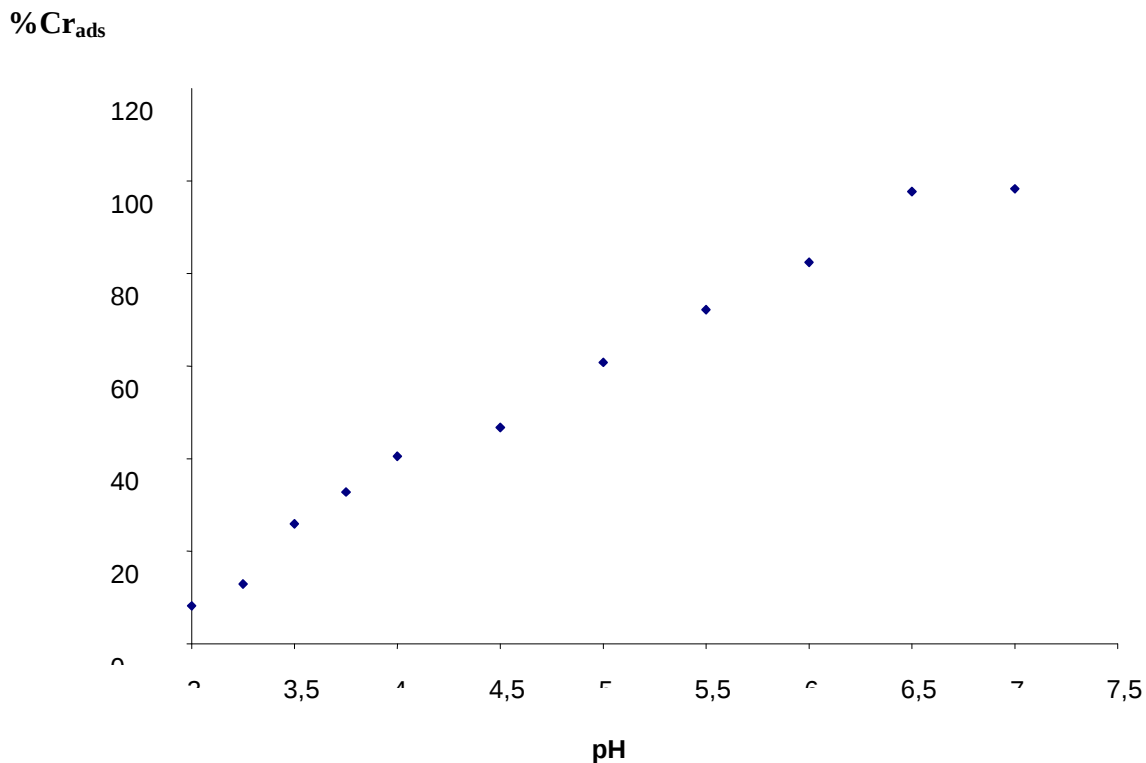
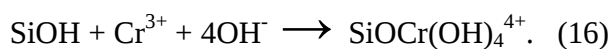
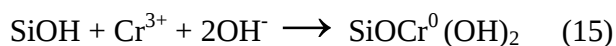
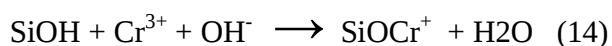
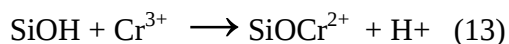


Figure XIII: Isotherme d'adsorption en fonction du pH ($C_{(CrIII)} = 1\text{mmol/L}$ concentration de l'argile 10 g/L), temps de contact 4 heures.

La courbe croît jusqu'à pH 6,5, après elle devient constante.

Le comportement de la courbe pourrait s'expliquer par la différence entre les espèces formées.

En effet, les équations suivantes sont mises en jeu :

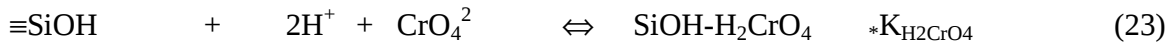
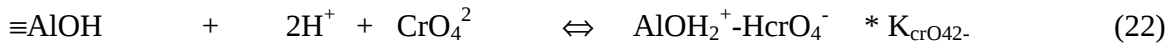
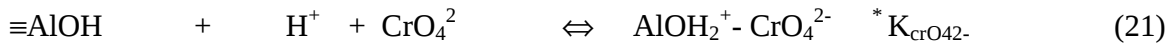
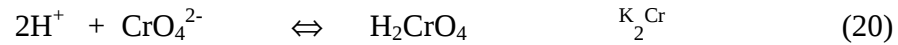
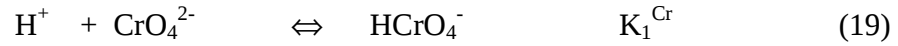
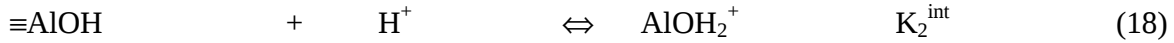
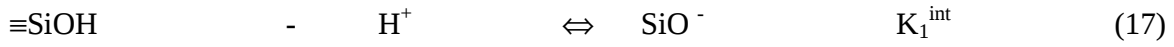


On passerait ainsi successivement de la formation de l'espèce SiOCr^{2+} en milieu relativement acide à celle de SiOCr^+ puis à $\text{SiOCr}^0(\text{OH})_2$ et enfin à $\text{SiOCr}(\text{OH})_4^{4+}$ en milieu relativement neutre.

3.5. Modélisation de l'adsorption de Cr(VI) par le programme GRFIT

La modélisation de l'adsorption a été faite pour déterminer si l'adsorption du chromate peut être simulée par un modèle considérant en première approximation que la surface de la kaolinite est constituée de couches d'oxydes de Al et Si. Les données de l'adsorption du Cr en fonction du pH ont été modélisées à l'aide du programme GRFIT mis au point à l'université de Berne par Chr. LUDWIG sur la base du code FITEQL, en utilisant les données du tableau XVII et en prenant en

compte les réactions suivantes :



En considérant que la surface spécifique de la kaolinite a $10^{-6} \text{ mol sites/m}^2$ et qu'il y a en suspension $10^{2,6} \text{ m}^2/\text{L}$ nous obtenons une concentration de site, pour les sites silanol et aluminol de $10^{-3,4} \text{ mol/L}$ (Zahara et al., 1988). Le modèle utilisé est un modèle sans terme électrostatique, c'est à dire que, en première approximation, nous n'avons pas tenu compte des variations des potentiels électriques induites par l'adsorption des ions.

Tableau XX: Constantes de formation des complexes de surface sur la kaolinite, et de formation des espèces aqueuses de Cr(VI) (Zahara et al., 1988)

	$\equiv\text{AlOH}_2^+ - \text{CrO}_4^{2-}$	$\equiv\text{AlOH}_2^+ - \text{HCrO}_4^-$	$\equiv\text{SiOH} - \text{H}_2\text{CrO}_4$	$\equiv\text{SiO}^-$	$\equiv\text{AlOH}_2^+$	HCrO_4^-	H_2CrO_4
logk	9,19	17,1	17,8	-6,25	6,3	6,51	5,56

Les données ne peuvent être modélisées sans considérer l'ionisation des sites aluminols et silanols de surface et sans considérer la formation d'un complexe entre espèces neutres, c'est à dire du complexe $\equiv\text{SiOH} - \text{H}_2\text{CrO}_4$ qui contribue à la diminution significative du pH et de la concentration en chromate lors de l'adsorption. Les constantes de formation des complexes sont des paramètres ajustés (Zahara et al. 1988).

Le complexe formé entre CrO_4^{2-} et les sites d'hydroxyde d'aluminium (eq. 16) domine les 2 autres complexes. La présence d'autres réactions de surface n'a pas été prise en compte. Nous avons, en effet, ignoré la présence d'une charge structurale possible (et donc l'influence des substitutions isomorphes sur le potentiel de surface).

Les données de titration sur lesquelles les constantes d'acidité de surface et les constantes de complexation sont basées pour la kaolinite peuvent être critiquées à cause de la dissolution et de la reprécipitation de SiO_2 et de Al_2O_3 . La variation de l'adsorption du chrome repose sur l'hypothèse que l'ionisation des sites SiOH et AlOH contrôle la charge de surface de la kaolinite de structure idéale sans substitution isomorphe. L'adsorption du chromate se fait sur les deux sortes de sites ($=\text{SiOH}$ et $=\text{AlOH}$) et chaque molécule adsorbée couvre 4 sites. Nous avons admis que le site de densité n_s provient de la combinaison des groupes AlOH et SiOH en proportions égales ($n_s = \text{AlOH} + \text{SiOH}$ et $\text{AlOH} = \text{SiOH}$).

Les données du tableau XVIII utilisées par ZACHARA J. M. et al, (1988), sont celles utilisées pour cette modélisation.

Tableau XXI: Paramètres utilisés pour la modélisation de l'adsorption de Cr(VI)

Paramètre / Réaction	Valeur
Air de surface (m^2 / g)	15.6
Densité de site par surface (sites / nm^2)	6
$\text{SiOH}_2^+ \Leftrightarrow \text{SiOH} + \text{H}^+$	$\text{Log } K^{\text{int}} = -1.75$
$\text{SiOH} \Leftrightarrow \text{SiO}^- + \text{H}^+$	$\text{Log } K^{\text{int}} = -6.25$
$\text{AlOH}_2^+ \Leftrightarrow \text{AlOH} + \text{H}^+$	$\text{Log } K^{\text{int}} = -5.7$
$\text{AlOH} \Leftrightarrow \text{AlO}^- + \text{H}^+$	$\text{Log } K^{\text{int}} = 611.4$

Les valeurs présentées dans le tableau sont obtenues à partir de la relation

$$K^{\text{int}} = Q \exp(-e\phi_s/K_B T) \quad (24)$$

Où Q est la constante d'équilibre conditionnelle pour la réaction,

ϕ_s est le potentiel interne,

K_B la constante de Boltzman et

T est la température (Sposito 1984).

Les résultats du modèle sont présenté sur la courbe ci-dessous.

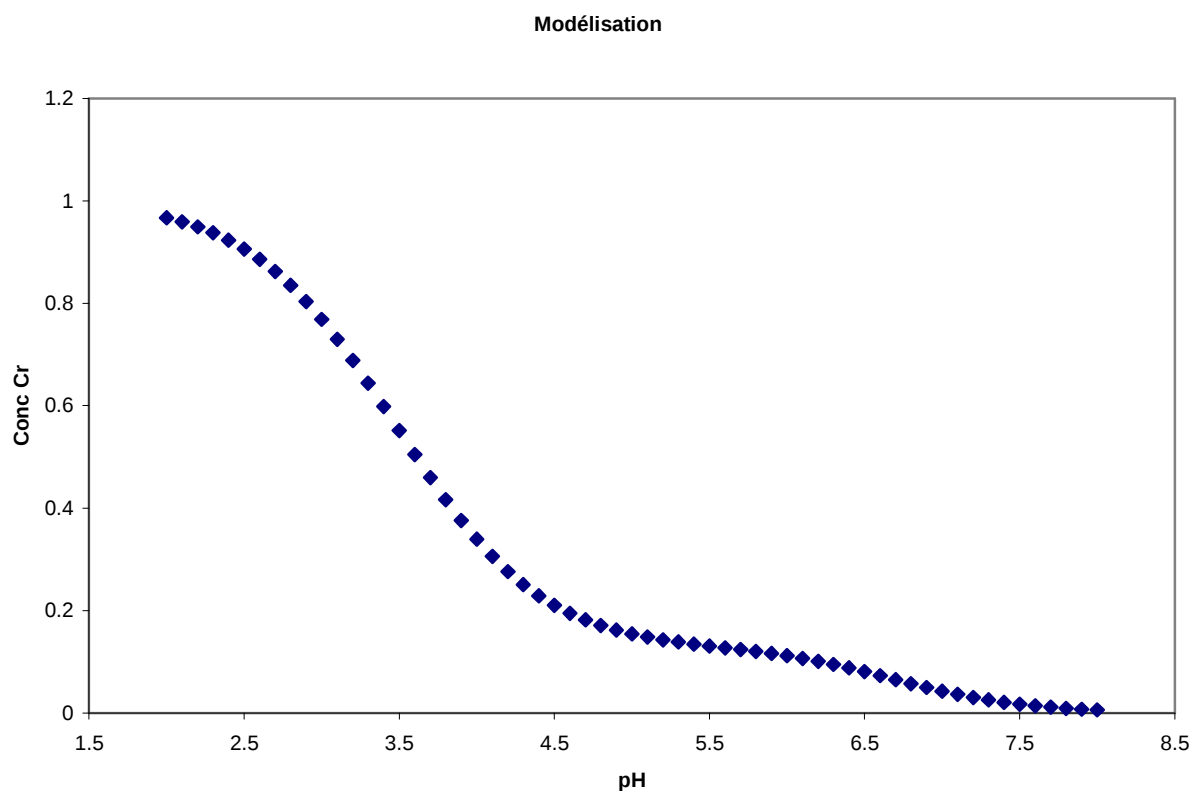


Figure XIV: Isotherme d'adsorption du chrome (VI) fité par GRFIT

L'adsorption du chrome VI sur l'argile a pu être modélisée à l'aide du programme GRFIT en utilisant les données théoriques.

Les isothermes d'adsorption ayant montrées une mauvaise adsorption du chrome VI sur l'argile MB, nous nous sommes intéressés à l'adsorption du chrome III sur l'argile MB.

4. Traitement classique des effluents de tannerie : Essais en jar test

4.1. Introduction

L'adsorption du chrome III sur l'argile se faisant très bien dans de l'eau distillée, des essais, en jar test, d'eaux brutes sont effectués afin d'estimer l'efficacité du traitement avec l'argile du Mali MB, de comparer la capacité d'adsorption de l'argile MB avec les composés utilisés pour le traitement conventionnel des eaux : le chlorure ferrique (FeCl_3) et le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), de connaître la dose optimale d'argile à utiliser pour le traitement des eaux de la tannerie Roux en Roman. Les eaux brutes après tannage ont été utilisées ; elles subissent des phases de coagulation, floculation, décantation d'un protocole répété à l'identique pour toutes les eaux. Des tests sur les eaux sont réalisés avant et après traitement. Les résultats permettent de voir si l'argile est adaptée à différents types d'eau en quantité raisonnable, d'estimer l'abattement de la quantité de chrome, la turbidité et le pH.

4.2. Effet des coagulant sur l'effluent de la tannerie

Dans des récipients cylindriques contenant de l'eau à traiter (700mL), on ajoute des quantités croissantes de fer (III) ou d'aluminium à 5% (50g/L), de 0,3 à 1,8, est ajouté. On met pendant une phase d'agitation rapide (200tr/min) pendant 30 minutes suivie d'une agitation mesurée (40tr/min) de 5 min, une agitation lente (5 à 10 tr.min⁻¹) pendant 10 min (parfaire l'agglomération et amorcer la décantation des floes), puis un repos pendant 30 min. Le flocculateur est de marque numérique 10409 Fisher Bioblock Scientifique. le surnageant est prélevé, filtré sur des filtres de 0,45 μm . sur le filtrat, des mesures de la concentration de chrome, de turbidité, de couleur et de pH sont faites.

4.3. Effet de l'argile sur le chrome standard (eau désionisée)

Conditions expérimentales :

On met dans des béchers de 800 mL des solutions de concentration variant entre 0,02 mmol/L et 1mmol/L. On ajoute de la solution à 0,1 mol/L de NaNO_3 pour stabiliser la force ionique, on ajuste le pH à 11 et on ajoute de l'argile brute à la concentration de 10 g/L. On fait l'agitation à 200trs/min pendant 1 heure et 30 minutes, après on ajoute 0,3 mL de fer (coagulant) à 50 g/L et on agite pendant 5 minutes. On laisse la solution au repos pendant 20 minutes pour décantation. Le surnageant est ensuite prélevé pour mesurer le pH, la turbidité, la conductivité et pour analyser le chrome résiduaire.

Tableau XXII: Evolution des paramètres de la solution en fonction de la concentration du chrome.

[Cr] ₀ (Mmol/L)	pH	Conductivité (mS/cm)	Turbidité (NTU)	[Cr] _{eq} (mmol/L)*10 ⁴	[Cr] _{ads} (%)
0,02	7,84	0,66	1,45	87,31	95,3
0,04	6,08	0,46	13,22	87,11	96,2
0,08	5,88	0,42	21,1	82,69	97,7
0,2	5,85	0,39	31,3	83,85	97,8
0,4	5,80	0,59	40,96	81,96	97,5
1	4,9	0,37	40,96	86,15	97,9

On constate l'augmentation de la concentration fait baisser le pH de la solution et augmente la turbidité de la solution. L'adsorption du chrome sur l'argile augmente avec la concentration du chrome. La concentration va de 95,3 à la concentration de 0,02 mmol/L 98% à la concentration de 1 mmol/L, ce qui est bien en accord avec les expériences d'adsorption au laboratoire.

4.4. Effet du fer (III)

Tableau XXIII : Effet du fer sur les paramètres des effluents de tannerie.

Vol. (mL)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
pH	4,74	4,74	4,71	4,67	4,65	4,62
Turbidité (NTU)	19	11,24	10,05	12,11	14,06	15,97
[Cr] _{ads} (%)	2,33	2,20	2,91	2,73	3,22	3,74

Nous constatons une faible évolution du pH, de la turbidité et une faible adsorption du chrome sur l'argile (moins de 4%).

4.5. Effet du sulfate d'aluminium sur l'effluent de tannerie

Tableau XXIV : Effet de l'aluminium sur les paramètres des effluents de tannerie.

Vol. (mL)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
pH	4,76	4,77	4,73	4,74	4,72	4,68
Turbidité (NTU)	20,77	18,82	15,18	24,34	22,04	19,15
[Cr] _{ads} (%)	3,86	4,29	4,78	10,53	13,01	12,88

Comme le cas précédent nous constatons une quasi constance du pH, une légère variation de la turbidité et une faible adsorption du chrome (13%).

4.6. Traitement des effluents de tannerie avec de l'argile

2,1g d'argile (0,5g/L) ont été pesées, mélangées avec l'effluent, le flocculant a été ajouté à des concentrations : 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25 ; et 0,3 mL. On a fait une agitation rapide de 200 tours/min pendant 1 minute, puis de 40 tours /min pendant 20 minutes au lieu de 10 minutes pour qu'il y ai plus de contact entre l'argile et l'effluent. A la décantation des prélèvements ont été faits pour déterminer les paramètres comme précédemment.

4.6.1. Argile plus Fer

Tableau XXV : Influence de la quantité de fer sur le traitement de l'effluent avec de l'argile
([argile]=0,5g/L, temps de contact 1 heure)

Vol. (mL)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
Ph	4,95	4,90	4,82	4,82	4,78	4,71
Turbidité (NTU)	58	45,99	22,63	25,85	20,68	20,56
[Cr] _{ads} (%)	12,71	16,42	13,83	13,80	9,07	14,90

L'augmentation de la concentration du fer (faibles concentrations) ne varie presque pas le pH, mais provoque une légère diminution de la turbidité, mais une très légère augmentation de la quantité de chrome adsorbé.

4.6.2. Influence de la concentration de l'argile sur les paramètres des effluents de tannerie.

Des quantités d'argile de 3, 2,5 ; 2 ; 1,5 ; 1 ; et 0,5 g/L ont prise plus 0,15 mL de fer. Les autres conditions sont comme indiquées ci-dessus.

Tableau XXVI : Influence de la concentration de l'argile sur les paramètres des effluents de tannerie.

Quantité argile (g/L)	pH	CND (mS/cm)	Turbidité (NTU)	[Cr] _{ads} %
0	5,81	6,44		2,74
0,5	5,71	6,43	191	1,3
1	5,66	6,42	148	2,27
2	5,73	6,41	121	3,28
5	5,76	6,42	126	6,40
8	5,77	6,42	119	8,19
10	5,79	6,42	104	10,11

Le pH ne varie pas avec l'augmentation de la quantité de fer mais on constate une diminution de la turbidité et une légère augmentation de la quantité de chrome adsorbé.

4.7. Influence du temps de contact sur les paramètres des effluents de tannerie.

4.7.1. Argile seule

Tableau XXVII: Influence du temps de contact sur l'adsorption du chrome en présence de l'argile.

T (min)	pH	Conductivité (mS/cm)	Turbidité (NTU)	[Cr] _{ads} (%)
0				0
30	5,75	6,41	36,5	10,71
45	5,70	6,41	15,6	10,45
60	5,77	6,42	21,5	11,18
90	5,85	6,42	25,7	14,44
105	5,84	6,42	24,8	13,11
120	6,08	6,43	39,8	15,67

Le temps de contact n'a pas une grande influence sur l'adsorption du chrome des effluents de tannerie sur l'argile.

4.7.2. Argile en présence du chlorure ferrique

1g/L d'argile a été pesé dans des béchers, auquel on a ajouté 0,15 mL de fer à 50g/L. L'agitation a été menée pendant les temps 15, 30, 45, 60, 90 et 120 minutes. Les autres conditions restent inchangées.

Tableau XXVIII : Influence du temps de contact sur les paramètres des effluents de tannerie en présence de l'argile et du fer

Temps (minute)	pH	CND (mS/cm)	Turbidité (NTU)	[Cr] _{ads} (%)
0	5,13	6,47		
15	5,08	6,50	66	3,63
30	5,03	6,47	86	4,63
45	5,05	6,52	100	4,41
60	5,03	6,49	107	5,25
90	5,03	6,50	145	5,53
120	5,05	6,50	130	6,72

Les résultats de l'essai jar test ont montré que l'adsorption du chrome a baissée de 95% (adsorption du Cr(III) dans l'eau distillée) à environ 15 (dans l'effluent de la tannerie Roux) ; que la capacité d'adsorption du chrome sur l'argile MB est proche de celle du sulfate d'aluminium et supérieure à celle du chlorure ferrique.

L'adsorption du chrome est très faible malgré la variation des paramètres du jar test. On peut dire que l'adsorption du chrome sur l'argile est influencée par la présence des composés inorganiques comme les sulfures, le calcium etc. (tableau VII) et les composés organiques comme les phtalates, phénol, l'acétate et le propionate de sodium, etc. (tableau XIII).

Pour comprendre l'effet des composés organiques sur l'adsorption du chrome III sur l'argile MB, et modéliser cette adsorption avec le PHREEQC, avec l'utilisation des données de la caractérisation du papier I, on a été amené à étudier l'adsorption du chrome III sur l'argile en présence des composés organiques.

5. Papier II : Adsorption du chrome sur l'argile en présence des composés organiques (voir annexe B).

Résumé

Le but de cette étude est d'expliquer comment les composés organiques, comme l'acétate et le propionate de sodium, affectent l'adsorption du chrome (III) sur l'argile de MB du Mali en fonction du pH, et de modéliser l'adsorption des métaux lourds, spécifiquement basée sur la complexation binaire surface-métal et ternaire surface-métal-ligand. L'adsorption a été modélisée à l'aide du code de programme PHREEQC en utilisant les modèles de simple et double couches. La Modélisation de la surface de complexation binaire et ternaire a été délibérément faite à concentration ionique élevée (0.1 M NaNO_3) pour éliminer l'adsorption sur les sites permanents de l'argile MB chargés négativement.

L'argile MB brute utilisée dans cette étude provient de Niono 300 kilomètres au nord de Bamako (Mali). Les analyses aux rayons X et microscopique prouvent que cette argile n'est pas une kaolinite pure, elle est aussi composée de smectite et d'illite, avec une capacité d'échange cationique de 0.34 meq kg^{-1} nettement supérieure à celle de la kaolinite pure, une surface spécifique de $64 \text{ m}^2 / \text{g}$. L'analyse chimique a prouvé que le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ est égal à 1.58 est légèrement supérieur à celui d'une kaolinite pure (1,18).

L'isotherme d'adsorption montre que l'adsorption augmente avec le pH. L'adsorption atteint 99% à pH 5 et devient constante après cette valeur. Ces données sont modélisées ici en termes d'échange cationique et de mécanismes de complexation de surface en utilisant le code de programme PHREEQC. Ce programme permet de prendre en compte les réactions concurrentielles d'autres cations présents dans la solution. L'étude a été effectuée principalement avec du chrome, mais en tenant compte des composés organiques présents dans le système, en particulier l'acétate de sodium et le propionate de sodium. Tout comme les données expérimentales, le programme montre que les concentrations faibles des composés organiques (plus précisément 1 mmol/L) n'ont pas un effet sur l'adsorption du chrome; mais avec des concentrations plus élevées (5 mmol/L) on note une diminution de l'adsorption.

.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est une thèse en co-tutelle UJF – Université de Bamako dont le sujet, défini conjointement, est d'étudier la dépollution des effluents de tanneries par adsorption sur de l'argile du chrome contenu dans les effluents de tannerie.

Le premier objectif de ce travail était de mettre en place des méthodes d'analyses des échantillons des effluents de tannerie pouvant être aussi réalisées avec les moyens analytiques actuellement disponibles au Mali:.

Nous avons mis en place et validé :

- la méthode d'analyse colorimétrique pour le dosage direct du chrome(VI) par complexation avec la 1,5. diphénylcarbazine sur un spectrophotomètre UV- visible ;
- la détermination spectrophotométrique du chrome total contenu dans l'échantillon en le transformant en chrome(VI) par digestion dans un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ suivi d'une oxydation par KMnO_4 .
- La détermination du chrome total par spectrométrie d'adsorption atomique.
- L'adaptation des méthodes Solide Phase Extraction et Solide Phase Micro extraction, pour la détermination des composés organiques dans les eaux de tannerie.

Pour valider les 2 premières méthodes, nous avons fait des tests statistiques qui ont donné :

- pour la dispersion des résultats un intervalle de confiance de 0,08 à 99%,
- pour la répétabilité un intervalle de confiance de 0,07 à 99% et une sensibilité de 0,01 mg/L.

Les deux premières méthodes nous ont permis d'analyser les échantillons venus d'une tannerie située à Bamako, la TAMALI. Les échantillons, après conservation à 4°C dans un réfrigérateur, ont été filtrés sur des filtres en polycarbonate de 45 μm , puis nous en avons analysé la partie liquide et la partie solide. Nous avons trouvé que 97% de chrome total se trouve dans la partie solide et le reste (3%) dans la partie liquide (tableau XI) et que dans les échantillons il y a très peu de chrome (VI) : 0,3% dans les échantillons d'eau (tableau XII). Les échantillons pris dans les canalisations à différentes étapes de collecte des effluents ont aussi été analysés. On a trouvé dans le collecteur 0,32 mg/L de Cr(VI) et 2,47 mg/L de chrome total ce qui peut signifier une dilution du chrome avec les eaux de lavage (0,09 mg/L de Cr(VI) et 1,35 mg/L de Cr total). Ces valeurs confirment celles trouvées dans d'autres travaux (Togola. 2004).

Par ailleurs nous avons fait des analyses qualitatives sur les échantillons, elles nous ont révélées la présence de composés inorganiques tels que Mg, Fe, Ca, Cr et Mn et de composés organiques tels que le formiate, le propionate, l'acétate qui proviennent des produits entrants dans les opérations de tannage ou de la peau elle même. Seule la présence de Mn n'est pas encore élucidée.

Dans un deuxième temps nous avons procédé à la caractérisation d'un type d'argile prélevée à Niono à 300 km de Bamako, nommée (MB) en mettant en œuvre différentes méthodes d'analyses spécifiques.

L'étude a prouvé que l'échantillon d'argile MB est constitué en majorité de kaolinite nanométrique mal cristallisée avec une substitution octaédrique de Fe/Al. Qu'à côté de la kaolinite, on trouve des smectites, du quartz et de la goéthite. L'argile MB est faite de particules nanométriques, elle a donc une capacité d'échange cationique élevée (0,34 Meq Kg^{-1}) et une grande surface spécifique (64 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), partagée entre les faces basale et latérale (20%) ce qui lui donne de bonnes propriétés d'adsorption. La présence de petites quantités de smectite et d'illite contribuent au maintien d'une charge extérieure négative ($\xi = -27 \text{ mV}$) quand le pH des solutions environnantes est supérieur à 2, le Point de Charge Nulle de l'argile. Cela crée des substrats favorables pour l'adsorption des cations métalliques.

Dans une troisième partie nous avons étudié l'adsorption du chrome(III) sur cette kaolinite par le tracé des isothermes d'adsorption, suivi d'une comparaison des courbes expérimentales obtenues avec celles calculées à partir de modèles:

On observe que l'adsorption du chrome(III) sur de la kaolinite mise en suspension dans de l'eau distillée est importante et dépend fortement du pH: Elle est meilleure à pH = 11 qu'à pH = 4. La valeur du taux d'adsorption est élevé (environ 99% à pH = 11).

En revanche on observe que pour de l'argile en suspension dans les effluents de tannerie le taux d'adsorption diminue fortement et peut passer de 99% à moins de 15%. La réalisation de jar test a permis de mettre en évidence le rôle inhibiteur de la matière organique présente.. L'étude de l'adsorption du chrome sur l'argile en présence de composés organiques (l'acétate et le propionate de sodium) a montré qu'une faible concentration de composés organiques, dans la solution, n'influence pas l'adsorption du chrome sur l'argile; ce qui a été confirmé par le programme de modélisation PHREEQC papier (II). En revanche avec une concentration de 10 mMol/L, on observe une chute de l'adsorption de chrome jusqu'à 80%.

La différence entre l'isotherme d'adsorption sans le composé organique et celui en présence du composé organique peut être due à la complexation du chrome et du ligand (produits organiques). L'espèce constituée par le complexe chrome - acétate ou chrome - propionate avec la surface des hydroxyles est un ion métallique qui porte deux ligands différents (sans compter que les molécules d'eau sont omniprésentes). De telles espèces, qui sont connues pour se former en solution, s'appellent des complexes " mixtes " ou " ternaires " (Michael F. et al. 1990).

Dans ce travail nous avons mis en évidence une interaction qui diminue l'adsorption du chrome contenu dans des effluents de tannerie sur l'argile MB du Mali; dans la perspective de prolonger cette étude nous nous proposons de:

- voir les méthodes de réduction des teneurs en produits organiques inhibiteurs des propriétés d'adsorption de l'argile contenus dans les effluents de tannerie ;
- élaborer les matériaux à base d'argile type MB pour le traitement des effluents de tannerie ;
- élargir le traitement, par l'argile type MB, aux effluents issus des teintureries, des mines etc....

RÉFÉRENCES

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2000) Toxicological profile for chromium. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.

Alberga, L., Holm, T., Tiravanti, G. and Petruzzelli, D. (1994) Electrochemical determination of cadmium sorption on kaolinite. *Environ. Technol.* 15, 245–254.

Balasoubramanian S., Pugalenti V. (1998) - Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods. *Talanta* 50: 457-467.

Balzani, V., Carassiti, V. (1970) Photochemistry of coordination compound. *Academic Press London*.

Bardon C., 1983, Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux. *Revue de l'IFP*, 38, 621- 626.

Barral, J. P., Dicko, M. K. (1996). Soil degradation, case of the Niger Authority (fr). Ministère français de la coopération, Institut d'Economie Rural, Travaux et études 1. www.springerlink.com.

Benjamin, M.M., Leckie, J.O. (1981), Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption *Environmental Science and Technology* 15, 1050-1057.

Bolland, M. D. A., Posner, A. M. and Quirk, J. P. (1975) Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. *Aust. J. Soil Res.* 14, 197–216.

Brady, P. V., Cygan, R. T. and Nagy, K. L. (1996) Molecular controls on kaolinite surface charge. *J. Colloid Interf. Sci.* 183, 356–364.

Brindley G.W. and Brown G., 1980, Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society London, 495 p.

Caillère, H. Rautureau, (1982) Minéralogie des argiles.

Cases J.M., Liétard O., Yvon J.; Delon J.F. (1982) Etude des propriétés cristallochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées. *Bull. Minéral.* 105, 439-455.

Castillo M., Barcelo D. (1999) Characterization of organic pollutants in industrial effluents by high-temperature gas chromatography-mass spectrometry. *Trends in analytical chemistry* 18(1): 26-36.

Charlet L., Manceau A. A. (1991)- X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface: Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide. *Journal of colloid and interface science* 148(2): 443-458.

Charlet L., Schindler P. W., Spadini L., Furrer G., Zysset M. (1993) – Cation adsorption on oxides and clays: The aluminium case. *Aquatic science* 55. 291-303.

Davis, J.A., (1982), Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2381–2393.

Degache, E., Hans. A. L. (2006)- Le chrome et ses complexes pour le tannage des peaux. *L'actualité chimique* 293. 3-10.

Desjardin, V. (2002)- Réduction du Cr(VI) par la souche *Streptomyces Thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué. *Thèse de doctorat L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*. 15-28.

Delineau T., 1994, Les argiles du bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristalochimique, spéciation du fer et applications, Thèse INPL, 597 P.

Eary, L.E., Rai, D. (1989) *American Journal of Science*, 289, 180

Eisler, R., Laurel, M.D. (1986) Chromium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Biological Report 85 (1.6), Contaminated Hazard Reviews Report 6. US Department of the Interior, Fish and Wildlife Service.

Fallavier P., Babre D. et Breysse M., 1985, Détermination de la capacité d'échange cationique des sols tropicaux acides, *l'agronomie tropicale*, Vol.40, pp. 298-307

Farmer, V.C. (1998) Differing effects of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite. *Clay Minerals*, **33**, 601-604.

Favre, F. ; Jaunet, A.M. ; Pernes, M. ; Badraoui, M. ; Boivin, P. ; Tessier, D. (2004) Changes in clay organization due to structural iron reduction in a flooded vertisol *Clay Minerals.*, 39 (2) : 123-134.

Fendorf, S.E., Lamble, G.M., Stepleton, M.G., Kelly and M.J. Sparks D.L. (1994) Mechanisms of chromium (III) sorption on silica. 1. Cr (III) surface structure derived by extended X-ray absorption fine spectroscopy. *Environ. Sci. Technol* 28, 284–289.

Ferris, A. P. and Jepson, W. B. (1976). The cation exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays. *J. Colloid Interf. Sci.* 51, 245–259. *J. Colloid Interf. Sci.* 210, 43 – 54.

Franco F., Perez-Maqueda F., Perez-Dominguez J.L. (2003) The influence of ultra sound on the thermal behaviour of a well ordered kaolinite. *Thermochimica Acta* **404**, 71-79.

Frost R.L., Mako E., Kristof J., Horvath E., Klopogge J.T. (2001) Modification of Kaolinite Surfaces by Mechanochemical Treatment. *Langmuir* **17**, 4731-4738.

Fysh, Cashion J. D. and Clark P. E. (1983), Mössbauer effect studies of iron in kaolin: I. Structural iron *Clay Miner.* 31.

Klingelhöfer, G., Moris, R. V., Bernhardt, B., Schröder, C., Rodionov, D. S., de Souza Jr., P. A., Gellert, R., Evlanov, E. N., Zubkov, B., Foh, J., Bonnes, U., Kankleit, Eütlich, P., Ming, D. W., Renz, F., Wdowiak, T., Squyres, S. W., Arvidson, R. E. (2004) Jarosite and hematite at Meridiani Planum from opportunity's Mössbauer spectrometer: *Science* **306** (5702), 1740-1745.

Garfield N. Phys. (1998) - *Chem. Minerals*, **25**, 347-365.

La Grega (1994) Modeling leaching behavior of solidified wastes using back propagation neural networks *Ecotoxicology and safety*.

Guinier A., (1964) Théorie et technique de la radiocristallographie, 3eme ed., Dunod, Paris.

Heike, B. Bradl (2004). Adsorption of heavy metal ion on soils and soils constituents. *J. Colloid. Interf. Sci.* **277**, 1- 18.

Hug, S. L., Laubscher, H. U., James, B. R. (1997) - *Environ. Sci. Technol*, **31**, 160.

James, B. R., Bartlett R. J., J. (1983)- *Environ. Qual.* **12**. 177.

Hizal, J. and Apak, R., (2006). Modelling of copper (II) and lead (II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *J. Colloid Interf. Sci.* **295**, 1–13.

Huertas, F. J., Chou L., Wollast R. (1998) Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part I, surface species. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 417–431.

Kraepiel, M.L., Keller, K. and Morel, M.M. (1999). A model for metal adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* **210**, 43–54 (1999).

La Grega, M.D., Buckingham P.L. and Evans J.C., (1994) Hazardous Waste Management. McGraw-Hill, New York, p. 859.

Lackovic K., Angove M. J., Wells J. D. and Johnson B. B. (2003) Modeling the adsorption of Cd(II) onto Mulloorina illite and related clay minerals. *J. Colloid Interf. Sci.* **257**, 31–40.

Losi, M. E., Amrhein, C. (1994) Environmental Biochemistry of Chromium. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **13**: 91-121.

Losi, M. E., Amrhein, C. (1994) - Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. *Environmental Toxicological and chemistry.* **13** (11), 1727-1735.

Lytle, C., F. W. Lytle, (1998) Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by wetland plants. *Environmental Science and Technology* **32**, 3087-393.

Manceau, A., Chateigner, D. et Gates, W. P., Polarized EXAFS (1996) Distance-valence least-squares modeling (DVLS) and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement.

Morel, R., (1989) Les sols cultivés. Lavoisier, 373 P.

Marlet, S., N'Diaye, M. K. (1998). Evolution temporelle et variabilité spatiale des indicateurs de la dégradation des sols par alcalinisation et sodisation de l'Office du Niger- Tome 1, synthèse. Pôle Systèmes Irrigués, Etude et travaux 8. bibliotheque@cirad.fr

McBride, M. B. (1994) Environmental chemistry of soils. *Oxford University Press*

Méthodes d'analyses chimiques. (2003) *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec*

Michael, F., Hochella, Jr., Art, F. White (1990) Mineral-water interface geochemistry. *Mineralogical Society of America*, **23**, 288-289.

Michot L., François, M., Cases, J. M. (1990) Continuous volumetric procedure for gaz adsorption. A mean to study surface heterogeneity. *Langmuir*, **6**, 667-681.

Motta, M. M. and Miranda, C. F. (1989) Molybdate adsorption on kaolinite, montmorillonite, and illite: constant capacitance modeling. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**, 380–385.

Newman A. C. D., Brown G., (1987) The chemical constitution of clays. In Chemistry of Clays and Clay Minerals (ed. Newman, A.C.D.). *Mineralogical Society Monograph.* **6**, London, England, 1–128.

Nieboer, E., Jusys, A. A (1988) Biologic chemistry of chromium. *Advances in environmental Sciences and Technology* **20**: 21- 81.

Nordin, J., Persson, P., Laiti, E., Sjöberg, S. (1997) Adsorption-desorption kinetics of dicarboxylic acids on synthesized iron oxid. Nano-and mesoporous particule. *Langmuir*, **13** 4085 - 4093.

Otman A. (2005)- Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique. *Thèse de doctorat Université Blaise Pascal*, 48-61.

Parker, T.W. (1969) A classification of kaolinites by Infra Red Spectroscopy *Clays Minerals* **8** 135- 141.

Pascal, P. (1959)- Nouveau Traité de Chimie Minérale. *Masson* **14**: 167.

Plançon A., Giese, R. F., Snyder, R. (1988) The hinckley index for kaolinites *Clay Minerals* **23** (3) 249-260.

Poinsignon C., Djurado, Klein H., Strobel P., Thomas F. (2006) Electrochemical and surface properties of nanocrystalline α -MnO₂ in aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta*, **51**, 3076-3085.

Pourbaix, M. (1963)- Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C. *Atlas*: 258.

Sajidu, S.M.I., Persson, I., Masamba, W.R.L., Henry, E.M.T., Kayambazinhu, D. (2006) Removal of Cd²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ cations and AsO₄³⁻ anions from aqueous solutions by mixed clay from Tundulu in Malawi and characterisation of the clay, *Water SA* **32** (4) 519–526.

Samaké D., Jacob V., Thomas F., Baup S., Debionne J.L., Charlet L. (2008) A natural nanokaolinite clay from Niono (Mali) II Study of the properties and adsorption of Cr(III). *Water Resources* (to appear).

Sayed H. M., Villieras F., Razafitianamaharavo A., Michot L. (2005) Role of exchangeable Cations on Geometrical and Energetic Surface heterogeneity of Kaolinites. *Langmuir* **21**, 12283-12289.

Schegel M. (2000)- Adsorption du cobalt et du zinc sur l'hectorite et le quartz, à la nucléation hétérogène de phyllosilicates. *Thèse*.

Schindler, P.W. Hochella, M.F.Jr., White, A.F. (1990) (Eds.), Mineral–Water Interface Geochemistry, in: Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America. Washington, DC, 281.

Semeguem S. (1999) Etude de quelques aspects de la pollution du fleuve Niger à Bamako,

Serrano, S., Garrido, F., Campbell, C. G., Garcia-Gonzalez, M. T. (2005) Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain. *Geoderma*, **124**, 91-104.

Sherrer P., (1918) Bestimmung der grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Nach. Ges. Wiss. Göttingen. **2**, 96-100.

Spark, K. M., Wells, J. D., Johnson, B. B. (1995) Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *Eur. J. Soil Sci.* **46**, 633–640.

Sposito, G. (1984). The Surface Chemistry of Soils. *Oxford University Press*, New York

Strawn, D.G., Sparks, D.L J. (1999). The use of XAFS to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. *Colloid Interf. Sci.* **216** - 257.

Sylla. F., (2004)- Caractérisation de trois échantillons d'argile en provenance de Djenné et du pays Dogon. *Mémoire de DEA Université de Bamako* 1- 33.

Thorsten R. and MARTIN J. (1997) Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by combined anaerobic and aerobic treatment *Wat. Res.* **31**, (5) 1035-1046.

Togola L. (2004) Problématique de l'efficacité du traitement des effluents industriels de tanneries : Cas de la West African Tannery et de la Tannerie du Mali, impact sur l'eau du fleuve Niger, *Mémoire de fin d'étude DEA, Université de Bamako*.

Torapava, N., Davydov, D., Persson, I., (2008). Hydration and hydrolysis of chromium (III) in aqueous solution (unpublished results).

Touré, A., Zanen, S., Koné, N. (1997). La restructuration de l'Office du Niger. Contribution de Arpon III. Coopération néerlandaise. Office du Niger, Rapport technique.

linkinghub.elsevier.com.

Turcker M.E. (1981) Sedimentary petrology. An introduction. Blackwell ed..

Van der Marel H.W., Krhoner P. (1969) OH stretching vibrations in kaolinite and related minerals. *Cong.Mineral.Petrol.* **22**, 73-82.

Varret, F., Teillet J., (1976), Unpublished Mosfit Program, Université du Maine (France).

Villieras, F., Yvon, J., Cases, J. M., Zimmermann, J. L. Baeza, R. (1992) Dosage et localisation du fer II dans le talc et la chlorite par analyse spectrométrique des gaz de thermolyse. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, **315**, 1201 – 1206.

Villieras, F.; Michot, L. J.; Bardot, F.; Cases, J. M.; Francois, M.; Rudzinski, W. (1997), An Improved Derivative Isotherm Summation Method to Study Surface Heterogeneity of Clay Minerals. *Langmuir* **13** (5) 1104-111

Zachara, J. M., Schmidt R. L., Cowan, C. E, Ainsworth C. C. (1988) Chromate adsorption by kaolinite. *Clays and clay minerals* **36** 317-326.

Zhang Y., Charlet L., Schindler P. W. (1991)- Adsorption of protons, Fe(II) and Al(III) on lepidocrocite (γ -FeOOH). *Colloids and surfaces*, **63** 259-268.

Zhou P., Yan H. and Gu, B. (2005), Competitive complexation of metal ions with humic substances, *Chemosphere* **58**, 1327–1337.

www.nutrition.org/nutinfo.

WWW.afribone.ml

.

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I : CONSOMMATION DES PRINCIPAUX PRODUITS CHIMIQUES DE TRAITEMENT, AGENTS DE TANNAGE ET AUXILIAIRES UTILISES DANS UN PROCESSUS DE TANNAGE CLASSIQUE SUR PEAUX DE BOVINS SALEES	15
TABLEAU II : APERÇU DES ENTREES/SORTIES DE FABRICATION POUR UN PROCESSUS CLASSIQUE DE TANNAGE AU CHROME SUR DES PEAUX SALEES DE BOVINS, PAR TONNE DE PEAU BRUTE TRAITEE.	16
TABLEAU III : INTERVALLE DE pH CLE DU TANNAGE AU CHROME (DEGACHE E. ET AL., 2006)	18
TABLEAU IV : CONCENTRATIONS MOYENNES EN CHROME DANS DIFFERENTS MINERAUX (D'APRES OTMAN A., 2005)	20
TABLEAU V : SURFACE SPECIFIQUE ET CAPACITE D'ECHANGES CATIONIQUES (C.E.C) DE QUELQUES MINERAUX ARGILEUX (D'APRES MOREL , 1996).....	31
TABLEAU VI : ANALYSE QUALITATIVE PAR ICP-AES.	60
TABLEAU VII : ANALYSE QUALITATIVE DES PRELEVEMENTS DE L'EAU DU « TONNEAU » ET DE L'EAU DE « SEPTEMBRE ». (ANALYSE EFFECTUEE AU LABORATOIRE TERA ENVIRONNEMENT SUR CHROMATOGRAPHE ELECTRONIQUE)	61
TABLEAU VIII : COMPARAISON DE LA CONCENTRATION EN CHROME TOTAL DE L'EAU DU TONNEAU (PHASE LIQUIDE) OBTENUE PAR ABSORPTION ATOMIQUE ET ABSORPTION MOLECULAIRE.....	62
TABLEAU IX : COMPARAISON DE LA CONCENTRATION EN CHROME TOTAL DE L'EAU DU TONNEAU (PHASE SOLIDE) OBTENUE PAR ABSORPTION ATOMIQUE ET ABSORPTION MOLECULAIRE.....	62
TABLEAU X : ANALYSE QUANTITATIVE DU CHROME VI ET DU CHROME TOTAL PAR LA METHODE DE LA DIPHENYLCARBAZIDE DANS LA PHASE AQUEUSE.	63
TABLEAU XI: ANALYSE QUANTITATIVE DU CHROME (VI) ET DU CHROME (III) PAR LA METHODE DE LA DIPHENYLCARBAZIDE DANS LA PHASE PARTICULAIRE.	63
TABLEAU XII : COMPOSES ORGANIQUES DECELES DANS LES EAUX DU COLLECTEUR	65
TABLEAU XIII : ANALYSE QUALITATIVE DE L'EAU DU TONNEAU ET DE L'EAU DU COLLECTEUR (ANALYSE EFFECTUEE AU LABORATOIRE TERA ENVIRONNEMENT SUR CHROMATOGRAPHE ELECTRONIQUE)	66
TABLEAU XIV : INFLUENCE DES PARAMETRES D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT D'EXTRACTION DES COMPOSES SUR LA FIBRE. A) EN IMMERSION ; B) ESPACE DE TETE ; C) % DE NaCl DANS LA SOLUTION SPME. Δx – L'INCERTITUDE ABSOLUE, % Δx - LE POURCENTAGE D'ERREUR A 99% D'INTERVALLE DE CONFIANCE.	73
TABLEAU XV: RESULTAT DE L'ANALYSE GRANULOMETRIQUE	77
TABLEAU XVI : CARACTERISTIQUES CRISTALLOCHIMIQUES DE L'ARGILE MB	79
TABLEAU XVII: LA CAPACITE D'ADSORPTION DE Cr(III) SUR L'ARGILE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION A pH 4	81
TABLEAU XVIII: ISOTHERME D'ADSORPTION DU CHROME IONS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION, A pH 11	84
TABLEAU XIX: ADSORPTION DU CR EN FONCTION DU pH A CONCENTRATION 1mmol/L EN CR	87

TABLEAU XX: CONSTANTES DE FORMATION DES COMPLEXES DE SURFACE SUR LA KAOLINITE, ET DE FORMATION DES ESPECES AQUEUSES DE Cr(VI) (ZAHARA ET AL., 1988).....	89
TABLEAU XXI: PARAMETRES UTILISES POUR LA MODELISATION DE L' ADSORPTION DE Cr(VI).....	90
TABLEAU XXII: EVOLUTION DES PARAMETRES DE LA SOLUTION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DU CHROME..	93
TABLEAU XXIII : EFFET DU FER SUR LES PARAMETRES DES EFFLUENTS DE TANNERIE.....	93
TABLEAU XXIV : EFFET DE L' ALUMINIUM SUR LES PARAMETRES DES EFFLUENTS DE TANNERIE.....	94
TABLEAU XXV : INFLUENCE DE LA QUANTITE DE FER SUR LE TRAITEMENT DE L'EFFLUENT AVEC DE L' ARGILE ([ARGILE]=0,5G/L, TEMPS DE CONTACT 1 HEURE)	94
TABLEAU XXVI : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L' ARGILE SUR LES PARAMETRES DES EFFLUENTS DE TANNERIE.	95
TABLEAU XXVII: INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR L' ADSORPTION DU CHROME EN PRESENCE DE L' ARGILE.	95
TABLEAU XXVIII : INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR LES PARAMETRES DES EFFLUENTS DE TANNERIE EN PRESENCE DE L' ARGILE ET DU FER.....	96

LISTE DES FIGURES

FIGURE I: (A) ET (B) TANNERIES ARTISANALES AUX BORDS DU FLEUVE NIGER A BAMAKO ; (C) POINT DE PRELEVEMENT DES EFFLUENTS DE LA TAMALI	13
FIGURE II : CRISTAUX DE CHLORITE ET DE KAOLINITE VUS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (10 μ m) (MOREL R. 1996)	29
FIGURE III: SCHEMA DE PRINCIPE D'UN SPECTROPHOTOMETRE ET EXPRESSION DE LA LOI DE BEER-LAMBERT	34
FIGURE IV. SCHEMA D'UN CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE.	40
FIGURE V : SCHEMA DE LA TRAJECTOIRE DES IONS A TRAVERS UN CHAMP MAGNETIQUE DANS UN SPECTROMETRE DE MASSE	43
FIGURE VI: SCHEMA DE PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	49
FIGURE VII: SCHEMA D'UN MEB EQUIPE D'UN DETECTEUR DE RAYONS X « EDS »	50
FIGURE VIII: A. INFLUENCE DU TEMPS D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT DE LA FIBRE SPME EN ESPACE DE TETE,..	71
FIGURE IX. INFLUENCE DE NaCl SUR LE RENDEMENT DE L'EXTRACTION DE LA FIBRE SPME (TEMPS D'EXTRACTION	72
FIGURE X: ISOTHERME D'ADSORPTION DU Cr(III) SUR L' ARGILE BRUTE (MB) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION A pH 4. A) QUANTITE DE Cr ADSORBEE; B) % DE Cr ADSORBE; C) LOGARITHME DE L' ADSORPTION DU CHROME PAR KILOGRAMME DE SOLIDE. CONCENTRATION DE L' ARGILE 10 G/L, pH 4, TEMPS DE CONTACT 4 HEURES.....	83
FIGURE XI : ISOTHERME D'ADSORPTION DE Cr (III) SUR L' ARGILE BRUTE (MB) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION A pH 11. CONCENTRATION DE L' ARGILE 10 G/L, TEMPS DE CONTACT 4 HEURES.	84
FIGURE XII. LOGARITHME DE L' ADSORPTION DU CHROME SUR LA KAOLINITE A pH 4 [ARGILE] = 10G/L), TEMPS DE CONTACT 4 HEURES.	85
FIGURE XIV:GRAPHIQUE DE MODELISATION DU CHROME (VI) PAR GRFIT	91

PUBLICATIONS SOUMISES

Paper I

A Natural nanokaolinite clay from Marakabassi (Niono, Mali). Structure and surface characterization

SAMAKE Drissa¹⁾²⁾, THOMAS Fabien³⁾, GRENECHE Jean-Marc⁴⁾
POINSIGNON Christiane⁵⁾ PLEA Mama²⁾, DEBIONNE Jean Louis⁶⁾,
CHARLET Laurent¹⁾,

1) *Environmental Geochemistry Group, LGIT, Maison des Géosciences,
Université de Grenoble 1 - CNRS, F- 38041 Grenoble Cedex.*

2) *Université de Bamako Faculté des Sciences et Techniques BpE3206 Badalabougou Mali
e-mail samakeivanov@yahoo.fr tel 00223 630 89 76*

3) *LEM Laboratoire Environnement et Minéralurgie, Nancy-Université, UMR 7569 CNRS/INPL,
BP40, F-54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, France.*

4) *Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UMR CNRS 6087, Université du Maine, Avenue Olivier
Messiaen, F-72085 Le Mans cedex, France*

5) *Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces, ENS Electrochimie Electrometallurgie
de Grenoble UMR 5631 CNSR/ INPG, BP 75 F-38402 St Martin d'Hères Cedex, France*

6) *Institut Universitaire de Technologie Département de Chimie. University Joseph Fourier, 30 cours
Gambetta, F- 38000 Grenoble.*

Abstract

A clay from Marakabassy (MB) close to Niono (Mali) is here carefully characterized prior to the study of its ability to adsorb chromium (III). This material exhibits a large specific surface area ($64 \text{ m}^2/\text{g}$) and a high cation exchange capacity ($0.34 \text{ mol.e}^-\cdot\text{Kg}^{-1}$). Chemical analysis with a $1.53 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio confirms the results of structural characterization, which shows that the major mineral is kaolinite with small amounts of smectite, quartz and illite. SEM images show the nanometric size of the crystallites. IR spectra evidence the presence of Fe^{3+} in octahedral substitution sites within kaolinite, confirmed by Mössbauer spectrometry. Fe^{3+} is also present in 7 to 15 nm crystalline grains of goethite. Low Pressure Argon and Nitrogen adsorption isotherms further demonstrate the presence of two types of sites of high energy related to lateral and basal faces. Electrokinetic measurements indicate an IEP at pH 2, while for higher pH values the surface charge is continuously negative ($\zeta = -27 \text{ mV}$).

Keywords: Cation adsorption, kaolinite clay, nanoparticles, surface properties, surface energy.

Introduction

Effluents from metallurgical and chemical industries, ceramics, electro-galvanization, textile industries and tanneries are potential sources of water pollution by chromium ions in Mali. Chromium ions cause serious cases of acute toxicity and diseases such as lung cancer and kidney failure. Various methods such as ion exchange, electro dialysis, reverse osmosis and hydrometallurgical technologies have been used in parallel with precipitation and adsorption for chromium removal from environmental aqueous effluents, but all these methods are expensive (La Grega *et al.*, 1994). Kaolinite is an abundant clay mineral in Mali (Plea *et al.*, 2004) and its use as adsorbent would be very convenient for the treatment of these effluents. Adsorption of metal ions from aqueous solution on oxides, clay minerals has been a subject of interest in chemistry as well as in other research areas. It is considered that the adsorption of heavy metal ions and complexes on clay minerals occurs as a result of ion exchange, surface complexation, hydrophobic and electrostatic interaction (Kraepiel *et al.*, 1999) and is controlled by parameters such as that clays charge characteristics. Charge characteristics include the reactivity and concentration of active sites and the cation exchange capacity which has two components: namely the permanent negative charge generated by isomorphous substitutions within the tetrahedral and octahedral sheets of the silicate layers and the pH dependent charge arising from the dissociation of edge hydroxyl groups. Kaolinite is often assumed to have low to zero permanent structural charge, although ESR studies have demonstrated the isomorphous substitution of Mn and Fe within kaolinite (Muller *et al.*, 1985b). Conversely, the pH variable charge will be proportional to the concentration of edge surface site, i.e. of edge/basal plane surface area ratio. The pH-dependent charge may further arise from the dissociation of other acid groups present in the non treated clay material such as humic acids (Serrano *et al.*, 2005). In addition to the clay charge properties, metal uptake is also influenced by the metal ion characteristic such as its radius, charge size and hard – soft acid – base properties (McBride, 1994).

In the present study, a local clay is investigated which in a companion paper (Samaké *et al.*, submitted) is shown to be an appropriate adsorbent material to treat the effluents generated by tanneries. The natural kaolinite comes from Marakabassy (MB) (Mali). The aim of this work is to fully characterize the textural and surface properties of this kaolinite in view to understand its high cation exchange capacity and good performances for Cr^{III} adsorption.

2 Field site

The “MB clay” used in the present study was collected in Marakabassy (MB), a small town close to Niono located at 300 km North from Bamako (Mali). Sampling area (GPS coordinates : 5. 9910621° West, 14.5510376° North) is located in the Niger River inner delta, on the South side of "lower Kala "(12 degrees North), near Niono, a city located 115 km north of Segou, 350 km north-east of Bamako (Figure 1). The sample was taken 6-8 meters below the ground surface.

The underground structure includes three geological units of different thickness (Barral and al., 1996): the infra Cambrian substratum, the Continental Terminal and the Alluvial Coverage. At the bottom, *the Infra Cambrian Substratum* (or ICS, 580-400 million years old rock) consists of sandstone and schist. It is crossed by fractures, diaclasses and fissures allowing important circulation of water. The roof of the ICS horizon is 30 m below the surface. Above, *the Continental Terminal* (or CT, a 25 to 28 millions years old formation) includes layers of clays, sandy clays and sands intercalated with levels of gravels, quartz and clayey or sintered lateritic horizons. The CT thickness varies from 10 to 60 meters. Further above, and to the top of the profile, *Alluvial Deposits* (AD) are found which were formed when the Western African craton subsidence occurred and comprise old or recent alluvia brought by former and present Niger River. The AD is 5 to 10 meters thick, and includes the clay investigated in the present study which was taken from 1 to 1.5 meter.

Three pedological and morphological units are distinguished in the Niger inner delta (Marlet and Diaye, 1998): high sandy lifting, depressions between the sandy heights and decantation basins. *The high sandy lifting* comprises different *Seno* soils types. They consist in sands and silts and are located on both the two sides of the old outflows; they were often used for the irrigation channels installation. The depressions between the sandy heights are made of *Danga* type soils. They consist in decantation basins and small lifting made of muddy and clay-muddy materials covering clayey deposits. *The decantation basins* were submitted to a long period of flood when the inner delta was still functional. They are composed of clayey soils having a structure of two types: a coarse prismatic structure (soils of *Dian* type) or a structure of grained or polyhedral fine surface (soils of *Moursi* type). The clayey fraction amount increases from *Seno* to *Danga*, *Dian* and *Moursi* soils. Clays are of illite, kaolinite and smectite types.

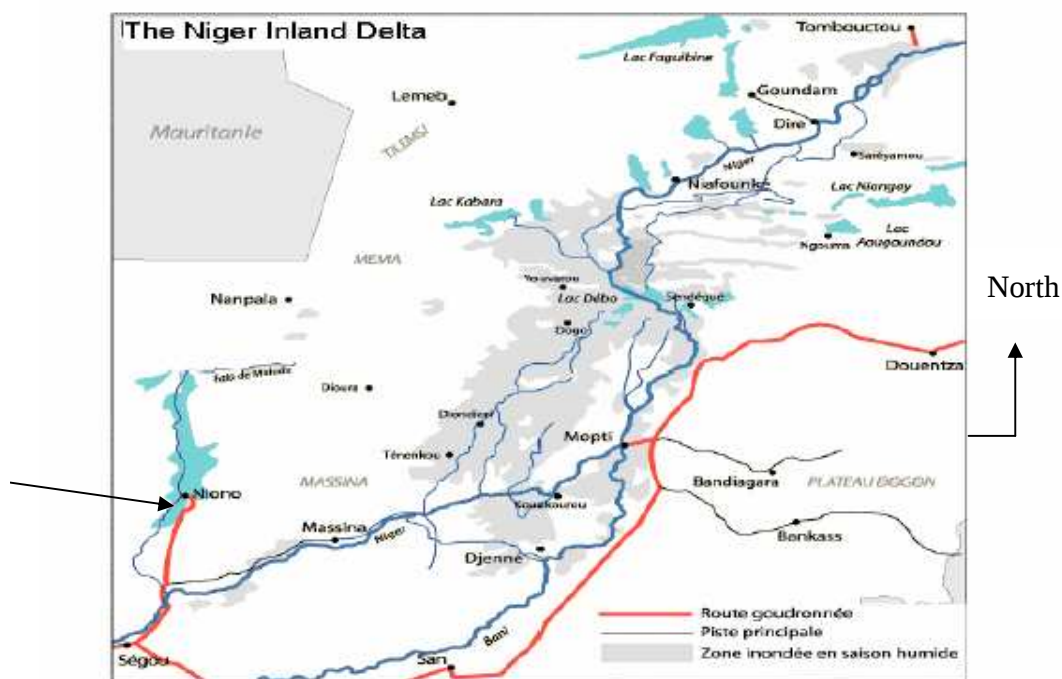


Figure 1. Map of the Niger River Inland Delta in Mali. Flooded area during humid season are depicted in grey. Beside rivers earth and asphalt roads are depicted.

3. Experimental methods

3.1 Sample preparation.

After collecting, the clay was manually ground, analysed and used as adsorbent in the raw form to be in conformity with its use. For the present study, separation of the micrometric grain clay size fraction was performed by sedimentation according to the Stokes law, after destruction of the organic matter using oxygen peroxide and pyrophosphate dispersion.

3.2 Chemical, Structural and Surface characterization

X-Ray diffraction patterns were recorded using a D8 Bruker diffractometer with a Co K α radiation ($\lambda=1.7890 \text{ \AA}$). Four samples were analyzed: unoriented powders of rough samples, oriented samples of the $< 2 \mu\text{m}$ fraction prepared by sedimentation, oriented samples soaked with ethylene-glycol in order to detect the presence of swelling clays, and oriented samples after

550°C heating in order to confirm the presence of illite. For TEM studies, an aliquot of < 2 µm clay fraction was suspended in ethanol under ultra-sonication and a drop of resulting suspension was then evaporated on a carbon-coated copper grid. Observations were performed using a Philips CM20 transmission electron microscope operating at 200 kV equipped with an EDX energy dispersive X-ray spectrometer. IR spectra were recorded in transmission geometry on pellets made of 19 % clay in KBr using a Bruker Fourier Transform Interferometer IFS 55. Mössbauer effect measurements were performed to probe Fe valency states, to estimate their proportions (in terms of atomic Fe fraction) and to get further relevant information from hyperfine parameters allowing thus their localization. A preliminary Mössbauer spectrum was first obtained in situ at 300K on the raw material using the miniaturized MIMOS II equipment (Klingelhöfer et al., 2004). The average information depth for Mössbauer data is of the order of 150–300 µm. Then further spectra were collected at 300K and 77K on the fine granulometry fraction of the clay material with different velocities by means of a conventional transmission spectrometer using a ^{57}Co (Rh) source and an α -Fe foil as calibration sample. The Mössbauer spectra were fitted by using the MOSFIT program (F. Varret and J. Teillet, 1976). Three samples of 378, 375 and 390 mg weight (i.e. about 15 mg of Fe content) were studied. TGA and TDA diagrams were recorded on a SETARAM MTA micro balance with a 5°C/mn heating rate from ambient temperature to 1000°C under Ar sweep. Cation exchange capacity was measured by the cobaltihexamine method. Chemical analysis of the clay material was performed with a Quantometer Jobin Yvon 70-P with ICP (Inductively Coupled Plasma) after sample fusion in lithium metaborate and dissolution in deionized water. Specific surface area and energy of surfaces sites were determined by low pressure adsorption isotherms of argon and nitrogen at 77 K, recorded on a lab-built automatic quasi-equilibrium volumetric setup (Michot et al., 1990, Villieras et al., 1992, 1997) using the protocol given by Sayed Hassan et al. (2005). Electrokinetic measurements were obtained by electrophoresis using a Zetaphoremeter IV from CAD Instrumentation Company. The electrophoretic mobility was converted into the Zeta potential after the Smoluchowski equation. The measurements were achieved in NaNO_3 solutions of 10^{-1} , 10^{-2} and 10^{-3} M in ultra pure water.

4 Results and discussion

4.1 Chemical composition and morphology.

The X Ray diffractogram (Figure XIIa) is dominated by lines of kaolinite and shows the presence of some impurities, such as smectite, illite and quartz. The presence of a continuous background below the well resolved diffraction lines of kaolinite reveals the presence of an amorphous or nanometric phase nearby the well crystallised kaolinite particles. Analysis of the dry adsorbent yielded the composition in weight percent given in Table XVI. The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio is equal to 1.53, slightly at odds with the 1.18 ratio expected for pure kaolinite. However it allows the material to be considered as mainly constituted of kaolinite with a little amount of additionnal pure SiO_2 . A 6% Fe_2O_3 can be related to Fe in substitution in octahedral or tetrahedral sheet of kaolinite, as well as in smectite/illite, as suggested by the low percentage of MgO , Na_2O and K_2O . Fe ion can also be present as colloïdal hydroxides contributing to the continuous background observed in the X-Ray diagram given in Figure 2a. The presence of Ca could indicate the presence of carbonate.

Tableau 1: Results of chemical and TEM-EDX analysis of Marakabassi (MB) clay

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	Loss on ignition
	45.75%,	29.90%,	1.00%,	6.03%,	0.81%,	0.75%	0.10%,	0.67%	0,02%	13,04%.
EDX	Si	Al	O	Fe	Ca	Mg	Na	K	Mn	
Wt%	25.30	19.82	47.35	5.94	0.63	0.43	0.1	0.43	0	
At %	18.96	15.47	62.30	2.24	0.33	0.38	0.09	0.23		

The Marakabassy clay is essentially composed of very small clay particles, most of them below 0,2 μm , with angular shape and low contrast (Figure XII). A very small amount of iron oxides particles were observed. EDX analyses show that the Si/Al ratio slightly exceeds 1 (Table XVI) indicating the predominance of kaolinite and the presence of small amounts of 2:1 clays such as smectite or illite. Fe and Mg are uniformly distributed over the clay particles, and were interpreted as substituents in the crystal array of the clays and deposit of nanocrystalline grains of goethite. The heterogeneous dispersion of Si with small spots of high Si density reveals the presence of nanoparticles of SiO₂.

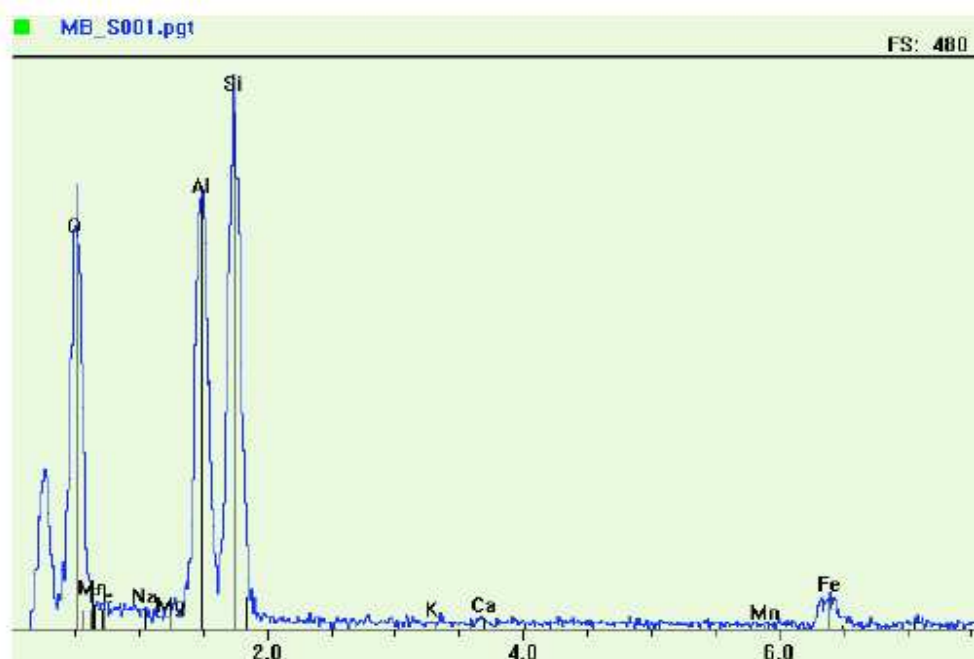
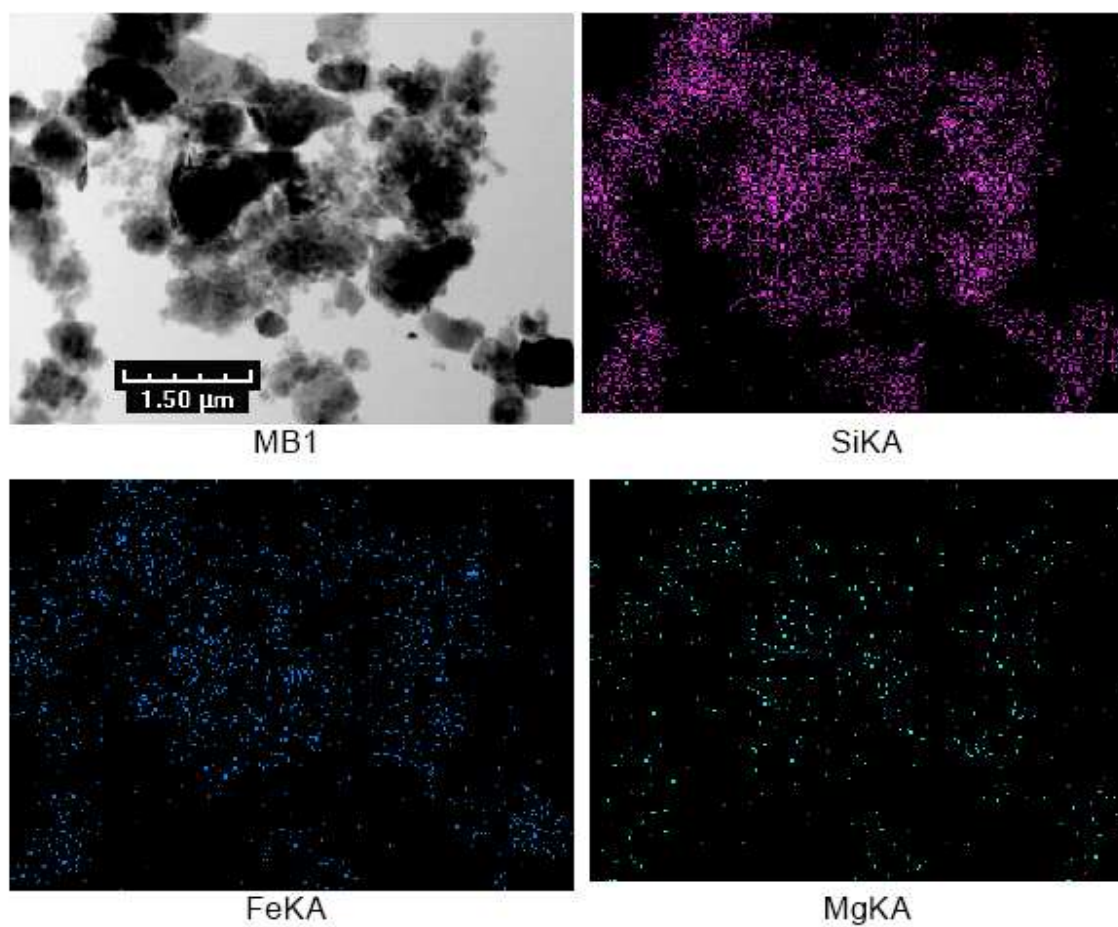
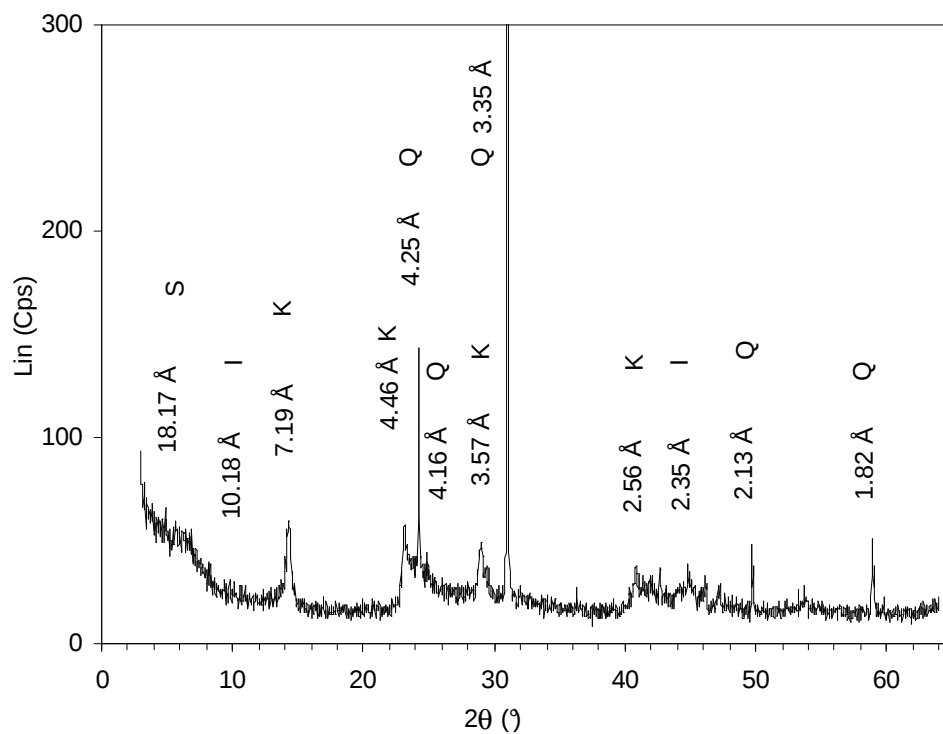


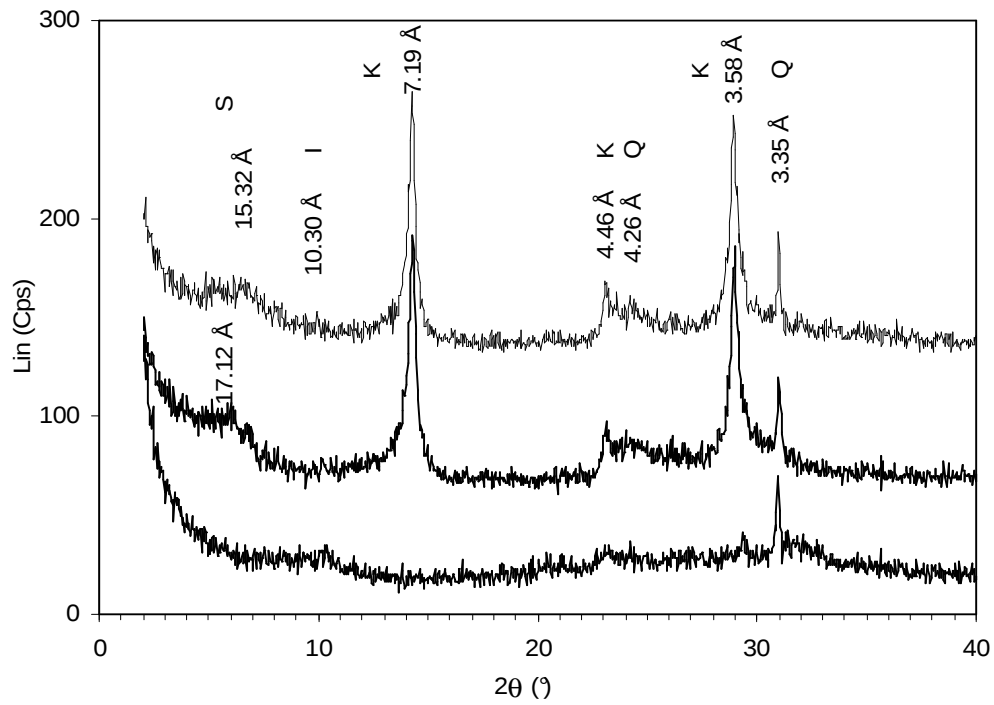
Figure 2: TEM images and EDX analyses of the Marakabassi clay (< 2 μm fraction).

4.2 Structural properties

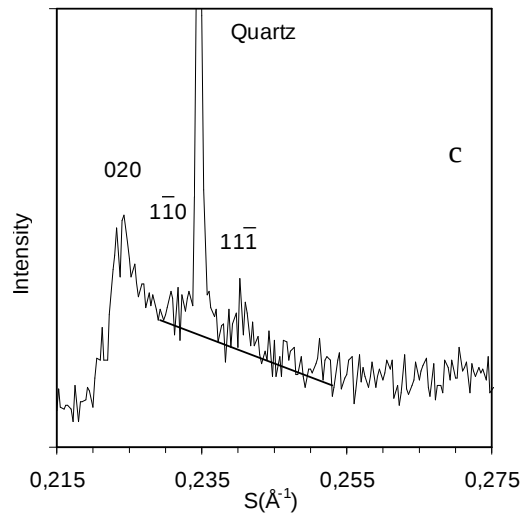
The X-Ray powder diffractogram of the initial material in Figure XII is dominated by the lines of kaolinite (7.19, 4.46 , 3.57 2.56,Å) and shows the presence of small amounts of smectite (modulation around 15 Å) and illite (10.18 and 2.35 Å).



a) Powder diagram of the raw material



b) Oriented preparation of the <2 μm fraction



c) Calculation of the Hinckley index

*Figure 3: X-Ray diffractograms of the Marakabassy clay (Co-K α radiation).
a) Powder diagram of the raw material – b) Oriented preparation of the <2 μm fraction – c)
Calculation of the Hinckley index. (K: kaolinite – I: illite – S: smectite – Q: quartz)*

The degree of crystalline order of kaolinite can be quantified by calculating the Hinckley Index (Plançon et al., 1988), which is the ratio of the sum of the heights of the reflections $(0\bar{1}0)$ and $(11\bar{1})$ measured from the inter-peak background, and of the height of the $(1\bar{1}0)$ peak measured from the general background (Fig. XIIc). The Hinckley index of the Marakabassy kaolinite is 0.42, which indicates a very high degree of disorder, according to the general scale which ranges from 0.2 to 1.5.

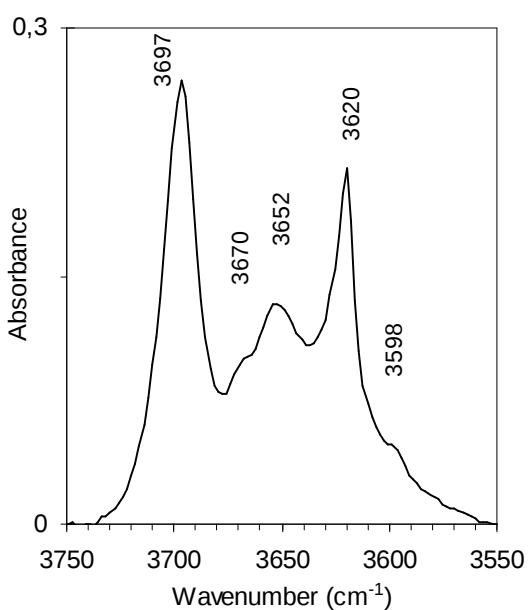
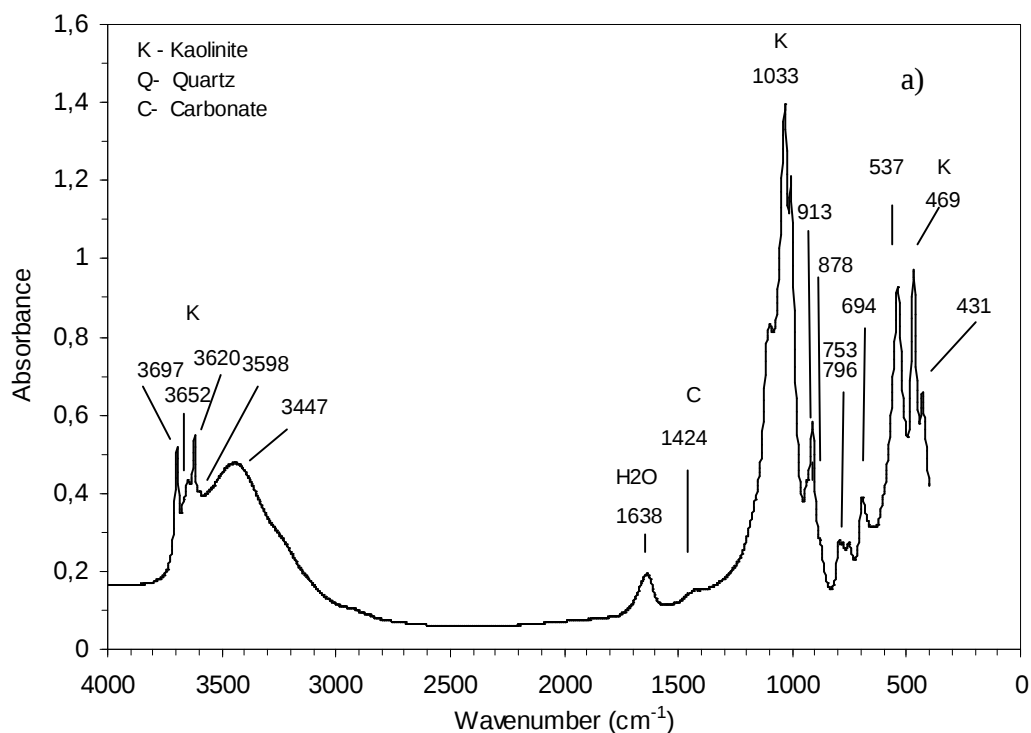
The X-ray pattern of an oriented preparation of the fine ($<2\mu\text{m}$) fraction (Figure 3XII-3) confirms the presence of kaolinite, quartz, smectite and illite in decreasing order. Expansion of smectites by ethylene glycol shifts the $15.32\text{ \AA}$ line towards $17.12\text{ \AA}$. Thermal treatments at 550°C releases only illite, which is identified by the remaining $10.30\text{ \AA}$ line, and quartz. The half-height width of the 001 peak of kaolinite at $7.19\text{ \AA}$ (Fig. XIIb) is a measure of the crystalline domain, after the Scherrer equation. The calculation yields a thickness of 26 nm, which suggests that the layered kaolinite particles are very thin.

The IR spectrum presented in Figure XIIIa confirms the predominance of the kaolinite phase. It is characteristic of a well crystallised kaolinite as indicated by the four OH stretching modes resolved at 3697 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} , 3652 cm^{-1} (external OH) and 3620 cm^{-1} (internal OH) belonging to the octahedral OH-Al groups as indicated in Figure XIIb (Farmer, 1964 and Parker, 1969). Intensity and resolution of the 3670 cm^{-1} , 3652 cm^{-1} modes generated by the coupling of two of the three external OH oscillators allow to quantify the cristallinity of the clay as proposed by Van der Marel (1969) and later by Cases *et al.* (1982). These authors defined a p_2 criterion as the intensity ratio of the 3670 cm^{-1} and 3652 cm^{-1} modes: p_2 is practically 1 for a well crystallized kaolinite, it increases when the amount of crystalline defects increases.

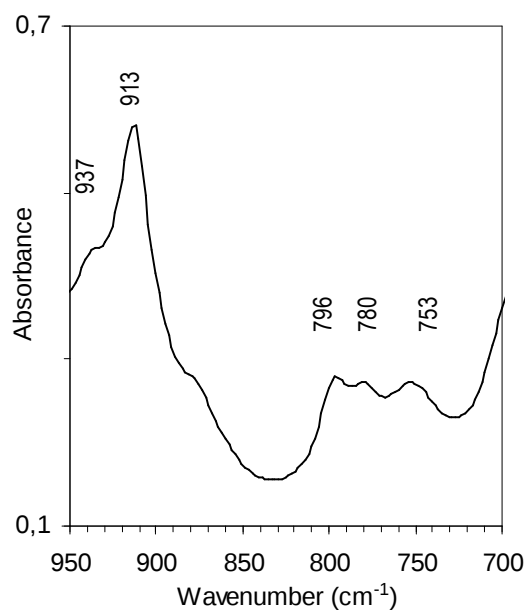
$$p_2 = I/I_0(3670\text{ cm}^{-1}) / I/I_0(3652\text{ cm}^{-1})$$

Here, the 3670 cm^{-1} mode is poorly resolved, and the p_2 value is larger than 1 indicating a poorly crystallized kaolinite, as already shown by XRD (Figure XII).

The stretching modes of external OH groups which represent the proton motion in front of the Al-O bond generate an absorption mode at 915 cm^{-1} exhibiting on the high frequency side a shoulder at 938 cm^{-1} . The resolution of this 938 cm^{-1} stretching mode is also shown by Cases *et al* as an index of the kaolinite crystallinity. A shoulder at 3598 cm^{-1} identified as OH- Fe^{3+} -Al stretching mode, is associated to the 878 cm^{-1} bending mode (Figure XIIIc): it reveals the presence of Fe^{3+} ion in substitution to Al in the octahedral sheet.



b)



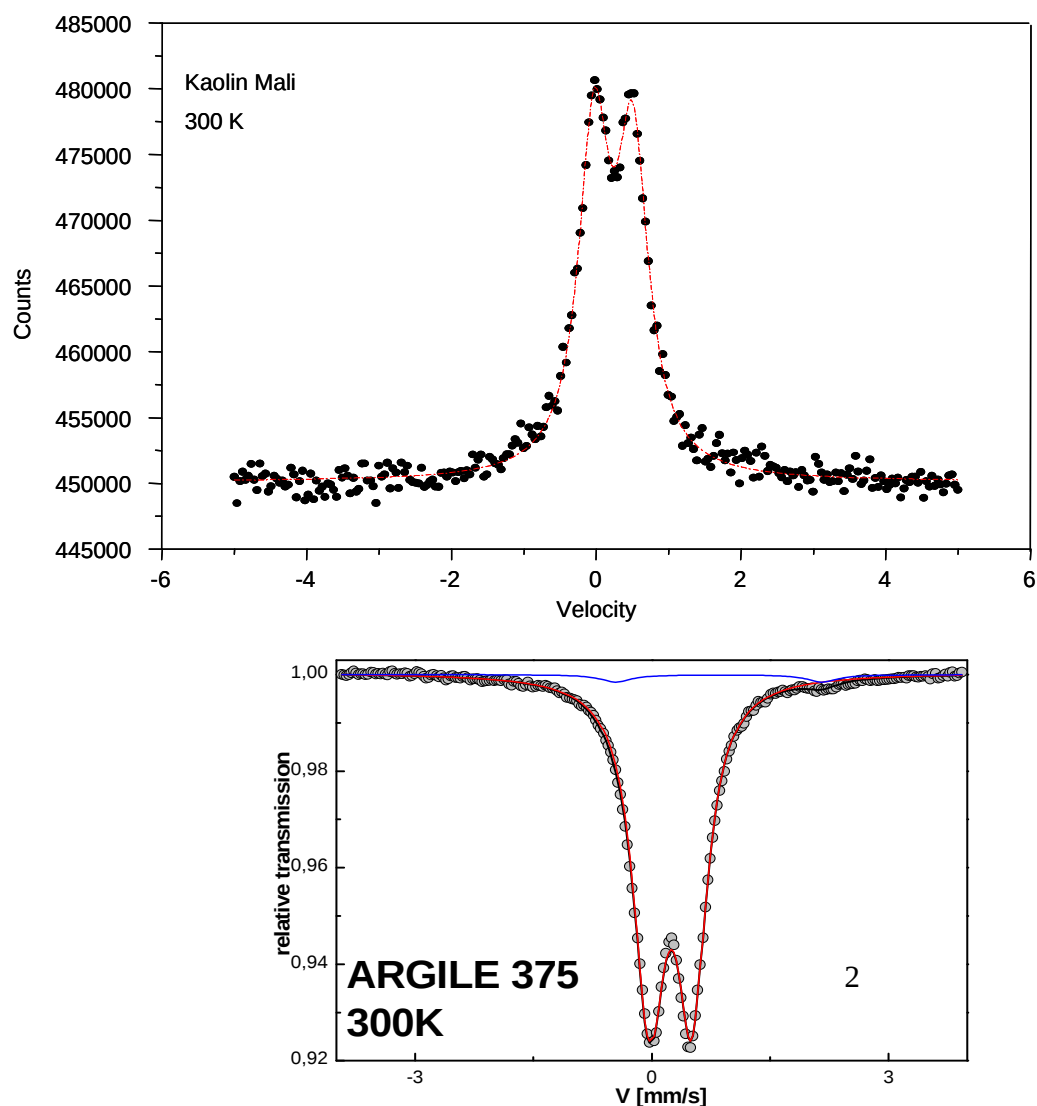
c)

Figure 4. Infrared spectra of bulk clay. a) Complete spectrum, b) Domain of OH stretching (linear baseline between 3750 and 3550 cm^{-1}), c) Domain of OH bending

The wide stretching mode at 3447 cm^{-1} associated with the 1638 cm^{-1} bending mode of molecular water indicates that a large amount of water is bound to the clay. In addition the stretching mode

at 1424 cm^{-1} is assigned to the presence of carbonate and the triplet at 796 cm^{-1} , 780 and 753 cm^{-1} to the stretching modes of SiO_2 .

The status of Fe appears on the 300K Mössbauer spectrum of the raw material (Figure XIV-1), which essentially consists of a quadrupolar doublet with a isomer shift of $0,35\text{ mm.s}^{-1}$ characteristic of octahedral FeIII in clays (Fysh et al. 1983) and a quadrupolar splitting $0,53\text{ mm.s}^{-1}$. This information is also present on the Mössbauer spectra of the fine fraction very similar for the three examined samples. Only those obtained on the second are illustrated in Figure XIV-2 while the refined hyperfine data extracted from those spectra are listed in Table XIII.



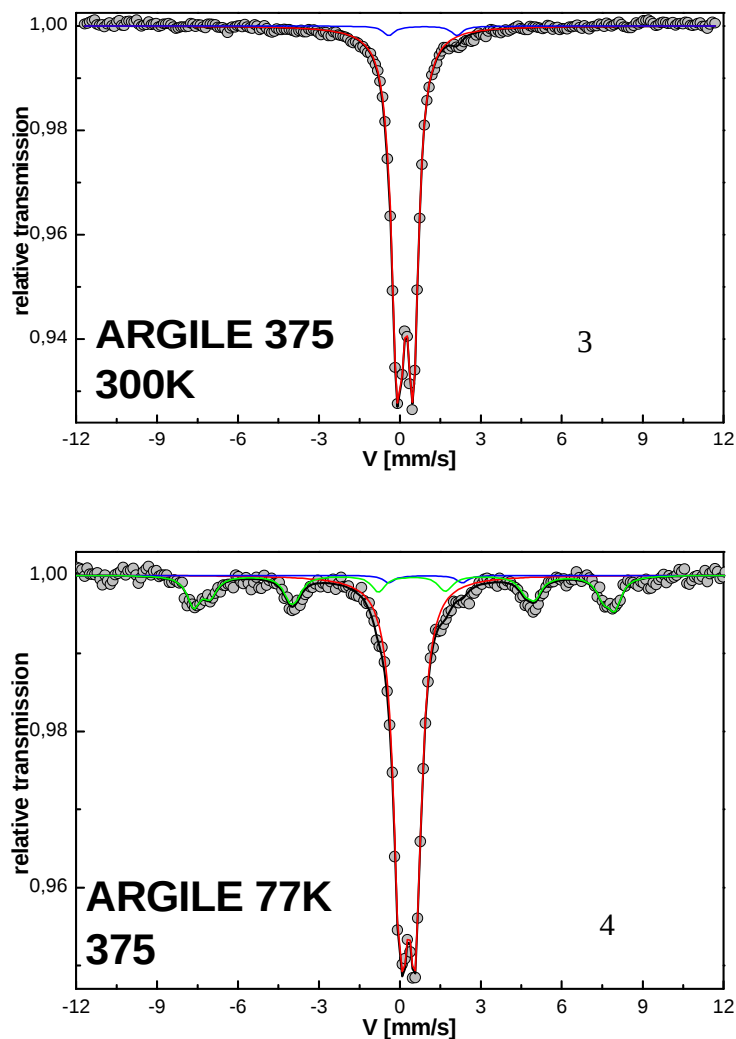


Figure 5: Mössbauer spectrum of the Marakabassi clay (raw sample)

From the 300K spectrum recorded at 12 mm/s, one observes clearly at the centre a quadrupolar doublet while the outer part remains rather flat, suggesting the absence of Fe based magnetic phases. When collecting the 300K Mössbauer spectrum at 4 mm/s, one observes a small peak at about 2mm/s in addition to the prevailing quadrupolar doublet. The refinement of this spectrum requires at least 2 quadrupolar components. As listed in Table XIII, the isomer shift value of the main component (98%) is typical of High Spin state Fe^{3+} located in octahedral coordination while that of the minor component has to be rather attributed to the presence of Fe^{2+} . Such a description has been successfully achieved with the large velocity spectrum, giving rise to the same qualitative and quantitative conclusions. Furthermore the slight asymmetry of the intense central doublet could be assigned to the contribution of a low percentage of Fe^{3+} in tetrahedral coordination which does not exceed 5%.

Table 2: Characteristics of Mossbauer spectra of the <2 μm clay fraction.

T°K	Velocity (mm/s)	Isomeric shift (IS) (mm/s)	Line width (mm/s)	Quadrupolar splitting (QS) (mm/s)	Fe ³⁺ %	Fe ²⁺ %
300 K	4 mm/s	0.26	0.46	0.52	98 %	
		0.98	0.47	2.58		2 %
300 K	12 mm/s	0.33	0.49	0.50	97 %	
		0.97	0.50	2.42		3 %
77 K	12 mm/s	0.45	0.55	0.48	74 %	
		1.11	0.50	2.64		2 %
		0.48	0.61	- 0.31	15 %	
		0.50	0.61	- 0.15	9 %	

At 77K, a magnetic sextet with broadened and asymmetrical lines occurs in addition to the central quadrupolar doublet. The fitting model involves two quadrupolar doublets and at least 2 magnetic components to well describe the sextet (see hyperfine data listed in Table XIII). The refined values of hyperfine parameters confirm previous conclusions, i.e. a majority of Fe³⁺ and a minority of Fe²⁺. Taking into account the values of the quadrupolar shift, the magnetic component is assigned to ultra fine particles of goethite. Indeed it is well established that the Néel temperature of goethite is about 400 K and the confinement effect into nanometer size particles originates the presence of super paramagnetic fluctuations: both the quadrupolar structure at 300K and the magnetic one at 77K suggest particles of goethite less than 15 nm. The broadening and asymmetry of the lines might be due to grain size distribution (5-15 nm), the role of the matrix and/or the presence of other elements (Al ...). It is difficult to give deeper and reasonable description. The nanometre grain size of goethite is attributed to its growth in a restricted volume, for example as an intergrowth with kaolinite nanometer size particles. That is confirmed by the TEM-EDX images of Figure XI on which Fe distribution overlaps to the one of Si.

From these measurements and those performed on the other two samples, it appears that Fe³⁺ occurs mainly in octahedral coordinence (98%) while Fe²⁺ content remains extremely low. Fe³⁺ is consequently related to kaolinite and goethite, Fe substitution in the octahedral sheet of the clays does not affect their CEC. Chemical analysis shows that its occurrence in the clay sample is less than 6% in weight: thus goethite represents less than 2% of the whole sample that is obviously not detectable in XRD pattern and IR spectra.

Weight loss recorded during annealing of the clay up to 900°C (Figure XV) occurs mainly in two steps. The first weight loss (6%) is due to elimination of molecular water between 25°C and 90°C with the maximum loss at 55°C. This relatively high amount can be attributed to surface water on kaolinite, hydration water of exchangeable cations and interlayer water in smectite,.

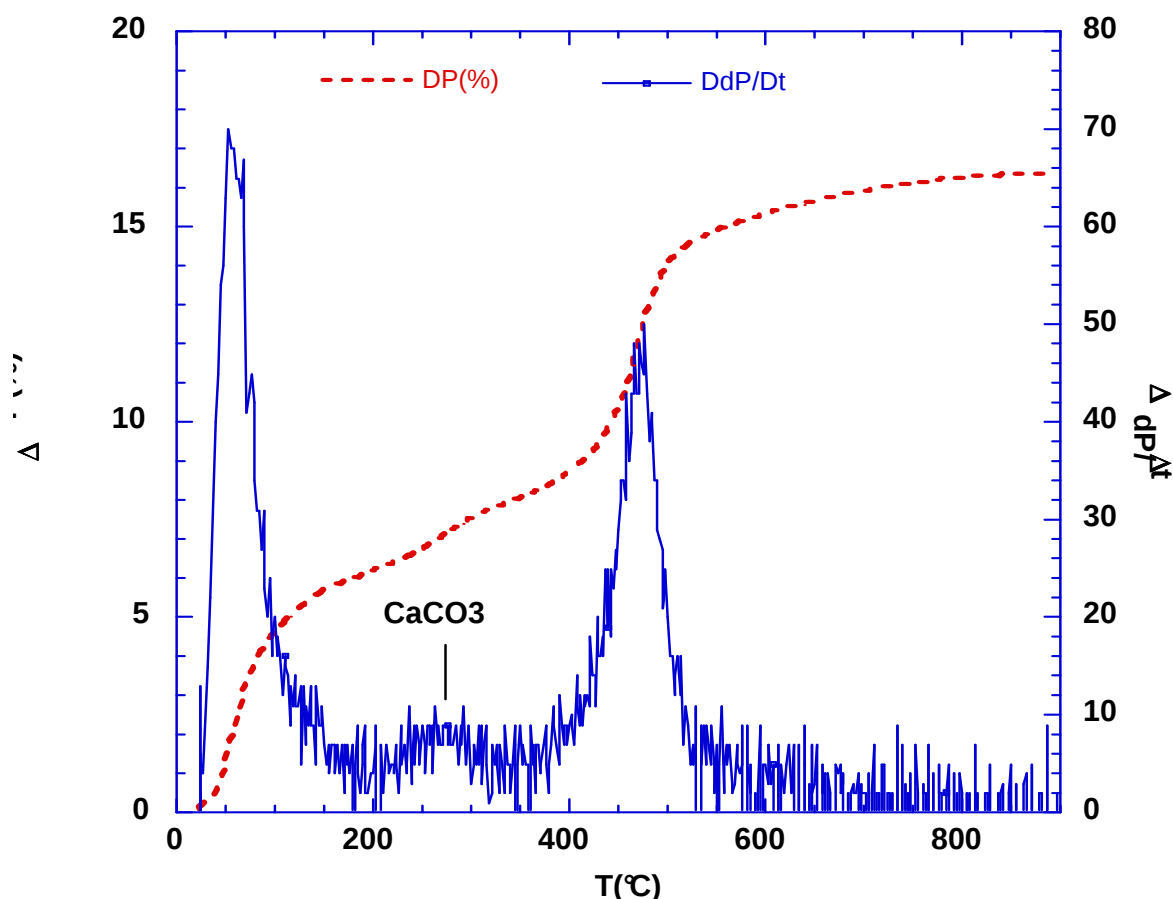


Figure 6: Thermogravimetric analysis of bulk clay with 5 °C/mn heat law

a) ΔP versus temperature. b) $d\Delta P/dT$ derivative of the thermogram.

The second major weight loss (8 %), due to the elimination of structural water, occurs at 473°C. This amount is lower than the theoretical value for kaolinite, 14% (Frost *et al.*, 2001). However, the total weight loss corresponds to this value, which confirms the importance of the nanometric particles size for which the low temperature weight loss concerns hydrated structural hydroxyl groups near the surface. The deshydroxylation temperature is lower than that of a well-crystallized kaolinite (515°C), and can be attributed to a high amount of strongly bound water. A minor weight loss of less than 2% occurring at 315°C is assigned to the decomposition of Calcium carbonate, the presence of which is also indicated by the chemical analysis (Table XVI) and by the 1424 cm^{-1} bending mode of CO_3^{2-} in the IR spectra (Figure XV).

4.3 Surface properties

The N_2 and Ar low pressure adsorption isotherms (Figure XVI) give a total surface area of 64 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Such unusually high surface area corresponds to the very small size of the clay particles. The decomposition of the surface affinity distributions into local derivative adsorption isotherms evidences two energy domains, around $\text{Ln}P/P_0 = -12$ and -6 kT for N_2 and -10.5 and -4 kT for Ar.

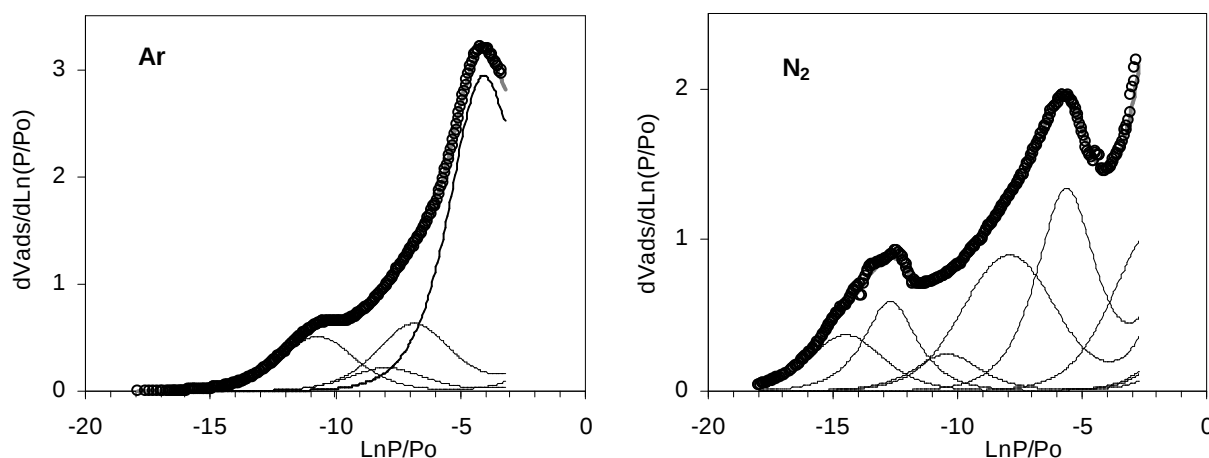


Figure 7: Low pressure N₂ and Ar derivative adsorption isotherms, decomposed into theoretical local derivative isotherms.

The bimodal distribution of energetic sites is assigned by Sayed Hassan *et al.* (2005) to the respective contribution of basal and lateral faces. The lateral surfaces represent 15 to 20% of the total surface, in good agreement with those determined by these authors on kaolinites of different crystallinities. The very anisotropic morphology of the particles is supported by the average dimensions calculated from TEM and XRD, respectively 200 nm in diameter and 26 nm in thickness, which represents an area ratio close to 20 % lateral surfaces.

Cation exchange capacity (c.e.c.) measured by the cobaltihexamine method is equal to 0.34 Me-. Kg⁻¹. This high C.E.C value is due to the large specific surface area of the material and to the presence of smectites appearing in the XRD diagram of Figure XIb.

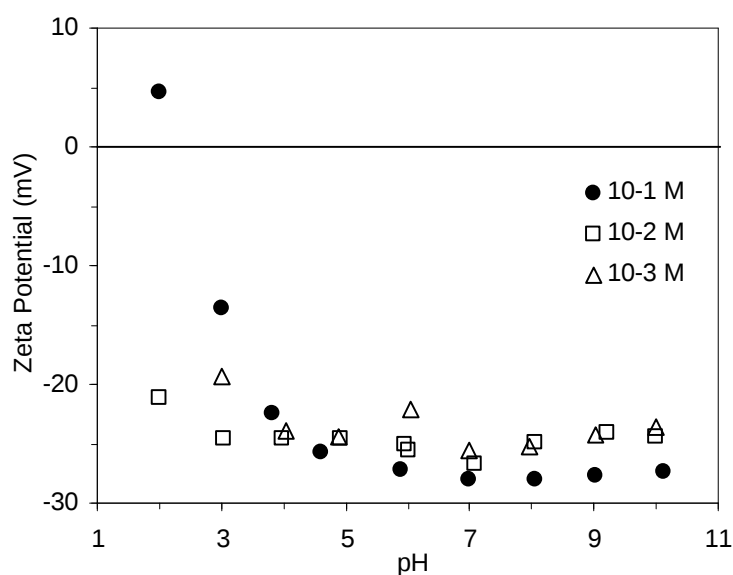


Figure 8: Zeta potential variation with pH

Figure 8 gives the variation of the Zeta (ζ) potential of kaolinite in 10^{-1} , 10^{-2} and 10^{-3} M NaNO_3 electrolyte. The ζ potential is negative in the pH domain from 2 to 10, with no significant effect of the ionic strength. However, at low pH the curves tend to lower absolute values. Only the curve at 10^{-1} M crosses the 0 ζ potential, indicating an Iso-Electric Point at pH 2.

This high permanent surface charge is assigned to different contributions: the presence of a low percentage of smectite, quartz, illite, goethite and the nanometric size of minerals. Previous works on the electrochemical reduction of nanometric MnO_2 in aqueous electrolyte (Poinsignon *et al.*, 2006), show the electrode potential E of the nanometric phase is higher than the one's of the micrometric phase. This rise is assigned to the contribution of surface energy $\gamma\Delta A$ to the Free Gibbs Energy ΔG of the nanometric phase which increases thus the surface potential, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \gamma\Delta A$ with $\Delta G = -nFE$ for a semiconductor with an internal redox couple ($\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$) which allows to measure this effect. Consequently surface energy $\gamma\Delta A$ (with γ surface tension and A : surface area) which is no more negligible at the nanometric scale explains the good adsorption properties of the nanometric clay particles.

2.3.5 Summary

The present study shows that in the MB clay sample the main mineral is a poorly crystallised nanometric kaolinite with Fe/Al octahedral substitution. Additional minerals found are smectite, quartz and goethite. MB clay is made of nanometric anisotropic particles and presents a high cation exchange capacity ($0.34 \text{ e}^- \cdot \text{Kg}^{-1}$) and large specific surface area ($64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) shared in basal and lateral faces (20%) making it a good adsorbent. In this clay material, the nanometric size of kaolinite and goethite particles added to the presence of small quantity of smectite and illite contributes to maintain a negative surface charge ($\zeta = -27 \text{ mV}$) when the pH of surrounding aqueous solution is higher than pH 2 the PZC. That creates a very favourable substrate for the adsorption of metallic cations. Chromium (III) adsorption on this kaolinite is important and is strongly dependent on pH: It is better at pH 11 than at pH 4 as demonstrated in a companion paper (Samaké *et al.*, *submitted*) where the adsorption on the clay is described with a multi-site model.

The characterization data determined in this study will be used as input parameters for describing the adsorbent in the modelisation of Cr adsorption using the PHREEQC software.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from the French Ministry of Foreign Affairs (Embassy of France in Bamako). Pr Jacques Yvon (LEM ENSG, Nancy) is warmly acknowledged for his help and fruitful advises. Mustapha Abdelmoula (LCPME, Nancy) is acknowledged for preliminary Mössbauer data. M.Plea is grateful to Uppsala University International Science Program (Sweden) for financial support.

Papier II

Natural nanokaolinite from Niono (Mali)

Adsorption of chromium in tannery waste water in presence of organics compounds.

Drissa Samake ^{1,2,*}, Laurent Charlet ², Mama Pléa¹, Véronique Jacob ³, Stéphane Baup ⁴, Christophe Tournassat ⁵, Jean-Louis Debionne ³.

¹ University of Bamako, BP E3206 Badalabougou, Bamako, Mali

² Environnemental Geochemistry Group, LGIT, University of Grenoble I and CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex, France

³ Department of Chemistry, IUT1, University of Grenoble I, 39 Boulevard Gambetta, 38000 Grenoble, France

⁴ LEPMI – ENSEEG, 1130 rue de la piscine, Domaine Universitaire, BP 75, 38402 Saint Martin d'Heres, Cedex

⁵ BRGM EPI/MIS, Environnement and Process Division, 3 Avenue Claude Guillemin, 45060 Orleans, France

* Corresponding author: E-mail: samakeivanov@yahoo.fr

To be submitted to: Water Research

Abstract:

The aim of this study is to explain how organic compounds, like acetate and propionate, affect the adsorption of chromium (III) in the surface of MB clay from Mali according to the pH, and to model heavy metal adsorption specifically based on surface-metal binary and surface-metal-ligand ternary complexation. The adsorption has been modelled by the aid of the PHREEQC computer program using single and double site binding models. The modelling of binary and ternary surface complexation was deliberately done at high ionic strength (0,1 M NaNO₃) for eliminating adsorption onto the permanent negatively charged sites of MB clay.

The bulk clay (MB) used in this study comes from Niono 300 km North from Bamako (Mali). The XR and the microscopic analysis show that this clay is not a pure kaolinite, it is composed smectite and illite, in fact the cation exchange capacity equal 0,34 Meq.kg⁻¹ most than cation exchange capacity of kaolinite and the surface specific area 64 m²/g. Chemical analysis showed that the ratio SiO₂/Al₂O₃ equal 1,53, is characteristic of kaolinite.

Isotherm adsorption shows that at adsorption increases with pH. Adsorption reaches 99% with pH 5 and become constant after this value of pH. These data are modelled here in terms of cation exchange and surface complexation mechanisms using a computer program PHREEQC. This program allowed the taking into account competitive reactions from other cations present. The main study was carried out with chromium, but impurity organic compounds present in the system, particularly sodium acetate and sodium propionate. Just like the experimental data, the program shows that the weak concentrations of organic compounds (lower than 1 mmol/L) do not have an effect on adsorption of chromium; but with high concentrations one notes respective reductions in adsorption.

Keywords: clay, chromium (III), acetate, Isotherm, model, PHREEQC

Introduction

Chromium contamination in soils and water poses a serious threat to humans, plants and animals. Chromium exists mainly in the III and VI oxidation state in soil and groundwater systems. Cr (VI) rarely occurs naturally, is acutely toxic and recognized as a human respiratory carcinogen (ATSDR, 2000). Although trivalent chromium is less toxic than hexavalent chromium, long-term exposure to Cr (III) is known to cause allergic skin reactions and cancer Eisler, (1986).

Kaolinite is a well-defined naturally occurring 1:1 aluminosilicate mineral composed of one tetrahedral and one dioctahedral sheet. Kaolinite is very common in soils, especially in tropical and sub-tropical areas. The potential adsorption sites on kaolinite include the amphoteric silanol, $\equiv\text{SiOH}$, and aluminol, $\equiv\text{AlOH}$, hydroxyl groups located on the mineral edges and permanently charged sites, if any, $\equiv\text{X}^-$, located on the basal surfaces (Xueyuan G et al. 2005). Although some studies have concluded that there is no net permanent charge in kaolinite (Ferris and Jepson, 1976), most researchers now accept that there is a small pH independent cation exchange capacity of approximately 1– 8 $\text{cmol}_\text{c} \text{ kg}^{-1}$ (Bolland et al., 1975; Newman and Brown, 1987). (Sposito 1984) estimated that aluminium substitution in tetrahedral sheets to be up to 0.012 per unit cell to give a negative charge of about 2 $\text{cmol}_\text{c} \text{ kg}^{-1}$. Permanent negatively charged sites on kaolinite surfaces arise from isomorphous substitution, although these sites are generally much less abundant than the edge sites. These permanent charges are neutralized by the adsorption of cations from the background electrolyte to form outer-sphere complexes.

Although both proton and metal binding onto kaolinite have been studied previously, there is no universal consensus as to which surface sites control the pH-dependent adsorption from aqueous solutions. Motta and Miranda (1989) used a one-site model, $\equiv\text{SOH}_2^+$, to investigate the surface charges on kaolinite. Alberga et al. (199) and Brady et al. (1996) used silanol and aluminol to represent the adsorption sites on kaolinite. Wieland and Stumm (1992) divided aluminol sites into those located at both the edge and basal plane of the dioctahedral sheet and also included the permanent charged site, $\equiv\text{X}^-$, on the siloxane face to represent sites where cation exchange reactions occur. Huertas et al. (1998) suggested another three-site model: external hydroxo-aluminum sites in the dioctahedral sheets with weak Al acidic sites and silanol groups at the mineral edges.

Although aluminol and silanol groups at the mineral edges exhibit different affinities for protons and metal cations, their differences normally show up at very acidic or alkaline conditions ($\text{pH} < 3$ or $\text{pH} > 9$) (Huertas et al., 1998). Spark et al. (1995) suggested that two main processes were involved in trace metal adsorption by kaolinite: the first occurred on the permanent charged sites and the second has characteristics similar to the adsorption on oxide minerals, indicating that this process occurred on the variable charged aluminol sites. (Schindler et al. 1987) More recently, Angove et al. (1997), Ikhsan et al. (1999) Lackovic et al. (2003) have proposed a two-site model: permanently charged sites ($\equiv\text{X}^-$) on the basal faces accounting for cation exchange reactions and amphoteric edge hydroxyl groups ($\equiv\text{SOH}$), accounting for specific adsorption of cations (Fig. XVIII). A companion paper investigates in detail the mineralogy and the origin of the surface charge for the kaolinite-rich material to be used in the present study.

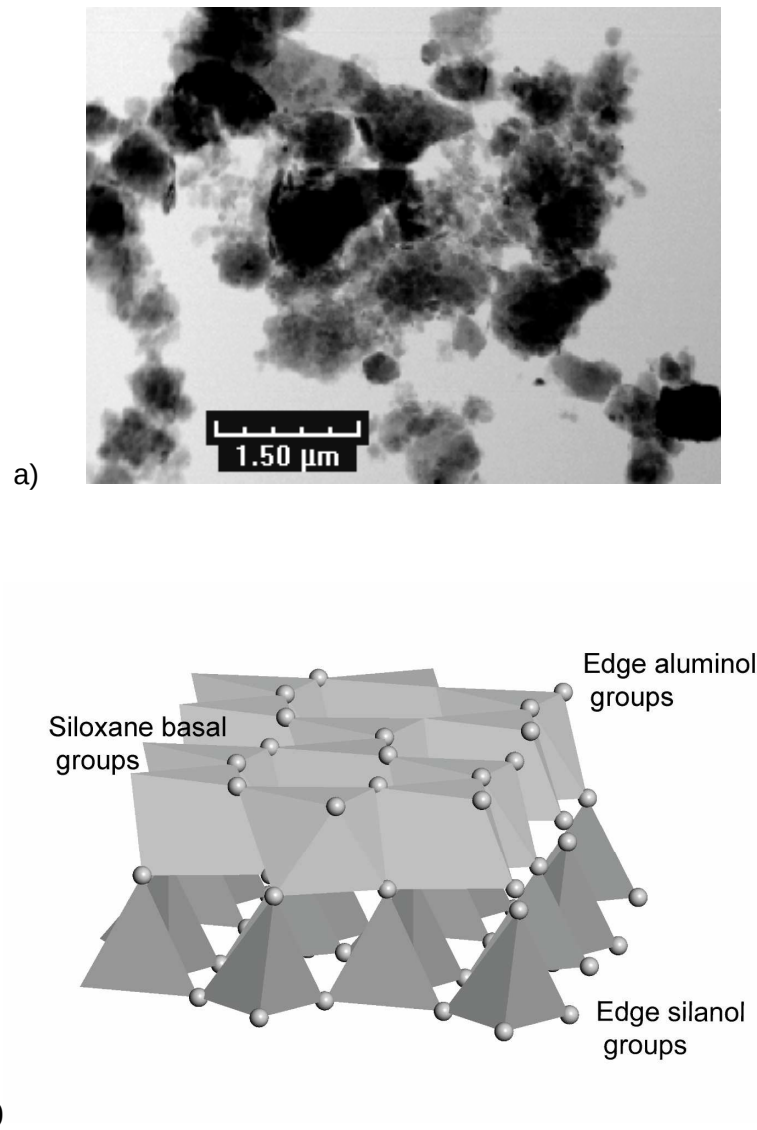


Figure 1: a) TEM image of MB clay (Samake and all. Submitted); b) Proposed charged sites on kaolinite used in the two site adsorption model (from Xueyuan G. et al., 2005).

It was shown that (i) the variable charge is due to the amphoteric dissociation of kaolin ($\equiv\text{SiOH}$ and $\equiv\text{AlOH}$), silica ($\equiv\text{SiOH}$) and goethite ($\equiv\text{FeOH}$) surface hydroxyl groups, (ii) the negative permanent charge is mostly due to the charge of smectite and illite present in this kaolinitic-dominated clay material and to the nanometric particle size. The edge surface area represents 20% of the total surface area, with 3.2 sites per nm^2 . (Samaké et al., submitted)

Table 1 : cristallochemical Characteristics of MB clay

	Specific surface (m ² /g)	CEC (M _{eq} / kg)	PZN	Lateral face (%)	Charge density (cmol/kg)
MB clay	64	0.34	2	20	5.10 ⁻⁵

In the present study, the adsorption of chromium in the presence of organics compounds onto kaolinite as a function of pH was investigated, and a two-site surface complexation model was used to describe the adsorption behaviour of these metals onto kaolinite. The objective of this work is to see the influence of some organic compounds like acetate, propionate and citrate of sodium on the adsorption of chromium (III) in distilled water on clay and to model this adsorption by the code of program PHREEQC.

Preliminary experiments of chromium adsorption in waste water, on MB clay show that chromium in waste water is bad adsorbed on clay (figure 2)

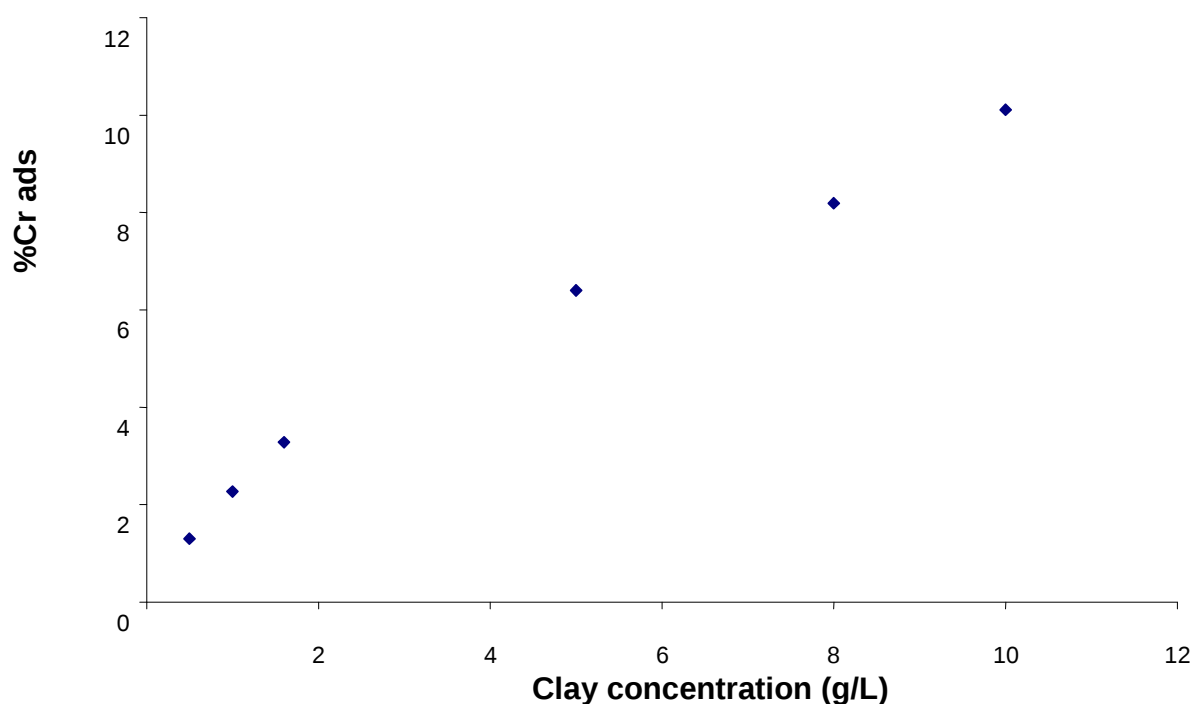


Figure 2: Chromium adsorption in tannery waste water. Experimental conditions: Solid/liquid ratio 1/100, speed agitator 200 tr/min; contact time 30 min.

3.2 Field sites

3.2.1 Kaolin deposits

The kaolin material used in this study was sampled in Marakabassi (MB), a small town close to Niono located at 300 km North from Bamako (Mali). The sampling area (5.9910621° west, 14.5510376° North) is located in a branch of the Niger River inner delta (and more precisely closed to the Fala de Molodo River, in the south of the so called "lower Kala " (Fig. X). The deposits is 5 to 10 meter thick and is covered by soils and decantation basins submitted to long flood periods when the dead delta was still functional, and now are included in the Office du Niger Society irrigation arera. The clayey soils have two type of structure: a coarse prismatic structure (soils of *Dian* type), and a grained or polyhedral fine surface (soils of *Moursi* type), the later having a larger clay fraction (composed of illite, kaolinite and smectite) than the former. These deposits cover the Continental alluvial deposit, itself lying on the Continental Terminal. The 10 to 60 m thick CT is made of alternate clay, sandy clay and sand deposits from the end of the tertiary age, intercalated with levels of gravels, quartz and clayey or sintered lateritic horizons. Below, at a 30 m average depth, the sandstone and schist infra Cambrian substratum is crossed by fractured systems, diaclasses and fissures allowing important water circulation.

3.2.2 Tannery waste water

The waste water investigated in the present study come from a tannery factory named TAMALI – SA. It is located in the Southern side of the industrial park close to the slaughter-house, on the Niger River bank in Bamako city. Founded in 1970 as a national production unit, TAMALI – SA has been since 1985 a Mali and China joint venture before to be privatised in 1992.

The operations tanning are:

Cutting After reception, sorting and collection, the skins are removed from the ends to facilitate fleshing.

Soak for the elimination of blood, soluble proteins.

Depilation It is the elimination of the hair and the skin followed by a grinding of the skin.

Fleshing It consists in eliminating fabric under cutaneous greases and the flesh still adhering to the skin.

Deliming –confitage deliming is an operation which consists in eliminating lime. The confitage still called enzymatic treatment of the skin during the manufacture of leather is intended to perfect the elimination of the residues in order to give to the skin a permeable structure.

Pickling / Tannage is the acidification of the skin in order to allow the penetration of the tanning matter. Tanning is the stabilization of collagen by blocking of the absorbent active sites. At the end of pickling / tanning, one obtains a leather coloured in blue still called «Wet-blue ». Various effluent water from these tannery were sampled and analyzed in this study we analyzed waste water in the end of tanning.

Table 2: Physicochemical characteristics analyses of waste water from TAMALI

	T° C	pH	Cond. (mS/cm)	DO (mg/L)	TDS (g/L)	Cr conc (mg/L)
Water sample	22.4	3.53	74.54	48.55	5.32	120.5

DO – dissolved oxygen; TDS- dissolved salt.

3.3 Materials and methods.

3.3.1 Materials

The (MB) clay material to be used in the present study has been investigated in a companion paper (Samake et al., submitted). Briefly XRD spectra and kaolinite analysis show the mineral to be mainly composed of kaolinite. It has a large specific surface area ($64 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) and large cation exchange capacity ($0.34 \text{ mol}_c. \text{kg}^{-1}$), which could be due (i) to the nanometric size (average diameter: 90 nm) of the kaolinite particles and (ii) to the presence of 2:1 impurities (smectite and illite). This permanent charge dominates the variable charge from pH 4 to 10, according to zeta potential measurements. Differential gas adsorption measurements show the lateral edge site to contribute 20% to the total surface area. The aluminol and silanol groups have a density of 3.2 site / nm^2 . Silanol and $>\text{FeOH}$ groups, present on quartz and nano-sized goethite, respectively, also contribute to the pH variable charge (Samake et al., submitted).

Tannery waste water preconcentration

The SPE Technique (Solid Phase Extraction) was chosen to concentrate the sample of tannery according to the following procedure. 200 mL of filtered effluent solution, from tannery is treated on a cartridge C18 (500 mg in 6 mL) with a flow rate of 5 mL/min. The eluted solution was then acidified at pH 3.5 and filtered on a Lichrolut cartridge with a flow of 15 mL/min. After each preconcentration the adsorbents (cartridges) are dried to avoid the hydrolysis of the trapped aqueous solutions. Each cartridge is then treated in the following way.

The Lichrolut cartridge is eluted by twice 5 mL of methanol to a flow of 1 mL/min. A contact of 5 min between two elutions is necessary to desorb the aqueous solutions effectively.

The cartridge C18 is eluted with 3 different solvents to obtain fractions made of different polar fractions and functional groups. Elution was thus carried out successively with: 5 mL of hexane (fraction A, apolar), 5 mL of a mixture dichloromethane-hexane (4:1 v/v) (fraction B, polar), and 5 mL of a mixture methanol-dichloromethane (9:1 v/v) (fraction C, more polar). The four fractions A, B, C and D obtained are dry evaporated under flows of nitrogen, and then taken again by 2 mL of suitable solvent.

Table 3: Organic compounds in tannery waste water

Compounds	Fraction
Nonane	A
Decane	A
Tridecane	A
Tetradécane	A
Autres alacanes à nombre de C non déterminé	A
Acide acétique	B
acide propanoïque	B
acide undécanoïque	B
acide tétradécanoïque	B
Pentadécanoïque acid	B
acide oléïque	B
Dibutyl phthalate	B et D
1,2,4-benzene tricarboxylic acid-1,2-dimethyl ester	B
Acetic acid, 2-propenyl ester	B
1,2,4-benzene tricarboxylic acid-1,2-dimethyl ester	B
1-propène-2-ol acetate	B
Pentaacétate	B
2-heptanaone	B
Benzophénone	B et C
Nonanal	B
Undécanal	B
Benzene	B
Pyridine	A et D
dimethyl amine	D
Alanine	D
dimethyl pentanol	D
2,4-bis(1,1-dimethyl)phenol	D

Analytics

The following parameters were analysed in situ on the tannery effluent waters, with a portable multiparameter HACH Sension 156 : temperature, pH (with electrode, calibrated using pH buffers 4.00 and 7.00), conductivity, total dissolved salt (with Hach sunder type 51975-00; calibrated using NaCl solution 1000 μ S/cm standard), dissolved oxygen (with electrode Clark calibrated with water saturated air).

Organics in the tannery waste water fractions were analyzed by coupled gas chromatography – mass spectrometry. The analyzer used is a Autosystem-Turbomass of Perkin-Elmer. The mass spectrometer was operated in the electron impact ionization mode with an ionizing energy of 70eV and an emission current of 200 mA. The ion source temperature was 280 °C. The column (-type: WCOT CP SIL 5 CB de Chrompack, Length : 25 m, interne Diameter : 0.10 mm , phase thickness 0,10 μ m) was programmed to follow an initial isotherm de 2 min à 40°C, then a ramp at 30°C/min, another 2 min long isotherm at 100°C, with a flow rate 5°C/min, and a final 20 min isotherm at 300°C. Helium was used as the carrier gas at 68.947 Pa (10 psi). The injection volume was 2 mL in a splitless mode.

Solutions obtained from the sorption isotherm were analysed for chromium by ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3300 DV) with detection limit 0.002 mg/L., and for organics by ion chromatography .

Qualitative and semi quantitative analyze by ionic chromatography

Table 4: Quantitative analysis of tannery waste water.

	Fluorure (ppm)	Acetate (ppm)	Propionate (ppm)	Formiate (ppm)
sample	2.9	18.5	3.0	7.9
D.L.	0.29	1.29	1.69	0.78

D.L – detection Limit

A complementary analysis by ionic chromatography was carried out by company TERA Environment. The results obtained are presented in table XXIII.

3.3.2. Method

3.3.2.1. Solution preparation

A 100 mmol.L⁻¹ chromium(III), sodium acetate, sodium propionate, and sodium citrate solutions were obtained from dissolution of analytical grade reagent CrCl₃.6H₂O 96% min from Labosi, C₂H₃NaO₂.3H₂O 99% from Fluka, C₃H₅O₂ 99% from Sigma respectively in deionised water.

3.3.2.2. Adsorption experiment

Stock solutions $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ chromium(III), sodium nitrate, sodium acetate, sodium propionate, and sodium citrate were obtained from dissolution of analytical grade reagents ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 96% min from Labosi, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 99% from Fluka, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ 99% from Sigma) in deionised water. Five milliliters of sodium nitrate solution as well as aliquots of the chromium and organics stock solutions were added to 0.50 g of the clay in a 50mL centrifugation tube. The ionic strength of the medium was set up by addition of 10 mL sodium nitrate stock solution and the pH adjusted to values between 2.5 and 7 by drop wise additions of 0.1 mol.L^{-1} HCl or NaOH. The clay suspensions were shaken for 24 h at room temperature. and centrifuged in Beckman Avanti J-20 at 12500 rprs during 15 min. Supernatant were filtered with sterile filter Rotilabo, the pH of the supernatant measured with an Orion research pH-meter, and the supernatant analysed for residual chromium concentrations The percent chromium adsorbed was calculated using formula:

$$\% \text{Cr}_{\text{ads}} = \frac{100 \times ([\text{Cr}]_0 - [\text{Cr}]_{\text{eq}})}{[\text{Cr}]_0}$$

where $[\text{Cr}]_0$ is the initial chromium concentration; and $[\text{Cr}]_{\text{eq}}$ the chromium concentration at equilibrium.

3.3.2.3. Jar test

Jar tests were performed on a programmable jar test apparatus (Daiyuan Jar Test instruments, China). The operation procedures were as follows: 800 mL of raw water was transferred into a 1L square beaker with sampling port 3 cm below water surface; 0.8 g MB clay was added to have ration liquid/solid: 1/100. The jar tester was started at rapid mixing of 300 rpm; followed by mixing speed of 200 rpm for 60min; 40rpm for 10 min; and then after 20min of quiescent settling, samples were taken for water quality measurement. pH suspensions were measured with pH-meter Orion research which were calibrated before each experiment. Supernatant were filtered with sterile filter Rotilabo and the residual chromium concentrations in the filtrate were measured with I.C.P. AES (Perkin Elmer Optima 3300 DV). % chromium adsorbed were calculated using formula (1)

Table 5: Parameters of Roux tannerie water before treatment

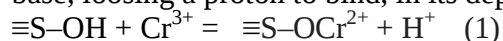
	pH	Conductivité (mS/cm)	Turbidité (NTU)	Conc. Cr (mg/L)
Water from Roux tannery	5,81	6,44	157	82,02

Table 6: Parameters of Roux tannerie water after treatment.

	pH	Conductivité (mS/cm)	Turbidité (NTU)	Conc Cr (mg/L)
Water from Roux tannery	5,70	6,42	104	73,8

3.3.2.4. Surface complexation model

The aqueous solution chemistry was modelled with PHREEQC, a computer code designed for aqueous speciation, batch reaction, and one dimensional transport calculations (http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html). The surface reactions used in the present study are listed in Table 2. The thermodynamic database accompanying the code includes cation exchange equilibrium according to the Gaines-Thomas convention. The zwitterionic surface functional surface group $\equiv\text{S-OH}$ (where S stands for Al, Si or Fe) have a total concentration fixed by the structural study (Samaké et al., submitted). It may act as Lewis base, loosing a proton to bind, in its deprotonated form (S-O^-), a Lewis acid metal ion Cr^{3+} :



As indicated in Table 3, the complex may also involve either two surface functional groups, or an hydrolysed chromium ion., according to the reaction. Sorption on cation exchange sites may also occur. The Gapon, Vanselow, or Rothmund-Kornfeld cation exchange formulas can be implemented in PHREEQC and we used the Gapon equation.

Table 7: Characteristics of clay adsorbent.

Model	CCM
Site density $[\equiv\text{X}^-]_{\text{T}}$ ($\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$)	1.56
Site density $[\equiv\text{SOH}]_{\text{T}}$ ($\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$)	3.99
Specific capacitance, κ (Fm^{-2})	2.2
Electrolyte (NaNO_3)	0.1 M
Specific surface area (m^2g^{-1})	64
Suspension density (g.L^{-1})	10

Table 8: Surface complexation model parameters for Cr (III) adsorption onto kaolinite.
The acid-base constants are taken from the literature (Schindler et al., 1990)

	Logk
Surface protonation-deprotonation reactions	
$\equiv\text{SOH}^\circ + \text{H}^+ = \equiv\text{SOH}_2^+$	-4.37
$\equiv\text{SOH}^\circ = \equiv\text{SO}^- + \text{H}^+$	-9.18
$\equiv\text{X}^- . \text{H}^+ + \text{Na}^+ = \equiv\text{X}^- . \text{Na}^+ + \text{H}^+$	0
Surface sorption reactions	
$\equiv\text{SOH}^\circ + \text{Cr}^{3+} = \equiv\text{SOCr}^{2+} + \text{H}^+$	0.9
$2\equiv\text{SOH}^\circ + \text{Cr}^{3+} = \equiv(\text{SO})_2\text{Cr}^+ + 2\text{H}^+$	-2
$2\equiv\text{SOH}^\circ + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{SOCrOH} + 2\text{H}^+$	3.15
$2\equiv\text{X}^- . \text{H}^+ + \text{Cr}^{3+} = \equiv\text{X}_2^+ . \text{Cr}^+ + 2\text{H}^+$	3
$\equiv\text{SOH}^\circ + \text{H}^+ + \text{L}^{2-} = \equiv\text{SOH}_2\text{L}$	-6.25

3.4 Results and discussions

3.4.1 Sorption of chromium on MB Kaolinite without organics

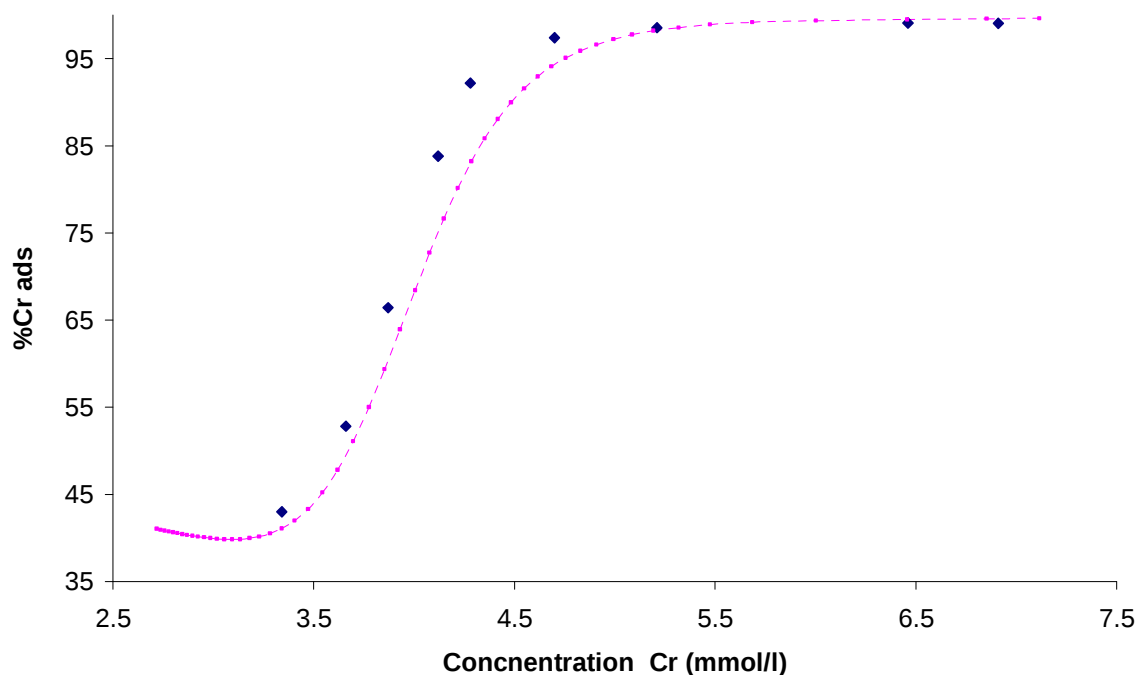


Figure3: Chromium adsorption on kaolinite. Experimental conditions: Cr concentration 6.10^{-4} M; Solid/liquid ratio 1/100; at room temperature; reaction time 24 hours.

◆ - Experimental curve, --- Fitted curve

Results from the adsorption of chromium onto MB kaolinite *in absence of organics* are shown in Figure xxiv. In the pH isotherm an initial sorption of about 30% between pH 2.5 and pH 3.5. Beyond this pH value, sorption increases to reach 99% adsorption at pH 5.0 and remains at this adsorption level up to pH 7. This behavior is well described by a model (Table XXIII) taking into account the sorption of Cr^{3+} as free or hydroxylated complex by one or two $>\text{SOH}$ site (Figure xxiv , full curve).

The adsorption edge found between pH 4 and 4.5 is typical of trivalent cations adsorbed on clays (Charlet et al., 1993), and is usually attributed as implicitly in the present work to an adsorption on clay edge sites. In the nano-kaolinite present in MB kaolinite, the nano sized crystals (observed already with other kaolinites; see e.g. Madhusoona et al., 2006) lead to a high concentration of edge sites, as edges represent 20% of the total surface area (Samake et al., submitted). The edge potential developed on these nanoparticles could also lead to this high affinity (Samake et al., submitted). However, this very high affinity could also be due to sorption on the nano-sized goethite present in the kaolinitic MB material (Samake et al., submitted). Indeed, Cr^{3+} and Fe^{3+} have similar charge and size. Therefore the affinity of Cr^{3+} for goethite

clusters is so high that it can sorb very early on goethite cluster during the first steps of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{OOH}$ precipitation, leading to ideal solid solution (Charlet and Manceau, 1992). In any case chromium is adsorbed at a pH where both goethite and kaolinite edges are positively charge, and thus can be assumed to form inner-sphere surface complexes. These sites are more stable than outer-sphere complexes as the primary bonding force is the formation of a covalent bond, in contrast to electrostatic bonding in outer-sphere complexes. Cr sorbed at the surface of kaolinite has not been studied yet by spectroscopy. In contrast, investigations on the local structural environment of chromium (III) sorbed on silica using EXAFS have been reported by (Fendorf et al., 1994). Their results showed formation of monodentate chromium (III) surface complex on silica with Cr–Si distance of 3.39 Å for the sorbed chromium at low pH value, while formation of polynuclear chromium hydroxide octahedra was discerned on the surface at higher pH values. (Sajidu et al., 2008) identified two hydrolysis complexes in aqueous solution $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ present in aqueous chromium(III) solution with $\text{pH} \approx 3.5$, and indefinite $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{OH})_2]_n^{n(2x-3)+}$ chains with double hydroxo bridges and each chromium also binds additionally two hydroxide ions/water molecules full-filling an octahedral configuration present in very alkaline aqueous solutions, $\text{pH} > 14$ (Torapava, N et al., 2008). Both types of chromium(III) hydrolysis complexes could be present on the clay surfaces with predominance of indefinite chains, as the contribution at 3.6 Å, typical of the trimer, is present in heterogeneous systems but suppressed in comparison with the pure $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ complex.

3.4.2 Sorption of chromium on MB Kaolinite in presence organics

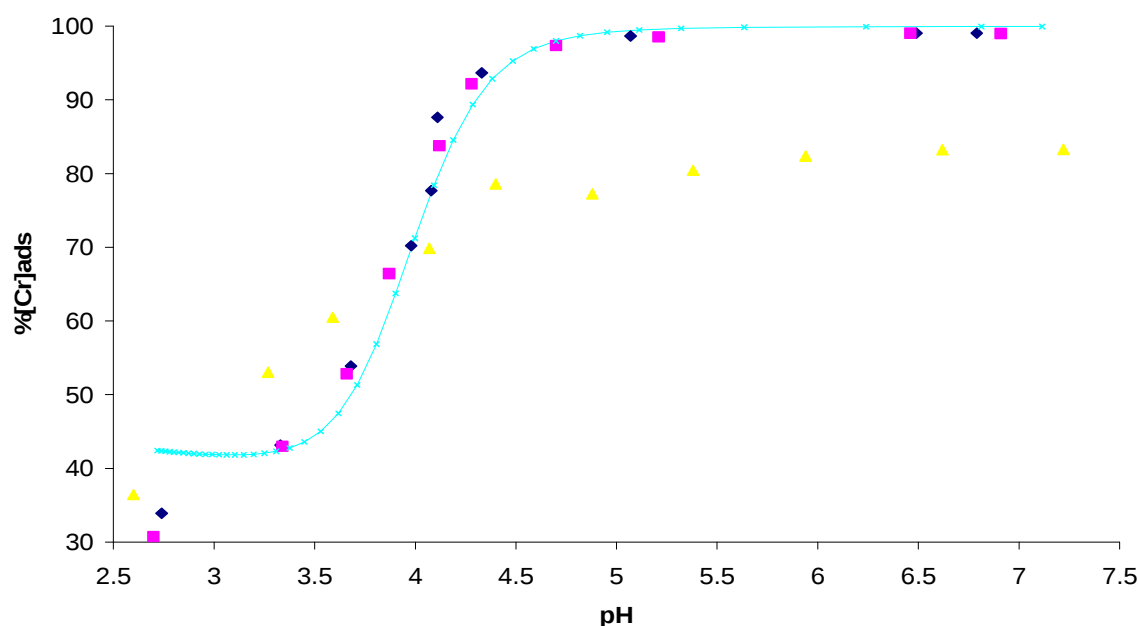


Figure 4: Adsorption of chromium in presence of sodium acetate (filled squares 1mol/L, filled triangle 10mmol/L) vs without organic ligand (filled diamonds). Experimental conditions: Cr concentration $1.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L; mass solid/liquid ratio 1/100. Full line: modele curve.

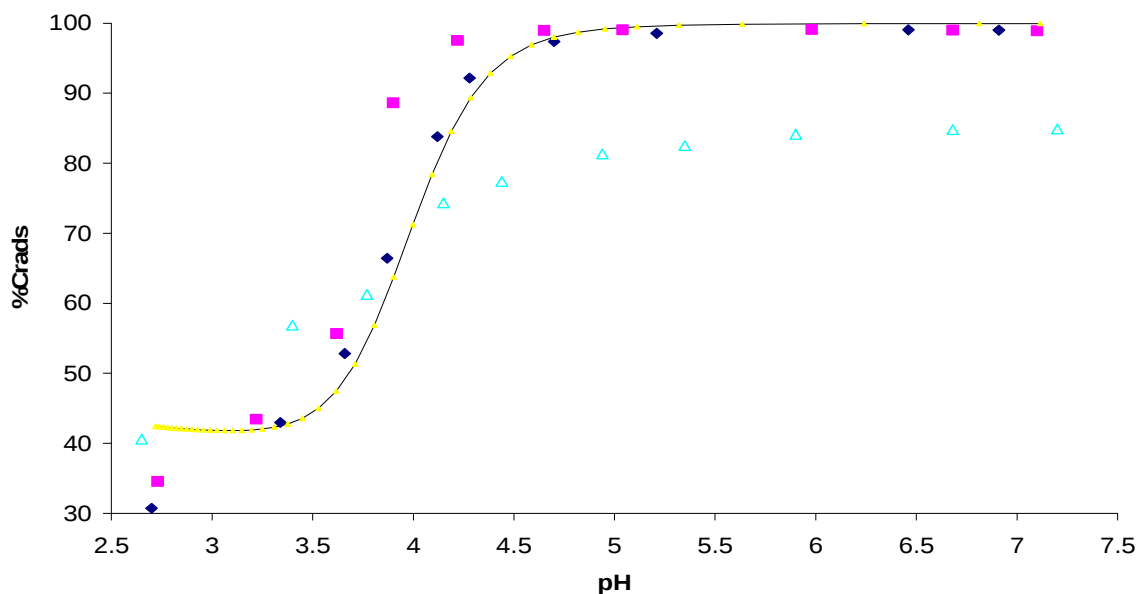


Figure 5: Adsorption of chromium in presence of sodium propionate (filled squares, filled triangle 10mmol/L) vs without organic ligand (filled diamonds). Experimental conditions: Cr concentration $1.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L; mass solid/liquid ratio 1/100. Full line: modele curve

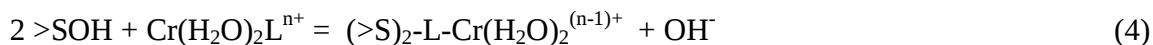
When the chromium sorption is measured in presence of the Roux tannery, at pH 5,81 and chromium concentration about 3 mg/L, organics for increasing solid concentrations (Figure xxv), a sharp increase is observed up to a concentration of 2 g/L, followed by a less but steady increase up to a concentration of 10 gL^{-1} . Whatever the solid concentration, the amount of chromium(III) adsorbed is much less than in the previous case and amounts only to at the most 10% of the total chromium(III) present in the system. Therefore the organics induced a sharp decrease in total metal adsorption. This could be attributed to different phenomena, such as (i) complexation of Cr(III) in solution and thus decrease of the free Cr^{3+} activity in solution, (ii) Competition of the organics with chromium for the surface sites. Conversely the surface could form ternary surface complex which could work the opposite way and enhance Cr(III) adsorption (Charlet and Karthein, 1990).

In order to decipher among these various hypothesis which could be the right one, a series of isotherms were performed in presence of well defined ligands, namely acetate (Figure 5) and propionate (Figure 6). The comparison between the curve obtained in presence of acetate and those obtained in presence of propionate show a similar behaviour of chromium in presence of these two ligands. Both ligands had little effect (or even promote, in the case of propionate) the Cr(III) adsorption when present at 10 mM, i.e; at a concentration level 3 times that of chromium. One could therefore argue for formation of some ternary surface complex in the kaolinite-Cr-propionate case at pH 4. The formation of a ternary surface complex can be explained by two different mechanisms. First, bonding of the complex occurs through the metal to the surface:



where L represents the ligand and $>\text{SOH}$ represents a hydroxyl functional group on the oxide surface. The surface complex is designated as “metal-like” or “type A” (Schindler et al., 1990). This mechanism is usually characterized by increasing adsorption with increasing pH (Fig. xxiv

at pH xxvi). Second, the ligand may form a bridge between the surface and the metal, which is only possible when it is multidentate so it can coordinate with both species:



However in the present study, none of the ligand investigated is multidentate, meaning that only the first hypothesis (reaction3) can occur.

As the ligand concentration is drastically increased (from 1 to 5 mmol/L), the adsorption curves show a significant change. It can be seen that chromium(III) adsorption onto kaolinite is depended to organic compounds concentration: as the organic compound concentration increases, the chromium (III) adsorption onto kaolinitic clay decreases.

Further studies extended to other organic compounds over acetate and propionate may allow having more details about the organic compound nature influence.

Environmental relevance

The mineral tanning, based on chromium, is the most widespread process for the tanning on a large scale because it acts quickly and produces leather with good physical and chemical properties. In many countries, the tannery effluents are poured in sewers in surface water or mixed with irrigation water. The strong inorganic salt (chromium) and organics concentrations affect the water quality and make it unsuitable to consumption. Particules in suspension (lime, hairs, fleshing waste, etc.) lead to turbid surface water and sometimes settle at the bottom of sewer pipes. These two processes lead to adverse conditions for wild life. Mineral tannery contaminated waters poured on the ground will have perverse effects on soil productivity and can make it sterile. The infiltration also has perverse effects on quality of subsoil ground waters. The discharges of untreated tannery effluents in sewerage water systems cause a calcium carbonate deposit and a clogging of the sewers. It is possible to effectively treat the industrial water used before pouring it in surface water. After this purification, the levels of chromium and DBO (biochemical demand for oxygen) are relatively low. Clay particles may enhance this coagulation / flocculation process and enhance chromium removal via, as we have seen, ternary complex formation. Muds produced in this treatment process must be stored in special discharges because of their chromium content.

3.5 Conclusions

The present study shows that the present Mali Kaolinite clay sample is specific because its properties are different from that of pure kaolinite. It is a good adsorbent for the metallic cation.

Chromium (III) adsorption on this kaolinite is larger compared to chromium sorption on large particle Kaolinite. It is strongly pH dependant. We have a strong adsorption (approximately 99%). It is noted; with weak concentration organic compounds do not influence chromium adsorption on clay; that was confirmed by model PHREEQC. With concentration 10 mMol/L it has a fall of chromium adsorption.

The difference between curve without organic and the curve that organic may be the due to the complexation of chromium and the ligand (organics). The species formed by complexing chromium – acetate or chromium - propionate with the surface hydroxyls is a metal ion that carries (besides the ubiquitous water molecules) two different sets of ligands. Such species that

are known to form in solution are called "mixed" or "ternary" complexes (Michael F. et al 1990). In this study we could identifier the phenomenon which prevents chromium adsorption in tannery effluents on MB clay of Mali; in perspective we will see the methods allowing eliminating the organics before waste water treatment on clay MB.

3.6 Acknowledgements

Drissa Samake was supported by the Cultural Action and Cooperation Service of the French Foreign Minister. TERA-Environment Company is acknowledged for gracious participation. We are grateful to the operators of the tanneries TAMALI (Bamako) and Tanneries Roux (Romans, France) for their help at obtaining the industrial wastewater samples

The authors are grateful to the French Foreign Minister's Coopération and Cultural Action Service for granting Drissa Samaké's stay in Grenoble for these studies.

It was done in the framework of the cooperation between Grenoble and Bamako universities. Thanks to both of them.

The authors are also grateful to the Swedish Uppsala University ISP/IPICS for financial support through MAL01 Project.

As stated in the above text, TERA-Environment Company runs graciously some analysis. May they accept our acknowledgement?

Our thanks to the tanneries TAMALI (Mali) and Tanneries ROUX (France) for their help in having graciously wastewater samples coming from their industries.

ANNEXE

A : Réactif pour dosage Cr(VI) par spectrométrie moléculaire

- eau permutée exempte de toute trace de chrome.
- Acide nitrique ($d=1,40$).
- Solution d'acide sulfurique à 176 g/L environ :

- acide sulfurique		100 mL
- eau permutée	qsp	1000 mL

Nous avons versé avec précaution 100 mL d'acide sulfurique dans 100 mL d'eau. A près refroidissement, transvasé dans une fiole jaugée de 1 L. Nous avons ajusté le volume.

- Alcool éthylique à 95°.
- Solution acide de diphénylcarbazide :

1-5 diphénylcarbazide chimiquement pure		0,2 g
alcool éthylique à 95°	qsp	100 mL
solution d'acide sulfurique à 176 g/L :		400 mL

Cette solution conservée au réfrigérateur et dans un flacon teinté, cette est stable un mois environ.

- Solution mère de chrome à 1 g/L :

dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$)		2,829 g
eau permutée	qsp	100 mL
- Solution fille étalon de chromate à 5 mg/L :

Solution mère étalon		5 mL
Eau permutée	qsp	1000 mL

B : Optimisation des paramètres de spectroscopie atomique

Les paramètres d'optimisation ont été effectués sur une solution standard de Cr de 50 ppm. Pour commencer, les différents paramètres sont fixés aux « *valeurs par défaut* », qu'on fera ensuite varier séparément les uns des autres. Nous retiendrons alors les réglages permettant d'avoir le **maximum d'absorbance** afin de travailler dans les meilleures conditions possibles, avec le maximum de précision.

1) La hauteur de flamme

Nombre de tours par rapport à la position d'origine 0	-2	0	2	4	6
A	0,076	0,096	0,098	0,095	0,092

On règle alors la hauteur de flamme sur la position « +2 ».

2) La largeur de fente

Largeur de la fente (nm)	0,2	0,7	2,0
A	0,828	0,098	0,104

On règle alors la largeur de flamme à 0,2nm.

3) Le rapport Carburant/Comburent

Dans cette partie, nous faisons varier le **rapport carburant/comburent** en modifiant les débits d'air et d'acétylène.

Nous obtenons les résultats suivants:

Carburant/Comburent (l/min)	2/10	3/10	4/10	5/10
A	0,395	0,828	1,161	0,936

On règle alors le rapport carburant/comburent de 4/10 l.min⁻¹. Il faut donc se placer en flamme légèrement réductrice.

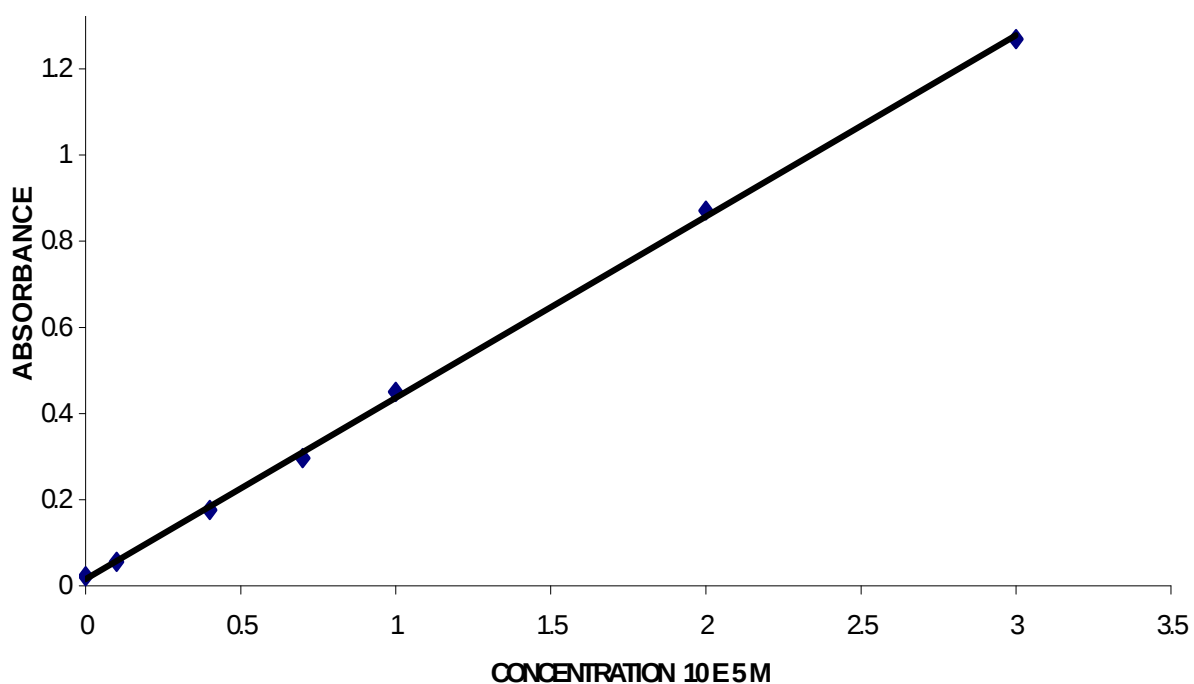
C : Courbe d'étalonnage du Cr par spectrométrie moléculaire

Numéro des files	T	I	II	III	IV	V	VI
Solution étalon de chrome à 5 mg/L (mL)	0	0.5	1	2	3	4	5
Eau permutée (mL)	50	49.5	49	48	47	46	45
Correspondance en mg/L de Cr(VI)	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Solution acide de diphenylcarbazide	3	3	3	3	3	3	3

Nous avons mélangé puis laissé au repos pendant 10 minutes pour permettre un complet développement de la coloration rouge-violet.

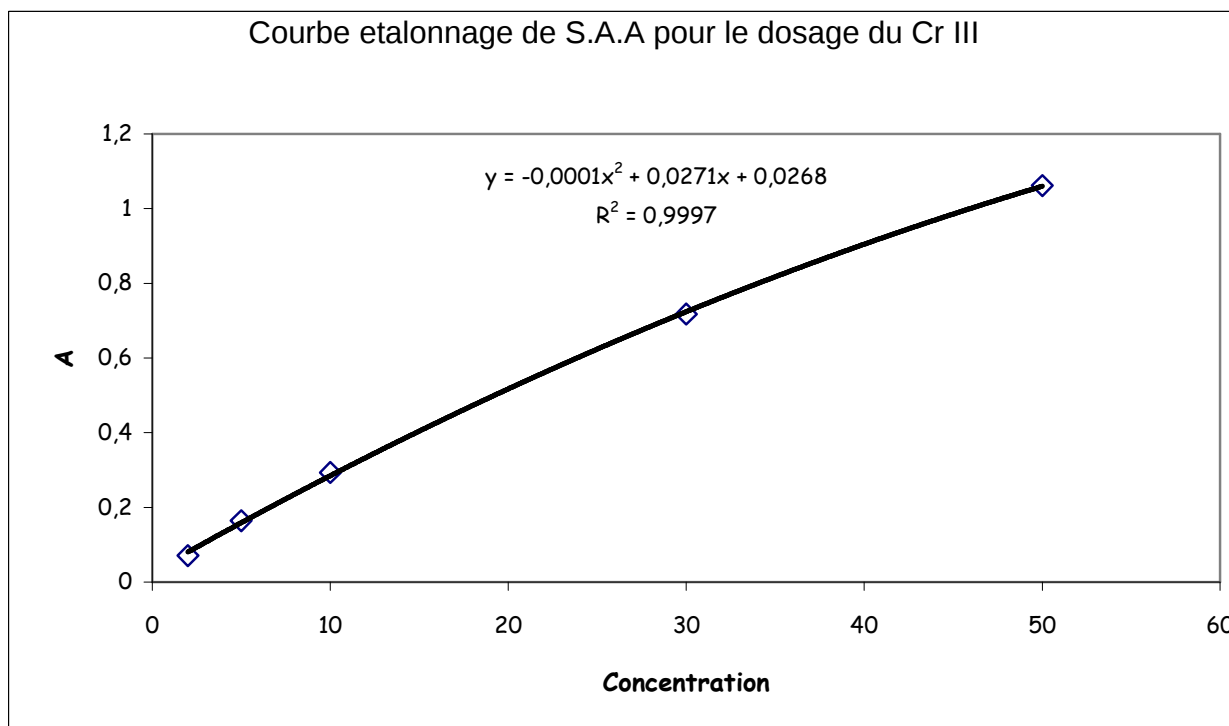
Nous avons effectué les mesures au spectrophotomètre Lambda à la longueur d'onde de 540 nm.

Nous avons construit la courbe d'étalonnage :



Courbe d'étalonnage du Cr par absorption atomique

Etalon	1	2	3	4	5
C _{étalon} (ppm)	2	5	10	30	50
A	0,061	0,145	0,265	0,639	0,910
%RDS	2,15	0,66	0,67	1,19	0,59



D : Préparation des solutions standards pour l'adsorption en présence des composés organiques.

I. Préparation des solutions

Solution de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 10 mmol/L

1,9422 g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallisé, pur de Teneur 96% min, de la firme Labosi, ont été pesés sur une balance analytique et dissous dans l'eau désionisée dans une fiole de 500mL, puis remplie jusqu'au trait de jauge.

1) Solution D'acétate de sodium à 100 mmol

9,504 g de $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de pureté supérieur à 99%, de la firme Fluka, ont été pesés sur une balance analytique et dissous dans une fiole jaugée de 500mL et remplie jusqu'au trait de jauge.

2) Solution NaNO_3 à 0,1 mol/L.

4,2495 g de NaNO_3 , cristallisé, pur à 99% minimum de la firme Labosi, ont été dissous dans l'eau désionisée dans une fiole de 500mL, puis remplie jusqu'au trait de jauge.

3) Solution NaOH à 1 mol/L.

0,4 g de NaOH , de la firme Fluka Chemika Teneur 98% min ont été pesés et dissous dans l'eau désionisée dans une fiole de 100mL puis remplie jusqu'au trait de jauge.

4) Solution de HCl à 1mol/L

Environ 0,31 mL de HCl , de la firme BAKER, à 36 – 38% et de densité 1,18, ont été mis dans une fiole 100 mL, puis ajustée jusqu'au trait de jauge.

E : Statistique des résultats

Après avoir réalisé n mesures (x_i) d'une même grandeur, on admettra que la moyenne arithmétique de ces résultats est une bonne représentation de la valeur mesurée. Ce résultat est proche de la moyenne de la population (μ) et tend vers elle lorsque n tend vers ∞ .

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n}$$

Variance et écart type

La dispersion des n mesures autour de $\bar{x}$ est caractérisée par la variance s^2 :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}$$

L'écart-type s est la racine carrée de la variance :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{SCE_x}{n-1}} \quad SCE_x : \text{Somme des carrés des écarts à la moyenne}$$

Intervalle de confiance

D'après le modèle choisi, la valeur vraie μ ne peut être connue que si on effectue un nombre infini de mesures. Pour remédier à cet inconvénient, on a vu comment on estime ce paramètre à partir d'un nombre réduit de mesures : la moyenne $\bar{x}$ n'est qu'une estimation de la valeur vraie μ . On peut alors supposer que μ est différente de son estimation. L'opération d'estimation entraîne donc un risque d'erreur qu'on appelle incertitude.

Le calcul de l'intervalle de confiance de la moyenne permet, non pas de supprimer ce risque, mais de le quantifier. Pour construire l'intervalle de confiance de la moyenne, on définit un ensemble de valeurs parmi lesquelles il y a un faible risque de ne pas trouver la valeur vraie. Ce risque d'erreur, compris entre 0 et 1 (ou 0% et 100%) est appelé le risque de première espèce et sera noté α . Son complément $1-\alpha$, est le niveau de confiance de l'intervalle.

Si α est très petit, par exemple 1‰, on peut avoir une confiance élevée dans l'intervalle choisi, il y a peu de chances que la valeur vraie ne s'y trouve pas mais l'intervalle de confiance est grand. Inversement, si le risque est grand, par exemple 10%, on a plus de risque que la valeur vraie ne s'y trouve pas et l'intervalle est petit.

Pratiquement l'intervalle de confiance de la moyenne d'une série de mesures s'obtient de façon simple. On calcule d'abord l'écart type de la moyenne $s_{\bar{x}}$ selon la formule suivante :

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Écart-type de la moyenne}$$

Finalement on obtient l'intervalle de confiance de la moyenne vraie μ à l'aide de la formule suivante :

$$\bar{x} - t_{1-\alpha/2, \nu} \cdot s_x^- \leq \mu \leq \bar{x} + t_{1-\alpha/2, \nu} \cdot s_x^- \quad \text{Intervalle de confiance de la moyenne}$$

$$\bar{x} - t_{1-\alpha/2, \nu} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + t_{1-\alpha/2, \nu} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Formule complète.}$$

Dans cette formule, la quantité $t_{1-\alpha/2, \nu}$ correspond à la valeur d'une variable de Student, pour laquelle $\nu=n-1$ est le nombre de degrés de liberté, et la probabilité $1-\alpha/2$ pour un test bilatéral. On lit cette valeur dans une table de la loi de Student ou on la calcule à l'aide d'un algorithme d'approximation.

L'incertitude absolue sur $\bar{x}$ pour un niveau de confiance donné se calcule par :

$$\Delta\bar{x} = t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

t : coefficient de STUDENT, il dépend du nombre de mesures et du niveau de confiance choisi.

Le tableau suivant donne le coefficient t pour les trois niveaux de risque les plus utilisés : à savoir $\alpha=5\%$, 1% et 1% et le nombre de degrés de liberté $\nu=n-1$. A chaque niveau correspond la probabilité $1-\alpha/2$ pour un test bilatéral.

- 95% pour le contrôle des produits.
- 99% pour les conclusions scientifiques.
- 99,9% pour les investissements importants.

Coefficient de Student (t)

v α	Niveau de confiance		
	0,050	0,010	0,001
1- $\alpha/2$	0,975	0,995	0,9995
1	12,706	63,656	636,578
2	4,303	9,925	31,600
3	3,182	5,841	12,924
4	2,776	4,604	8,610
5	2,571	4,032	6,869
6	2,447	3,707	5,959
7	2,365	3,499	5,408
8	2,306	3,355	5,041
9	2,262	3,250	4,781
10	2,228	3,169	4,587
11	2,201	3,106	4,437
12	2,179	3,055	4,318
13	2,160	3,012	4,221
14	2,145	2,977	4,140
15	2,131	2,947	4,073
16	2,120	2,921	4,015
17	2,110	2,898	3,965
18	2,101	2,878	3,922
19	2,093	2,861	3,883
20	2,086	2,845	3,850
25	2,060	2,787	3,725
30	2,042	2,750	3,646
40	2,021	2,704	3,551
50	2,009	2,678	3,496
60	2,000	2,660	3,460
100	1,984	2,626	3,390
∞	1,960	2,576	3,291

Traitement statistique de plusieurs échantillons

Cette annexe présente une méthode permettant de détecter, à partir de plusieurs séries de mesure d'une même grandeur obtenues par différentes méthodes ou par plusieurs opérateurs, si une différence de précision existe. Comme toujours en statistique le test que nous décrivons ne prouve pas qu'une différence est significative, mais simplement qu'il est vraisemblable qu'elle le soit.

Comparaison des variances (test F)

Ce test s'applique à deux séries de mesures d'une même grandeur. La série dont la variance est la plus grande est la série 1, elle comporte n observations de variance s_1^2 , le nombre de degrés de liberté est $d_1 = n - 1$; pour la deuxième série nous avons P mesures de variance s_2^2 , et $d_2 = P - 1$ degrés de liberté.

La méthode consiste à calculer le rapport des variances supérieur à 1 :

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \text{ avec } F > 1$$

Le tableau suivant donne les valeurs de F par niveau de confiance en fonction du nombre de degrés de liberté de chaque série.

Pour une confiance donnée, si F calculé est supérieur à la valeur du tableau, il existe une différence significative entre les deux séries de mesures ; dans le cas contraire la différence entre les deux séries n'est pas significative.

Confiance	D2	d1								
	*	1	2	4	6	8	10	20	40	∞
95%	1	161	200	225	234	239	242	248	251	254
99%		4052	4999	5625	5859	5982	6056	6209	6287	6366
95%	2	18,5	19,0	19,2	19,3	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5
99%		98,5	99,0	99,2	99,3	99,4	99,4	99,4	99,5	99,5
95%	4	7,7	6,9	6,4	6,2	6,1	6,0	5,8	5,7	5,6
99%		21,2	18,0	16,0	15,2	15,0	14,5	14,0	13,7	13,5
95%	6	6,0	5,1	4,5	4,3	4,2	4,1	3,9	3,8	3,7
99%		13,7	10,9	9,1	8,5	8,3	7,9	7,4	7,1	6,7
95%	8	5,3	4,5	3,8	3,6	3,4	3,3	3,2	3,0	2,9
99%		11,3	8,5	7,0	6,4	6,0	5,8	5,4	5,1	4,9
95%	10	4,4	3,5	2,9	2,7	2,5	2,4	2,2	2,0	1,9
99%		8,3	6,0	4,6	4,0	3,7	3,5	3,1	2,8	2,6
95%	20	4,3	3,5	2,9	2,6	2,5	2,3	2,1	2,0	1,8
99%		8,1	5,8	4,4	3,9	3,6	3,4	2,9	2,7	2,4
95%	40	4,1	3,2	2,6	2,3	2,2	2,1	1,8	1,7	1,5
99%		7,3	5,2	3,8	3,3	3,0	2,8	2,4	2,1	1,8
95%	∞	3,8	3,0	2,4	2,1	1,9	1,8	1,6	1,4	1,0
99%		6,6	4,6	3,3	2,8	2,5	2,3	1,9	1,6	1,0

F : Extrait des normes de rejet des eaux usées de tannerie

1. Lexique des paramètres de pollution :

Organismes pathogènes : virus, bactéries, protozoaires et vers parasites qui peuvent causer des maladies.

pH : mesure du caractère acide ($1 \leq \text{pH} < 7$) ou basique ($7 < \text{pH} \leq 14$) d'une solution par exemple des eaux usées; l'idéal est d'avoir un pH de l'ordre de 7.

Demande biochimique en oxygène (DBO) : indicateur général du niveau de pollution de l'eau via une mesure de la consommation en oxygène prélevé par les bactéries pour dégrader les matières organiques présentes dans l'eau.

Demande chimique en oxygène (DCO) : mesure de la quantité d'oxygène consommée par voie chimique pour dégrader les matières organiques.

Teneur en oxygène dissous : la teneur en O₂ dans l'eau est d'autant plus faible que la température et la teneur en sels sont élevées. Pour permettre la vie aquatique dans de bonnes conditions, il faut que les eaux de refroidissement aient conservé une teneur en O₂ supérieure à 4 mg/l.

Test au bleu de méthylène : test qui permet d'avoir une idée qualitative de la charge de matières organiques en observant la décoloration d'une solution colorée au bleu de méthylène.

Matières sédimentables : substances qui se déposent sous l'effet de la force de pesanteur. Le test consiste à mesurer la quantité de matières qui s'est déposée spontanément après 2 heures et exprimée en ml/l.

Matières en suspension : matières susceptibles de se déposer si le temps de sédimentation est suffisamment long. Le test consiste à séparer par centrifugation ou filtration ces matières de l'eau et à en exprimer la quantité en mg/l.

Hydrocarbures non polaires : ce sont, par exemple, les huiles minérales, l'essence, les fuels lourds, etc.

2. Conditions de rejets des eaux usées

Les conditions sont fixées en fonction du volume spécifique de référence de l'effluent suivant :

- 40 m³ par tonne de peau traitée pour les entreprises qui pratiquent le tannage au chrome;
- 20 m³ par tonne de peau traitée pour les entreprises qui pratiquent le tannage végétal ou à l'huile.

Lorsqu'il est effectué du travail de rivière, les volumes spécifiques de référence doivent être

augmentés de 20 m³ par tonne de peau traitée.

Si les volumes de vos effluents diffèrent de ces normes, les valeurs des conditions doivent être adaptées en conséquence (sauf, le cas échéant, pour les organismes pathogènes, le pH, la température, le goût, la couleur et l'odeur).

A titre d'exemple, si le volume de vos effluents est de 80 m³ par tonne de peau traitée pour une entreprise qui pratique le tannage au chrome, soit le double du volume de référence, la DCO de vos eaux usées autres que domestiques normales rejetées dans les eaux de surface ordinaires devra être £ 500 mg/l au lieu d'être £ 1 000 mg/l.

Dans le cas où différents types de tannage sont pratiqués dans une entreprise, le volume spécifique de référence pour le mélange de toutes les eaux usées se calcule par pondération en fonction des tonnages de peaux traitées dans chaque type de tannage.

Dans les eaux de surface ordinaires, dans les égouts publics et dans les voies artificielles d'écoulement des eaux pluviales, il est interdit :

- _ de jeter ou déverser des objets, des matières ou des déchets solides soumis à broyage mécanique ou des eaux contenant de telles matières ;
- _ d'y laisser couler des liquides pollués ou polluants ou d'y introduire des gaz sauf si votre autorisation le permet.

Il est également interdit de déposer des matières solides ou liquides à un endroit tel qu'ils puissent, par un phénomène naturel, se retrouver dans ces mêmes eaux.

3. Rejets d'eaux usées dans les eaux de surface ordinaires

Remarque : si les eaux que vous utilisez proviennent d'une eau de surface ordinaire ou d'une eau souterraine, les valeurs des conditions de déversement sont adaptées. Celles reprises ci-après ne vous sont donc pas directement applicables. Si c'est votre cas, n'hésitez pas à nous contacter afin d'en savoir davantage.

Les eaux déversées ne peuvent, sans autorisation expresse,

Type de pollution	Eaux usées domestiques normales	Eaux usées autres que domestiques normales	Eaux de refroidissement
Organismes pathogènes en quantité dangereuse	Désinfection	Désinfection	Désinfection
pH	6,5 à 9	6,5 à 9	6,5 à 8,5
Demande biochimique en oxygène en 5 jours à 20°C (DBO5)	≤15 mg/l	≤100 mg/l	-
Teneur en oxygène dissous (O2)	-	-	2 4 mg/l
Décoloration d'une solution de bleu de méthylène (sous certaines conditions)	pas avant 3 jours	-	-
Matières sédimentables (sédimentation statique de 2 heures)	≤ 0,5 ml/l	≤ 0,5 ml/l	-
Matières en suspension	≤ 60 mg/l	≤ 60 mg/l	-
Hydrocarbures non polaires extractibles au tétrachlorure de carbone	≤ 3 mg/l	≤ 5 mg/l	-
Détergents (anioniques, cationiques, non ioniques)	-	≤ 3 mg/l	-
Température	-	≤ 30 °C	≤ 30 °C
Chrome hexavalent	≤ 0,5 mg/l	≤ 0,5 mg/l	-

contenir :

- _ certaines substances dangereuses (à titre d'exemples : mercure, cadmium, ammoniacque, nitrites) ;
- _ toute autre substance en concentration pouvant être directement ou indirectement nuisible à la santé de l'homme, la flore et la faune ;

_ toute substance susceptible de provoquer l'eutrophisation¹ des eaux réceptrices comme les phosphates ou les sulfates.

Un échantillon représentatif ne peut pas contenir des huiles, des graisses ou autres matières flottantes en quantités telles qu'une couche flottante puisse être constatée.

4. Rejets d'eaux usées dans les égouts publics

4.1. Les eaux usées domestiques normales

Le rejet d'eaux usées domestiques normales dans les égouts publics est autorisé à condition de ne contenir :

- _ des fibres textiles, des emballages plastiques, des déchets ménagers solides organiques ou non;
- _ des huiles minérales, des produits inflammables, des solvants volatils;
- _ d'autres matières extractibles à l'éther de pétrole c'est-à-dire les matières grasses à une teneur supérieure à 0,5 g/l;
- _ d'autres substances susceptibles de rendre les eaux d'égout toxiques ou dangereuses ;

4.2. Les eaux usées autres que domestiques normales

Le rejet d'eaux usées autres que domestiques normales dans les égouts publics est autorisé aux conditions suivantes :

- _ pH : entre 6 et 9,5;
- _ température : inférieure ou égale à 45°C;
- _ matières en suspension ne peuvent ni dépasser 1 cm et 1 g/l, ni nuire au fonctionnement des stations de relèvement et d'épuration;
- _ ne pas contenir de gaz dissous inflammables ou explosifs ou des produits susceptibles de provoquer le dégagement de tels gaz;
- _ ne pas provoquer d'émanation dégradant le milieu;
- _ matières extractibles à l'éther de pétrole c'est-à-dire les matières grasses : ≤ 0,5 g/l;
- _ ne pas contenir, sans autorisation expresse, des substances susceptibles de provoquer un danger pour le personnel d'entretien des égouts et des installations d'épuration, une détérioration ou une obstruction des canalisations, une entrave au fonctionnement de la station d'épuration ou des installations de refoulement ou une pollution grave de l'eau de surface réceptrice;
- _ chrome hexavalent : 0,5 mg/l;
- _ chrome total : 3 mg/l;
- _ détergents (anioniques, cationiques, non ioniques) : 30 mg/l;
- _ sulfates : 3 000 mg/l.

5. Rejets d'eaux usées dans les voies artificielles d'écoulement des eaux pluviales

5.1. Les eaux usées domestiques normales

S'il n'y a pas d'égouts publics, les eaux peuvent être rejetées dans les voies d'écoulement pluviales sauf les eaux contenant des matières d'origine fécale. Le rejet est autorisé aux conditions suivantes :

- _ les eaux doivent être traitées efficacement par un dispositif d'élimination des matières grasses, des matières décantables et flottantes;
- _ les eaux ne peuvent contenir plus de 5 mg/l de matières extractibles à l'éther de pétrole c'est-à-dire les matières grasses;
- _ les eaux ne peuvent provoquer le dégagement d'odeurs incommodantes.

S'il y a des matières fécales, les eaux doivent répondre aux conditions suivantes :

- _ les eaux doivent être traitées dans une installation d'épuration facilement accessible et permettant un prélèvement aisé d'échantillons;
- _ les eaux ne peuvent être nuisibles à la faune ou à la flore aquatique et aux animaux qui s'y abreuveraient;
- _ pH : entre 6,5 et 9;
- _ pas de germes pathogènes en quantité dangereuse sinon une désinfection s'impose;
- _ demande biochimique en oxygène en 5 jours à 20°C (DBO5) : £ 15 mg/l;
- _ pas de décoloration avant 3 jours d'une solution au bleu de méthylène sous certaines conditions;
- _ matières sédimentables : £ 0,5 ml/l;
- _ matières en suspension : £ 60 mg/l;
- _ hydrocarbures non polaires extractibles au tétrachlorure de carbone : £ 3 mg/l.

Pour plus d'information, veuillez vous référer au lexique des paramètres de pollution repris au point 1.

5.2. Les eaux usées autres que domestiques normales :

Le déversement dans les voies artificielles d'écoulement des eaux pluviales est interdit.

G : Le programme PHREEQC

Le programme PHREEQC permet de rentrer les données suivantes :

Les données concernant le graphique (User graph), les surfaces de la matière (surface espèces), la composition de la solution (solution species), l'échange entre les espèces (Exchange species).

USER_GRAPH

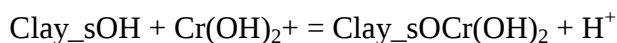
```
-headings pH %Crsorbed %Clay_sOCr+2 %Clay_sOCrOH+ %Clay_sOCr(OH)2 %X3Cr
-chart_title
-axis_titles "pH" "%Crsorbed"
-initial_solutions false
-axis_scale x_axis 2.5 8 # minimum 0, maximum 350, major tics at 50, minor tics at 25
-axis_scale y_axis 0 100
-plot_csv_file Cr_pH_Mai2008_acetate1mM.csv #data start in Al,
-start
10 graph_x -la("H+") # pH
20 graph_y 100*(mol("X3Cr") + mol("Clay_sOCr+2") + mol("Clay_sOCrOH+") +
mol("Clay_sOCr(OH)2")) / 4e-5
30 graph_y 100* mol("Clay_sOCr+2") / 4e-5
32 graph_y 100* mol("Clay_sOCrOH+") / 4e-5
35 graph_y 100* mol("Clay_sOCr(OH)2") / 4e-5
40 graph_y 100* mol("X3Cr") / 4e-5
End
```

SURFACE_MASTER_SPECIES

Clay_s Clay_sOH

SURFACE_SPECIES

```
Clay_sOH = Clay_sOH
log_k 0.0
Clay_sOH + H+ = Clay_sOH2+
log_k 4.5
Clay_sOH = Clay_sO- + H+
log_k -7.9
Clay_sOH + Cr+3 = Clay_sOCr+2 + H+
log_k 0.9
Clay_sOH + CrOH+2 = Clay_sOCrOH+ + H+
log_k -0.5
```



Log_k -2

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Acetate HAcetate 0.0 Acetate 59.

SOLUTION_SPECIES

HAcetate = HAcetate

Log_k 0.0

HAcetate = Acetate⁻ + H⁺

log_k -4.7572

Na⁺ + Acetate⁻ = AcetateNa

log_k -0.12

Cr⁺³ + Acetate⁻ = Cr(Acetate)⁺²

Log_k 4.63

Cr⁺³ + 2 Acetate⁻ = Cr(Acetate)₂⁺

Log_k 7.08

Cr⁺³ + 3 Acetate⁻ = Cr(Acetate)₃

Log_k 9.6

4H⁺ + CrO4⁻ = Cr⁺⁺ + 2H₂O + O₂

log_k -99

5H⁺ + CrO4⁻ = Cr⁺⁺⁺ + 2.5H₂O + 0.75 O₂

log_k 99

0.5H₂O + CrO4⁻ = CrO4⁻ + H⁺ + 0.25 O₂

log_k -99

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

X X⁻

EXCHANGE_SPECIES

X⁻ = X⁻

log_k 0

X⁻ + Na⁺ = XNa

log_k 0

3 X⁻ + Cr⁺⁺⁺ = X₃Cr

log_k 3

SOLUTION 1

pH 2.5

pe 0

```

N(5) 100 charge
Na 100
Acetate 10
Cr(3) 4e-2
surface 1
-no_edl
Clay_sOH 0.0015
EXCHANGE 1
  XNa 0.00024
INCREMENTAL_REACTIONS true
  Reaction 1
    NaOH 1
    0 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4
    1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4
    1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4
    1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4
    1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4
    1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4
    1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4
    1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4
    1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4
    1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4
    1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4 1e-4
    End

```

L'incrementation permet de faire varier le pH entre 2,5 et 7.

Le programme donne enfin l'isotherme d'adsorption en fonction du pH.

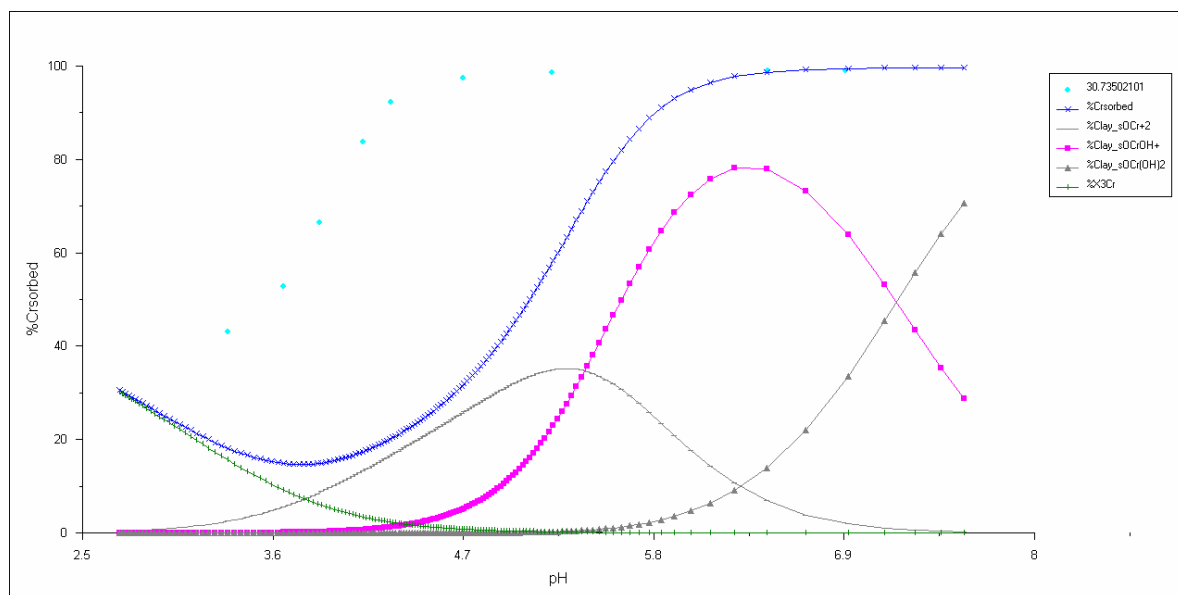


Figure 1. Variation de la composition de la solution en fonction du pH.