

Chapitre II : Matériaux adsorbants

II.1 Introduction

La pollution des eaux constitue actuellement une préoccupation majeure aussi bien en santé humaine que vis-à-vis de l'environnement. De nombreux anions organiques ou inorganiques peuvent contaminer les eaux, telles que les colorants anioniques, l'acide salicylique, l'acide benzoïque, les fluorures, perchlorates, chromates et arséniate etc. Un grand nombre de travaux est consacré à l'adsorption des polluants cationiques, mais les supports adaptés pour interagir avec les contaminants anioniques sont relativement moins étudiés. Certains types des matériaux adsorbants ainsi que leurs applications en adsorption d'anions sont présentés dans cette partie.

Normalement, tous les solides ont des propriétés d'adsorbants, tandis que seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les surfaces spécifiques des adsorbants industriels sont généralement supérieures à $100 \text{ m}^2/\text{g}$. L'adsorbant industriel qui est le plus utilisé est le charbon actif. Cependant, l'utilisation de biomatériaux tels que le chitosan, les alginates ou des déchets agricoles tend à se développer grâce à des coûts de matière première très faibles et la possibilité de préparation à partir de sources renouvelables.

II.2 Grands types d'adsorbants

On distingue six grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées et les bioadsorbants.

Il se fabrique environ $150\,000 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$ de zéolithes pour adsorption, $400\,000 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$ de charbons actifs, $75\,000 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$ d'alumines activées, $400\,000 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$ d'argiles et $25\,000 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$ de gels de silice.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- Porosité interne;
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac;
- Masse volumique de la particule;

- Masse volumique réelle;
- Surface spécifique des pores;
- Rayon moyen des pores.

Principaux adsorbants

Charbons actifs

a) Généralité

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique.

Tableau 1 : Principales caractéristiques du charbon activé [Benfield *et coll.*, 1982].

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m^2/g . Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques...). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons.

Outre ces propriétés adsorbantes, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de

fixer des nouvelles molécules. Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau.

Sur le tableau 1 sont regroupés quelques caractéristiques des charbons activés.

b) Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines:

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- l'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :



Ainsi, on effectue la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès.

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

c) Production et activation du charbon

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles. Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet adsorbant [Smisek, 1970 ; Jelly, 1977 ; De Laat, 1988] :

- ✕ Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc. ...

- ✕ La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.
- ✕ L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 °C environ. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O) à des températures élevées. Le produit final possédera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption).

d) Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (Figure 1). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [Smisek, 1970 ; De Laat 1988 ; Cookson, 1978]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [Snoyink, 1967 ; Matson, 1971].

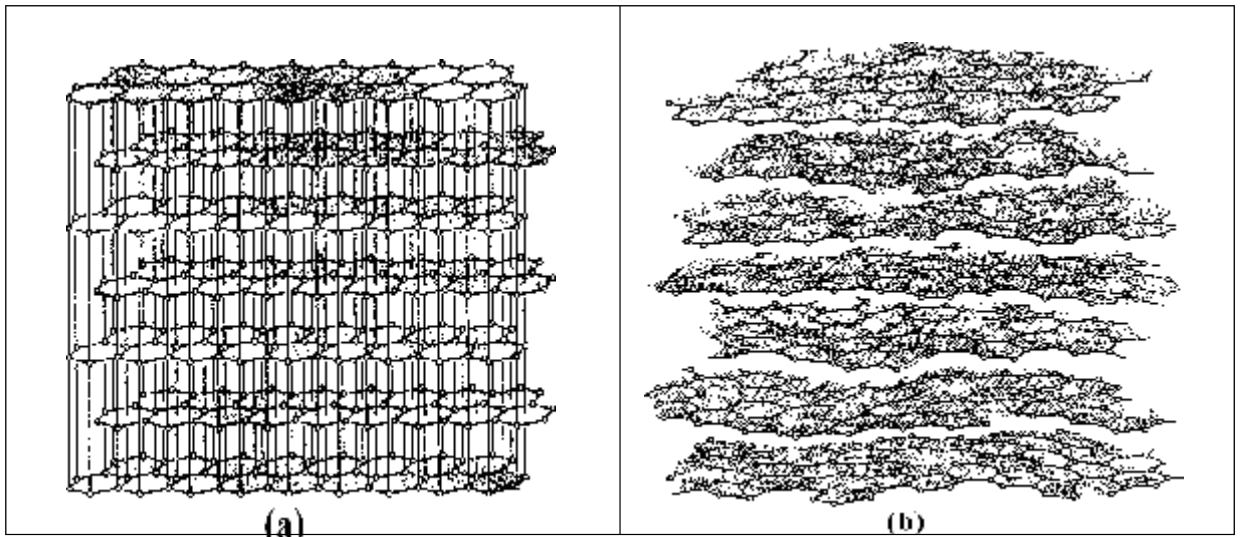


Figure 1 : Structure cristalline: **(a)** graphite ; **(b)** charbon actif [De Laat, 1988].

Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores [Dubinin, 1955 ; Atkins, 1978 ; De Laat, 1988]. Il s'agit des :

Macropores : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.

Mésopores : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m². g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

Micropores : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la

porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

e) Propriétés superficielles du charbon actif

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation [Cookson, 1978 ; De Laat, 1988]. Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soient les propriétés acides du charbon (type L), soient les propriétés basiques (type H). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones [Cookson, 1978 ; De Laat, 1988].

f) Fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres.

Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acide carboxylique, lactone, phénol, et carbonyle. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions π - π ,...) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants,...[Cookson, 1978 ; De Laat, 1988].

II.1.2. Argiles

a) Généralités

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles.

b) Définition

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique. Une argile peut être définie en fonction de critères minéralogiques et granulométriques :

1. Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silico-alumineuses, constituées de variétés de minéraux très fins. Les constituants fondamentaux de cette roche sont les phyllosilicates en plus de divers autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes, ... [Scrano, 1997 ; Perrat, 2001].

Les éléments Si-O des argiles se disposent selon une géométrie hexagonale typique qui donne lieu à une séquence appelée tétraédrique (Te). Dans cette séquence, chaque tétraèdre partage trois de ses sommets avec trois autres tétraèdres. De la même manière, les éléments Al-O forment d'autres séquences qui se disposent en forme de petits feuillets octaédriques (Oc) (Figure 2).

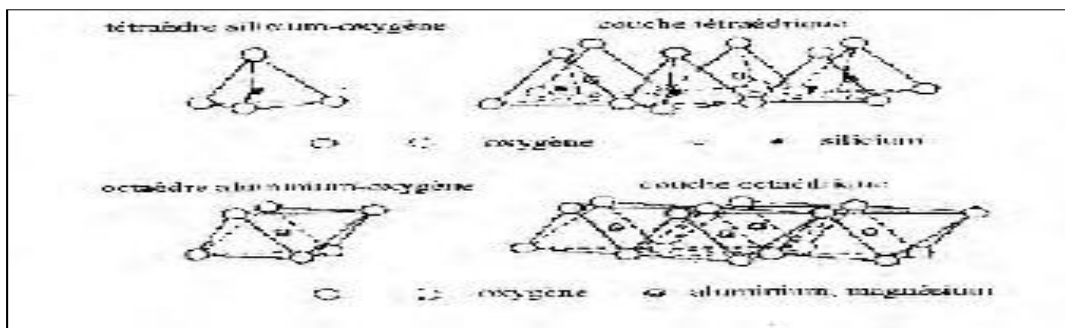


Figure 2 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium et de magnésium ainsi que leur agencement en couche

L'union de ces deux types de feuillets par des liaisons Si-O-Al conduit à la formation de structures complexes appelées couches [Scrano, 1997 ; El M'rabet, 2001]. Ainsi, la structure des argiles est formée généralement d'un empilement de feuillets séparés les uns des autres par des espaces interfoliaires. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire forme l'unité structurale du minéral [El M'rabet, 2001].

Selon la disposition des feuillets, deux types d'empilements peuvent être distingués (Figure 3). Le cas le plus simple est celui où la couche est formée de deux feuillets, l'un Te et l'autre Oc, c'est le type 1:1. L'autre cas est celui où les feuillets sont disposés de la manière suivant Te-Oc-Te, ce type est noté 2 :1 [Scrano, 1997 ; El M'rabet, 2001].

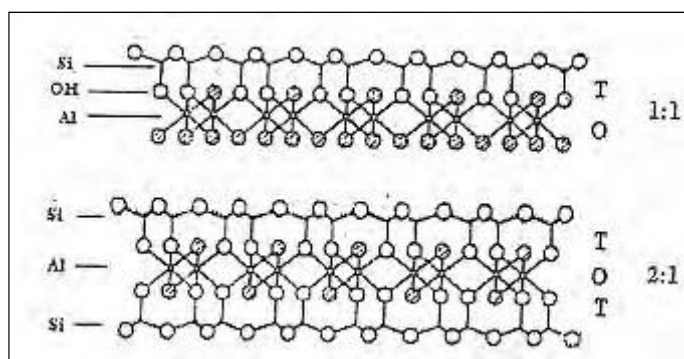


Figure 3 : Représentation schématique des minéraux argileux

2- Du point de vue granulométrique, en pédologie et mécanique des sols, une argile (ou fraction argileuse d'un sol) est définie comme étant la fraction inférieure à 2 microns. Cependant, dans tout matériau argileux, les fractions granulométriques supérieures (de 2 à 20 microns) contiennent également des minéraux argileux (phyllosilicates : mica, chlorite, vermiculite).

Dans un minéral argileux, deux feuillets successifs sont séparés les uns des autres par un espace interfoliaire. Cet espace peut être vide (talc, pyrophyllite) où être occupé par des cations secs (micas), par des cations plus ou moins hydratés (vermiculites et smectites) ou par une couche complémentaire (chlorite).

L'ensemble, feuillet plus espace interfoliaire, constitue l'unité structurale dont l'épaisseur est mesurée en Angstrom ; cette distance fondamentale est comprise entre 7 et 17 Å dans le cas des minéraux argileux simples. Dans le cas d'interstratifiés, la composition, l'organisation et le nombre de feuillets ainsi que l'épaisseur fondamentale sont variables.

Les liaisons existantes entre les feuillets sont considérées de type ionique et sont par

conséquent très fortes, contrairement aux liaisons qui agissent entre les couches et qui sont assimilées à des liaisons hydrogénées ou de Van Der Waals [Scrano, 1997]. Ces liaisons permettent de distinguer entre les différents types d'argiles et conditionnent leurs propriétés chimiques et physiques [El M'rabet, 2001]. En effet, elles permettent de déterminer la distance de base (distance entre la base d'une couche et celle de la couche suivante). Ainsi, plus les forces unissant les couches sont faibles, plus l'argile tend à se cliver présentant l'aspect typique en « écailles » [Scrano, 1997]. Aussi, ces liaisons influencent la tendance de la structure des argiles à se dilater en présence de certains liquides, notamment l'eau, qui par infiltration entre les couches, conduit au phénomène de gonflement, phénomène propre aux argiles [Scrano, 1997].

On distingue deux classes d'argiles en fonction de leur capacité d'adsorption [El M'rabet, 2001] :

- Les argiles gonflables : cette classe se scinde en deux groupes, les smectites (montmorillonite, saponite, hectorite et beidillite) et la vermiculite.
- Les non gonflables : dans cette classe, on distingue trois types d'argiles qui sont l'illite, la chlorite et la kaolinite.

Les argiles gonflables présentent un grand pouvoir adsorbant, et accueillent un volume d'eau beaucoup plus important lors de leur hydratation par comparaison aux argiles non gonflables [El M'rabet, 2001].

c) Les principaux adsorbants argileux

Les argiles les plus fréquemment étudiés en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [Scrano, 1997 ; Perrat, 2001].

• **La montmorillonite** : argile de type (2:1) et de structure $(M(Al_{1,67}Mg_{0,33}OH_2)Si_4O_{10})$ avec «M = Na, K ou Ca », elle se caractérise par d'importants phénomènes de dilatations et de substitutions isomorphes et est très répandue dans les sols [Scrano, 1997]. La montmorillonite est une smectite dioctaédrique où l'ion Na^+ joue le rôle de cation neutralisant de la charge induite par les phénomènes de substitution partielle soit de l' Al^{3+} octaédrique par Mg^{2+} ou Fe^{2+} soit du Si^{4+} tétraédrique par Al^{3+} [Scrano, 1997 ; Bois *et coll.*, 2003].

Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes [El M'rabet, 2001] :

- Les cohésions entre les feuillets sont faibles. Le clivage est aisé et spontané

dans l'eau et par conséquent, il se produit une grande dispersion.

- Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les uns des autres en causant le gonflement des argiles.
- La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à $800 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.
- La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion OH^- .

☛ **La kaolinite** : argile de type (1:1) et de structure ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Le feuillet de kaolinite résulte de la liaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique, la liaison se faisant par les atomes d'oxygène. La particule de kaolinite est formée d'un empilement de ces feuillets, de l'ordre d'une centaine. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène relativement fortes qui empêchent le phénomène de dilatation et font de sorte que la distance de base ait une valeur faible de l'ordre de $7,2 \text{ \AA}$. Par conséquent il en résulte que :

- l'empilement est difficile à dissocier
- Le minéral est stable et l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets ni provoquer un gonflement ou un retrait des particules.

Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide [Scrano, 1997].

☛ **L'illite** : cette argile est un phyllosilicate de type (2:1). C'est un matériau de transition entre les micas muscovitiques et la montmorillonite. L'illite est une argile très répandue dans les sols et est un précurseur des minéraux tel que la vermiculite et les smectites. Elle se transforme dans la couche intermédiaire par substitution des cations non échangeables avec des cations hydratés échangeables [Scrano, 1997].

☛ **La bentonite** : c'est une argile en partie amorphe avec une composition variable. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite, mais d'autres minerais d'argile telles que l'illite et la kaolinite peuvent être présents, aussi bien qu'une quantité variable de minerais détritiques non-argileux. Bien que certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minerais non argileux est très rarement en dessous de dix pour cent. La cristobalite est fréquemment présente en bentonite. La composition de la montmorillonite elle-même change d'une bentonite à l'autre, dans son treillis ou en forme d'ions échangeables. En conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre [Scrano, 1997].

Les bentonites comme l'argile ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable [Demirbas *et coll.*, 2006], la réaction d'échange étant stoechiométrique.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.) [Alemdaroğlu *et coll.*, 2003]. La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [Akçay *et coll.*, 1999].

Avant leurs applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques, les plus fréquentes, sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. Les principaux pays producteurs sont les Etats-Unis (environ 4 millions de tonnes par an) la Grèce et l'Allemagne. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [Abdelouhab *et coll.*, 1988].

d) Propriétés et rôle des minéraux argileux

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules (tableau 2). Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces 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'argiles 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.

Tableau 2 : Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux [Morel, 1996]

Minéral	Surface interne (m ² .g ⁻¹)	Surface externe (m ² .g ⁻¹)	Surface totale (m ² .g ⁻¹)	C.E.C (m éq /100g)
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

D'après les données de ce tableau, la surface spécifique semble être un paramètre important dans la caractérisation précise d'une famille d'argiles. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevé.

Par ailleurs, 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-minérales) ; leur teneur peut atteindre 50 %. Elles sont généralement à l'état floculé, 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 floculées, 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 trouvent 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) [Tucker, 1981 ; Morel, 1996].

Les minéraux argileux sont donc susceptibles de capter d'importantes quantités de cations présents dans une phase aqueuse mise en leur contact. Ce phénomène de rétention est appelé phénomène d'échange cationique [El M'rabet, 2001].

Les cations échangeables les plus rencontrés sont Ca²⁺, Mg²⁺, H⁺, K⁺, NH₄⁺, Na⁺, Cu²⁺,... Lors d'un phénomène d'échange cationique, ces cations se situent au niveau des espaces interfoliaires ainsi que sur les surfaces externes des argiles (Figure 4) [El M'rabet, 2001].

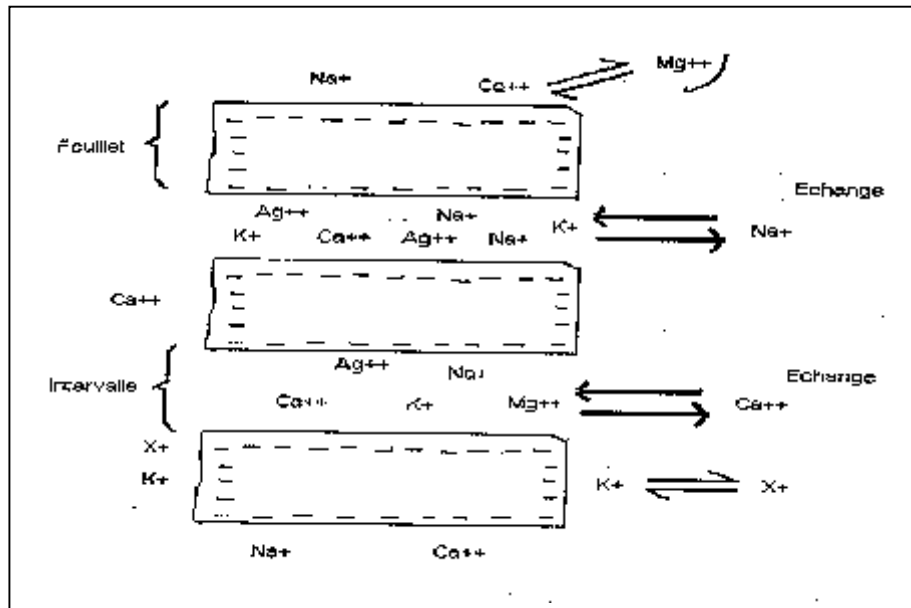


Figure 4 : Echange cationique sur les sites argileux

e) Barrières argileuses

Les matériaux argileux naturels ou de substitution, améliorés ou non, destinés à être utilisés en barrières argileuses ouvragées, doivent présenter certaines caractéristiques leur permettant de remplir leurs fonctions dans des conditions satisfaisantes. Ces caractéristiques doivent être définies sur la base de ces fonctions.

Les caractéristiques des matériaux pour barrières argileux ouvragées, concernent :

- la nature et les propriétés des matériaux argileux; en particulier la capacité à développer des échanges d'ions et ainsi de constituer un environnement qui permette d'adsorber et d'absorber les polluants durant une période plus au moins longue (voir de les relarguer),
- la perméabilité dont la valeur dépend de l'usage en barrière étanche ou couverture;
- l'ouvrabilité, c'est-à-dire la capacité à être mis en œuvre correctement sans recours à des techniques exceptionnelles et dans les conditions météorologiques locales,
- la tenue mécanique (compressibilité, résistance, ..), y compris la résistance à l'érosion,
- la stabilité dans le temps, en particulier la résistance aux actions des lixiviats et à celles des eaux sous-jacentes (dans le cas d'utilisation en couche d'isolation) ou des gaz (dans le cas d'utilisation en couche d'étanchéité) et, éventuellement, au séchage.

Ces caractéristiques sont fonction de [Tessier, 2000] :

- la nature du matériau (granulométrie, composition minéralogique, CEC-capacité d'échange de cations, cations échangeables, pH, composition chimique : Fe, Mn, S, matière organique),
- l'homogénéité à l'échelle de l'exploitation,
- la possibilité d'amélioration ou d'homogénéisation,
- l'état initial et la mise en œuvre (compactage, humidité,...),
- la nature des fluides susceptibles d'être mis en contact.

II.1.3 Autres adsorbants

En plus des adsorbants naturels déjà mentionnés, de nouveaux adsorbants sont développés.

a) Les zéolithes

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux.

b) Adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers; bien que présentant, pour certains, des surfaces spécifiques importantes (300 à $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend étroitement du pH et de leur mésoporosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs.

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc.

c) Adsorbants organiques

Résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible).

d) Les Résines échangeuses d'ions

Les résines synthétiques sont aussi largement utilisées comme matériaux adsorbants grâce à leur propriété d'échange d'ions (Shuang et al., 2015; Wołowicz et Hubicki, 2009; Zhu et al., 2015). L'échange d'ions est une technique de purification dans laquelle les ions présents dans une solution sont adsorbés sur un support solide (résine) et remplacés par une quantité identique d'un ion de même charge électrique libérée par le solide. Elles sont appelées résines cationiques si les

ions échangés sont de charge positive, et anioniques si la charge est négative (Laforest et al., 2006; Park et al., 2008). Les résines anioniques sont souvent utilisées pour éliminer spécifiquement des anions, tels que des colorants anioniques, les ions chromates, perchlorates, phosphates et nitrates etc. (Hu et al., 2013; Lin et Juang, 2009; Marshall et Wartelle, 2006; Nur et al., 2014a; Xu et al., 2012; Zhu et al., 2015). La synthèse des résines est généralement réalisée par polymérisation de styrène ou à partir d'un squelette acrylique ou méthacrylique avec une variation du pourcentage d'agent de réticulation divinylbenzène (DVB). Le taux de DVB est compris entre 2 et 15 % et plus ce taux est élevé plus la résine est rigide (Lu, 2010). Il existe deux types de matrices : les résines de type gel et les résines macroporeuses. Les résines sous forme de gel se présentent généralement en petites billes transparentes. Ces résines ne possèdent pas une vraie porosité, et les ions à échanger doivent traverser la structure gel. Par rapport au résine de type gel, les résines macroporeuses présentent plusieurs avantages. Elle permet d'éliminer les ions ayant une masse moléculaire élevée et la cinétique d'adsorption devient plus rapide car les ions à échanger peuvent diffuser plus rapidement jusqu'aux sites actifs de la résine.

e) Alumines

La déshydratation de la gibbsite, bayerite, conduit aux alumines. Ces derniers sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les alumines se présentent commercialement sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre. Elles adsorbent préférentiellement les espèces polaires contenues dans les gaz et les liquides.

f) Gels de silice

Le gel de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium. La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ $300 \text{ à } 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Sa surface interne se répartie en un nombre infini des pores microscopique. Le gel de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie en phase liquide, il peut également être utilisé comme desséchant ou comme réactif [8].

g) Les Biosorbants

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable (Rocher, 2008).

Les adsorbants utilisés peuvent être des restes de productions agricoles. Les déchets agricoles comme par exemple la peau de banane, les déchets de thé vert (Park et al., 2008), la balle de riz (Chuah et al., 2005), ont été utilisés pour éliminer des métaux lourds et des colorants en solution

aqueuse. Des chercheurs ont montré que la sciure de pin permettaient de fixer l'ion nitrate (Keränen et al., 2015). Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible et l'absence de rejets de CO₂ liés à l'activation de la surface du charbon.

De nombreuses études concernent l'usage du chitosan. Il s'agit d'un polysaccharide obtenu par N-déacétylation d'un polymère naturel abondant, la chitine, extrait des carapaces de crustacés tels que les crevettes et les crabes (Payet et al., 2005). Les chaînes de chitosan ont été utilisées comme un support pour éliminer différents anions inorganiques et des colorants organiques (Hu et al., 2016; Iqbal et al., 2011; Kahu et al., 2016; Liu et Zhang, 2015) .