

Ana-Maria GEORGESCU

Françoise NARDOU

Gheorghe BRABIE

**NANOMATERIAUX CERAMIQUES
PERFORMANTS UTILISES POUR LA
RETENTION DES POLLUANTS
INDUSTRIELS**

EDITURA ALMA MATER – BACĂU

2018

SOMMAIRE

INTRODUCTION	8
CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	14
1.1. Propriétés des argiles, applications	15
1.1.1. Les minéraux argileux	16
1.1.1.1. Structure des minéraux argileux	16
1.1.1.2. Classification des minéraux argileux	20
1.1.1.3. Propriétés des minéraux argileux	26
1.1.2. Argiles naturelles bentonitiques	28
1.1.2.1. Les caractéristiques des argiles bentonitiques	28
1.1.2.2. Propriétés mécaniques de la bentonite	40
1.1.2.3. Propriétés rhéologiques de la bentonite	41
1.1.3. Domaines d'utilisation des argiles bentonitiques	42
1.2. Modification structurale des argiles naturelles bentonitiques par le processus de pontage	45
1.2.1. Processus d'intercalation et de pontage	45
1.2.2. Etapes du processus de pontage	48
1.2.3. Matériaux argileux utilisés dans le processus de pontage	49
1.2.4. Agents de pontages utilisés	50
1.2.4.1. Pontage avec de l'Al(III)	51
1.2.4.2. Pontage avec du Cr(III)	52
1.2.4.3. Agents de pontage mixtes	53
1.2.4.4. Agent de pontage comportant plus de deux cations	53
1.2.4.5. Nouveaux agents de pontage	54
1.2.5. Méthodes de pontage	54
1.2.5.1. Pontage en solution diluée	54
1.2.5.2. Pontage en milieu concentré	56
1.3. Modélisation de l'adsorption	57
1.4. Conclusions	61
CHAPITRE 2. MATERIAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION DES MATERIAUX CERAMIQUES	62
2.1. Matériaux	62
2.1.1. Caractéristiques de la matière première	62
2.1.2. Produits utilisés	63
2.2. Techniques d'analyse et de caractérisation	65
2.2.1. Méthodes d'analyse structural	65
2.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	65
2.2.1.2. Analyse et morphologie des particules par microscopie électronique	68
2.2.1.2.1. Microscopie électronique à balayage	69

	(MEB)	
	2.2.1.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	74
2.2.2.	Analyse de la composition chimique	75
	2.2.2.1. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX-MEB)	75
	2.2.2.2. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)	77
	2.2.2.3. Spectrométrie d'absorption UV-VI	80
	2.2.2.4. Loi de Beer-Lambert	81
	2.2.2.5. Détermination de la concentration des ions métalliques par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	82
2.2.3.	Analyse microstructurale	84
	2.2.3.1. Analyse granulométrique par diffraction laser	84
	2.2.3.2. Mesure de la surface spécifique, des isothermes d'adsorption-désorption et de la distribution de la taille des pores par adsorption de gaz inerte	85
2.2.4.	Analyses thermiques	92
	2.2.4.1. Thermogravimétrie (TG)	93
	2.2.4.2. Analyse thermique différentielle (ATD)	94
2.2.5.	Mesure de la masse volumique par pycnométrie à hélium	97
2.2.6.	Détermination de la capacité d'échange cationique	98
2.3.	Conclusions	100
CHAPITRE 3. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES PONTÉES AVEC DE L'Al(III) OU DU Cr(III)		101
3.1.	Considérations concernant la réalisation des nanomatériaux céramiques	101
3.2.	Préparation des argiles pontées avec de l'Al(III) ou du Cr(III)	101
	3.2.1. Purification de la bentonite calcique	101
	3.2.2. Echange ionique de l'argile avec des ions Cu(II)	103
	3.2.3. Préparation des agents pontants	106
	3.2.4. Intercalation de la bentonite avec l'agent pontant	107
	3.2.5. Calcination des argiles intercalées	109
3.3.	Caractérisation des nanomatériaux céramiques	111
	3.3.1. Caractérisation des bentonites brutes et purifiées	111
	3.3.1.1. Détermination de la densité	111
	3.3.1.2. Détermination de la capacité d'échange cationique	112
	3.3.1.3. Analyse granulométrique des particules de bentonite naturelle et purifiée	112
	3.3.1.4. Analyse de la composition chimique de l'argile	114

	par spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)	
3.3.1.5.	Détermination de la composition minéralogique et de la distance interlamellaire	115
3.3.1.6.	Détermination de la surface spécifique, des isothermes d'adsorption/désorption et de la distribution de la taille des pores par adsorption de gaz inerte (azote)	118
3.3.1.7.	Analyse morphologique par microscopie électronique	121
3.3.1.8.	Microanalyse élémentaire par spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX-MEB)	125
3.3.1.9.	Comportement thermique des argiles	126
3.3.2.	Caractérisation des bentonites calciques après échange ionique avec les ions Cu(II), puis, après pontage avec de l'Al(III) ou du Cr(III)	128
3.3.2.1.	Détermination de la distance interlamellaire par DRX	129
3.3.2.2.	Détermination de la surface spécifique, des isothermes d'adsorption/désorption et de la distribution de la taille des pores par adsorption de gaz inerte (azote)	143
3.3.2.3.	Analyses morphologiques par microscopie électronique	153
3.3.2.4.	Microanalyse qualitative et quantitative des nanomatériaux par EDX	161
3.4.2.5.	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle	163
3.4.	Conclusions	166
CHAPITRE 4. MODÉLISATION ET OPTIMISATION DU PROCESSUS DE PRÉPARATION DE NANOMATÉRIAUX CÉRAMIQUES DE TYPE ARGILE PONTÉE		170
4.1.	Considérations concernant la modélisation mathématique utilisant les plans d'expériences	170
4.2.	Modélisation pour l'obtention d'argiles pontées avec Al (III)	175
4.2.1.	Elaboration du modèle mathématique	176
4.2.2.	Vérification du modèle mathématique	178
4.2.3.	Simulation des effets	179
4.2.4.	Analyse des effets des coefficients du polynôme	180
4.2.5.	Représentation graphique de la fonction de réponse	180
4.2.6.	Détermination des paramètres optimaux à partir du modèle mathématique	181
4.2.7.	Détermination des valeurs réelles de l'optimum	182
4.3.	Modélisation du processus d'obtention des nanomatériaux	183

céramiques pontés avec du Cr (III)	
4.3.1. Elaboration du modèle mathématique	185
4.3.2. Vérification du modèle mathématique	187
4.3.3. Simulation des effets	188
4.3.4. Analyse des effets des coefficients du polynôme	189
4.3.5. Représentation graphique de la fonction de réponse	189
4.3.6. Détermination des paramètres optimaux à partir du modèle mathématique	191
4.3.7. Détermination des valeurs optimales réelles	191
4.4. Conclusions	192
CHAPITRE 5. CAPACITÉ DE RÉTENTION DES MÉTAUX LOURDS SUR DES NANOMATÉRIAUX CÉRAMIQUES DE TYPE ARGILE BENTONITIQUE PONTÉE	193
5.1. Considérations concernant la rétention des métaux lourds	193
5.2. Méthodologie expérimentale	194
5.3. Résultats	199
5.3.1. Etude de l'adsorption des ions Pb (II) sur les argiles – nanomatériaux céramiques	199
5.3.1.1. Influence de la durée de contact entre l'adsorbant et la solution aqueuse de Pb (II)	199
5.3.1.2. Influence du pH sur l'adsorption des ions Pb (II)	203
5.3.1.3. Influence du rapport entre l'adsorbant et l'adsorbat	205
5.3.1.4. Influence de la concentration des ions Pb (II) de la solution initiale	207
5.3.1.5. Isothermes d'adsorption	210
5.3.1.6. Modélisation du processus d'adsorption pour la rétention des ions de plomb(II)	211
5.3.1.7. Analyse morphologique et composition chimique des nanomatériaux céramiques après la mise en contact avec la solution aqueuse de Pb(II)	223
5.3.2. Etude de l'adsorption des ions Cd(II) sur les argiles – nanomatériaux céramiques	230
5.3.2.1. Influence de la durée de contact entre les adsorbants et la solution aqueuse de Cd(II)	230
5.3.2.2. Influence du pH sur l'adsorption des ions Cd (II)	233
5.3.2.3. Influence du rapport entre adsorbant et adsorbat	234
5.3.2.4. Influence de la concentration des ions Cd(II) dans la solution initiale	237
5.3.2.5. Isothermes d'adsorption	238
5.3.2.6. Modélisation du processus d'adsorption pour	239

la retention des ions de cadmium(II)	
5.3.2.7. Analyse morphologique et composition chimique des nanomatériaux céramiques après contact avec la solution aqueuse de Cd (II)	245
5.4. Conclusions	251
CHAPITRE 6. CONCLUSIONS GÉNÉRALES. CONTRIBUTIONS ORIGINALES ET PERSPECTIVES	257
6.1. Conclusions générales	258
6.1.1. Conclusions générales concernant l'état actuel des recherches sur l'utilisation de nanomatériaux céramiques pour la rétention des polluants industriels	258
6.1.2. Conclusions générales sur l'identification et l'analyse des techniques de caractérisation des nanomatériaux céramiques	259
6.1.3. Conclusions générales sur la préparation et la caractérisation des argiles pontées avec de l'Al(III) ou du Cr(III)	260
6.1.4. Conclusions générales sur la modélisation et l'optimisation des processus de préparation de nanomatériaux céramiques pontés	264
6.1.5. Conclusions générales concernant les recherches théoriques et expérimentales sur la capacité de rétention de métaux lourds en solution sur les nanomatériaux céramiques tels que les argiles bentonitiques pontées	265
6.2. Contributions originales	268
6.3. Perspectives	271
REFERENCES	273