

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE

PRÉSENTÉE À

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE ÈS SCIENCES (ENVIRONNEMENT)

PAR

MICHEL PROVENCHER

FIXATION DU ZINC SUR LA KAOLINITE,
LA MONTMORILLONITE ET SUR UN SÉDIMENT
DU FLEUVE SAINT-LAURENT

JANVIER 1982

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.



Université du Québec à Trois-Rivières

**Fiche-résumé de travail
de recherche de 2e cycle**

- Mémoire
 Rapport de recherche
 Rapport de stage

Nom du candidat: Provencher Michel

Diplôme postulé: Maîtrise ès sciences (environnement)

Nom du directeur
de recherche: Dr. LeRoy Pazdernik.

Nom du co-directeur
de recherche (s'il y a lieu):

Titre du travail
de recherche: Fixation du zinc sur la kaolinite, la montmorillonite
et un sédiment du fleuve Saint-Laurent.

Résumé:^{*}

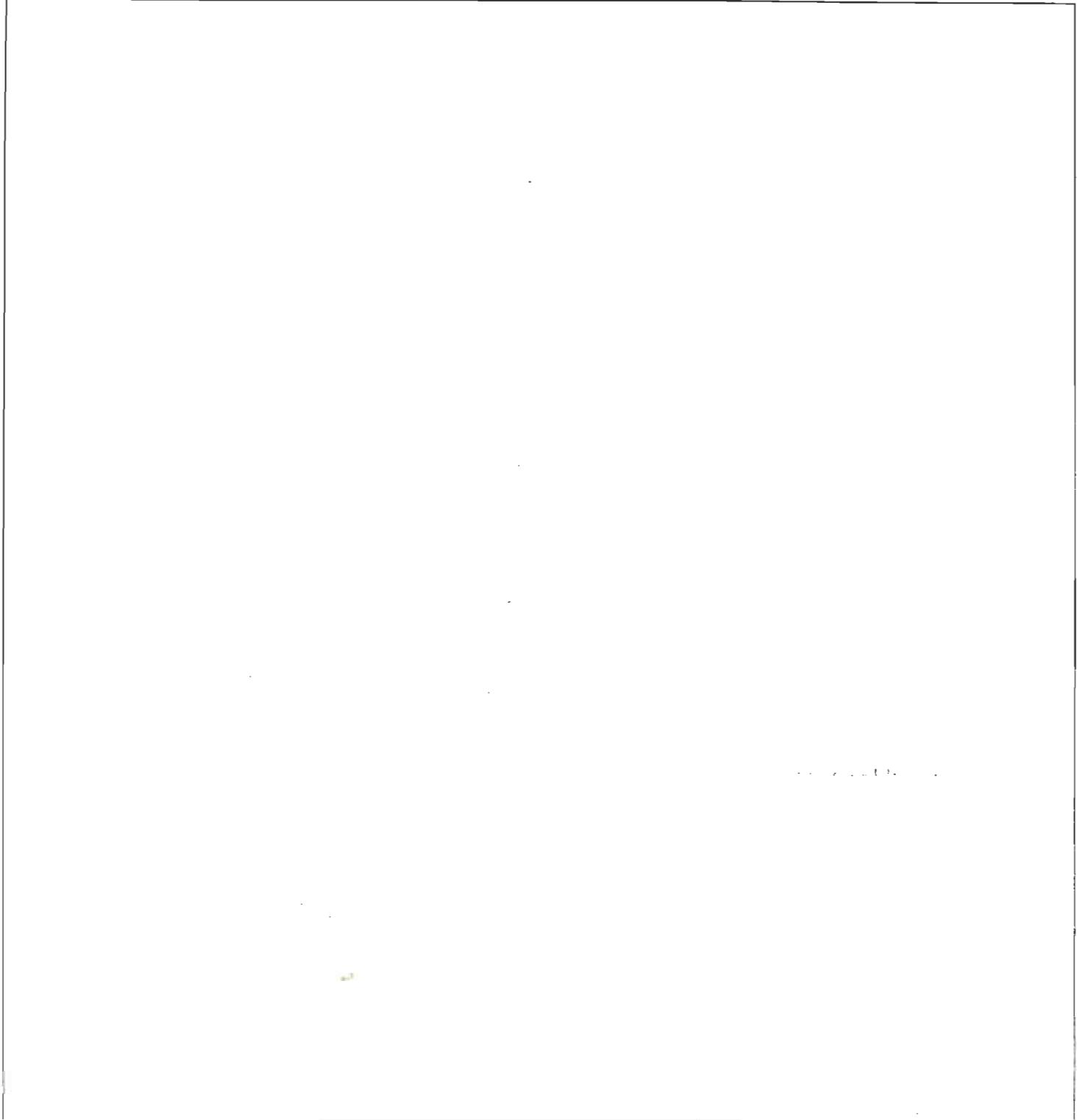
Nous avons établi un modèle simplifié permettant de mieux visualiser l'effet du pH sur la rétention du zinc sur les argiles pures et la fraction minérale (< 62,5 μm) d'un sédiment.

En un premier temps, nous avons étudié l'effet du pH sur l'adsorption du zinc par différents substrats. Nous avons donc gardé constante la concentration initiale du métal en solution et nous avons varié le pH entre 4 et 12. Les substrats utilisés sont: la kaolinite, l'oxyde d'aluminium, l'hydroxyde d'aluminium et les fractions minérales (< 62,5 μm) d'un sédiment avec et sans matière organique. Par la suite nous avons fait l'étude de l'échange cationique entre les ions H^+ adsorbés et les ions Zn^{2+} sur la kaolinite à pH 6,0, 5,0, 4,0, la montmorillonite et la fraction minérale du sédiment à pH 6,0.

L'équation d'adsorption de Freundlich a été utilisée pour traiter l'effet de la composition de la phase solide. Les isothermes d'adsorption obtenus nous indiquent que la quantité de zinc retenu varie selon l'ordre décroissant suivant: montmorillonite > fraction minérale du sédiment > kaolinite.

A partir de ces différentes études on déduit que le degré d'importance des équilibres proposés dans le modèle sera fonction de la composition et des propriétés physiques (ex.: porosité) de la fraction minérale d'un sédiment.

Finalement, l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du zinc par la kaolinite a été faite à 3,5°C, 10,0°C, 20,0°C et 30,0°C. Les résultats de cette étude montrent une augmentation du taux de rétention du zinc en fonction de la température. Ce phénomène est principalement dû à une réaction chimique entre le zinc et les différentes espèces hydroxyles présentes dans la structure de la kaolinite.



Michel Poulin.

Signature du candidat

Date: 4 Janvier 1982.

Signature du co-auteur (s'il y a lieu)

Date:

Le Roy J. Pajdernik

Signature du directeur de recherche

Date: 5 Janvier 1982

Signature du co-directeur (s'il y a lieu)

Date:

à mon épouse, Françoise
et à mon fils, Jean-Sébastien,
ainsi qu'à mes parents.

REMERCIEMENTS

Je voudrais en tout premier lieu remercier le Professeur LeRoy Pazdernik pour ses nombreux conseils qui m'ont été utiles dans les travaux de recherche et dans la rédaction du mémoire.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance au département de chimie par l'intermédiaire duquel des postes d'auxiliaire d'enseignement et de chargé de cours m'ont été octroyés, me permettant ainsi d'acquérir une expérience supplémentaire. J'exprime aussi mes remerciements à tous les employés et techniciens du département.

Mes remerciements s'adressent aussi au groupe de recherche sur les écosystèmes aquatiques (G.R.E.A.) pour son appui matériel et financier.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	i
TABLE DES MATIERES	ii
LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I -	4
1.1 Matériel	4
1.1.1 La kaolinite	8
1.1.2 La montmorillonite	11
1.1.3 Le sédiment	15
CHAPITRE II - CONDITIONS EXPERIMENTALES	17
2.1 Conditionnement des substrats	17
2.1.1 Les argiles	17
2.1.2 Le sédiment	18
2.1.2.1 Elimination de la matière organique	18
2.1.2.2 Granulométrie du sédiment brute.....	19
2.2 Concentration de l'adsorbant.....	19

2.3 Concentrations en ions Zn^{2+}	23
2.4 Mesure de la variation de pH	23
2.5 Influence du pH	28
2.6 Effet de la température	28
2.7 Effets de différents substrats sur la précipitation du $Zn(OH)_2$	29
2.8 Détermination de la C.E.C. des différents substrats	30
 CHAPITRE III -	32
3.1 Capacité d'échange cationique des adsorbants	33
3.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich	37
3.2.1 Isotherme d'adsorption du zinc sur différents adsorbants (équation de Freundlich)	38
3.3 Influence du pH	44
3.3.1 Sur la phase solide	44
3.3.2 Sur la phase liquide	49
3.4 Effet de la nature de l'adsorbant sur la rétenion du zinc à différents pH	56
3.4.1 La kaolinite	56
3.4.2 L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3)	63
3.4.3 L'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$)	63
3.4.4 Le sédiment	65
3.5 Adsorption du Na^+ et NO_3^- sur la kaolinite	69
3.6 Echange cationique entre H^+ et Zn^{2+} sur différents substrats	69
3.6.1 La kaolinite	69
3.6.2 La montmorillonite	77
3.6.3 Le sédiment	79

3.7 Effet de la température sur l'échange entre H ⁺ et Zn ²⁺ sur la kaolinite	83
CONCLUSION	88
BIBLIOGRAPHIE	92
GLOSSAIRE	95

LISTE DES FIGURES

Figure 1.	a) Motif tétraédrique	6
	b) Motif octaédrique	6
Figure 2.	Structure de la kaolinite	9
Figure 3.	Charge d'une maille élémentaire de la kaolinite	10
Figure 4.	Structure de la montmorillonite	12
Figure 5.	Charge d'une maille élémentaire de la montmorillonite	14
Figure 6.	Echantillon de sédiment à la station A ₁ dans la baie de Bécancour	16
Figure 7.	Isotherme d'adsorption de Freundlich du zinc sur la montmorillonite	41
Figure 8.	Isotherme d'adsorption de Freundlich du zinc sur le sédiment statique (sans matière organique)	42
Figure 9.	Isothermes d'adsorption de Freundlich du zinc sur la kaolinite (pH:6,0, 5,0, 4,0)	43
Figure 10.	Hydratation d'un solide ionique	44
Figure 11.	Adsorption d'ions H ⁺ sur la kaolinite versus pH de la solution	48
Figure 12.	Pourcentage d'hydrolyse du zinc en solution aqueuse versus pH	51
Figure 13.	Précipitation du zinc en solution aqueuse versus pH de la solution	55
Figure 14.	Adsorption du zinc sur la kaolinite en milieu aqueux versus pH de la solution ...	57
Figure 15.	Forme logarithmique de la courbe d'adsorption du zinc par la kaolinite	60

Figure 16.	Adsorption du zinc sur l'oxyde d'aluminium en milieu aqueux versus pH de la solution	64
Figure 17.	Adsorption du zinc sur l'hydroxyde d'aluminium en milieu aqueux versus pH de la solution	67
Figure 18.	Adsorption du zinc sur le sédiment A ₁ en milieu aqueux versus pH de la solution	68
Figure 19.	Quantité de zinc adsorbé en fonction de la quantité de protons libérés (pH:6 /kaolinite)	73
Figure 20.	Quantité de zinc adsorbé en fonction de la quantité de protons libérés (pH:5 /kaolinite)	75
Figure 21.	Quantité de zinc adsorbé en fonction de la quantité de protons libérés (pH:6 /montmorillonite)	78
Figure 22.	Quantité de zinc adsorbé en fonction de la quantité de protons libérés (pH:6 /sédiment)	80
Figure 23.	Modèle proposé pour la rétention du zinc sur une argile	82
Figure 24.	Effet de la température sur la rétention du zinc sur la kaolinite à pH: 6,0	85
Figure 25.	Effet de la température sur la libération des protons de la kaolinite lors de l'adsorption du zinc à pH: 6,0 ...	86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.	Composition granulométrique et chimique du sédiment de la station A ₁	20
Tableau II.	Variation du pH en fonction du poids d'adsorbant	22
Tableau III.	Protocole expérimental de la mesure de la variation de pH lors de l'adsorption	26
Tableau IV.	Différents paramètres utilisés par l'analyse des éléments	27
	a) Absorption atomique	27
	b) U-V visible	27
Tableau V.	Capacité d'échange cationique des différents adsorbants	36
Tableau VI.	Capacité d'échange cationique de la kaolinite pour le zinc à différents pH	37
Tableau VII.	Pourcentage d'hydrolyse du zinc en solution aqueuse d'après la constante K _h évaluée par Lingane	50
Tableau VIII.	Adsorption du Na ⁺ et NO ₃ ⁻ sur la kaolinite à pH: 5,0	70
Tableau IX.	Adsorption du Na ⁺ et NO ₃ ⁻ sur la kaolinite à pH: 4,0	71

INTRODUCTION

Dans les cours d'eau pollués, la concentration des métaux lourds polluants et la concentration des particules en suspension sont fonction de l'activité anthropologique au bassin. Il est maintenant reconnu que les métaux lourds en solution ont tendance à se concentrer dans les sédiments et que cette concentration anormale de métaux toxiques risque de contaminer la chaîne alimentaire. L'homme doit donc faire face à une exposition croissante de ces polluants toxiques et on peut se demander jusqu'à quelle limite il peut absorber ces substances sans altérer ses fonctions biologiques.

Pazdernik (4) a montré lors de son étude sur la qualité des sédiments du fleuve Saint-Laurent que les métaux ont tendance à se concentrer dans la fraction argileuse (<62,5 microns) du sédiment.

De plus, depuis environ une décennie, le parc industriel de Bécancour situé sur la rive sud du fleuve Saint-Laurent en amont du village de Gentilly, connaît une expansion remarquable. L'implantation de plusieurs industries telles la C.I.L., Didier, S.K.W., Béton dynamique, les industries Chambec Inc., Céramco et le complexe électronucléaire Gentilly, s'est faite progressivement. Le développement du parc industriel pourra causer à long terme des impacts sérieux sur l'environnement et ainsi perturber l'équilibre écologique.

Suite à cette industrialisation, le groupe de recherche sur les écosystèmes aquatiques (G.R.E.A.) de l'Université du Québec à Trois-Rivières a entrepris plusieurs études tant biologiques que chimiques de la qualité du sédiment du fleuve Saint-Laurent dans ce secteur.

Quoique l'adsorption des métaux lourds sur différentes argiles minérales et sédiments ait fait l'objet de plusieurs études au cours des dernières années, les mécanismes d'adsorption ne sont pas encore clairement définis. Cependant certains résultats expérimentaux (Farrah, 29) suggèrent que différentes argiles telle la kaolinite aient une

une grande affinité pour les espèces hydroxyles des métaux lourds hydrolysables. De plus, depuis les dernières années, l'accroissement de la pollution par les pluies acides fait que l'étude de l'adsorption de ces métaux toxiques hydrolysables sur les argiles et sédiments ait pris une grande importance dans le domaine de la recherche environnementale.

En ce qui concerne le choix du métal lourd, nous avons opté pour le zinc car celui-ci est un des radioéléments ($Zn-65$) produit par les centrales nucléaires et qui risque éventuellement de se retrouver dans l'environnement. De plus les propriétés de ce dernier font qu'il se complexe moins facilement que les métaux de transitions dans le milieu naturel.

Suite à ces études nous croyons qu'il serait intéressant d'étudier l'adsorption du zinc sur différentes argiles minérales telles la kaolinite et la montmorillonite ainsi que sur un sédiment représentatif du fleuve Saint-Laurent.

Dans une deuxième partie, nous nous proposons d'élaborer un modèle simplifié en utilisant le zinc, les argiles minérales et le sédiment pour étudier l'effet de paramètres tels le pH de la solution, la nature de l'adsorbant et la température du milieu.

CHAPITRE I

1.1 Matériel

Nous avons choisi pour cette étude la kaolinite et la montmorillonite ainsi qu'un sédiment du fleuve Saint-Laurent.

Les deux argiles ont été choisies en tenant principalement compte des différences entre leur structure cristalline, leur capacité d'échange cationique (C.E.C.) et de leur texture en milieu aqueux.

On retrouve dans la littérature deux définitions des argiles minérales. L'une définit l'argile comme étant la fraction du matériel dont les particules sont plus petites que deux microns (1). L'autre est basée sur la distribution des couches tétraédriques de silicium et octaédriques d'alumine dans la maille élémentaire (2). Puisque nous avons utilisé la fraction inférieure à 62.5 microns pour les argiles et le sédiment, nous nous conformerons à la dernière définition.

La littérature traite en détails de la structure des différentes argiles (2). Nous traiterons ici seulement des propriétés nécessaires à l'interprétation des résultats.

Généralement les argiles sont formées d'empilements de couches provenant de la répétition de deux principaux types de motifs.

La première couche est formée de motifs tétraédriques d'oxyde de silice. Le centre de chaque tétraèdre est occupé par un atome de silicium et chaque extrémité par un atome d'oxygène ou un groupement hydroxyde afin d'assurer la neutralité. Chaque tétraèdre partage trois de ses atomes terminaux avec ses voisins formant ainsi un réseau hexagonal (fig. 1A).

La deuxième couche est constituée de motifs octaédriques d'hydroxyde d'aluminium. Le centre de chaque octaèdre peut être occupé par un atome d'aluminium, de fer ou de magnésium selon l'argile. A chaque extrémité de l'octaèdre on retrouve un groupement hydroxylique (fig. 1B).

Dans une argile, telle la kaolinite ou autres, les motifs formant une couche sont continus suivant les directions cristallographiques a et b. L'empilement des différentes couches se fait suivant la direction c.

Lorsqu'il y a superposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, par exemple dans la kaolinite

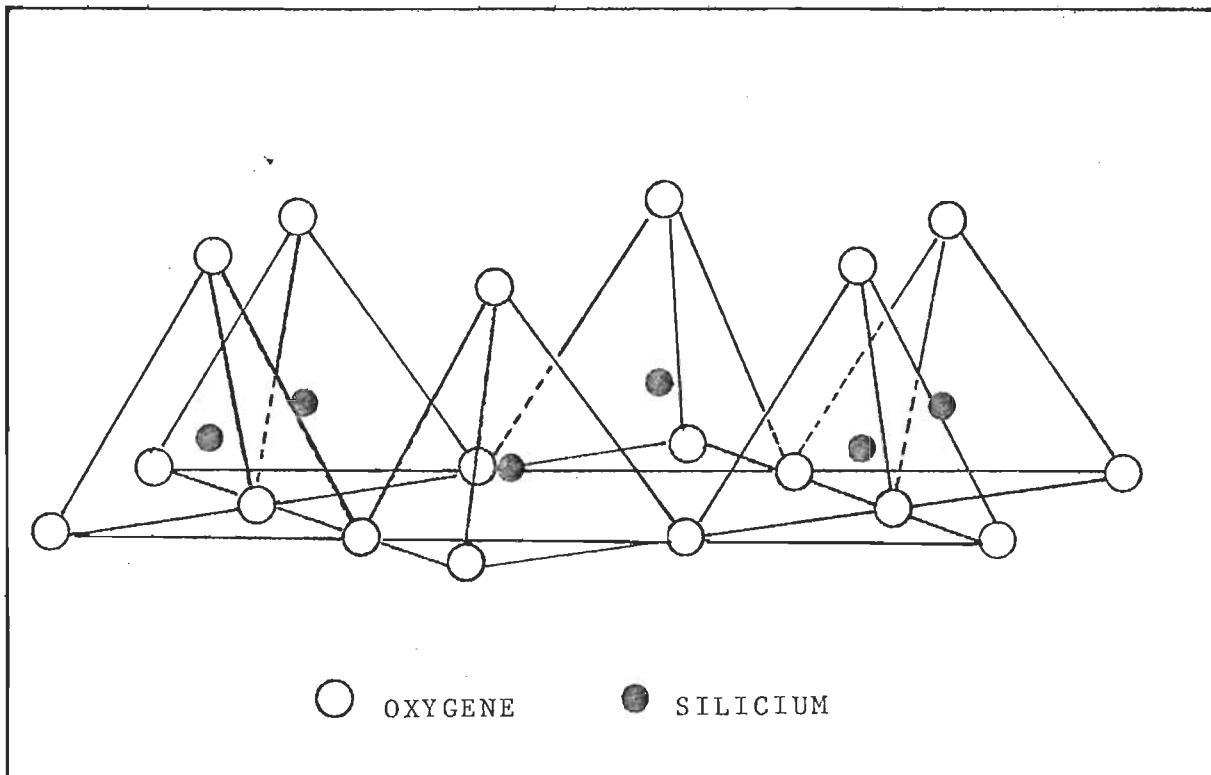


Figure la. Motif tétraédrique

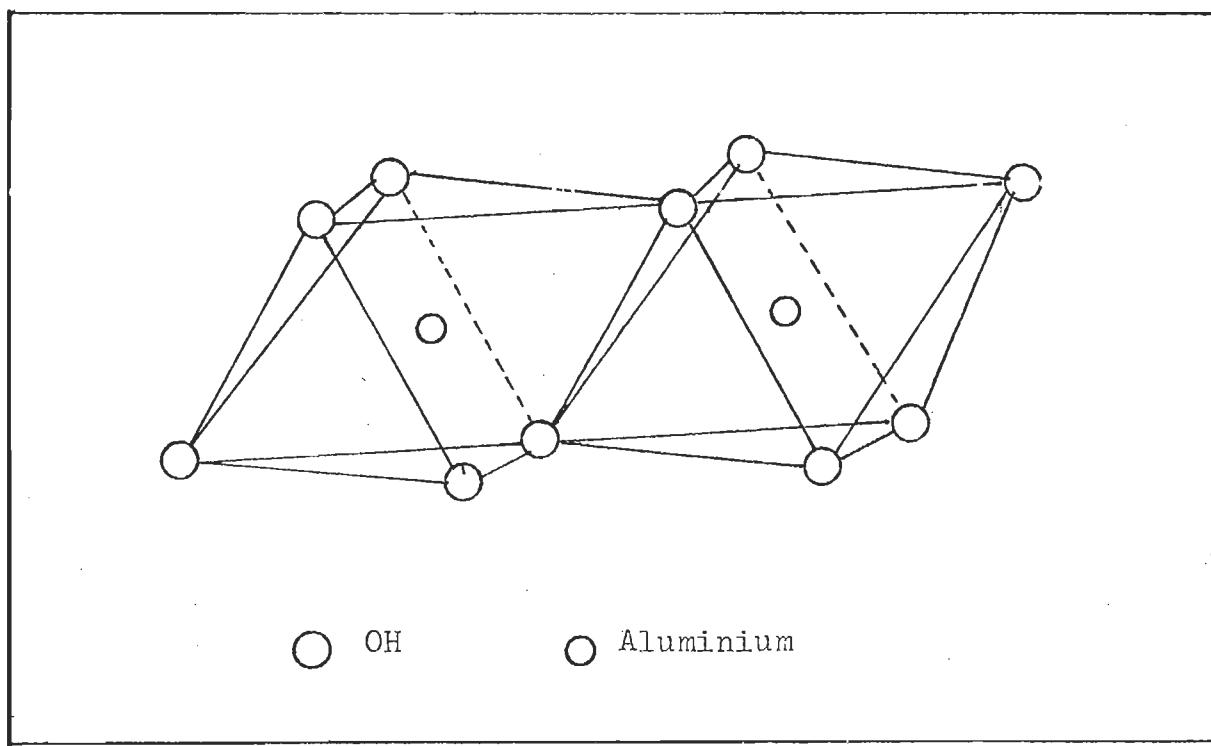


Figure lb. Motif octaédrique

et montmorillonite (fig. 2 et 4), dans le plan commun aux deux couches, les deux-tiers des atomes sont partagés par les deux motifs, et les groupements hydroxyles de la couche octaédrique sont remplacés par des atomes d'oxygène.

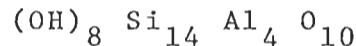
La substitution isomorphique dans une argile est le remplacement d'atomes d'aluminium trivalent de la couche octaédrique par des atomes métalliques divalents (Fe^{2+} , Mg^{2+}). On peut avoir aussi remplacement d'un atome de silicium tétraivalent de la couche tétraédrique par un atome trivalent. Généralement la substitution est balancée par un autre changement cristallin comme le remplacement d'un O^{2-} par un groupement OH^- , ou encore en occupant plus que les deux tiers des positions octaédriques possibles par un cation et, plus fréquemment, elles sont balancées par l'adsorption d'un nombre équivalent de cations de compensation du groupe IA et IIA et occasionnellement par NH_4^+ .

Donc, les principales caractérisques différenciant les argiles minérales sont:

- 1) Les différentes combinaisons des empilements.
- 2) Le cation occupant le centre de l'unité octaédrique.
- 3) L'importance et la nature des substitutions isomorphiques.

1.1.1 La kaolinite.

L'unité structurale de la kaolinite est composée d'une couche tétraédrique simple de silicium et d'une couche octaédrique simple d'aluminium. L'arrangement de ces deux couches est tel que les extrémités de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique soient dans un plan commun formant ainsi un feuillet (fig. 2). En se reportant à la définition proposée, la kaolinite possède une structure du type 1:1 ou T:O (tétraédrique:octaédrique) dont la formule structurale est:



Dans le plan commun aux deux couches, tétraédrique et octaédrique, les deux tiers des atomes sont partagés par les deux motifs. Ce partage implique un remplacement de certains groupements hydroxyles par des atomes d'oxygène provenant des motifs tétraédriques (fig. 2 et 3).

La distribution des charges dans une maille élémentaire pour la kaolinite est montrée à la figure 3. Cette distribution ne tient compte d'aucune substitution isomorphique et la charge nette doit être nécessairement nulle.

On constate dans la kaolinite que les substitutions isomorphiques sont très peu importantes, lui conférant une capacité d'échange cationique faible, généralement de l'ordre de 3-15 meq/100 g.

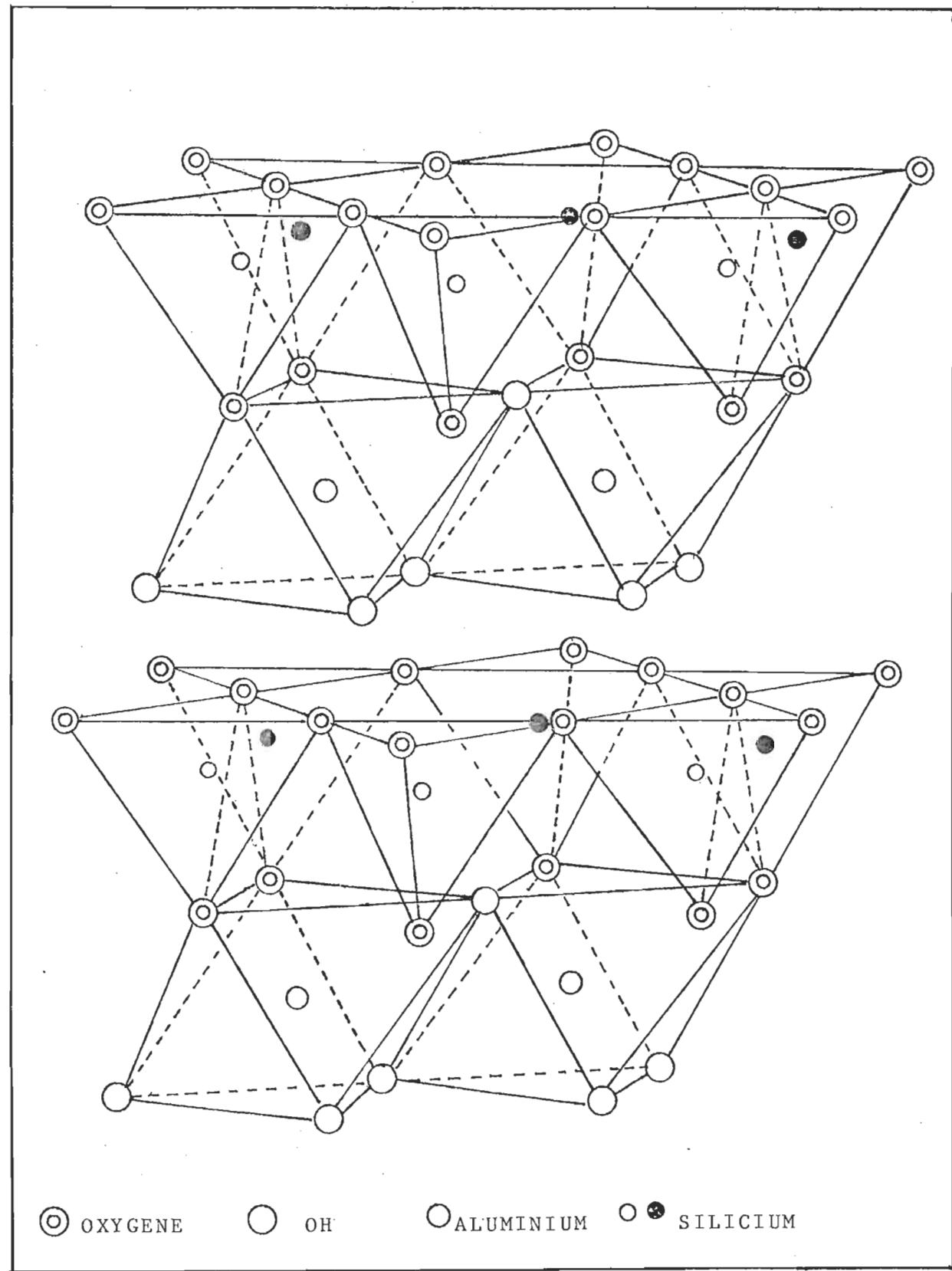


Figure 2. Structure de la kaolinite.

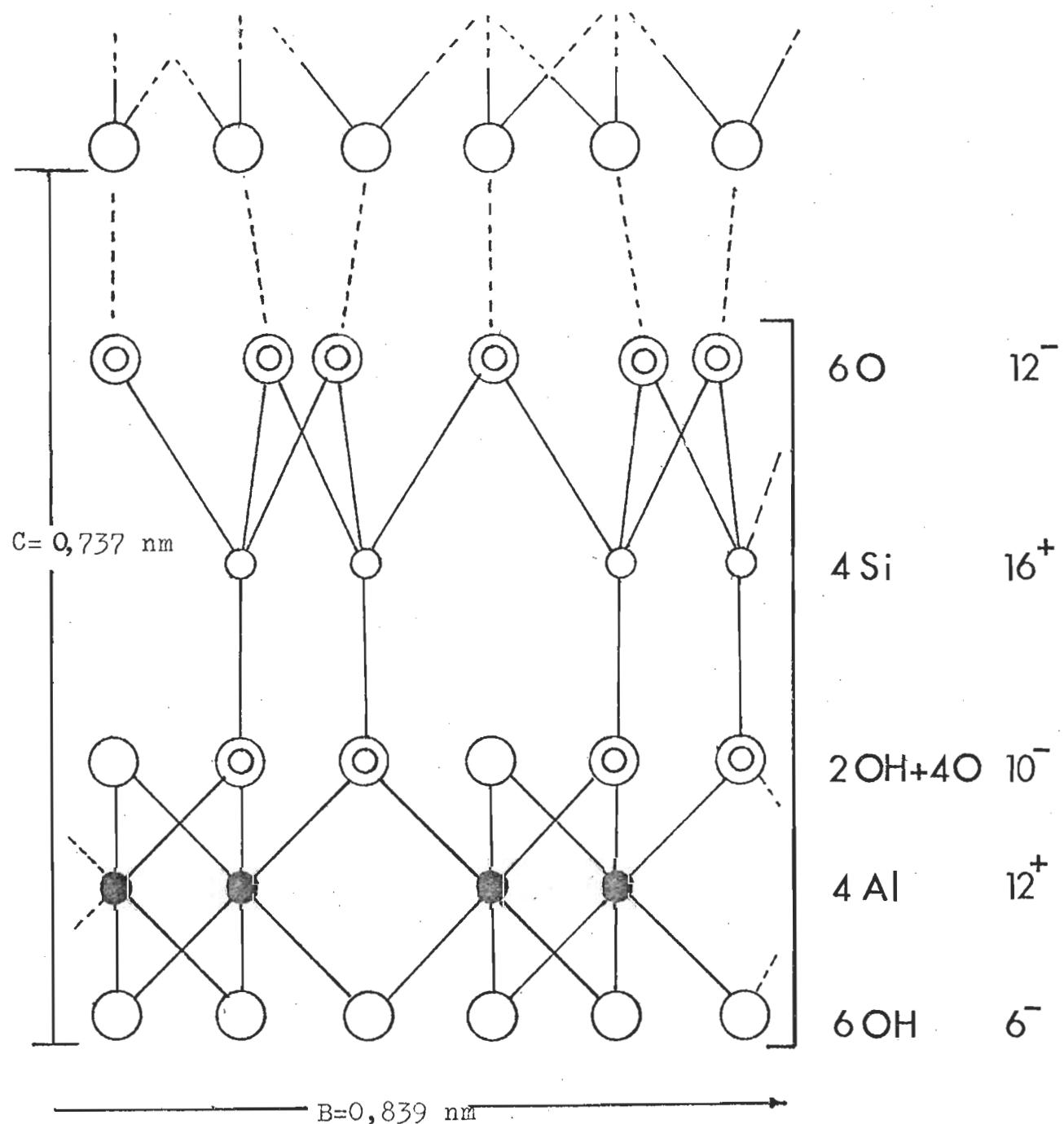


Figure 3. Charge d'une maille élémentaire de la kaolinite.

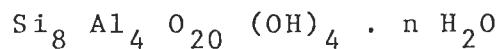
----- ponts hydrogènes entre les mailles.

La jonction entre les feuillets est assurée par des ponts hydrogène entre les groupements hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet suivant. Il arrive qu'il y ait présence de molécules d'eau entre deux feuillets, expliquant ainsi une variation dans la longueur de l'axe c (3). La stabilité des liens entre les feuillets confèrent à la kaolinite une structure non-extensible en milieu aqueux.

La kaolinite utilisée pour nos travaux provient de Reedy Creek Division, Thiele Kaolin Company, Wrens, Georgia.

1.1.2 La montmorillonite.

La montmorillonite est une argile du groupe des smectites. L'unité structurale est formée d'une couche de motifs octaédriques d'aluminium comprise entre deux couches de motifs tétraédriques d'oxyde de silicium. D'après la convention suivie, la montmorillonite est une argile du type 2:1 ou T:O:T dont la formule structurale est:



Les deux couches tétraédriques sont disposées de chaque côté de la couche octaédrique de manière à ce qu'il y ait partage des deux-tiers des atomes entre une couche tétraédrique et la couche octaédrique (fig. 4 et 5).

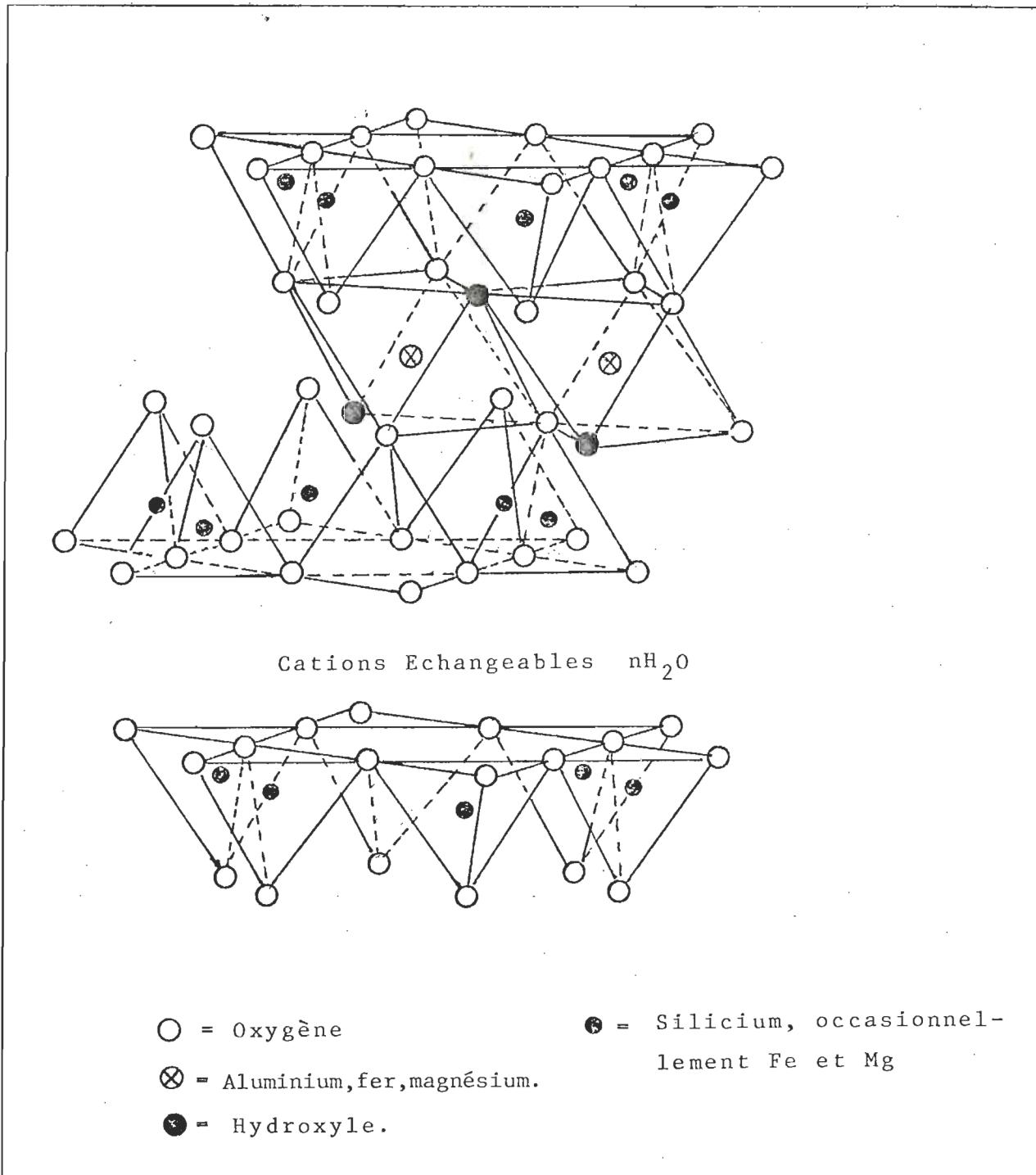


Figure 4. Structure de la montmorillonite.

La distribution des charges dans la montmorillonite, sans tenir compte des substitutions isomorphiques, doit être nulle (fig. 5).

Les substitutions isomorphiques sont très fréquentes dans la montmorillonite, surtout par le remplacement de Al^{3+} par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Zn^{2+} dans les couches octaédriques et de Si^{4+} par Al^{3+} dans les couches tétraédriques. La charge négative pour la montmorillonite est communément de 0,66 par unité cellulaire (2).

La jonction entre les différents feuillets est assurée par des liens faibles du type Van der Walls. Donc lorsque la montmorillonite est en contact avec un solvant polaire les feuillets s'écartent légèrement pour faire place au solvant. Pour la montmorillonite en milieu aqueux l'axe c peut varier de 0,96 nm à 2,14 nm.

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite se situe entre 80-150 meq/100 g selon la nature du cation échangé. Cette C.E.C. élevée est attribuable au caractère gonflant de la montmorillonite en milieu aqueux. La séparation de feuillet expose un grand nombre de cations de compensation à la solution contenant les cations à échanger.

La montmorillonite utilisée est une argile étalon de l'American Petroleum Institute provenant de Ward's Natural Science Establishment Inc. (P.O.Box 1712 Rochester, New York).

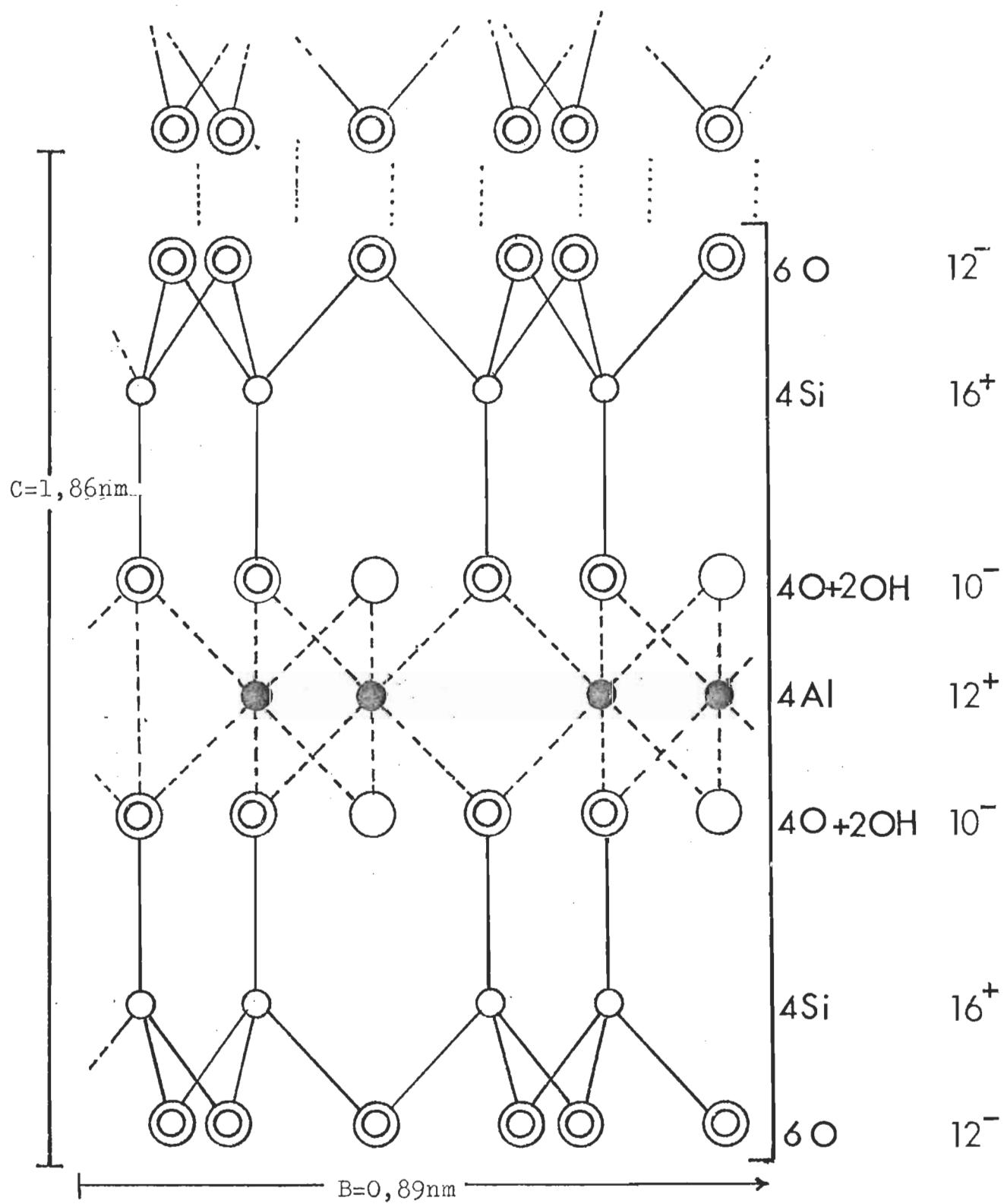


Figure 5. Charge d'une maille élémentaire de la montmorillonite.
..... Liens du type van der Waals entre les feuillets.

1.1.3 Le sédiment,

Le sédiment choisi provient de la station A1 (fig. 6). Le site est localisé dans un marais du littoral formé par le delta de la rivière Bécancour. Ce site étant à l'abri des influences régulières du fleuve, une sédimentation de particules fines (86,8% argile et limons) se développent dans la baie. Les dépôts grossiers provenant des bancs sableux littoraux déplacés par les crues ou par le vent sont peu importants. Ces dépôts forment un gradient décroissant de l'embouchure de la baie vers l'intérieur tandis que les particules très fines forment un gradient inverse (4). Ces particularités de la station sont des facteurs importants face au choix du sédiment.

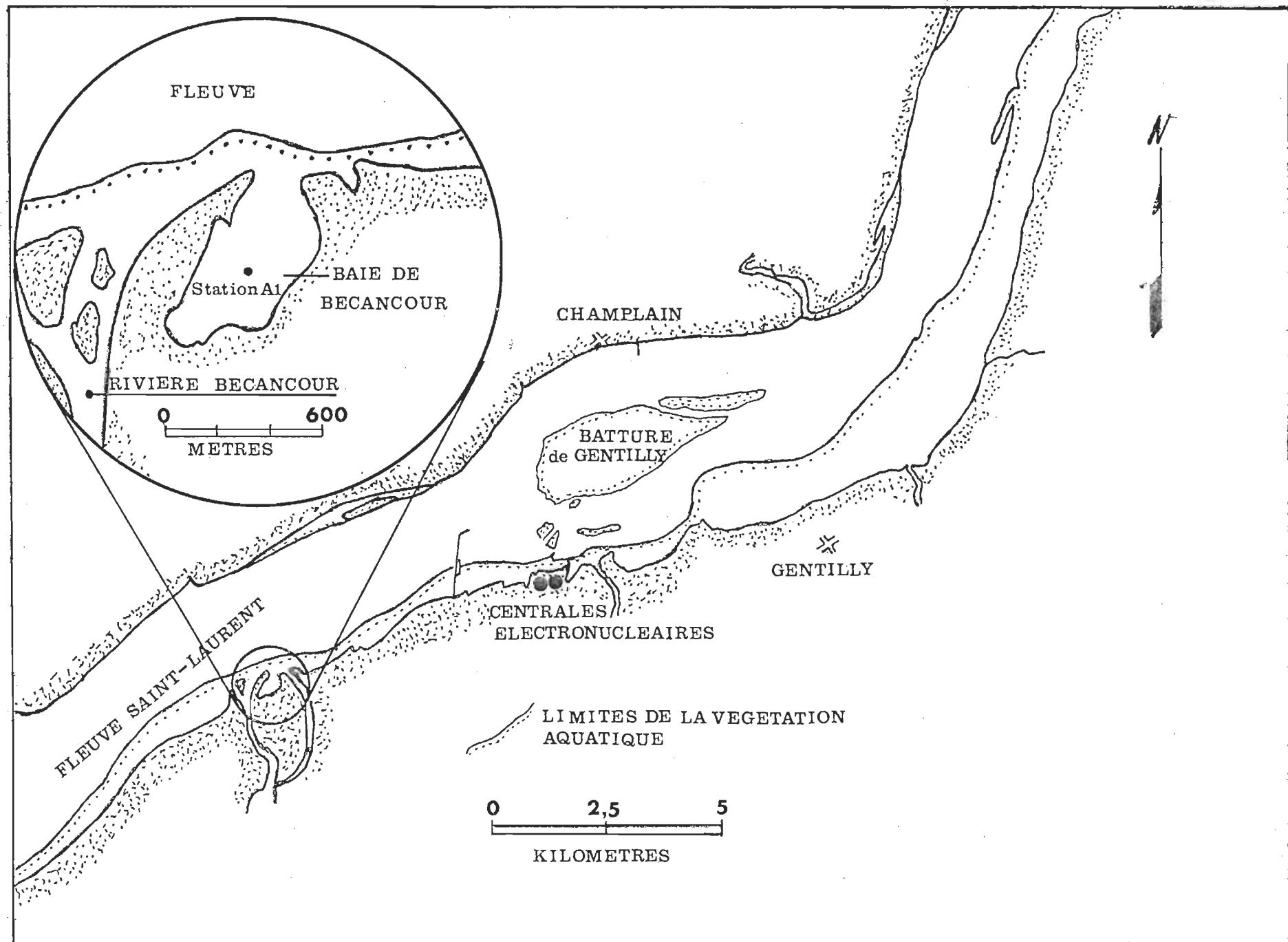


Figure 6: Echantillon de sédiment à la station A₁ dans la baie de Bécancour.

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

2.1 Conditionnement des substrats

2.1.1 Les argiles.

La kaolinite et la montmorillonite ont été utilisées à l'état naturel. Celles-ci n'ont subi aucun traitement chimique préalable, tel défloculation ou saturation par un cation.

Les deux argiles ont été tamisées sur colonne de tamis de 125, 90 et 62,5 microns. Seule la fraction < 62,5 microns a été utilisée pour l'expérimentation.

La montmorillonite utilisée fut broyée dans un mortier de verre afin de piler les agrégats.

2.1.2 Le sédiment.

Le sédiment du fleuve Saint-Laurent que nous avons étudié a été prélevé en vue d'une autre étude au sein du groupe de recherche. Le sédiment a été gardé congelé à -20°C. Nous avons séché le sédiment brut à 30°C durant 24 heures. Par la suite nous avons broyé les agrégats en s'assurant de ne pas réduire la dimension des particules argileuses.

Le sédiment est ensuite tamisé sur une colonne de tamis de 125, 90, et 62,5 microns. Seule la fraction <62,5 microns est retenue pour cette étude. Cette dernière est ensuite traitée afin d'éliminer la matière organique.

2.1.2.1 Elimination de la matière organique.

Une portion de 5,0 g enviror de la fraction <62,5 microns est placée dans un bêcher où 100 ml de peroxyde d'hydrogène 30% est ajouté. Cette solution est chauffée à 85°C durant deux heures. Afin de s'assurer que la réaction d'oxydation de la matière organique soit complète, on ajoute une deuxième portion de 25 ml de peroxyde d'hydrogène (30%) et on porte à 100°C durant trente minutes.

Par la suite la solution refroidie est filtrée sur membrane 0,45 micron. Le sédiment est ensuite lavé avec cinq portions de 50 ml d'eau distillée et déminéralisée. Ce dernier est ensuite séché à l'étuve à 100°C pendant deux heures.

2.1.2.2 Granulométrie du sédiment brut.

L'analyse granulométrique du sédiment brut a été faite en suivant la méthode prescrite par Boyoucous (5).

Les résultats du Tableau I proviennent d'une étude antérieure sur ce sédiment au sein du même groupe de recherche (Pazdernik (4)). On note dans ces résultats l'importance de la fraction argileuse, critère recherché pour notre étude.

2.2 Concentration de l'adsorbant

La quantité d'adsorbant utilisée lors de cette étude a été choisie en fonction de deux critères relatifs aux mesures de la variation de pH.

Premièrement, la durée de vie de l'électrode de verre est de beaucoup raccourcie lorsque celle-ci est plongée dans une solution à forte concentration d'argile et le phénomène est encore plus important dans une solution à forte teneur en sédiment.

Done (20) précise que les silicates de sodium ont des propriétés corrosives pour le verre. Donc après l'examen d'un échantillon et avant de procéder à celui d'un autre échantillon, il est nécessaire de faire un lavage extraordinaire de l'électrode de verre. Ce lavage doit être complet

Tableau I. Composition granulométrique et chimique
du sédiment de la station A1.

ESPECES	DIMENSIONS (microns)	POURCENTAGES (%)
ARGILES-LIMONS	0-62,5	86,8
SABLONS	62,5-115	6,1
SABLES FINS	115-230	4,2
SABLES MOYENS A	230-400	2,9
SABLES MOYENS B	400-600	0
CARBONATES	---	1,9
MATIERES ORGANIQUES	---	2,6

et ensuite essuyer l'électrode avec un papier humide. Ces précautions sont indispensables car une fois que le film de silicate de sodium sèche à la surface du verre, celle-ci se trouve irrémédiablement endommagée.

Deuxièmement, nous avons remarqué lors d'essais préliminaires que l'électrode de calomel saturée est aussi sensible aux solutions concentrées d'argiles. Lors de ces essais nous avons remarqué que des particules d'argiles viennent obstruer le verre poreux, diminuant ainsi la diffusion du KCl en solution et augmentant ainsi le potentiel de jonction entre cette électrode et l'échantillon. Afin de vérifier la réponse des deux électrodes nous avons suivi la méthode prescrite par Wescott (21).

Enfin la variation de pH mesurée devait être significative afin de minimiser l'erreur expérimentale. On présente au Tableau II les valeurs obtenues pour la variation de pH en fonction de la concentration de l'adsorbant pour une concentration initiale de Zn^{2+} de $7,3 \times 10^{-2}$ meq/l.

Donc nous avons choisi une concentration efficace d'adsorbant de 2,5 mg/ml pour la kaolinite et de 4,0 mg/ml pour la montmorillonite,

Afin de garder un poids constant d'adsorbant durant tous les essais, le volume initial de la solution contenant l'adsorbant est fixé à 40,00 ml pour les solutions de

Tableau II. Variation du pH en fonction du poids d'adsorbant.

<u>Kaolinite</u>	
Conc. adsorbant (mg/ml)	ΔpH mesuré
0,64	0,17
1,31	0,30
2,56	0,40
4,92	0,57
7,51	0,62
9,91	0,62

kaolinite et de sédiment et 25,00 ml pour la montmorillonite.

2.3 Concentration en ions Zn²⁺

Le domaine de concentrations étudié est de 0,004 meq/l à 0,5 meq/l en Zn²⁺. Ce domaine de concentrations correspond à celui rencontré dans un milieu aquatique ayant un facteur de pollution élevé (6).

La concentration initiale en Zn²⁺ dans la solution contenant l'adsorbant est obtenue en ajoutant un volume précis d'une solution concentrée de nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$) contenant 12,24 meq/l en ions Zn⁺².

La quantité de métal retenu par l'adsorbant (C_{ads}) est déterminée par la différence entre la concentration initiale (C_i) calculée dans le milieu réactionnel et la concentration à l'équilibre (C_e), soit:

$$C_{ads} = C_i - C_e \quad (1)$$

2.4 Mesure de la variation de pH

La mesure de la variation du pH lors de la fixation du zinc sur l'adsorbant est faite selon la procédure montrée au Tableau III.

Par exemple, pour la mesure de la variation de pH lors de la fixation du zinc sur la kaolinite, la méthode suivante est employée: une solution de 50,00 ml contenant 2,5 mg de kaolinite par ml d'eau distillée et déminéralisée, est agitée mécaniquement de façon continue. La solution est équilibrée durant 20 minutes afin de permettre une bonne homogénéisation. Par la suite, le pH de cette solution est ajusté à la valeur désirée en ajoutant soit HNO_3 , soit $\text{NaOH} \sim 10^{-4}\text{M}$. Lorsque le pH désiré est atteint on laisse équilibrer durant deux à trois minutes et on enregistre le pH initial en continu. Un aliquot de 10,00 ml est pipetté de cette solution afin de doser la concentration initiale en sodium et nitrate (NO_3^-) après filtration sur membrane 0,45 micron.

A ce moment on ajoute un volume précis de la solution concentrée de zinc, dont le pH est ajusté à la même valeur que celui de la solution contenant l'adsorbant.

Le pH de cette solution finale est enregistré durant 15 minutes afin de s'assurer que l'équilibre de la fixation du zinc sur l'adsorbant est atteinte (8,9). Ensuite cette solution est filtrée sur membrane 0,45 micron et le filtrat est conservé pour la détermination de la concentration à l'équilibre du zinc, sodium et nitrate (NO_3^-).

La quantité de zinc adsorbé sur l'argile est déterminée par l'équation 1 et la quantité de sodium et nitrate (NO_3^-) le sera par l'équation suivante:

$$C_{\text{ads}} = [C_i + C_{aj}] - C_e \quad (2)$$

où: C_{ads} = concentration du Na^+ ou NO_3^- adsorbé

C_i = concentration du Na^+ ou NO_3^- dans aliquot
(solution initiale contenant de l'adsorbant)

C_{aj} = concentration du Na^+ ou NO_3^- provenant
de la solution concentrée de zinc

C_e = concentration du Na^+ ou NO_3^- à l'équilibre
(solution finale)

La concentration de chaque métal est déterminée par spectroscopie d'absorption atomique sur un spectrophotomètre Varian AA6 selon les spécifications du fabricant. La détermination de la concentration en NO_3^- est effectuée par spectroscopie U-V sur un spectromètre Varian model 635 selon la méthode proposée par l'A.P.H.A. (10) (American Public Health Association). Les lectures de pH sont prises en continu avec un pH-mètre Accumet 620 avec correcteur de température (auto-temps), couplé à un enregistreur Varian model 9176. Les Tableaux IV a et b présentent les paramètres techniques utilisés lors des différents dosages.

Tableau III. Protocole expérimental de la mesure de la variation de pH lors de l'adsorption.

EXPERIMENTATION

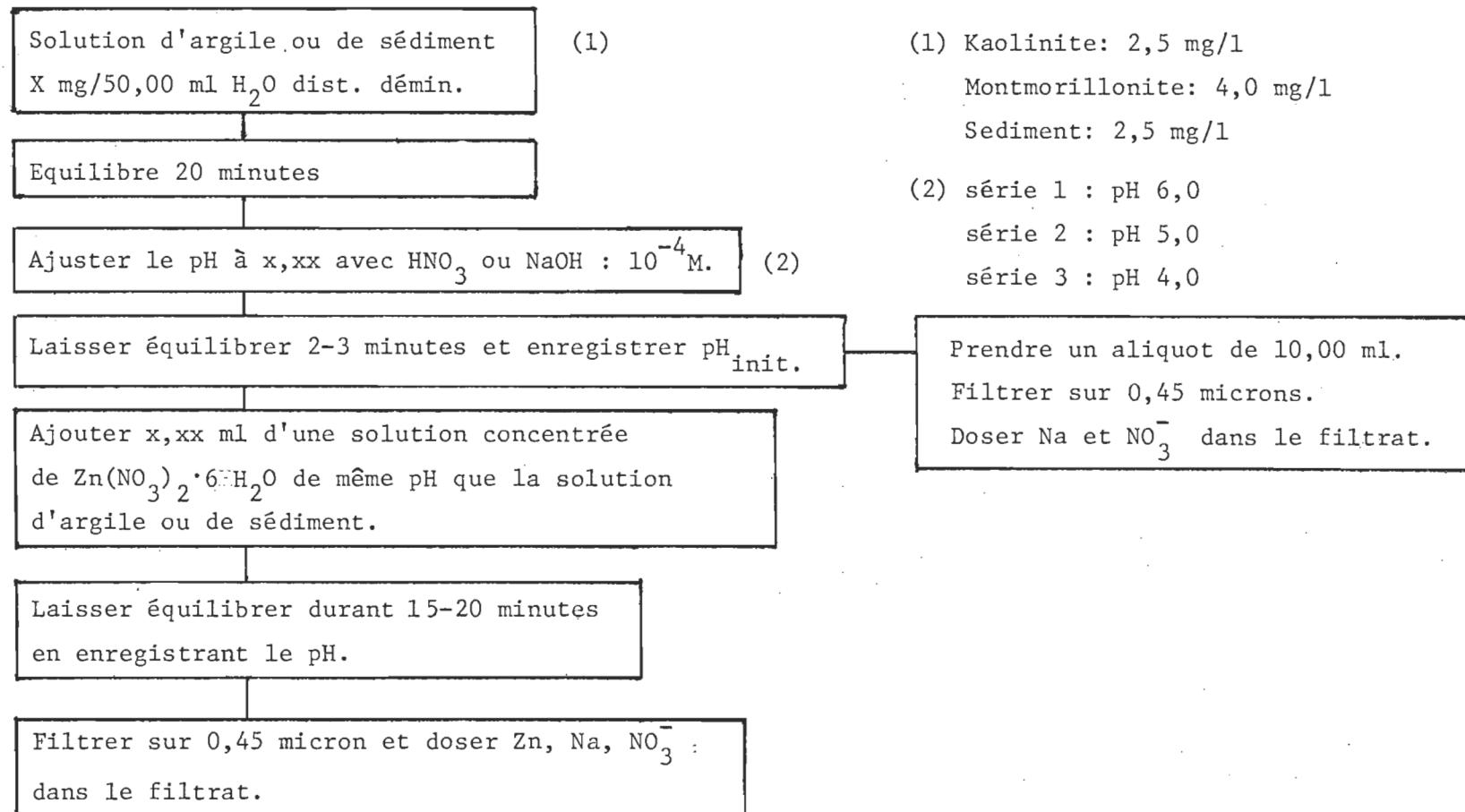


Tableau IV, Différents paramètres utilisés par l'analyse des éléments.

a. Absorption atomique.

Elément	Zn	Na	K
Longueur d'onde (nm)	213,9*	589,6	769,9
Fente (nm)	0,2	0,2	0,5
Courant - lampe (ma)	5	5	5
Sensibilité (mg/ml)	0,009	0,008	0,03
Etendue (ppm)	0-10	0-10	0-10
Hauteur du brûleur	12	12	12

Carburant: Acetylène, 17,2 KPa
 Comburant: Air, 41,3 Kpa

* Avec correcteur de bruit de fond.

b. U-V visible

Elément	NO ₃ ⁻
Longueur d'onde (nm)	220,0
Echelle (absorbance)	0-2
Cellule (mm)	10
Etendue (mg/l)	0-30
Limite de détection (mg/l)	0,04

2.5 Influence du pH

Afin de vérifier l'influence du pH sur la fixation du zinc et de la libération de proton H^+ sur l'adsorbant, nous avons réalisé des essais à pH:4,00; 5,00; 6,00 pour la kaolinite. Pour la montmorillonite et le sédiment les études sont faites à pH:6,00 seulement. Les limites inférieure et supérieure de la valeur initiale du pH ont été choisies en fonction de deux critères.

La limite inférieure a été établie à pH:4,00 car dans un milieu plus acide la dissolution de l'aluminium provenant des couches octaédriques des argiles devient de plus en plus importante. Cette dissolution peut influencer la fixation du zinc en créant de nouveaux sites d'adsorption. De plus, à des pH plus acides, l'aluminium solubilisée est un cation qui ajoutera un autre système d'équilibre non-désiré (Bolland, 11).

La limite supérieure a été fixée à pH:6,00 afin d'éviter, à des pH plus basiques, la précipitation des espèces hydroxydes de zinc.

2.6 Effet de la température

La majorité des essais a été réalisée à la température du laboratoire, soit $21^\circ C \pm 1^\circ C$. Par ailleurs nous avons

étudié l'influence de la température sur la libération des protons due à la fixation du zinc sur l'adsorbant. Ces essais ont été faits à 3,5°C, 10,0°C, 20,0°C et 30,0°C dans un bain thermorégularisé à \pm 0,05°C sur la kaolinite à une concentration de 2,5 mg/ml à pH:6,00 où la concentration initiale du zinc est constante à 0,122 meq/l.

2.7 Effets de différents substrats sur la précipitation du Zn(OH)₂.

Afin de déterminer l'influence de l'adsorbant sur la précipitation du zinc sous forme Zn(OH)₂, nous avons utilisé les différents adsorbants suivants:

- 1) La kaolinite
- 2) L'oxyde d'aluminium Al₂O₃
- 3) L'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃
- 4) Le sédiment A₁ avec matière organique
- 5) Le sédiment A₁ sans matière organique

On ajoute la quantité désirée de substrat à 500,0 ml d'une solution de 0,306 meq/l de Zn⁺². Cette solution est agitée mécaniquement durant 15 minutes et la valeur du pH est mesurée (pH_i). Une aliquotte de 10,0 ml est recueilli et filtré sur membrane 0,45 micron et la concentration du Zn⁺² à l'équilibre C_e est déterminée par spectroscopie d'absorption atomique sur le filtrat.

On ajuste alors le pH de la solution contenant le substrat et le Zn^{+2} à une valeur désirée avec NaOH ou HNO_3 dilué. On retire une aliquotte lorsque le pH désiré est atteint, celui-ci est filtré et le dosage du zinc effectué sur le filtrat. Ces manipulations sont répétées dans un domaine de pH de 4 à 12.

2.8 Détermination de la C.E.C. des différents substrats.

La capacité d'échange cationique C.E.C. a été déterminée pour tous les substrats utilisés. La méthode employée est celle décrite par Wang (36) qui suggère l'utilisation du potassium pour saturer les sites actifs et ensuite les remplacer par le barium.

Un échantillon de 0,3 g de substrat est pesé et transvasé dans un tube à centrifugation en polypropylène. On ajoute 40 ml d'eau déminéralisée et 3 ml d'une solution saturée de KCl. Les tubes sont agités mécaniquement pendant une heure de manière à maintenir le substrat en suspension. Ils sont ensuite centrifugés à 3,200 tours par minute durant 15 minutes. On jette la solution surnageante et on refait une seconde saturation au KCl. On lave avec trois portions de 15 ml d'éthanol 95%, tout en centrifugeant entre chaque lavage.

Pour obtenir la C.E.C. on effectue sur les substrats saturés avec K^+ deux extractions consécutives avec des portions de 10,00 ml de $BaCl_2$ 0,5N. Les solutions surnageantes sont combinées et les ions potassium relâchés sont dosés par spectroscopie d'émission atomique à 766.8 nm avec étalonnage de 0 à 25 mg/l.

CHAPITRE III

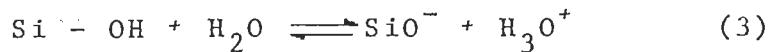
Au cours des dernières années plusieurs études (7, 8 et 9) portant sur la rétention de métaux lourds par les argiles minérales ou le sédiment ont montré que le taux de rétention est fonction de plusieurs variables.

On traite, dans ce chapitre, des différentes variables influençant le taux d'adsorption du zinc, telles: pH de la solution, nature de l'adsorbant, température. Tel que mentionné au chapitre II, nous avons utilisé des argiles minérales pures telles la kaolinite et la montmorillonite et un sédiment statique du fleuve Saint-Laurent prélevé à la station A (fig. 6).

Nous avons choisi de représenter nos résultats en premier lieu sous forme d'isotherme d'adsorption de Freundlich. Cette forme d'isotherme aide à mieux visualiser certains effets de différents paramètres influençant le taux d'adsorption du zinc sur les différentes argiles minérales et sédiment utilisés.

3.1 Capacité d'échange cationique des adsorbants.

Grim(2) considère trois phénomènes principalement responsables de la formation de sites actifs sur les argiles minérales. Premièrement, les liaisons brisées autour des arêtes des unités silicium-aluminium engendrent des charges négatives, lesquelles sont neutralisées par l'adsorption de cations de compensation. La capacité d'échange cationique étant fonction du nombre de liaisons brisées, celle-ci est inversement proportionnelle à la grosseur des particules. Au point de vue de la structure cristalline, les distorsions de réseaux augmentent le nombre de liaisons brisées, donc lorsque le degré de cristallinité diminue on observe généralement une augmentation de la capacité d'échange cationique de l'argile. Pour un argile, la charge négative peut provenir de l'ionisation des hydroxyles attachés au silicium des unités tétraédriques brisées, celle-ci est représentée par l'équation suivante:



La nature de la charge positive est due au fait que l'argile agit comme base en acceptant des protons, acquérant ainsi des charges positives. Donc les charges négatives devraient augmenter et les charges positives diminuer avec une augmentation du pH (Bolland (11)).

Le deuxième phénomène responsable de la formation de sites actifs sont les substitutions isomorphiques. Tel que discuté dans la section 1.1, celles-ci peuvent se produire lors d'un remplacement, à l'intérieur du réseau, d'atomes d'aluminium trivalents par des atomes de valence inférieure, ou le remplacement d'un atome de silicium tétravalent dans la couche tétraédrique par des atomes divalents. Ces substitutions engendrent ainsi des charges non-balancées à l'intérieur de la structure de l'argile.

Troisièmement, l'échange des atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles par d'autres cations est un facteur beaucoup moins probable car il semble que cet atome d'hydrogène soit plus fortement lié que celui fixé aux liaisons brisées.

Pour ce qui est du sédiment, Soucy (27) a montré qu'il existe une relation directe entre la quantité de matière organique et la capacité d'échange cationique du sédiment, et généralement, que la majorité des métaux adsorbés sont fixés à la fraction argileuse du sédiment soit la fraction inférieure à 62,5 microns. De plus, Abdel-Salam (9) considère que la présence de matières organiques dans le sédiment peut être une source d'interférences lors de la mesure de la capacité d'échange cationique ou de l'adsorption d'un ion métallique par la fraction argileuse du sédiment. Cette interférence est principalement liée à la formation de

complexes métalliques avec la matière organique du sédiment.

Les résultats obtenus pour la détermination de la capacité d'échange cationique (Tableau V) reflètent l'importance de la présence de la matière organique dans la fraction argileuse du sédiment.

Comme nous l'avons vu précédemment la capacité d'échange cationique d'une argile dépend de trois principaux facteurs inhérents à celle-ci. Par contre la détermination de cette capacité d'échange cationique est aussi sujette à plusieurs facteurs expérimentaux pouvant influencer les résultats.

Généralement ces facteurs sont:

- 1) La nature du cation échangé
- 2) La concentration de l'adsorbant dans la phase liquide
- 3) Le pH de la phase liquide
- 4) La composition chimique de la phase liquide

Jusqu'à présent la capacité d'échange cationique d'une argile pour un métal donné ne peut être considérée comme une valeur absolue, mais comme une valeur relative entre différentes études. Par exemple, les valeurs présentées au Tableau VI pour la C.E.C. du Zn^{+2} sur la kaolinite ne peuvent être déduites des valeurs obtenues pour un autre métal selon une méthode expérimentale différente (Tableau V).

Tableau V. Capacité d'échange cationique des différents adsorbants.

Phase solide	X/M (meq/100 g) ⁽¹⁾
Sédiment A avec matière organique (< 62,5 microns)	11,1
Sédiment A sans matière organique (< 62,5 microns)	6,4
Montmorillonite	81,4
Kaolinite	6,0

(1) Selon la méthode décrite au chapitre 2.

Tableau VI. Capacité d'échange cationique de la kaolinite pour le zinc à différents pH.

-Pds kaolinite 100 mg.

(1)	C.E.C. Zn ⁺² meq/100 g	pH
	5	6.0
	1.2	5.0
	0.7	4.0

- (1) Quantité maximum de zinc adsorbé par la phase solide d'après une extrapolation sur les isothermes d'adsorption illustrées à la figure 9. (page :43)

Pour chaque valeur présentée aux Tableaux V et VI, les quatre facteurs mentionnés sont différents. Donc ces résultats ne peuvent servir que de valeurs comparatives entre les deux méthodes employées.

3.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich.

Afin de mieux visualiser l'effet du pH de la solution vis-à-vis la rétention des métaux lourds sur les argiles minérales ou sur les sédiments nous présenterons les résultats obtenus sous forme d'isothermes d'adsorption suivant l'équation de Freundlich:

$$\frac{X}{M} : K C_e^{1/N} \quad (4)$$

ou

$\frac{X}{M}$: Quantité du métal fixé par poids d'adsorbant
(meq M^{+n} / 100 g de substrat)

C_e : La concentration du métal restant en solution après équilibre (unité: mole/litre)

K et N : Constante empirique.

L'interprétation des isothermes d'adsorption doit être faite avec une grande prudence. Celle-ci ne peut avoir de signification au point de vue du mécanisme, mais permet d'obtenir une base générale de comparaison entre différents résultats. D'autre part, l'isotherme peut en certaines occasions nous informer sur la précipitation du métal. Dans ce cas l'adsorption apparente du métal augmentera en fonction de la concentration du métal à l'équilibre.

3.2.1 Isotherme d'adsorption du zinc sur différents adsorbants (équation de Freundlich).

Nous retrouvons respectivement aux figures 7, 8 et 9 les isothermes d'adsorption du zinc sur la montmorillonite à pH:6,00, sur le sédiment A₁ sans matière organique à pH: 6,00 et sur la kaolinite à pH:6,00, 5,00 et 4,00.

On remarque que la rétention du zinc sur la montmorillonite est environ deux fois plus importante que celle

obtenue sur le sédiment sans matière organique et environ cinq fois plus importante que celle sur la kaolinite à pH: 6,00.

Dans le cas de la montmorillonite, le taux de rétention est principalement dû aux faibles liaisons qui retiennent les couches alumino-silicates ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). Ces liaisons du type van der Waals permettent une infiltration de molécules d'eau ou autres molécules polaires dans les espaces interlamellaires causant une expansion de l'argile, lui conférant un caractère expansible ou gonflant en milieux aqueux. Cette expansion de la montmorillonite augmente le nombre de sites disponibles pour l'adsorption d'ions métalliques.

De plus, Grim (2) rapporte que les substitutions isomorphiques sont responsables d'environ 80% de la capacité d'échange cationique totale pour la montmorillonite.

Dans le cas de l'isotherme d'adsorption du zinc sur le sédiment statique sans matière organique on note que le taux de rétention du zinc sur celui-ci est environ deux fois plus important que la kaolinite et est environ la moitié du taux de rétention du zinc sur la montmorillonite.

Nous avons vu au Tableau I que le sédiment employé contient environ 86,8% de particules dont le diamètre est inférieur à 62,5 microns lesquelles sont principalement

responsables de la rétention du zinc (27). Par contre, Pazdernik (4) rapporte que la fraction argileuse dont le diamètre des particules est inférieur à quatre microns représente entre 10 et 25% des sédiments provenant des stations expérimentales situées dans le delta de la rivière Bécancour (fig. 6). Ces caractéristiques granulométriques du sédiment permettent d'obtenir des taux de rétention du zinc comparables à ceux observés sur les argiles minérales employées.

Les isothermes d'adsorption du zinc sur la kaolinite présentées à la figure 9 montrent que le taux de rétention du zinc à pH:6,0 est faible vis-à-vis de ceux observés pour la montmorillonite et le sédiment,

Une des principales causes d'un tel taux de rétention est que les couches alumino-silicate formant la kaolinite sont liées entre elles par des ponts hydrogène. La nature de ces liens entre les couches a pour effet d'empêcher l'écartement de celles-ci en milieu aqueux. De plus, la littérature (2) rapporte que les sites actifs sont principalement créés par les liaisons brisées et que les substitutions isomorphiques à l'intérieur du réseau cristallin de la kaolinite sont peu nombreuses.

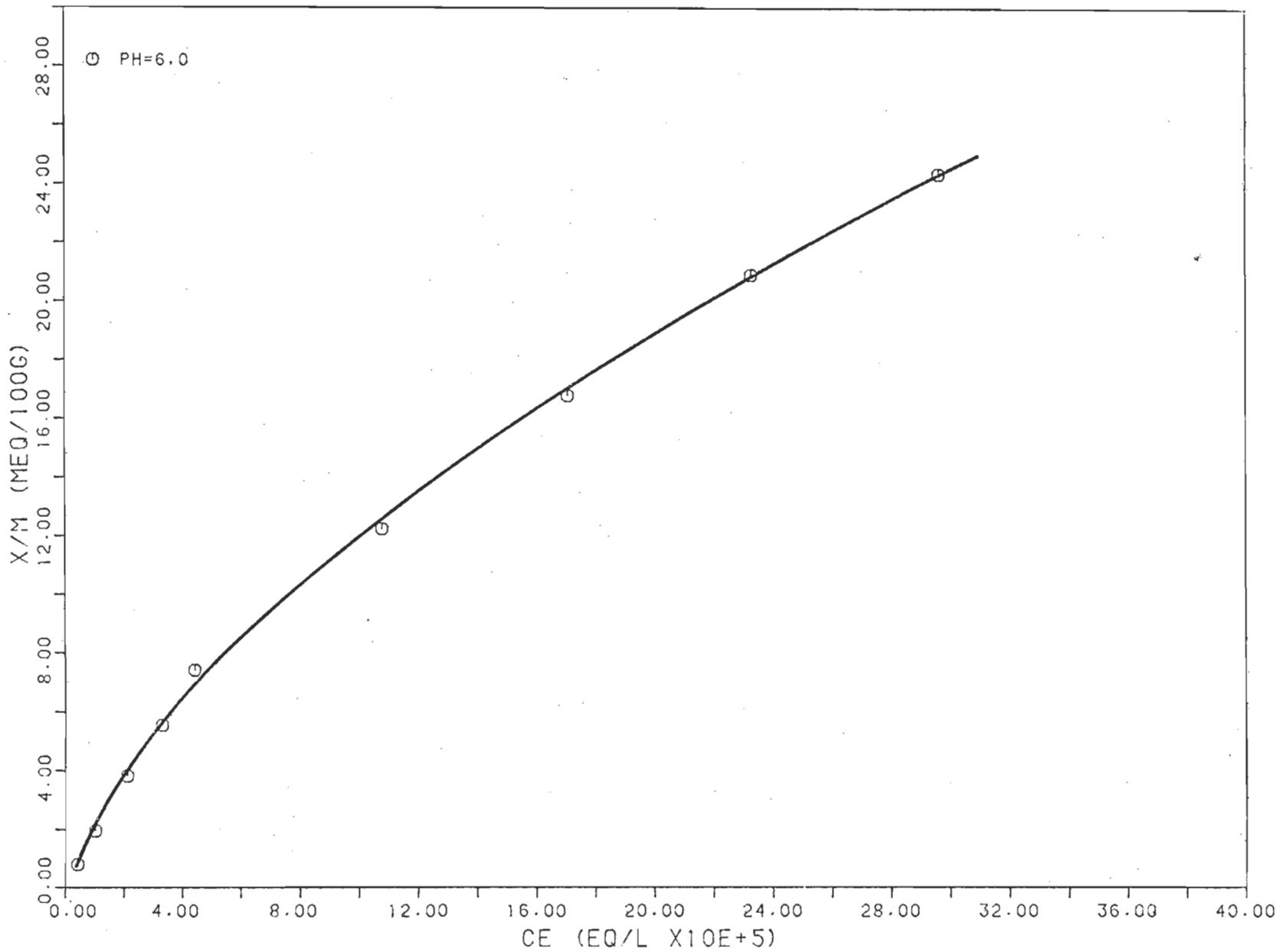


Figure 7. Isotherme d'adsorption de Freundlich du zinc sur la montmorillonite.

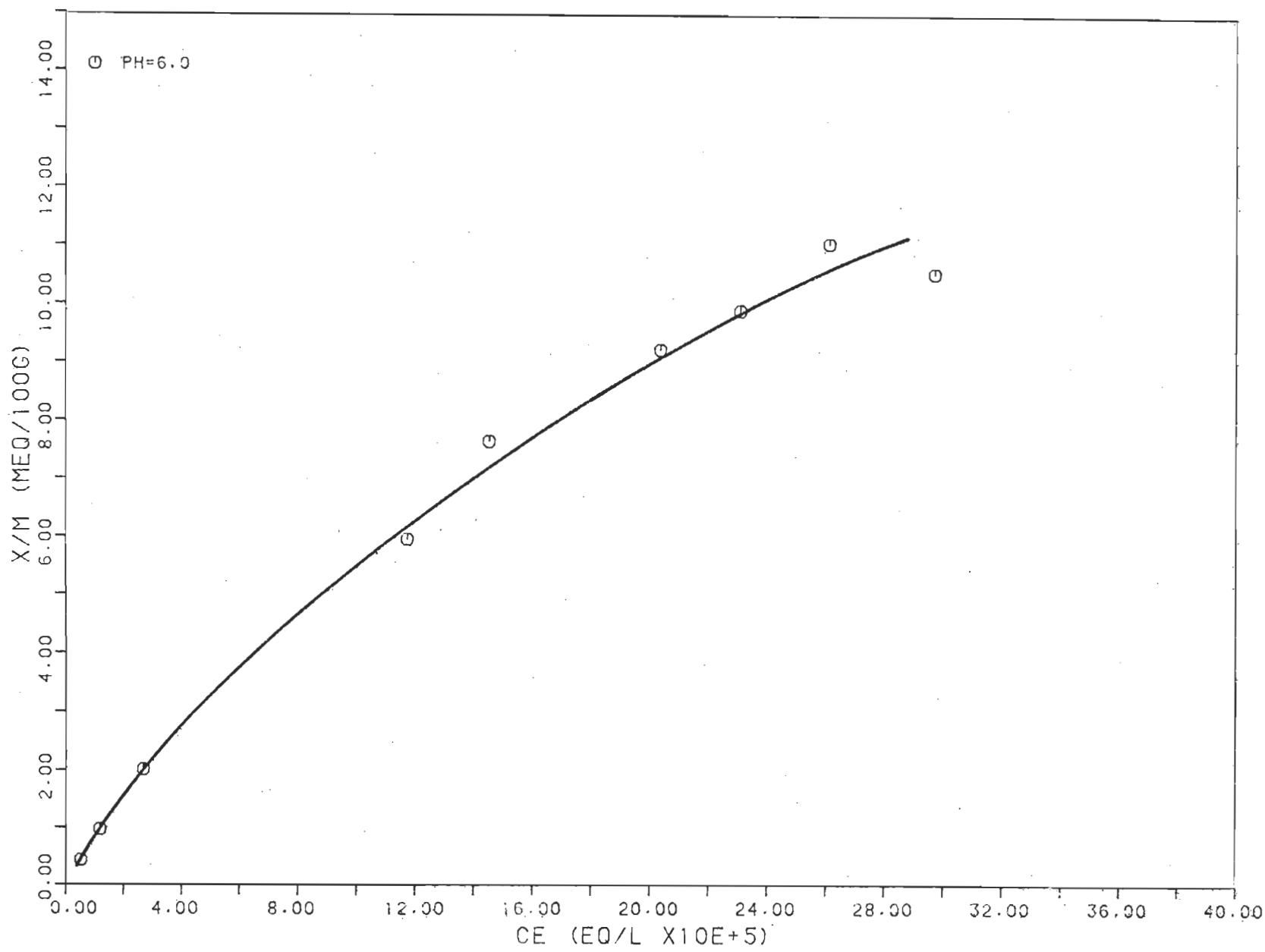


Figure 8. Isotherme d'adsorption de Freundlich du zinc sur le sédiment statique (sans matière organique).

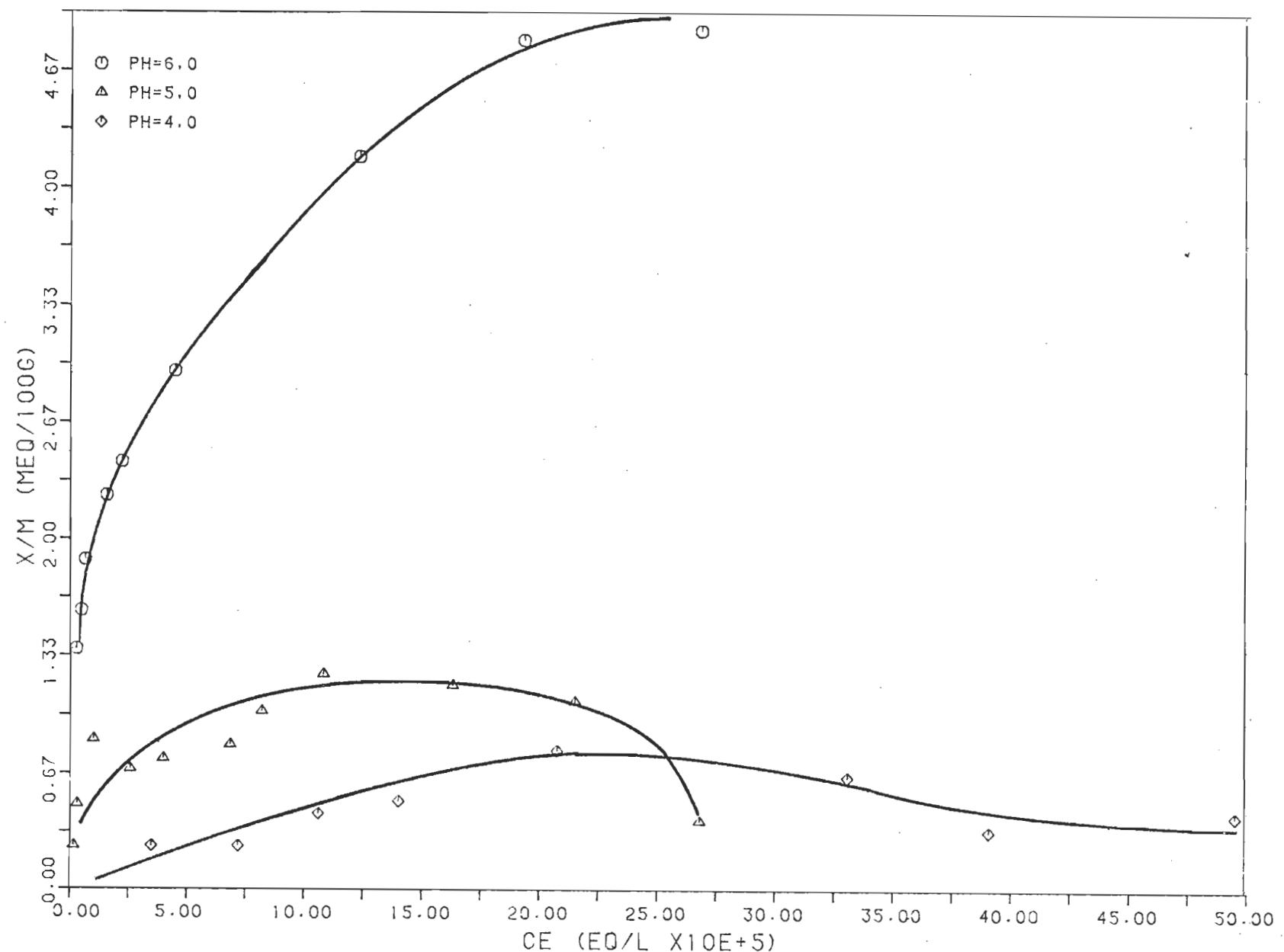


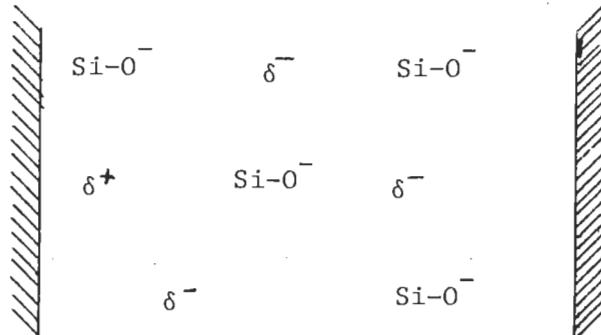
Figure 9. Isothermes d'adsorption de Freundlich du zinc sur la kaolinite (pH= 6,0 , 5,0 , 4,0).

3.3 Influence du pH

3.3.1 Sur la phase solide.

A la section 3.1 nous avons vu les principaux phénomènes responsables de la formation des sites actifs sur l'argile. Si on considère comme phénomènes prédominants les liaisons brisées autour des arêtes des unités alumino-silicate et les substitutions isomorphiques à l'intérieur de l'argile, le sédiment et l'argile peuvent être considérés comme des solides ioniques capables d'adsorber des protons et des groupements hydroxyles en solution aqueuse, d'après le modèle illustré à la figure 10.

a. Avant hydratation.



b. Après hydratation.

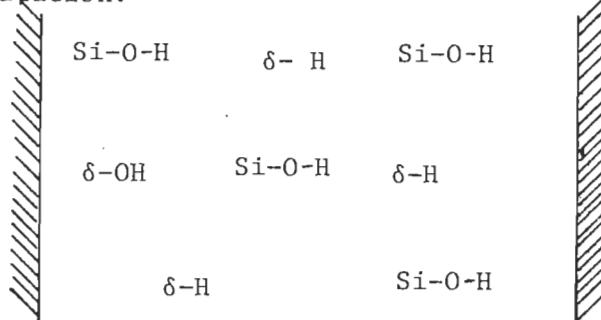
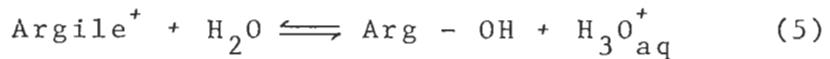


Figure 10. Hydratation d'un solide ionique.

Si on introduit une argile ou un sédiment dans l'eau neutre ($\text{pH}:7,00$), il se produira une adsorption inégale de protons ou de groupements hydroxyles selon le comportement acide ou basique de la surface de l'argile ou du sédiment.

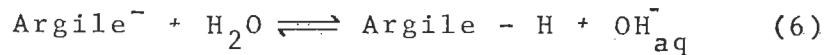
Dans le cas où la surface de l'adsorbant a un comportement acide prédominant, il y aura dégagement de protons ou adsorption d'ions hydroxyles suivant l'équilibre.



D'après l'équilibre le milieu deviendra acide et il y aura augmentation des charges négatives à la surface du substrat, lesquelles seront compensées par les ions positifs en solution. Pour rétablir la neutralité de la surface de l'adsorbant, un acide soluble doit être ajouté à la suspension pour diminuer la quantité d'hydroxyles adsorbés et déplacer l'équilibre (5) vers la gauche. Par contre si un excès d'acide est ajouté, l'argile réagira à cet excès en formant d'autres sites négatifs par la solubilisation de l'aluminium des couches octaédriques (Bolland (11)). On obtiendra ainsi un système d'équilibre entre les ions hydrogène (H^+) et aluminium (Al^{3+}) en solution (13).

Si d'un autre côté l'argile possède un caractère basique prédominant, elle adsorbera des protons provenant de l'eau, libérant ainsi des ions hydroxyles en solution, selon

l'équation suivante:



On observera une augmentation de la basicité de la solution et une augmentation des charges positives à la surface de l'argile. De même pour rétablir la neutralité de la surface de l'argile, on ajoutera à la solution une base soluble.

Donc lorsque l'argile est placée en milieu aqueux neutre on rencontre un système impliquant deux équilibres d'adsorption. La prédominance d'un des deux équilibres (équations 5 et 6) sera fonction de la charge nette de la surface de l'argile. Bolland (11) rapporte que la charge nette de surface de la kaolinite est négative à pH légèrement acide (< 6,5) et que celle-ci diminue avec l'acidité de la solution.

Suivant cette hypothèse proposée par Bolland (11) sur la diminution de la négativité de la charge nette de surface de la kaolinite en milieu acide, on observera une diminution du taux de rétention des métaux lourds à la surface de la kaolinite. Les résultats présentés à la figure 9 montrent effectivement une diminution du taux de rétention du zinc sur la kaolinite lorsque le pH de la solution diminue.

Par ailleurs, Farrah (22) rapporte que les charges négatives créées par les liaisons brisées sont rapidement neutralisées par l'adsorption de protons en milieu acide. Simultanément les charges positives à la surface de l'argile deviennent de plus en plus importantes. Celles-ci seront neutralisées par l'adsorption d'ions hydroxyyles lorsque le pH de la solution augmentera.

Les résultats présentés à la figure 11 montrent qu'il y a effectivement augmentation du taux de rétention des protons à la surface de la kaolinite lorsque l'acidité de la solution augmente. Ces résultats appuient les hypothèses émises par Bolland (11) et Farrah (22) sur la neutralisation des sites négatifs de l'argile en solution acide. De même lorsque le pH de la solution devient de plus en plus basique, il se produira une augmentation de l'adsorption des ions hydroxyyles afin de neutraliser les sites positifs à la surface de l'argile ou du sédiment.

Si d'autres ions que H^+ et OH^- sont présents dans la solution, il se produira alors un échange ionique. Les protons fixés à la surface de l'argile peuvent être remplacés par d'autres cations provenant de la solution, de même les ions hydroxyyles adsorbés à la surface de l'argile peuvent être remplacés par certains autres anions en solution tels les phosphates, citrates et silicates (22).

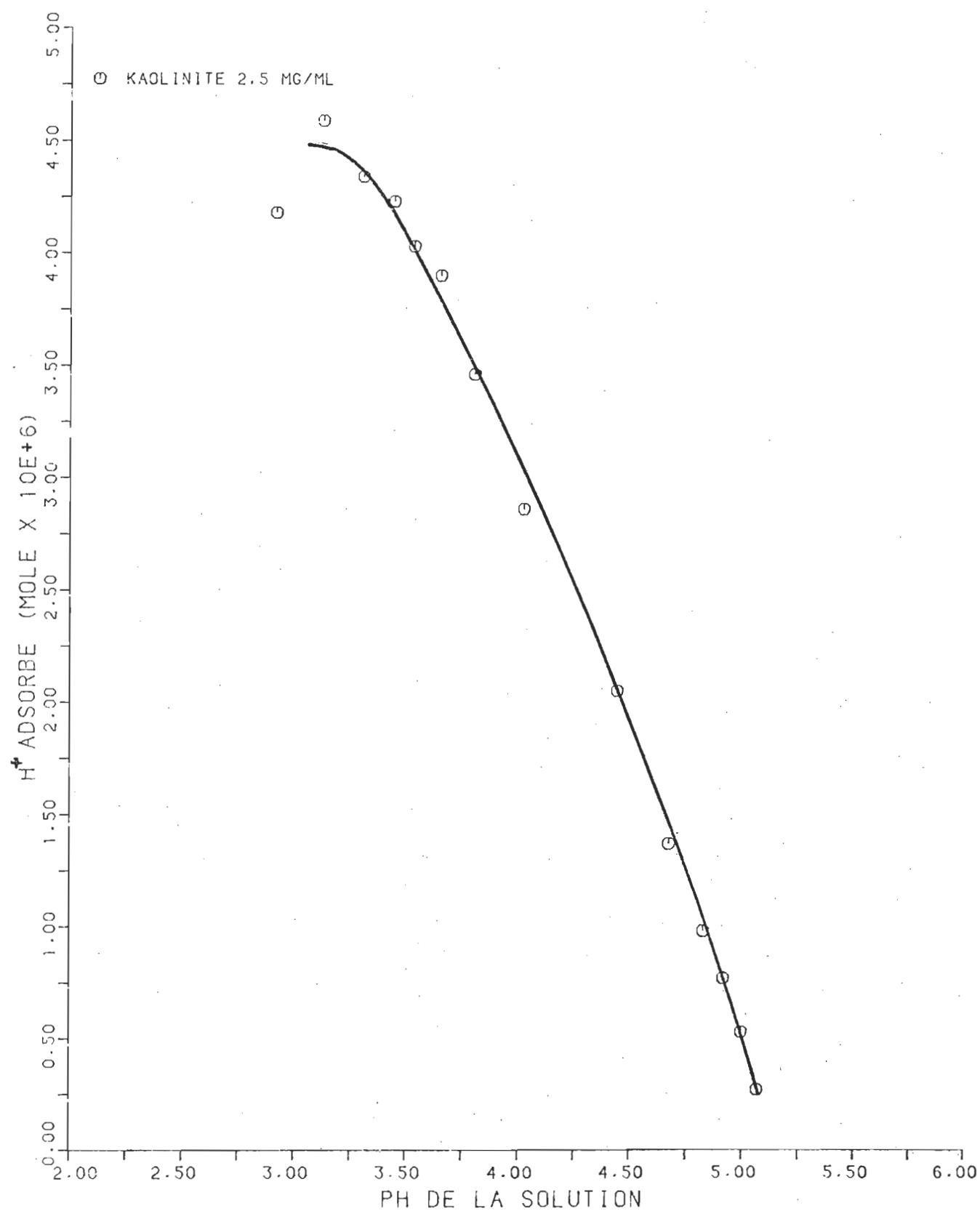


Figure 11. Adsorption d'ions H^+ sur la kaolinite versus pH de la solution.

Laporte (12) conclut que les sédiments et les argiles doivent être considérés comme des substances amphotères puisqu'ils ont tendance à adsorber des groupements hydroxyles et libérer des protons en milieu basique et d'adsorber des protons et libérer des groupements hydroxyles en milieu acide.

3.3.2 Sur la phase liquide.

L'étude de l'adsorption d'ions métalliques hydrolysables pouvant former des complexes $M(OH)_n^{m+}$, sur les argiles et les sédiments est d'un intérêt particulier dans les présentes discussions.

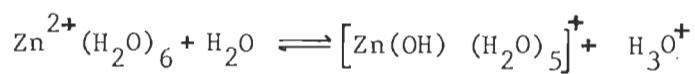
James et Haley (23) ont trouvé que l'adsorption de tels ions métalliques ne peut être complètement décrite par de simples lois d'échange ionique, mais aussi par l'étude d'autres paramètres tels le pH.

La figure 12 représente le calcul du pourcentage d'hydrolyse du zinc pour une solution $7,5 \times 10^{-5}$ eq./l. Ces calculs ont été effectués à partir de la constante d'hydrolyse évaluée par Lingane (24). D'après la figure 12 on remarque que l'espèce $[Zn(OH)_2 \cdot (H_2O)_5]^+$ est de l'ordre de 0,025% à pH:6,0. La présence d'argile ou de sédiment en suspension peut affecter l'hydrolyse du zinc dans la solution puisque tel que discuté à la section 3.3.1 les OH⁻ adsorbés à la surface de

Tableau VII. Pourcentage d'hydrolyse du zinc en solution aqueuse
d'après la constante K_h évaluée par Lingane (24).

pH de la solution	% $[\text{Zn(OH)} (\text{H}_2\text{O})_5]^+$
6,0	0,025
6,2	0,040
6,4	0,063
6,6	0,100
6,8	0,158
7,0	0,251
7,2	0,398
7,4	0,630
7,6	1,000
7,8	1,580
8,0	2,510
8,2	3,980
8,4	6,300
8,6	10,00
8,8	15,80
9,0	25,10

Concentration initiale $7,5 \times 10^{-5}$ eq/l en Zn^{2+} .

Hydrolyse.

$$K_h = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+ [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]} = 10^{-9,6}$$

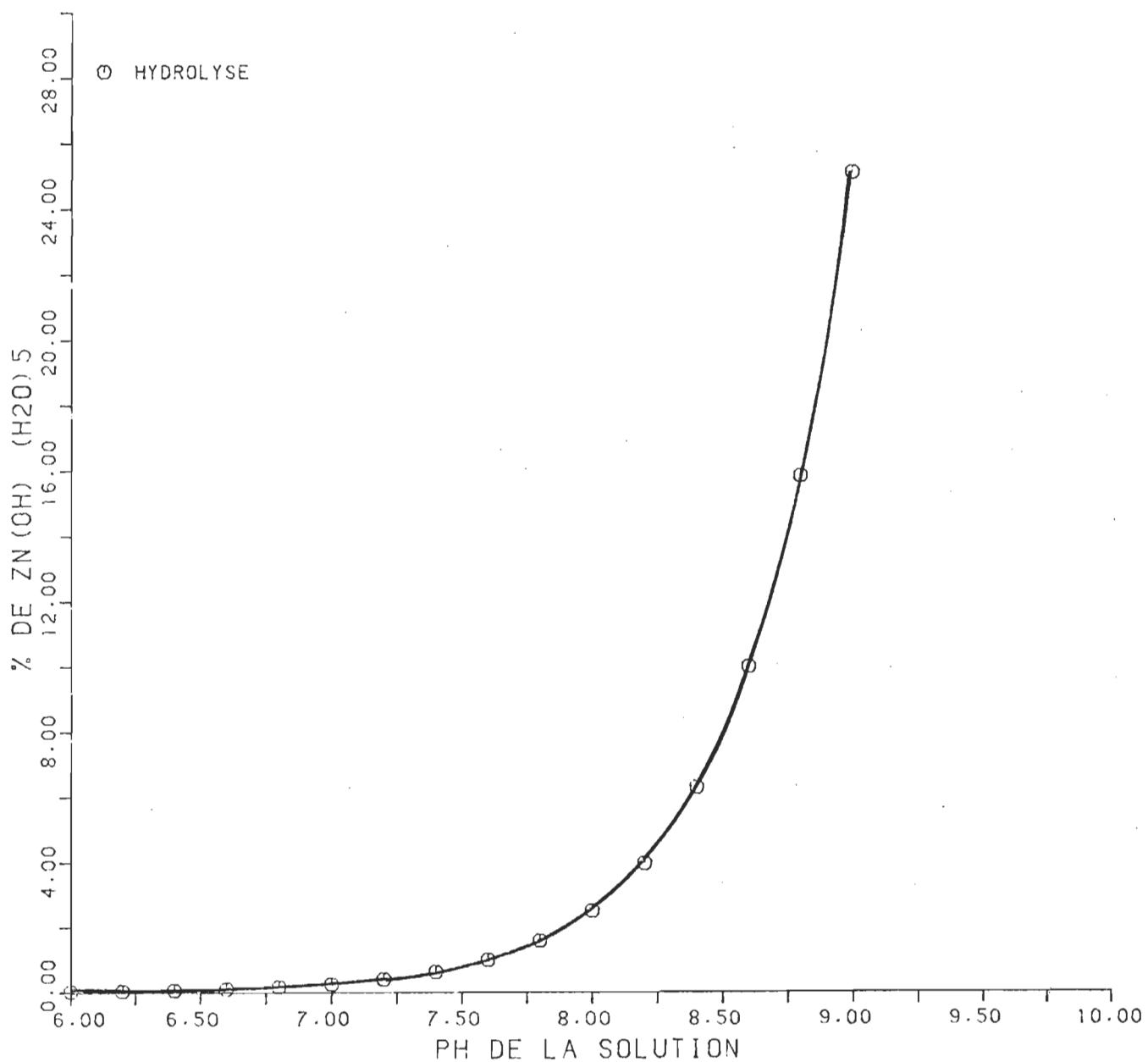


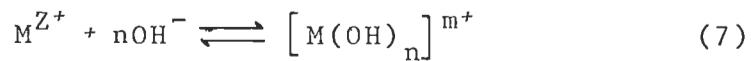
Figure 12. Pourcentage d'hydrolyse du zinc en solution aqueuse versus pH.

l'argile à pH:6,0 ont sûrement un impact sur la forme du zinc en solution.

Jame et Haley (23) ont proposé un modèle qui essaie de démontrer que l'adsorption d'ions métalliques en solution par des sédiments en suspension peut être régie par l'action des forces attractives et répulsives. Le processus de sorption est régi par une force d'attraction coulombienne ($\Delta G_{\text{coul.}}$) entre le cation et la surface du sédiment chargée négativement. Il apparaît que cette force est inhibée par une force répulsive provenant de la perte d'énergie de solvatation ($\Delta G_{\text{solv.}}$) lors de la migration du cation vers la surface du sédiment. D'après ces auteurs (23) la force résultante ($\Delta G = \Delta G_{\text{coul.}} - \Delta G_{\text{solv.}}$) est trop faible pour expliquer l'importance du taux d'adsorption observé au cours de leurs expériences. Ils ont introduit un facteur $\Delta G_{(\text{chim})}$ qui est défini comme le changement d'énergie libre pour une réaction d'adsorption spécifique.

Selon Morrison (25) une augmentation de pH agit sur l'effet net de ces forces attractives et répulsives, ce qui se traduit par une augmentation du taux d'adsorption. Lorsque l'ion en solution est faiblement hydrolysé $[\text{M(OH)}_n]^{m^+}$, soit où "n" est petit et "m" est grand, l'énergie répulsive associée à la solvatation préviendra l'adsorption car cette énergie varie avec le carré de "m", alors que la force attractive varie linéairement avec "m".

Donc la force attractive commencera à dominer seulement lorsque le pH de la solution atteindra le point où "m" sera de l'ordre de l'unité dans l'équation 7:



L'étape suivant l'hydrolyse du zinc lorsque la concentration des ions hydroxyles augmente dans la solution est considérée comme étant la précipitation du zinc sous la forme $Zn(OH)_2$. Par contre certains auteurs (ex.: Perrin (28)) rapportent la possibilité de formation d'intermédiaires solubles du type $M_xOH_x^{x^+}$ qui se transformeront peu à peu en $M(OH)_2$.

Bourg (1) rapporte que le produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc varie entre $10^{-16,35}$ et $10^{-16,65}$. L'évaluation de la constante du produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc à partir de la figure 13, soit en déterminant la valeur du pH au début de la précipitation est de l'ordre de $10^{-16,5}$. Par contre Farrah (29) rapporte que l'évaluation de la K_{ps} , en tenant compte que le terme $pM^+ 2pOH^-$ doit être constant lors de la précipitation du $Zn(OH)_2$ est une estimation qui généralement est inférieure à la valeur de la K_{ps} attendue. Cette erreur est due à une approximation erronée de la nature des espèces en solution.(29)

La solubilisation de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ en milieu basique se produit lorsque la concentration des ions hydroxyles devient assez importante afin de favoriser la formation de l'espèce $Zn(OH)_4^{2-}$. Par ailleurs, Perrin (28) rapporte qu'en milieu fortement alcalisé il y a possibilité de formation d'espèces polymériques de l'hydroxyde de zinc du type $M_n(OH)_{2n-2}^{2+}$.

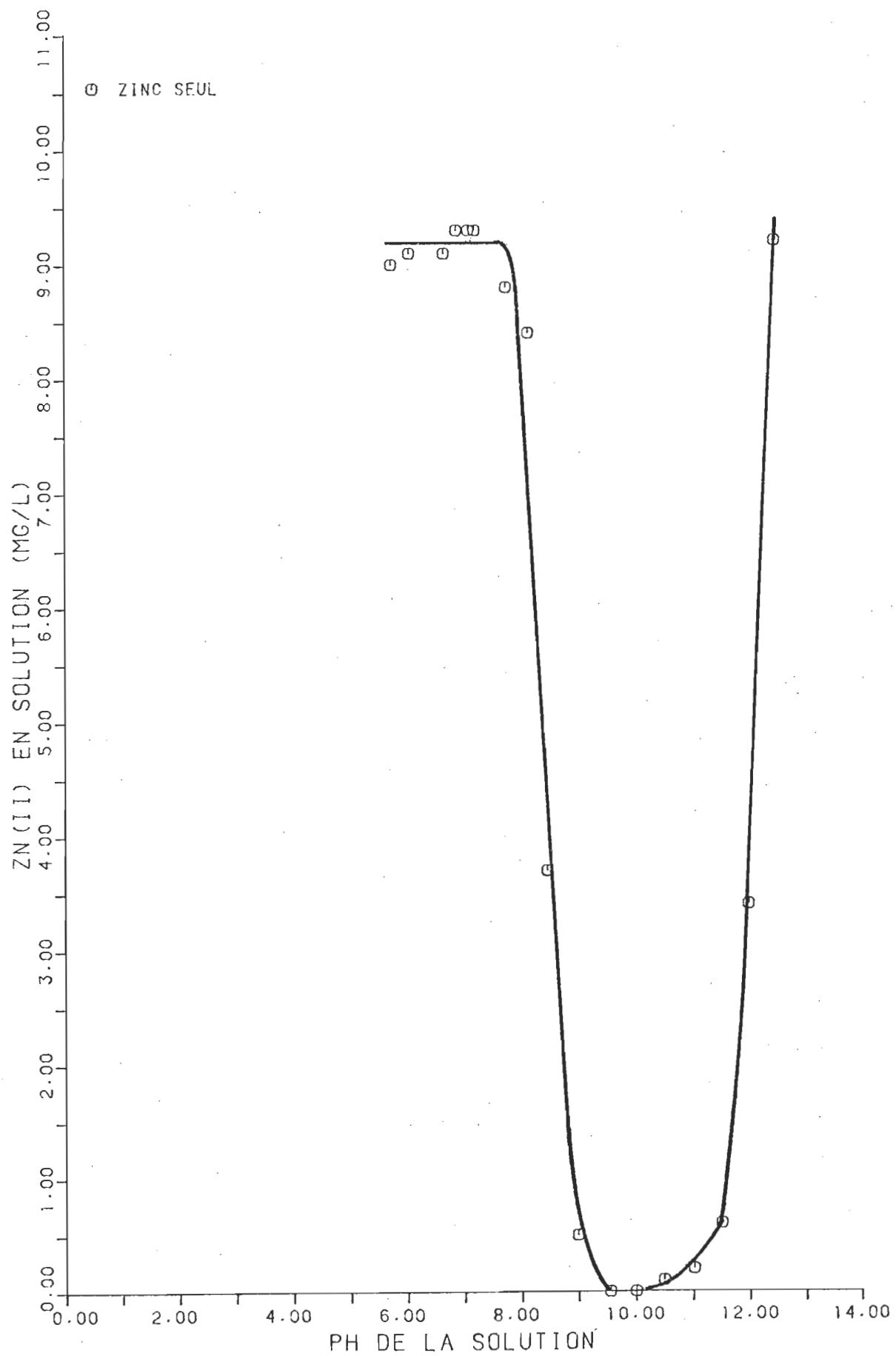


Figure 13. Précipitation du zinc en solution aqueuse versus pH de la solution.

3.4 Effet de la nature de l'adsorbant sur la rétention du zinc à différents pH

3.4.1 La kaolinite.

A la figure 14 on remarque qu'en présence de kaolinite (courbe b) la disparition totale du zinc de la solution survient à une valeur de pH inférieure d'environ 0,6 unité par rapport à la courbe représentant la précipitation du zinc seul en solution (courbe a). De plus la solubilisation du zinc sous la forme $Zn(OH)_4^{2-}$ survient à un pH supérieur d'environ 0,5 unité et qu'il y a solubilisation partielle de cette espèce. En d'autres mots, en présence de kaolinite le produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc diminue et la déprotonation des espèces polymérique d'hydroxydes de zinc se produit à un pH légèrement plus alcalin sans toutefois donner lieu à une solubilisation complète du zinc sous forme anionique,

L'augmentation rapide de la rétention du zinc sur la kaolinite (courbe b), en fonction du pH, qui se traduit par une diminution de la concentration du zinc en solution, est en relation avec les équilibres d'adsorption des protons et groupements hydroxyles (équations 5 et 6) à la surface de la kaolinite.

La kaolinite considérée par Bolland (11) comme une argile ayant une charge nette de surface négative possède,

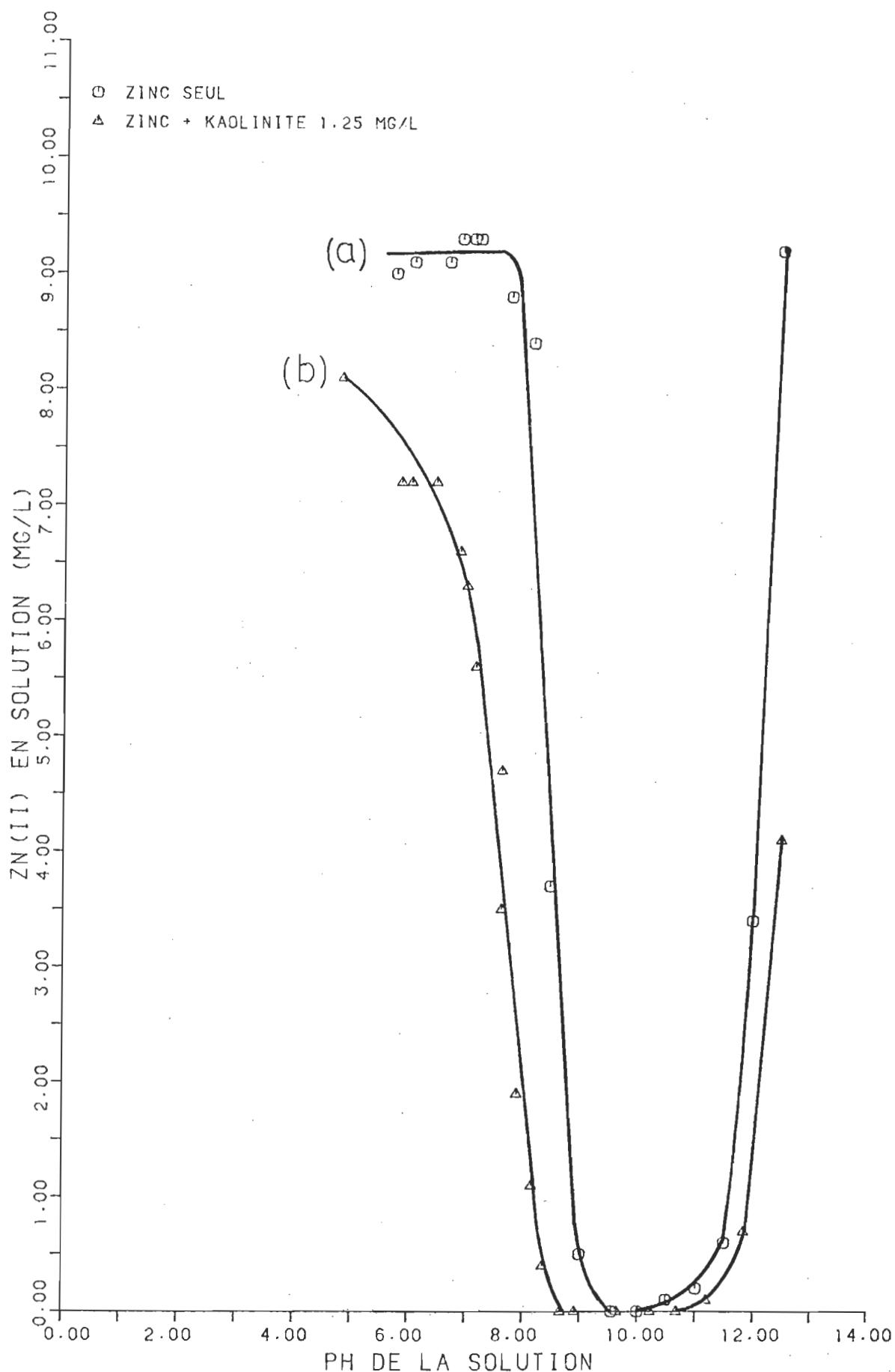


Figure 14. Adsorption du zinc sur la kaolinite en milieu aqueux versus pH de la solution.

lorsqu'elle est en solution aqueuse une valeur de pH appelée point isoélectrique, P.I.E., c'est-à-dire le pH où la surface de l'argile est électriquement neutre. S'il n'y a pas d'adsorption d'ions autres que H^+ et OH^- , le P.I.E. égale le p.c.z., le point de charge zéro, où le rapport des quantités H^+ et OH^- adsorbés dépend de la charge nette de l'argile.

D'après l'isotherme présentée à la figure 11 on remarque qu'il y a augmentation de l'adsorption des protons H^+ sur la kaolinite lorsque le pH de la solution diminue. A l'inverse lorsque le pH de la solution augmente il y aura augmentation de l'adsorption d'ions OH^- sur l'argile. Donc si le pH de la solution est plus petit que le P.I.E. de l'argile, il se produira une diminution des ions OH^- adsorbés qui seront transformés en eau et une augmentation de la quantité d'ions H^+ adsorbés, ce qui entraînera une augmentation des sites positifs sur l'argile. Si le pH de la solution est plus grand que le P.I.E. de l'argile, il se produira une diminution des ions H^+ adsorbés qui seront transformés en eau et une augmentation du nombre d'ions OH^- adsorbés, ce qui entraînera une augmentation des sites négatifs sur l'argile.

D'après la figure 14 on remarque qu'il y a augmentation de l'adsorption du zinc lorsque le pH de la solution varie entre 4,8 et 6,7. Portant en graphique la courbe b de la figure 14 sous la forme $\log D$ (D : nombre de moles de Zn^{+2} adsorbées par g de kaolinite / concentration de Zn^{+2} en

solution à l'équilibre (moles/l)) c'est-à-dire $(x/m)/c_e$ en fonction du pH de la solution (fig. 15), on obtient une relation linéaire, pour la section comprise entre pH 4,8 et 6,7, dont la pente est $0,168 \pm 0,003$ et dont l'ordonnée à l'origine (pH:0) est de $-1,552 \pm 0,005$, d'où:

$$x/m = 0,028 c_e [H^+]^{-0,168} \quad (8)$$

ou

$$x/m = 6,31 c_e [OH^-]^{-0,168} \quad (9)$$

La dépendance partielle de l'activité des ions H^+ et OH^- dans les équations 8 et 9 peut être interprétée de différentes manières.

En premier lieu, ces équations suggèrent un mécanisme impliquant un déplacement des ions H^+ adsorbés à la surface de l'argile lors de l'adsorption du métal sur l'argile, c'est-à-dire un échange cationique entre les protons adsorbés et les ions métalliques en solution. De plus, une augmentation du pH engendre une augmentation des sites disponibles à l'adsorption du métal dûe à la désorption des ions H^+ afin de rétablir l'équilibre $H_{ads}^+ \rightleftharpoons H_{soln}^+$. Simultanément, un mécanisme impliquant l'augmentation de l'adsorption des ions OH^- sur la surface de l'argile devient de plus en plus important en fonction du pH.

Par ailleurs, Farrah (22) rapporte que les particules de kaolinite ($\sim 1\mu m$) sont représentées par un disque hexagonal

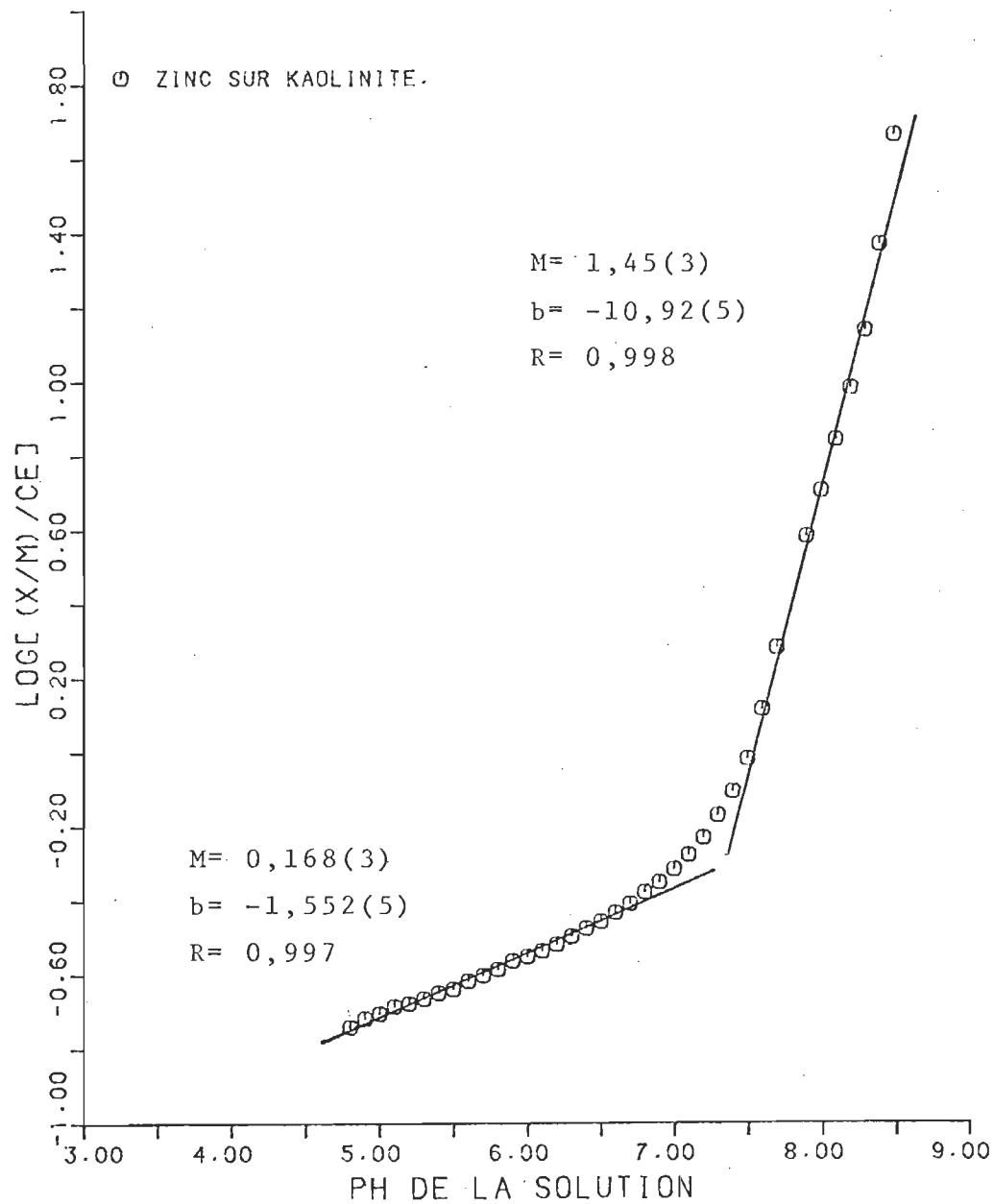


Figure 15. Forme logarithmique de la courbe d'adsorption du zinc par la kaolinite.

dont le rapport axial est de 10:1, et qu'en milieu acide les arêtes chargées positivement et les surfaces chargées négativement s'associent pour former des agrégats, diminuant ainsi le nombre de sites disponibles à l'adsorption de cations.

Lorsque le pH de la solution augmente, il se produit une augmentation de l'adsorption d'ions OH^- sur les arêtes chargées positivement engendrant ainsi une force électrostatique répulsive qui implique une expansion des agrégats offrant ainsi une plus grande surface active à la solution. Par contre, cette hypothèse ne tient pas compte de l'adsorption des ions H^+ en milieu acide sur les surfaces présentées à la figure 11. Cette adsorption engendre une diminution de la force d'attraction entre les arêtes et les surfaces diminuant ainsi la possibilité de formation des agrégats.

Lorsqu'on porte en graphique le $\log D$, $[(x/m)/c_e]$ en fonction du pH de la solution (fig. 15) la section de la courbe (b), figure 14, comprise entre pH 7,5 et 8,5, on obtient une droite pour laquelle la pente égale $1,45 \pm 0,03$ et une ordonnée à l'origine (pH:0) de $-10,92 \pm 0,05$. Cette relation quantitative pour l'adsorption s'exprime selon:

$$x/m = 1,29 \times 10^{-11} c_e [\text{H}^+]^{-1,45} \quad (10)$$

ou

$$x/m = 2,40 \times 10^9 c_e [\text{OH}^-]^{1,45} \quad (11)$$

On constate d'après ces équations que la concentration des ions H^+ et OH^- dans la phase liquide devient un facteur

important dans le processus d'adsorption du zinc sur la kaolinite dans ce domaine de pH.

La précipitation hâtive du zinc en solution (fig. 14) est due, selon les équations 10 et 11, à l'augmentation de l'adsorption des ions OH^- sur la kaolinite.

Farrah (22) conclut d'après son étude sur l'adsorption du cuivre sur différentes argiles minérales que l'augmentation du pH de la solution favorise l'adsorption des ions OH^- sur l'argile et que la concentration des ions hydroxylos doit nécessairement être plus grande près de la surface de l'argile que dans la solution. Par ailleurs, d'après les études faites par Morrison (25) on prévoit que cette augmentation de la concentration des ions hydroxylos près de la surface de l'argile favorisera la formation de l'espèce $[\text{Zn}(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]^+$ pour laquelle la force répulsive associée à la solvatation $\Delta G_{(\text{solv})}$ est minimum lors de l'adsorption sur l'argile, d'où une augmentation rapide de l'adsorption du zinc sur la kaolinite. De plus, l'augmentation de la concentration des ions OH^- près de la surface favorisera la précipitation de micro-cristaux de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sur la surface de l'argile.

Quirk (28) décela lors de son étude une adsorption d'ions chlorure (Cl^-) sur l'argile à $\text{pH} > 9$. Il conclut d'après ses

résultats que l'argile possède à pH > 9 des charges positives non-neutralisées par les ions OH⁻ pouvant adsorber les ions Cl⁻. D'après ces résultats, on déduit que la redissolution retardée de l'hydroxyde de zinc [Zn(OH)₂] (fig. 14) en présence de kaolinite à pH > 10,5 est due à l'adsorption de l'espèce Zn(OH)₄²⁻ sur ces charges positives non-neutralisées.

3.4.2 L'oxyde d'aluminium (Al₂O₃).

A la figure 16 courbe b on remarque qu'il y a adsorption importante du zinc sur l'oxyde d'aluminium à pH > 4,7. Le facteur majoritairement responsable de cette adsorption est la porosité du substrat. Cette caractéristique de l'oxyde d'aluminium a pour effet de capter une grande quantité d'ions Zn²⁺ à l'intérieur de cavités cristallines.

De plus les atomes d'oxygène à la surface des cristaux avec leur doublet libre créent des sites actifs d'adsorption des ions métalliques.

3.4.3 L'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃).

On observe à la figure 17 que la courbe b représentant l'adsorption du zinc sur l'hydroxyde d'aluminium se confond avec la courbe de précipitation du zinc en solution (courbe a). Par contre la portion de la courbe b comprise entre pH 4,4 et 7,8 montre que le pH de la solution n'influence pas le taux

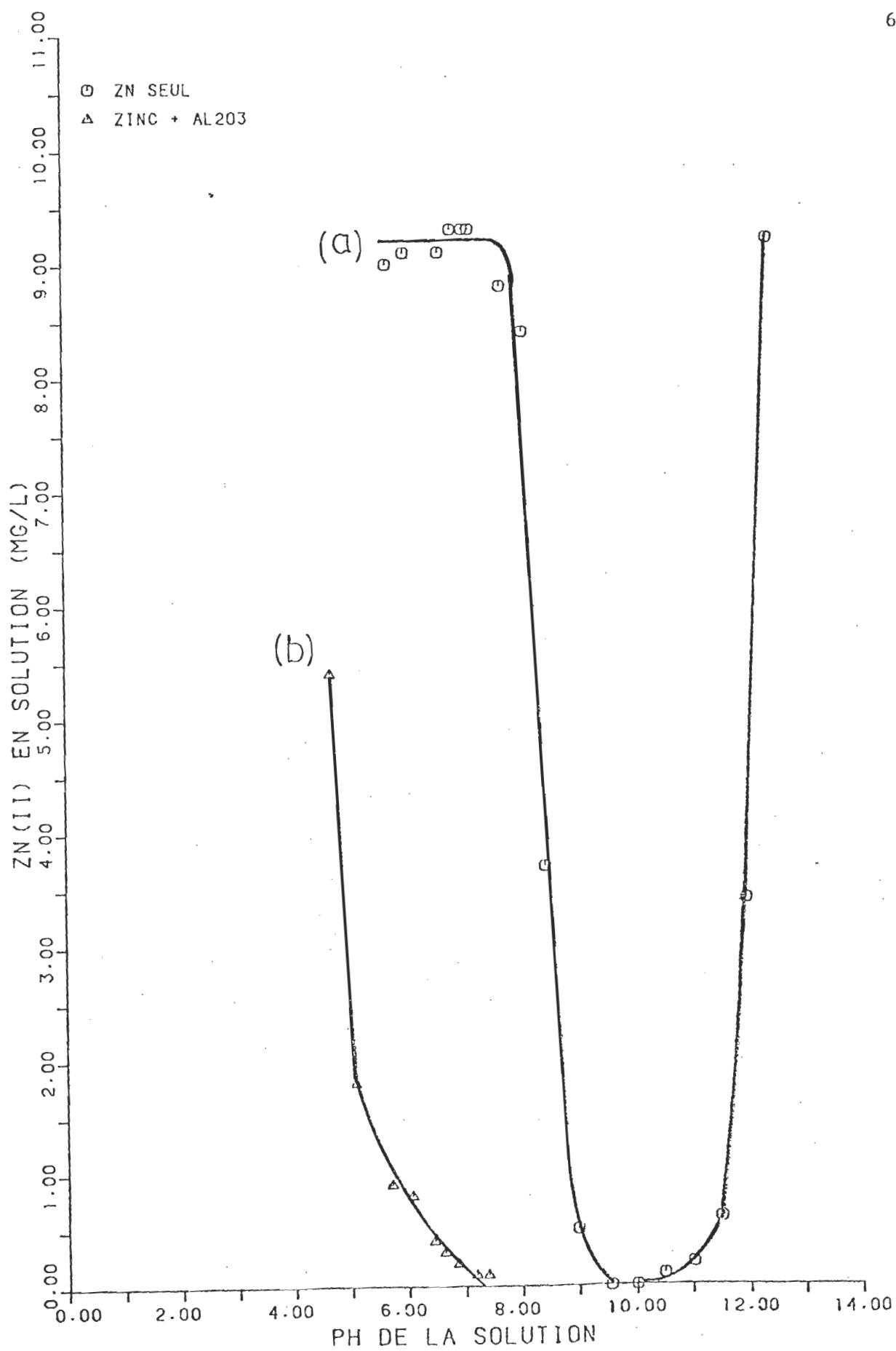


Figure 16. Adsorption du zinc sur l'oxyde d'aluminium en milieu aqueux versus pH de la solution.

de rétention du zinc sur le substrat. Ce phénomène est principalement relié à l'emprisonnement d'ions Zn^{2+} à l'intérieur des cavités cristallines du substrat et par l'adsorption des ions métalliques sur le substrat.

On remarque dans la dernière portion de la courbe b de la figure 17 une solubilisation partielle sous forme $Zn(OH)_4^{2-}$ et que celle-ci survient à un pH inférieur à la solubilisation de l'hydroxyde de zinc lorsque le substrat est absent de la solution. Donc lorsque le pH de la solution augmente, comme dans le cas de la kaolinite (voir fig. 14), il se produira une adsorption de l'espèce $Zn(OH)_4^{2-}$ sur les sites positifs non-neutralisés. Par contre, la solubilisation hâtive des ions métalliques est due à la solubilisation partielle du substrat en milieu basique entraînant en solution une certaine quantité d'ions métalliques adsorbés.

3.4.4 Le sédiment.

A la figure 18 on remarque que le sédiment statique sans matière organique présente une courbe similaire à la courbe b (fig. 14) pour la kaolinite. A partir de cette similitude des courbes on peut déduire que le processus de rétention du zinc sur le sédiment statique sans matière organique est semblable à celui de la kaolinite.

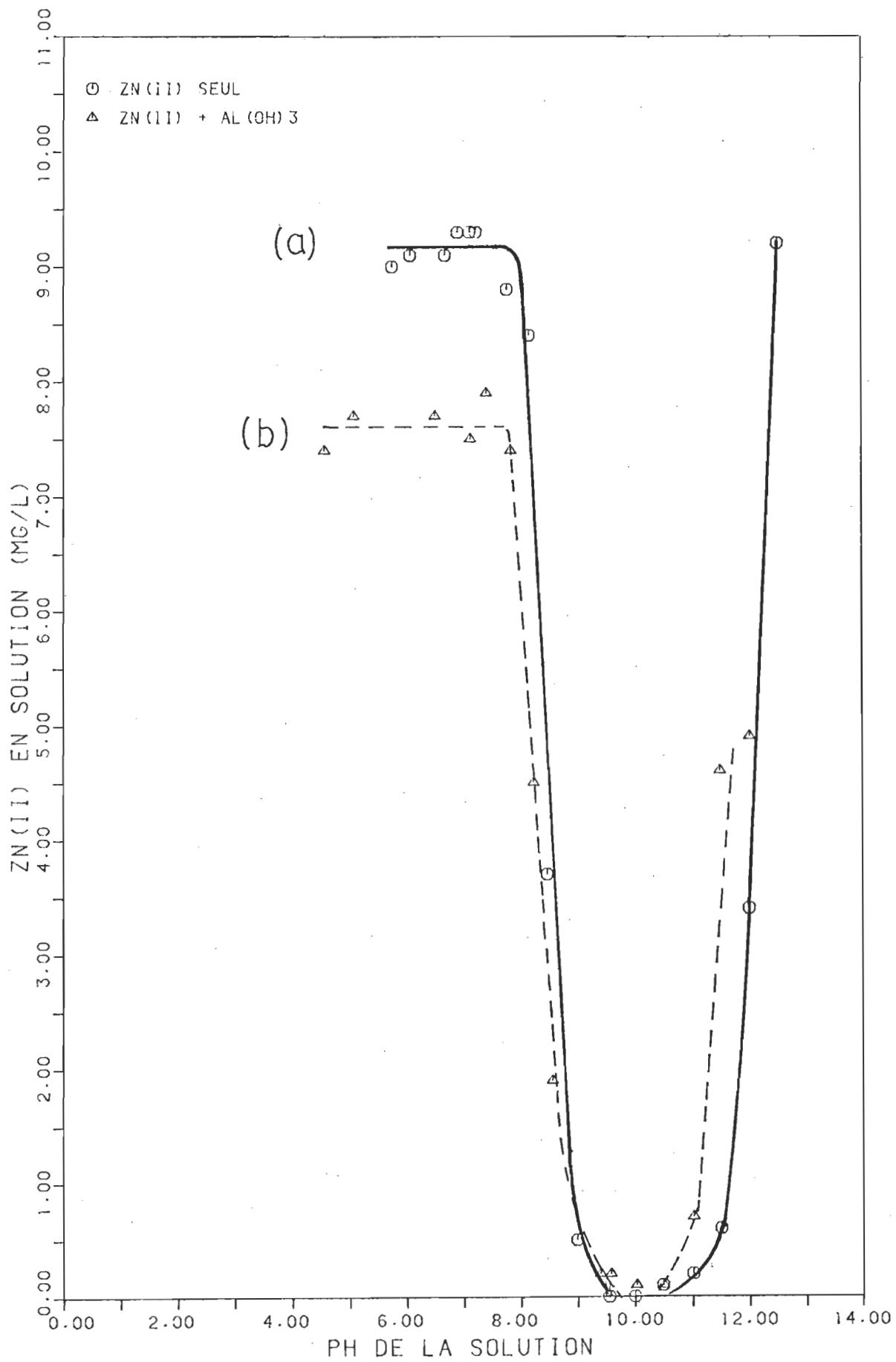


Figure 17. Adsorption du zinc sur l'hydroxyde d'aluminium en milieu aqueux versus pH de la solution.

Par contre, on observe à la courbe c que la matière organique présente dans le sédiment a une influence positive sur le taux de rétention du zinc. Kodama (31) rapporte dans son étude que le mécanisme principal par lequel l'acide fulvique extrait Cu²⁺ de la montmorillonite-Cu²⁺ est la complexation ou plus probablement la chélation. Dans cette étude il est montré que la quantité totale de cuivre extrait augmente avec le pH, environ 7% du Cu²⁺ total extrait par l'acide fulvique se présente sous forme "libre" ou "non complexée" à pH 2,5, 0,6% seulement à pH 4,5 et 0,0009% à pH 6,5. De plus, Schnitzer (32) rapporte que l'acide fulvique est si fortement retenu par l'argile-Cu²⁺ que plus des trois-quarts de la quantité totale adsorbée, incluant les produits de dégradation auxquels elle donne naissance, résistent à la décomposition même lors d'un chauffage à 1000°C. La rétention ainsi que la solubilisation partielle du zinc entre pH 9 et 12,8 peuvent être principalement dues à la complexation ou chélation du zinc par certaines espèces organiques présentes dans le sédiment.

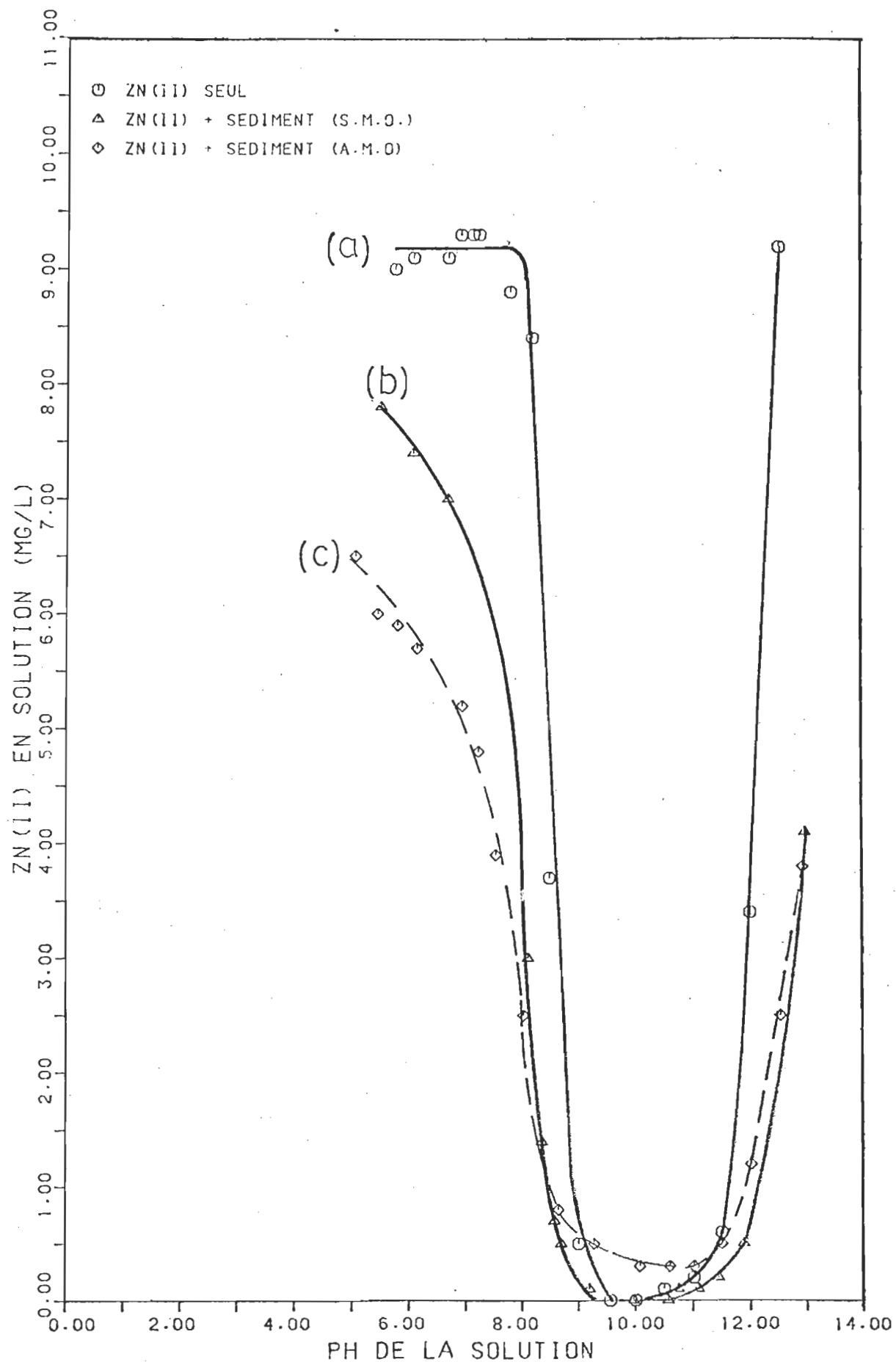


Figure 18. Adsorption du zinc sur le sédiment A₁ en milieu aqueux versus pH de la solution.

3.5 Adsorption du Na^+ et NO_3^- sur la kaolinite

Afin de vérifier s'il y a adsorption des ions secondaires tels Na^+ et NO_3^- sur la kaolinite, nous avons déterminé les concentrations de ces ions aux conditions initiales (C_i) et à l'équilibre (C_e). Ces concentrations ont été déterminées pour deux séries d'analyses, soit l'adsorption du Zn^{2+} à pH 5 et 4.

L'adsorption des ions secondaires (Na^+ , NO_3^-) sur les sites actifs influencera directement l'échange cationique entre les protons adsorbés à la surface de l'argile et les ions Zn^{2+} . Les Tableaux VIII et IX présentent les résultats obtenus pour les deux espèces à pH 5 et 4 respectivement. On remarque d'après ces résultats qu'il n'y a aucune adsorption significative d'une des deux espèces secondaires sur la kaolinite.

3.6 Echange cationique entre H^+ et Zn^{2+} sur différents substrats

3.6.1 La kaolinite.

L'étude de l'échange cationique entre les ions H^+ adsorbés et les ions Zn^{2+} permet de vérifier si la neutralisation des sites actifs de l'argile par les ions H^+ est responsable de la diminution du taux de rétention du zinc sur la kaolinite (fig. 9) en milieu acide.

Tableau VIII. Adsorption du Na^+ et NO_3^- sur la kaolinite à pH: 5,0.

$C_i \text{ Zn}^{2+}$ ppm	$C_e \text{ NO}_3^-$ ppm	$C_i \text{ NO}_3^-$ ppm	$C_e \text{ Na}^+$ ppm	$C_i \text{ Na}^+$ ppm
0,5	3,00(6)	3,06(6)	0,80(2)	0,81(2)
1,0	3,80(8)	3,67(7)	1,00(2)	0,90(2)
2,5	4,68(9)	4,69(9)	0,60(2)	0,60(2)
4,9	8,6(2)	8,4(2)	0,60(2)	0,60(2)
7,4	13,6(3)	12,5(3)	0,60(2)	0,60(2)
12,1	21,8(4)	19,9(4)	0,70(2)	0,75(2)
14,5	24,2(5)	23,6(5)	0,70(2)	0,70(2)
19,0	32,0(6)	30,0(6)	0,45(1)	0,45(1)
27,9	46,0(9)	45,4(9)	0,80(2)	0,85(2)
36,4	61(1)	59(1)	0,70(2)	0,75(2)
44,4	71(1)	69(1)	0,85(2)	0,85(2)

Tableau IX. Adsorption du Na^+ et NO_3^- sur la kaolinite à pH: 4,0

$C_i \text{ Zn}^{2+}$ ppm	$C_e \text{ NO}_3^-$ ppm	$C_i \text{ NO}_3^-$ ppm	$C_e \text{ Na}^+$ ppm	$C_i \text{ Na}^+$ ppm
4,9	17,7(4)	16,9(3)	0,85(2)	0,95(2)
9,8	27,2(5)	26,4(5)	0,70(1)	0,90(2)
14,5	34,0(7)	34,1(7)	0,50(1)	0,75(2)
19,0	43,1(9)	42,5(9)	0,50(1)	0,75(2)
27,9	62(1)	60(1)	0,70(2)	0,90(2)
36,4	77(2)	76(2)	0,35(1)	0,55(1)
44,4	92(2)	92(2)	0,75(2)	0,85(2)
52,2	110(2)	108(2)	1,35(3)	1,60(3)
59,6	123(2)	120(2)	0,80(2)	1,05(2)
66,7	137(3)	134(3)	0,50(1)	0,60(1)

La figure 23 représente un modèle d'absorption du zinc et de ses différentes espèces hydroxylées sur l'argile en fonction du pH. Afin d'avoir une vue d'ensemble des équilibres impliqués lors de l'adsorption du zinc et de l'échange cationique engendré entre les ions H^+ et Zn^{2+} , les équilibres présentés subséquemment seront marqués par un indice alphabétique référant à la figure 23.

La figure 19 rapporte les résultats obtenus lors de l'étude de l'échange cationique entre les ions H^+ et Zn^{2+} sur la kaolinite à pH 6,0. On observe une relation linéaire entre la quantité de Zn^{2+} adsorbé sur l'argile par rapport à la quantité d'ions H^+ libérés, pour un poids constant de substrat, dont la pente est égale à 13,6 et l'ordonnée à l'origine est de 8.

La valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite indique que la kaolinite adsorbe en premier lieu une quantité équivalente à 0,8 meq/100 g de zinc sur les sites non occupés par les ions H^+ selon l'équilibre:



Cependant lorsque la concentration des ions Zn^{2+} en solution devient plus importante on observe alors le début de l'échange cationique entre les ions H^+ adsorbés et le zinc en solution, selon l'équilibre:

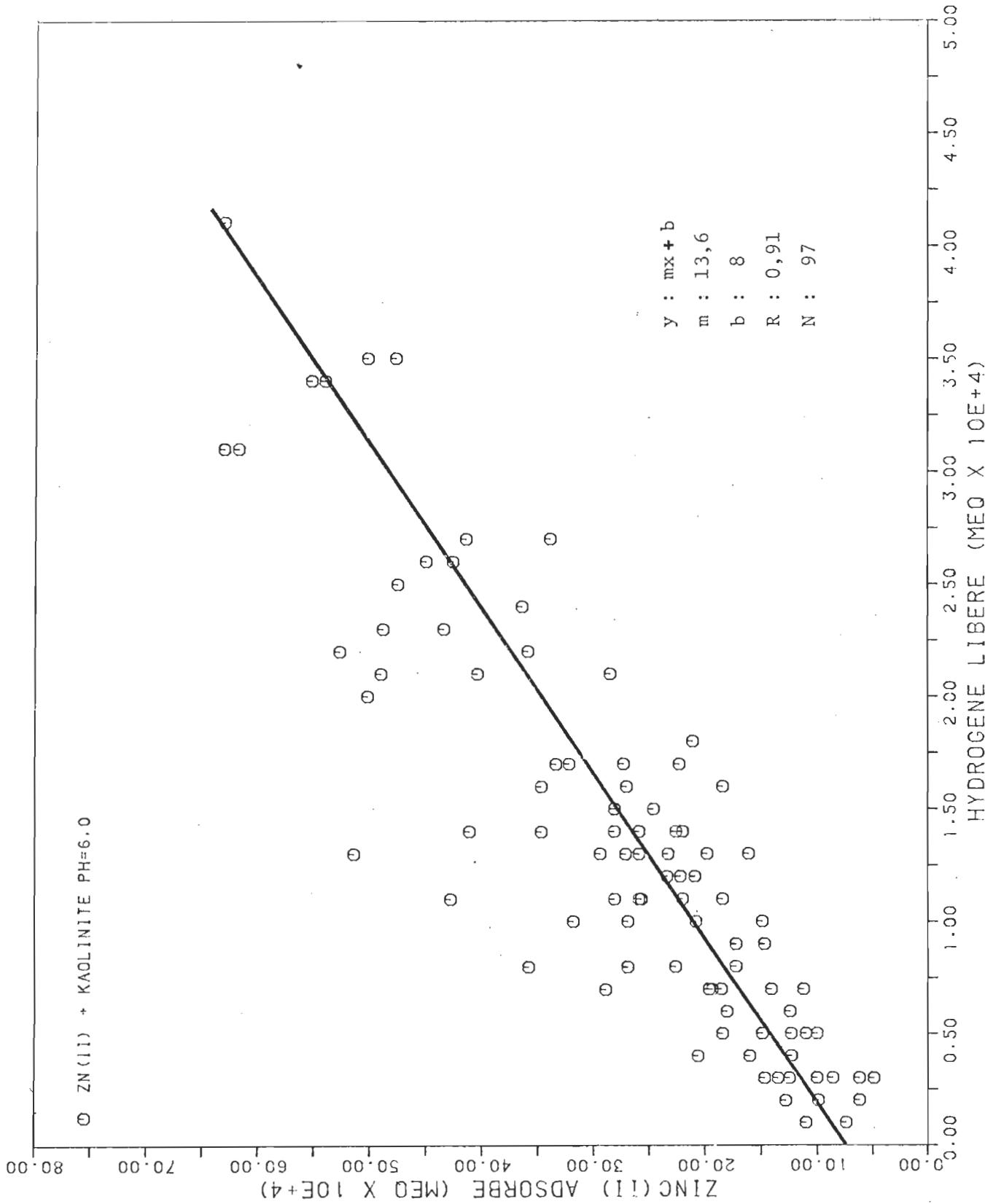
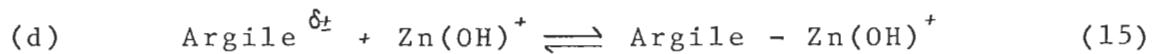
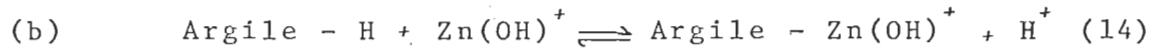


Figure 19. Quantité de zinc adsorbé en fonction de la quantité de protons libérés. (pH = 6 / kaolinite)



Selon la valeur de la pente de la droite de la figure 19 on observe une libération d'une mole d'ions H^+ pour l'adsorption de 6,8 moles d'ions Zn^{2+} . Tel que discuté à la section 3.4.1, l'augmentation de la concentration des ions OH^- près de la surface de l'argile favorisera la formation de l'espèce $[\text{Zn}(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]^+$ près de la surface de l'argile. Donc cette espèce interviendra dans le système d'équilibre de deux façons, soit selon les deux équilibres suivants:



Il apparaît qu'il y a effectivement échange cationique entre les ions H^+ et Zn^{2+} à la surface de la kaolinite à pH 6. En résumé les équilibres impliqués sont selon l'ordre:

$$c > a > b \geq d$$

La figure 20 rapporte les résultats obtenus pour l'échange cationique entre les ions H^+ et Zn^{2+} sur la kaolinite à pH 5,0. On remarque que la pente de la droite est de 1,2 et que l'ordonnée à l'origine est de 4,0.

La diminution de la valeur de l'ordonnée à l'origine indique qu'il y a augmentation de la quantité d'ions H^+ adsorbés sur la kaolinite tel que montré à la figure 11 diminuant

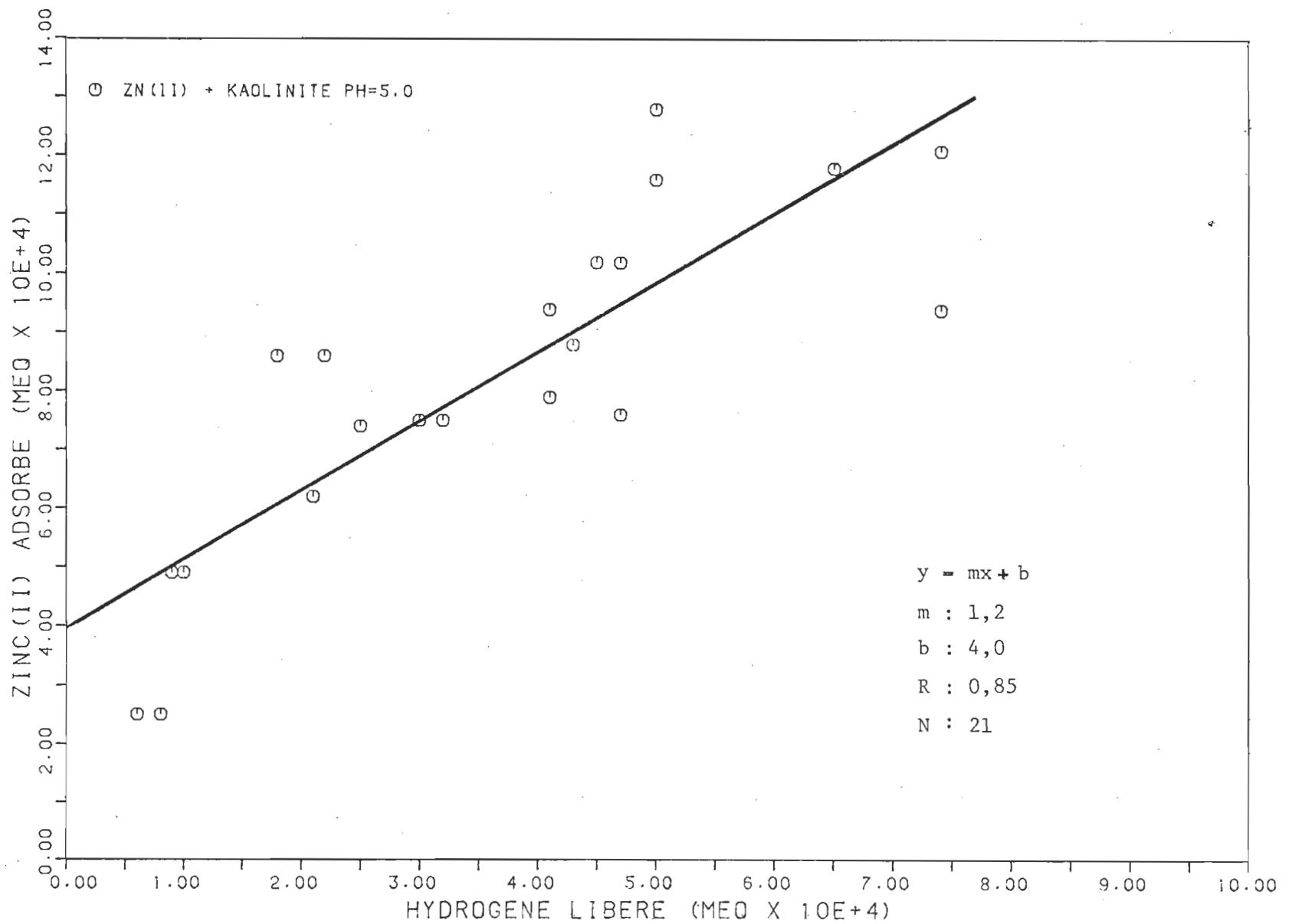


Figure 20. Quantité de zinc adsorbé en fonction de la quantité de protons libérés (pH =5 / kaolinite)

ainsi la quantité de sites actifs capables de fixer les ions Zn^{2+} . De plus se référant à la figure 12 présentant le pourcentage d'hydrolyse du zinc en solution on remarque que la concentration de l'espèce $[Zn(OH)(H_2O)_5]^+$ est négligeable. Par ailleurs, à pH 5,0 on prévoit que la formation de cette espèce près de la surface due à la l'adsorption des ions OH^- sur la kaolinite est pratiquement négligeable.

Par contre la valeur de la pente (1,2) de la droite de la figure 20 indique que l'échange cationique (équation 12) entre les ions H^+ adsorbés et les ions Zn^{2+} en solution est le mécanisme dominant à pH 5,0.

En résumé, les équilibres impliqués lors de l'adsorption du zinc sur la kaolinite à pH 5,0 sont dans l'ordre:

$$a > c \gg b \text{ et } d$$

Lors de l'étude de l'échange cationique entre les ions H^+ et Zn^{2+} à pH 4,0, nous n'avons observé aucune variation du pH de la solution lors de l'adsorption du zinc sur la kaolinite.

D'après ces résultats, il apparaît que lorsque la concentration des ions H^+ en solution est du même ordre de grandeur que la concentration des ions Zn^{2+} dans la phase liquide, le mécanisme impliquant l'échange cationique est négligeable.

Cependant à la figure 9 on observe une rétention du zinc sur la kaolinite à pH 4,0 de l'ordre de 0,7 meq/100 g. D'après les résultats obtenus on déduit que cette fraction adsorbée suit l'équilibre (c) présenté à l'équation 14.

3.6.2 La montmorillonite.

La figure 21 présente les résultats obtenus lors de l'étude de l'échange cationique entre les protons adsorbés et les ions Zn^{2+} en solution.

En premier lieu, on note que l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue est de -24. Cette valeur négative est due à l'erreur sur la lecture de la variation du pH lors de l'adsorption du zinc sur la montmorillonite. La déviation standard de la méthode étant de $\pm 0,03 \times 10^{-4}$ meq sur la quantité d'ions hydrogène libérés en solution. Donc les faibles variations de pH mesurées lors de ces essais engendrent une erreur appréciable sur la valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite.

Par contre, la valeur de la pente de la droite, étant de 691, indique que l'échange cationique entre les protons adsorbés et les ions Zn^{2+} est négligeable.

Cependant la grande affinité de la montmorillonite pour les ions Zn^{2+} est due au fait que les liaisons entre les feuillets alumino-silicates ($Al_2O_3-SiO_2$) sont faibles et

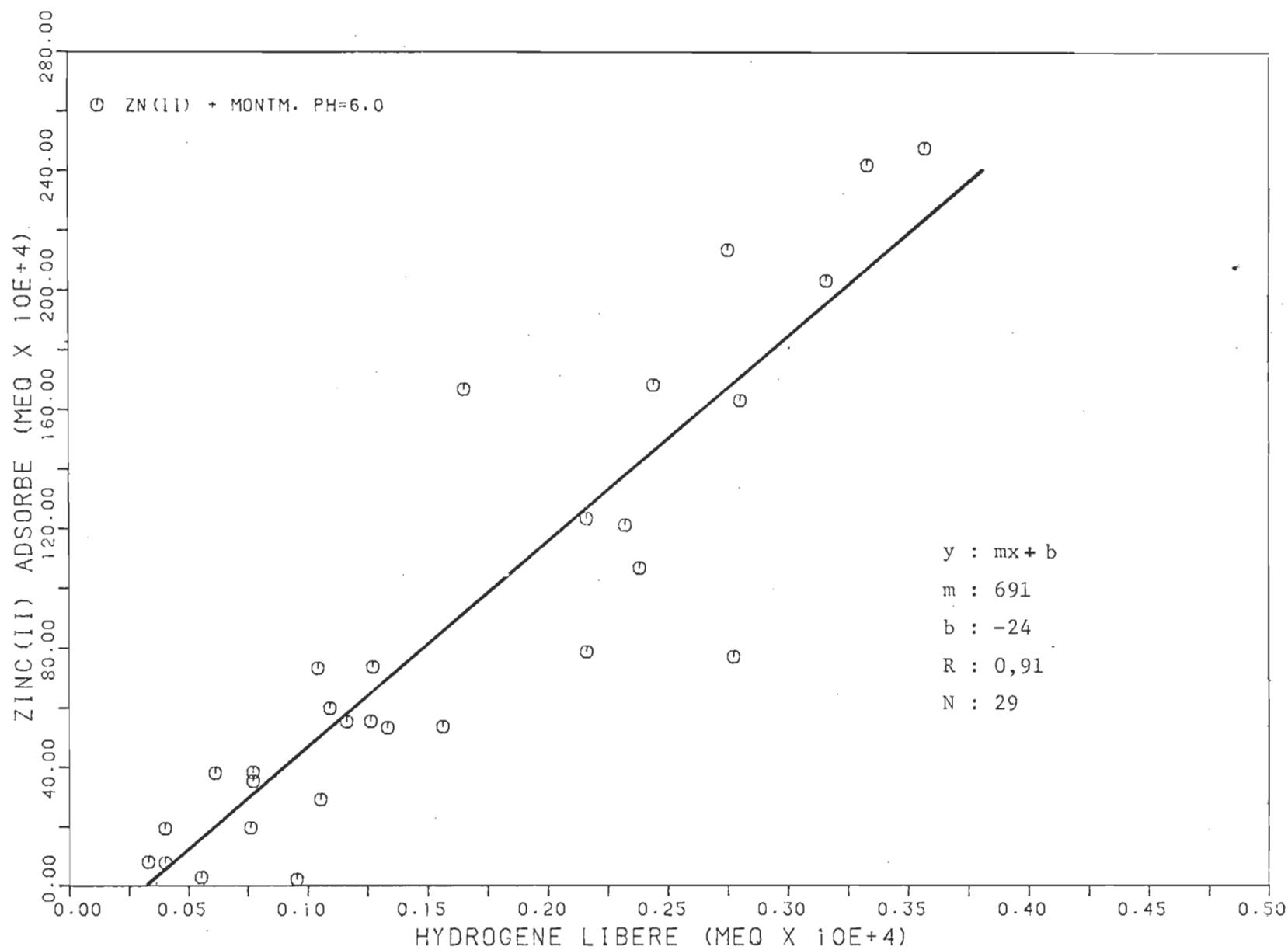


Figure 21. Quantité de zinc adsorbé en fonction de la quantité de protons libérés. (pH= 6 / Montmorillonite)

que l'eau ou d'autres molécules polaires peuvent s'infilttrer dans les espaces interlamellaires et causer une expansion de l'argile, favorisant ainsi la diffusion des ions Zn^{2+} à l'intérieur de la structure de la montmorillonite.

3.6.3 Le sédiment.

L'étude de l'échange cationique entre les protons adsorbés et les ions Zn^{2+} a été faite sur le sédiment sans matière organique seulement. Les résultats de cette étude sont présentés à la figure 22.

Tel que discuté à la section 3.4.4, la présence de la matière organique dans le sédiment engendre une erreur sur l'évaluation du taux de rétention du zinc par la fraction minérale du sédiment. D'autre part, la présence des acides fulviques et humiques dans le sédiment faussera l'évaluation de l'importance de l'échange cationique entre les ions H^+ et Zn^{2+} par un apport supplémentaire d'ions H^+ dû à la dissociation de ces acides dans la solution.

La valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite présentée à la figure 22 indique que le sédiment adsorbe en premier lieu une quantité équivalente à 0,4 meq/100 g d'ions Zn^{2+} sur ses sites non-occupés par des protons.

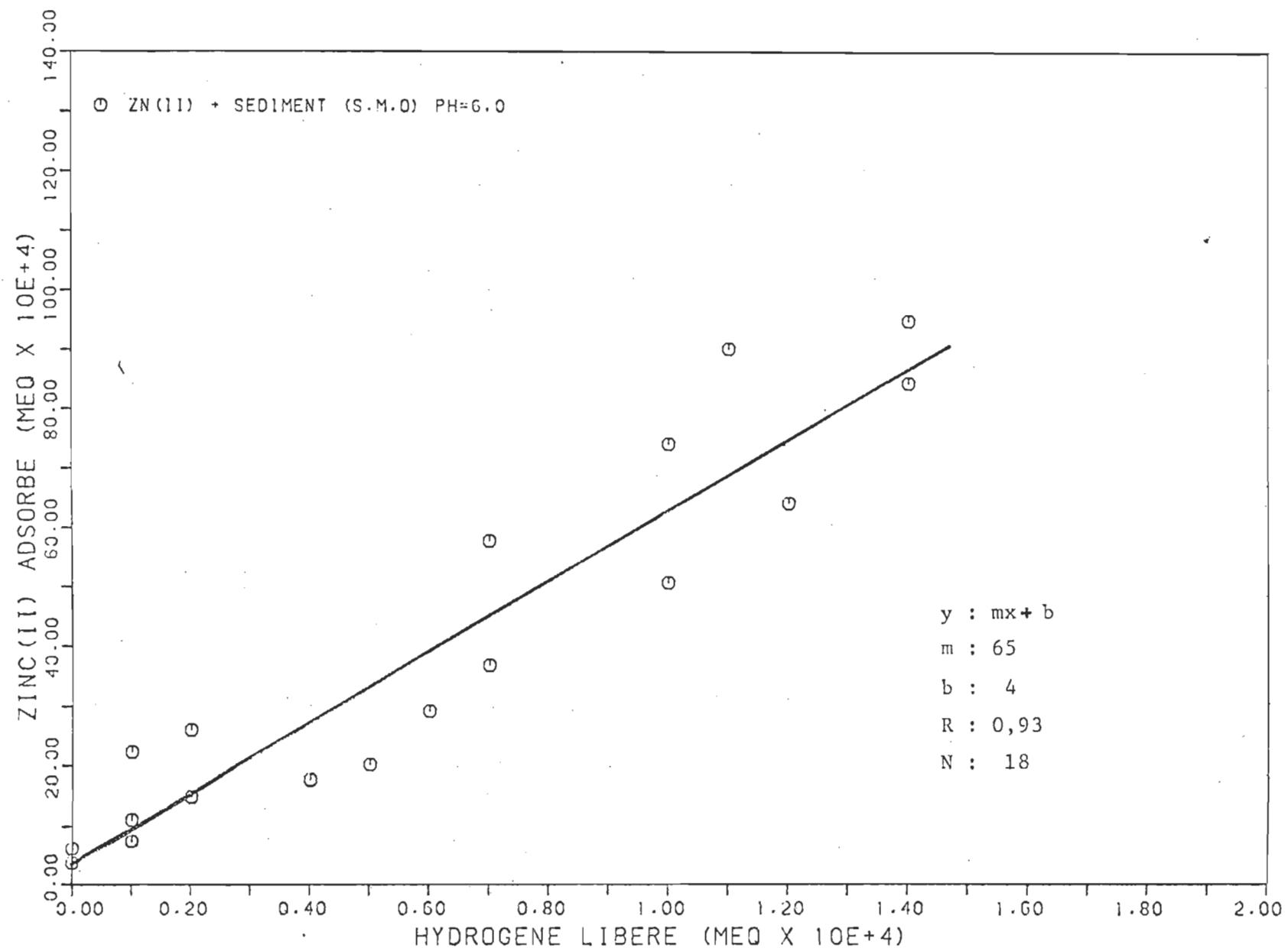


Figure 22, Quantité de zinc adsorbé en fonction de la quantité de protons libérés. (pH= 6 / sédiment)

Cependant la valeur de la pente ($m = 65$) indique que l'échange cationique entre les protons adsorbés et le zinc est un processus moins important lors de l'adsorption du zinc sur le sédiment que dans le cas de la kaolinite (fig. 19).

Cette différence entre les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine pour le sédiment et celles observées pour les argiles minérales peut s'expliquer de différentes manières.

Premièrement la présence d'une argile gonflante, telle la montmorillonite, engendrera une augmentation de la valeur de la pente (fig. 21). Dans ce cas il y aura sous-évaluation de l'importance du processus d'échange cationique entre les protons adsorbés et les ions métalliques sur le sédiment.

De plus, d'après les résultats obtenus lors de l'étude de l'adsorption du zinc sur l'oxyde et l'hydroxyde d'aluminium en fonction du pH (sections 3.4.2 et 3.4.3 respectivement), on déduit que la porosité du sédiment est une caractéristique physique influençant l'évaluation de l'importance du processus d'échange cationique sur le sédiment.

En résumé, on note que le sédiment montre un comportement relativement similaire à celui de la kaolinite face à l'adsorption du zinc. Par contre, la composition de la fraction argileuse ainsi que la porosité du sédiment font que

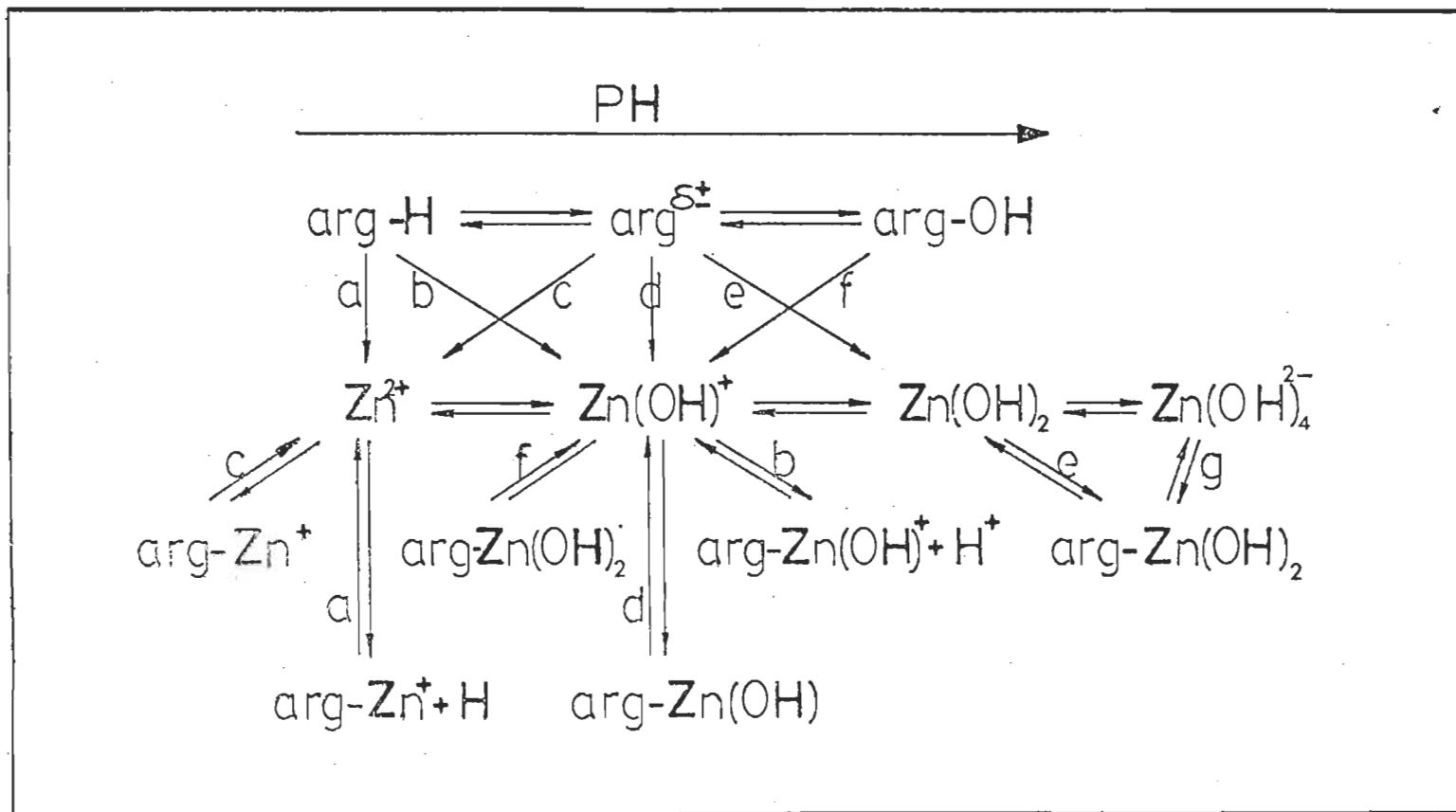


Figure 23. Modèle proposé pour la rétention du zinc sur une argile.

le processus d'échange cationique entre les protons adsorbés et le zinc est moins important.

3.7 Effet de la température sur l'échange entre H^+ et Zn^{2+} sur la kaolinite

Cette étude permet l'analyse simultanée de l'effet de la température sur les deux équilibres en jeu. Premièrement l'effet de la température sur la rétention du zinc sur la kaolinite et en un second temps l'effet de la température sur la libération de protons de la surface de l'argile lors de la rétention du métal.

On remarque à la figure 24 une légère augmentation du taux de rétention du zinc sur la kaolinite en fonction de la température. D'après l'équation 16 dérivée par Aveyard (33) nous devrions observer une diminution du taux d'adsorption du métal sur le substrat en fonction de la température:

$$N_1 = \frac{N_s X \exp [-A/RT] \exp [Ze^{-B/RT}]}{1 + X \exp [-A/RT] \exp [Ze^{-B/RT}]} \quad (16)$$

où: N_1 : nombre d'ions adsorbés
 N_s : nombre total de sites d'adsorption par unité de surface
 X : fraction molaire de l'ion étudié
 Z : valence de l'ion
 e^- : charge de l'électron
 A : potentiel standard électrochimique de l'adsorption

B : potentiel électrocynétique
 K : constante de Boltzmann
 T : température

Cependant, Farrah (26) rapporte que l'adsorption est un processus parfaitement réversible aux environs de pH 6,0 lorsque le degré de saturation de l'argile est relativement bas; mais lorsque la quantité de métal adsorbé (X/M) sur l'argile approche le degré de saturation de l'argile pour le métal en question, une fraction de la quantité du métal adsorbé est fortement fixée à l'argile et requiert une acidification de la solution afin de la désorber. Certains auteurs (34, 35) rapportent que cette adsorption spécifique est produite sur les groupements hydroxyles présents dans la structure même de l'argile. Cependant la pénétration des ions métalliques à l'intérieur de la structure cristalline n'est pas évidente. Donc l'adsorption spécifique impliquant une réaction purement chimique avec les groupements hydroxyles présents dans la structure même de l'argile sera favorisée par une augmentation de la température.

D'après la figure 25 on remarque que la quantité de protons libérés ou désorbés (Y/M , meq H^+ par 100 g kaolinite) augmente légèrement en fonction de la température. Ce phénomène nous apparaît tout-à-fait normal dû au fait que le proton initialement fixé à l'argile sert de cation de compensation.

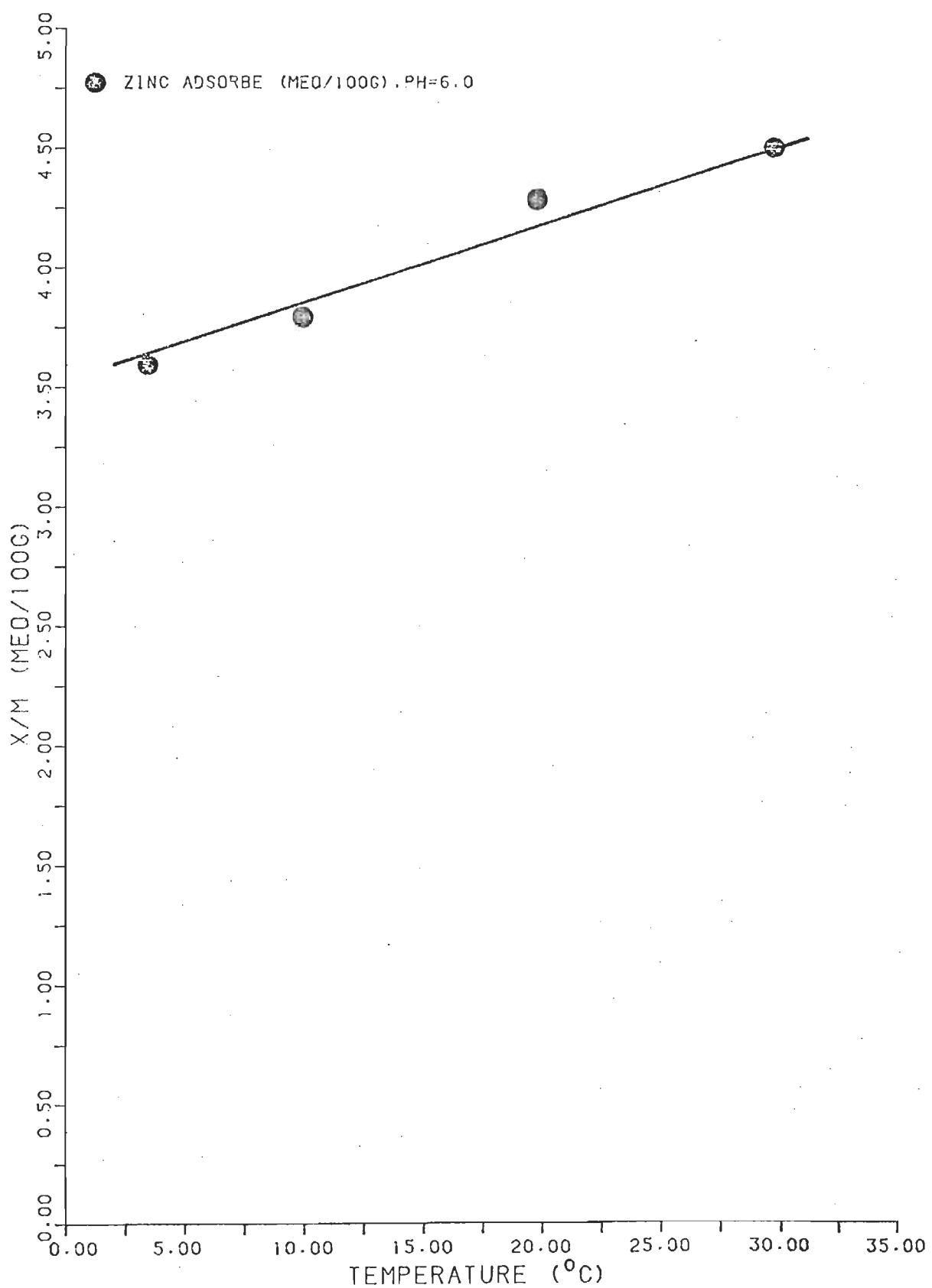


Figure 24. Effet de la température sur la rétention du zinc sur la kaolinite à pH = 6,0.

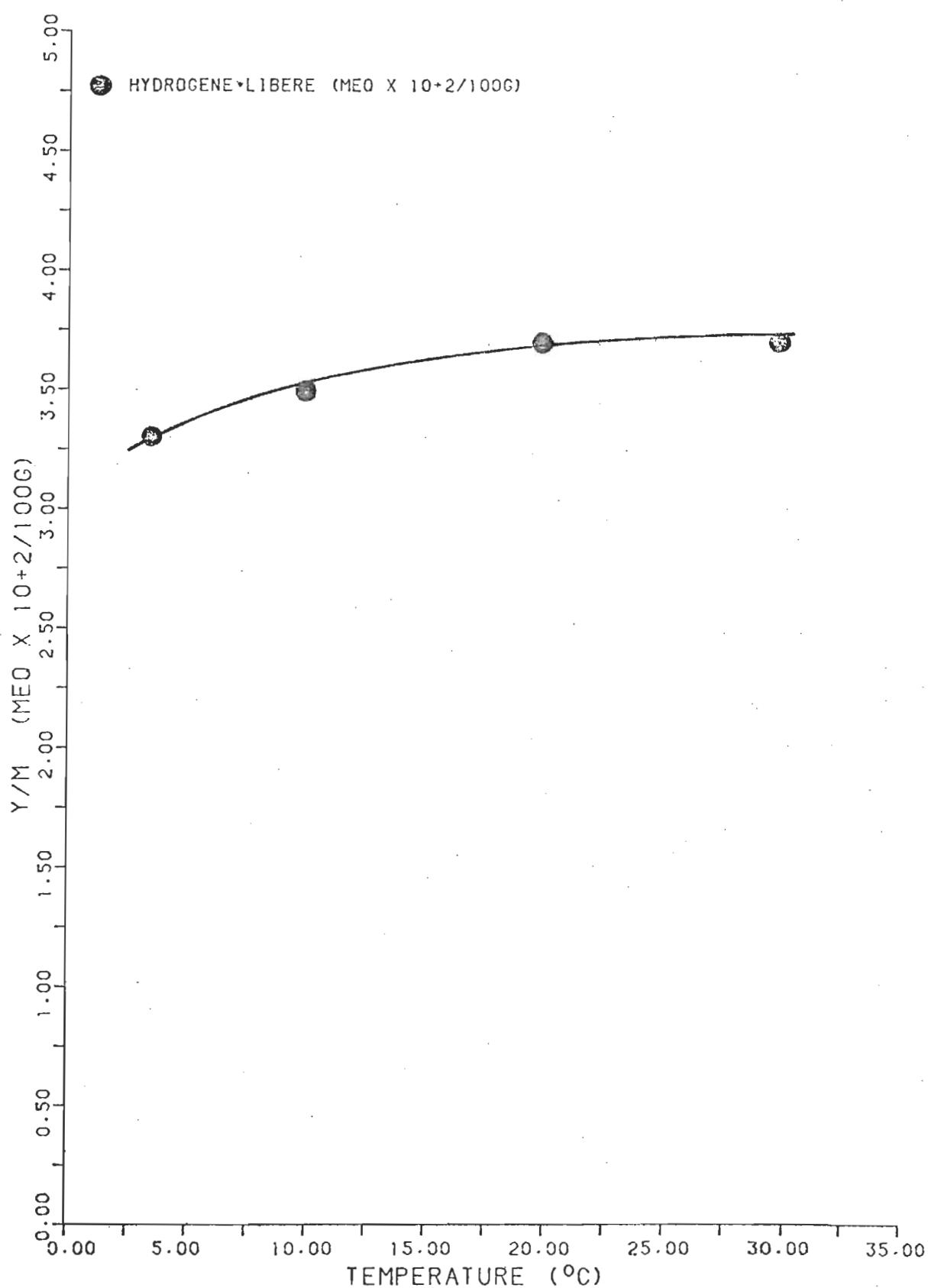


Figure 25. Effet de la température sur la libération des protons de la kaolinite lors de l'adsorption du zinc à pH = 6,0

Donc il apparaît que la fixation du zinc sur la kaolinite soit régie par deux mécanismes distincts, Premièrement la chimi-sorption et la physi-sorption qui, sous certaines conditions expérimentales, sont responsables d'une fraction importante de la quantité de zinc adsorbé et en second lieu une adsorption impliquant une réaction purement chimique avec l'argile qui sera favorisée par l'augmentation de la température.

CONCLUSION

Dans un premier temps, nous avons déterminé, par la méthode proposée par Wang (36), la capacité d'échange cationique des différents substrats utilisés. D'après les résultats obtenus nous considérons que la valeur de la C.E.C. obtenue pour un substrat donné par cette méthode (36) ne peut être considérée comme une valeur absolue lors d'une étude de la rétention d'un métal hydrolysable. Il nous apparaît tout à fait normal que les résultats obtenus par cette méthode ne peuvent servir que de valeurs comparatives entre les deux systèmes, vues les différences entre les paramètres expérimentaux utilisés tels la nature du cation échangé, la concentration de l'adsorbant dans la phase liquide, le pH

de la phase liquide ainsi que la composition chimique de la phase liquide.

Dans une seconde partie nous avons traité les résultats obtenus lors de l'adsorption du zinc sur les argiles minérales ainsi que sur le sédiment sous forme d'isothermes d'adsorption de Freundlich. De ces résultats il nous est impossible de décrire les mécanismes impliqués lors de l'adsorption. Par contre ils montrent clairement l'influence du pH de la solution sur la rétention du zinc par la kaolinite.

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du zinc sur différents substrats nous permet de déduire à partir des observations expérimentales que: les caractéristiques physiques du substrat telle la porosité (Al_2O_3 et $\text{Al}(\text{OH})_3$), le caractère gonflant d'une argile telle la montmorillonite, sont dans certains cas les principaux facteurs responsables de l'augmentation du taux de rétention du zinc.

De plus dans cette étude on note que le pH est le paramètre régissant l'adsorption du zinc sur la kaolinite. Ainsi lorsque le pH de la solution augmente, il y aura augmentation du taux de rétention du zinc sur l'argile due à l'augmentation des espèces hydroxylées du zinc en solution ainsi que près de la surface de l'argile due à une augmentation de l'adsorption des ions OH^- .

Par ailleurs, cette étude montre qu'en milieu modérément acide (\sim pH 4) la diminution des espèces hydroxylées du zinc ($\Delta G_{(solv.)}$ minimum) ainsi que l'adsorption protonique sur les sites actifs négatifs de l'argile sont les principaux facteurs responsables du faible taux de rétention du zinc sur la kaolinite à pH 4,0.

D'autre part, lors de l'étude de l'échange cationique entre les différentes espèces hydroxyles du zinc et les protons adsorbés, nous avons constaté que ce processus est effectivement présent lors de l'adsorption du zinc sur la kaolinite. Par contre, on note que ce processus est négligeable sur la montmorillonite et un processus secondaire sur le sédiment.

Nous proposons à la suite de ces études un modèle (page.82) simplifié permettant de mieux visualiser l'effet du pH sur l'adsorption du zinc par les argiles et la fraction minérale d'un sédiment. Cependant dans le cas de la fraction minérale d'un sédiment, le degré d'importance des équilibres proposées dans ce modèle sera fonction de sa composition minéralogique.

Finalement, d'après l'étude de l'effet de la température sur la rétention du zinc et l'échange cationique sur la kaolinite, il apparaît que la température favorise une adsorption spécifique impliquant une réaction purement chimique entre les différentes espèces hydroxylées du zinc et

les groupements hydroxyles présents dans la structure même de l'argile.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BOURG, A. C. 1974. *Uptake of Zn by Clays Minerals in Fresh Water.* Ph. D. Thesis, Washington State University.
- (2) GRIM, R. E. 1968. *International Series in the Earth and Planetary Sciences. Clay Mineralogy.* 2nd Ed. Mc-Graw-Hill Book Company.
- (3) ROSS, C. S. and P. F. KERR. 1931. *The Kaolin Minerals.* U.S. Geology Surv. Professor Paper 165 E. Pp. 151-175.
- (4) PAZDERNIK, L. et B. LONG. 1979. *Etude des sédiments du fleuve Saint-Laurent, secteur Gentilly, Québec. Rapport préliminaire, première phase.* Rapport interne. Groupe Thermopol, Université du Québec à Trois-Rivières.
- (5) BOYOUCOS, G. J. 1936. *Directions for Making Mechanicals Analysis of Soils by Hydrometer Method.* Soil Sci. 42: 225-229.
- (6) MEINCK, F., J. STOUFF et H. KOHLSCHUTTER. 1970. *Les eaux résiduaires industrielles.* Masson et Cie. Pp. 737-789.
- (7) MEYERS, P. A. and J. G. QUINN. 1974. *Organic Matter on Clay Minerals and Marine Sediment - Effect on Adsorption of Dissolved Copper, Phosphate and Lipids from Saline Solution.* Chemical Geology 13(1974): 63-68.
- (8) BUNZL, K., W. SCHMIDT and B. SANSONI. 1976. *Kinetic of Ion Exchange in Soil Organic Matter. IV. Adsorption and Desorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} by Peat.* J. Soil Sci. 27(1): 32-41.
- (9) ABDEL-SALAM, M. A. et al. 1972. *Study of Rate of Zinc Retention under Different Clay Systems. Using Radioactive Zinc (^{65}Zn).* Egypt. J. Soil Sci. 12(2): 153-157.
- (10) APHA-AWWA-WPCF. 1975. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.* 14th Ed, Pp. 420-422.

- (11) BOLLAND, M. D. A., A. M. POSNER and J. P. QUIRK. 1976. *Surface Charge on Kaolinite in Aqueous Suspension.* Aust. J. Soil Res. 14: 197-216.
- (12) LAPORTE, R. 1979. *Rétenzione des métaux lourds sur les sédiments du fleuve Saint-Laurent.* Thèse M.Sc. Université du Québec à Trois-Rivières,
- (13) MUKHERJEE, J. N., B. CHATTERJEE and P. C. GOSWAMI. 1942. *Limiting Exchange of Aluminium Ions from Hydrogen Clays on Addition of Neutral Salt.* J. Ind. Chem. Soc. XIX: 405-407.
- (14) MUKHERJEE, J. N. and B. CHATTERJEE. 1945. *Liberation of H^+ , Al^{+++} and Fe^{++} Ions from Hydrogen Clays by Neutral Salts.* Nature 155: 268-269.
- (15) POSNER, A. M. et J. P. QUIRK. 1964. *Proceedings Research Soc. London. Ser. A.* 278: 35.
- (16) McBRIDE, M. B. 1978. *Copper (II) Interactions with Kaolinite Factors Controlling Adsorption.* Clays and Clay Minerals 26(2): 101-106.
- (17) HEIN, H. 1977. *Fixation des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} sur la montmorillonite en milieu aqueux.* Thèse M.Sc. Université Laval.
- (18) MUKHENJEE, J. N., B. CHATTERJEE and A. RAY. 1946. *Liberation of H^+ , Al^{+++} and Fe^{++} Ions from Pure Clay Minerals on Repeated Salt Treatment and Desaturations.* J. Coll. Interface Sci. 3: 437-446.
- (19) CHATTERJEE, B. 1942. *The Role of Aluminium in Relation to the Free and Total Acids of Hydrogen Clays.* Ind. J. Agricultural Sci. 12: 113.
- (20) DONE, M. 1952. *L'électrode de verre.* Dunod, Paris. Pp. 233-234.
- (21) WESTCOTT, C. C. 1978. *pH Measurements.* Academic Press L.T.D. London. Pp. 98-101.
- (22) FARRAH, H. and W. F. PICKERING. 1976. *The Sorption of Copper Species by Clays. I. Kaolinite.* Austr. J. Chemistry, 29: 1167-1174.
- (23) JAME, R. D. and T. W. HEALY. 1972. *Adsorption of Hydrolysable Metalloids at the Oxyde Water Interface. I. Co(II) Adsorption on SiO_2 and TiO_2 as Model Systems.* J. Colloid Interface Sci. 40: 42-52.

- (24) LINGANE, J. L. 1966. *Analytical Chemistry of Selected Metallic Elements*. Reinhold Publishing Co., New York.
- (25) MORRISON, R. 1977. *The Chemical Physics of Surfaces*. Plenum Press, New York.
- (26) FARRAH, H. and N. F. PICKERING. 1976. *The Sorption of Aqueous Species by Clay Minerals*. Austr. J. Chemistry 29: 1649-1656.
- (27) SOUCY, A. *Etude de la qualité des sédiments et suspension du fleuve Saint-Laurent entre Québec et Trois-Pistoles*. Rapport CRE-75/14. Tome I. Centreau, Université Laval.
- (28) PERRIN, D. D. 1960. Journal of Chemistry Society 3189.
- (29) FARRAH, H. and W. F. PICKERING. 1977. *Influence of Clay-Solute Interaction on Aqueous Heavy Metal Ion Levels*. Water, Air, Soil Poll. 8(2): 189-197.
- (30) SKOOG, D. A. and D. M. WEST. 1969. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Holt, Rinehart and Winston Inc. 2nd Ed.
- (31) KODAMA, H. and M. SCHNITZER. 1974. *Further Investigation on Fulvic Acid-Cu²⁺-Montmorillonite Interaction*. Clays and Clay Mineral 22: 107-110.
- (32) SCHNITZER, M. and H. KODAMA. 1972. *Reaction Between Fulvic Acid and Cu²⁺-Montmorillonite*. Clays and Clay Mineral 20: 359-367,
- (33) AVEYARD, R and D. A. HAYDON. 1973. *An Introduction to the Principle of Surface Chemistry*. Cambridge University Press.
- (34) DE MUMBRUM, L. E. and M. L. JACKSON. 1956. *Infrared Adsorption Evidence on Exchange Reaction Mechanism of Copper and Zinc with Layer Silicate Clays and Peat*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 20: 334-337.
- (35) HODGSON, J. F. 1960. *Cobalt Reaction with Montmorillonite*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24: 165-168.
- (36) WANG, W. C. 1975. *Determination of cation-exchange capacity of suspended sediment*. Water Resources Bulletin, 11(5): 1052-1057.

GLOSSAIRE.

C.E.C	: Capacité d'échange cationique.
c_i	: Concentration initiale.
c_e	: Concentration à l'équilibre.
c_{ads}	: Concentration adsorbée ($c_i - c_e$)
c_{aj}	: Concentration ajoutée.
ΔpH	: Variation de pH mesurée.
pH_i	: Valeur du pH initial.
X/M	: Symbole de la capacité d'échange cationique dont les unités sont (meq / 100 g)
K_h	: Constante d'hydrolyse