

ETUDE COMPARATIVE DES PROCESSUS DE DEPOLLUTION EN UTILISANT DES ARGILES NATURELLES ET MODIFIEES CHIMIQUE

Denisa Nistor^{*}, Ilie Siminiceanu^{**}, Abdelkrim Azzouz^{*},

^{} University of Bacau, Calea Marasesti 157, RO-5500 Bacau,
Romania, e-mail: dnistor@ub.ro*

*^{**} Technical University "Gh. Asachi", Bd. Mangeron 71,
RO-6600 Iasi, Romania, e-mail: isiminic@ch.tuiasi.ro*

ABSTRACT: The separation of copper from dilute aqueous systems is studied for environmental protection. In this paper was studied the removal of copper from dilute aqueous solutions by ion exchange with crude clays and chemical modified clays (pillared layer clays).

KEYWORDS: *pillared layer clays, surface acidity, copper, depollution processes.*

INTRODUCTION

L'impact des eaux usées sur l'environnement impose actuellement à réconcilier les impératifs de la performance envisagent les préoccupations environnementales. Les métaux lourds se rencontrent de plus en plus dans les eaux, aussi en l'eau destinée à l'alimentation, provenant des pollutions diverses. Actuellement il y a, à notre disposition, d'appliquer des techniques d'élimination de ces polluants [1 - 3].

Le travail présente les résultats obtenus utilisant pour la dépollution des argiles du gisement de Valea Chioarului et des argiles de même origine, mais pontées avec le cation Al. Les argiles modifiées par le processus de pontage avec le cation d'aluminium, peut être utilisées dans les dépollutions chimique des eaux usée avec l'avantage que les argiles pontées présentent aussi des propriétés zéolitiques qui leur donnent des meilleures propriétés mécaniques et la possibilité d'être réutilisables. Les argiles pontées peuvent

retenir des métaux lourds et radioactifs [3 - 6]. Le pontage des argiles réside dans l'intercalation de piliers, en général, de type hydroxyaluminique ou autres. Le pontage donne naissance à des matériaux microporeux à structure rigide.

Ce travail présente une analyse comparative entre les propriétés de retenir et de dépollution pour le cation polluant Cu^{2+} . Donc un comparatisme entre les argiles naturelles en comparant avec les argiles pontées.

MATERIEL ET METHODES

Pour les expériences on a utilisés l'argile de Roumanie. L'étude de la capacité d'échange ionique a été effectuée dans les mêmes conditions pour l'argile naturelle et pour l'argile pontée avec des piliers d'aluminium. Les échantillons d'argiles ont été collectés du gisement de Valea Chioarului, Roumanie. Ce gisement se caractérise par un sort d'argile très riche en montmorillonite. Les études d'échange ont été réalisées sur des solutions 0,05 M, préparées à partir de l'eau distillée et de Cu^{2+} sous forme de sulfate. Pour la détermination des concentrations du cation ont a utilisé le spectrophotomètre Genius 20.

PARTIE EXPERIMENTALE

Premièrement il faut de présenter la méthode d'obtention de l'argile avec des intercalations des piliers de type hydroxyaluminique.

Le moyen de préparation comporte deux opérations principales, en conformément avec le schéma suivant présenté dans la figure1.

Le processus de pontage a deux étapes distinctes: (i) l'intercalation des piliers d'aluminium en medium aqueuse et (ii) le processus de pontage des intercalations qui s'effectue par une calcination contrôlé.

La fixation des piliers s'effectue par l'échange d'ions. La charge électrique sur la surface des feuillets est diffuse et il n'existe pas de sites bien déterminés pour l'encrage des piliers d'aluminium (Al_3). Une calcination contrôlée ultérieure permet de stabiliser les piliers par deshydroxylation, donnant naissance à une structure rigide proche de celle des zéolites. Une calcination poussée aboutit à la formation de l'alumine dont la liaison avec le feuillet devient à tendance fortement covalente.

Détermination des propriétés acides pour l'argile naturelle en comparent avec l'argile pontée

Pour déterminer les l'acidité totale des argiles on utilise une technique qui est le plus utilisée pour ces analyses, technique qui s'appelle désorption thermo programmée ou TPD. Pendant la technique TPD on fait les déterminations des valeurs des propriétés acides d'argiles naturelle et des l'argiles préparés par le pontage avec de pilier d'aluminium. Les mesures d'acidité ont été réalisées par désorption thermo programmée (TPD) de l'ammoniac.

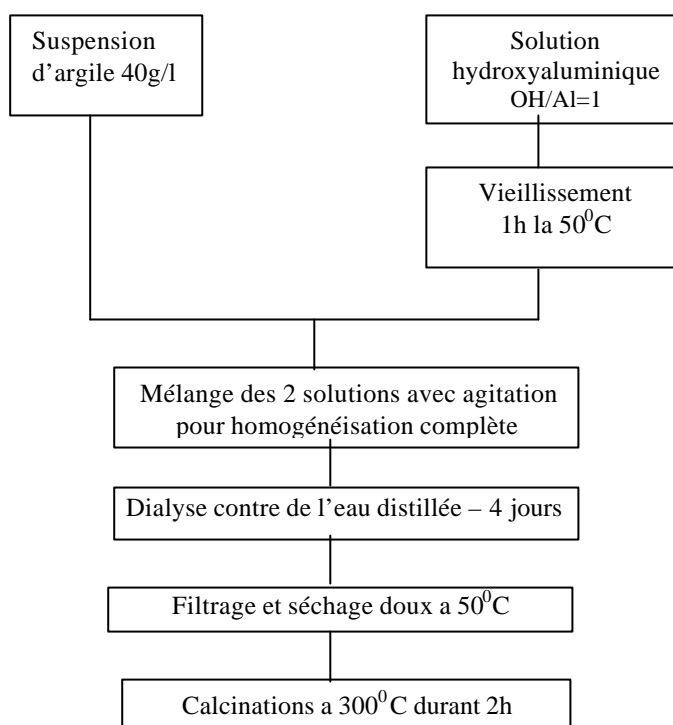


Figure 1. Le schéma de la réalisation du pontage

L'argile naturelle utilisée est de type montmorillonite purifiée par sédimentation répétées et traitement aux ultrasons afin de réduire la teneur en, cendres, cristoballite et quartz. L'argile pontée a été préparée par le procédé décrit dans la figure 1.

Après broyage et tamisage, une quantité de 200 mg d'argile ayant une granulométrie de 0.1-0.4 mm, a été introduite dans le réacteur TPD, et ensuite activée thermiquement à une température de 783 K, sous courant d'azote séché sur NaOH. On fait une injection avec NH_3 à une température de 423 K, puis une purge durant 1,5 h on commence après la thermo désorption programmé par un ordinateur. Les températures et le temps et le pante sont fixés au début par un ordinateur.

La totalité de l'ammoniac désorbé est recueillie dans des flacons barboteurs contenant au préalable une solution aqueuse d'acide sulfurique en excès de volume et titre connus. Les pics de désorption sont enregistrés et leurs surfaces sont quantifiées en proportions. On représente graphique NH_3 désorbé en fonction de la température. Pour la montmorillonite naturelle on a la représentation de l'acidité dans la figure 2. Pour la montmorillonite pontée avec des piliers d'aluminium on a la figure 3. Les deux diagrammes montrent que les matériaux microporeux ont des propriétés acides et des centres acides dans les structures.

On présente dans les figures suivantes, les deux diagrammes de l'acidité obtenues par la méthode TPD, le diagramme pour l'argile naturelle et le diagramme de l'acidité pour l'argile ponté avec des piliers d'aluminium.

Les diagrammes TPD (figures 2 et 3) montrent l'existence des pics qui ont une correspondance avec la force de l'acidité des centres acides qui se trouvent sur la surface de l'argile. Regardent les figures on voit que la force de l'acidité augmente avec la température de désorption de l'ammoniaque.

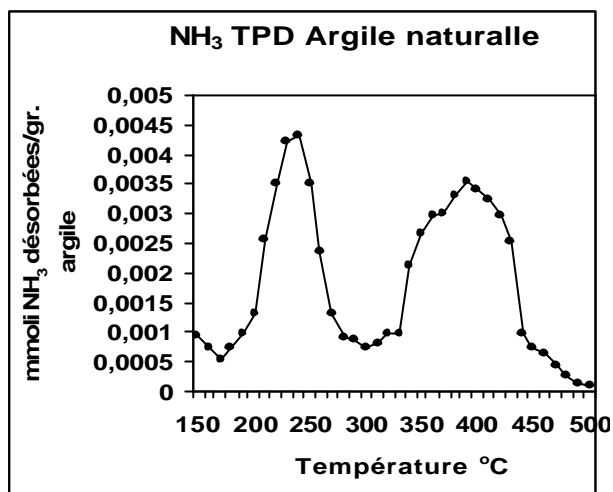


Figure 2. Diagramme de l'acidité pour l'argile naturelle

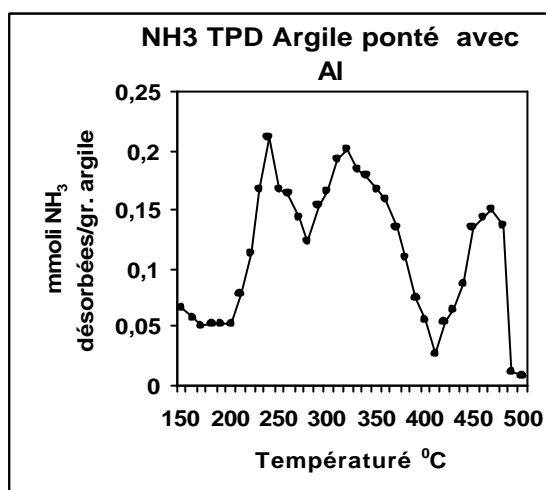


Figure 3. Diagramme de l'acidité pour l'argile pontée avec des piliers d'aluminium

Possibilité d'utilisation de l'argile pontée avec des piliers d'aluminium pour la rétention du cuivre

L'argile pontée par des piliers d'aluminium a été soumise à une étude cinétique d'échange ionique en utilisant une solution 0,05M sulfate de cuivre (II) sur l'isotherme de 353 K. Le système : l'argile – Cu²⁺, a été étudié en prélevant de temps en temps des probes pour analyser la concentration en cuivre.

Les résultats de ses expérimentations, donc l'évolution de la capacité d'échange ionique pour le cuivre a été déterminée pour différents temps avec la méthode de la spectrophotométrie ($\lambda = 528 \text{ nm}$) sont présentés dans la figure 4.

La détermination du Cu a été faite par la méthode dithyzone et l'absorption des épreuves et des solutions étalon a été mesurée sur un spectrophotocolorimètre du type Genius 20, à une longueur d'onde correspondante. Les résultats ont été présentés dans les figures 4 et 5.

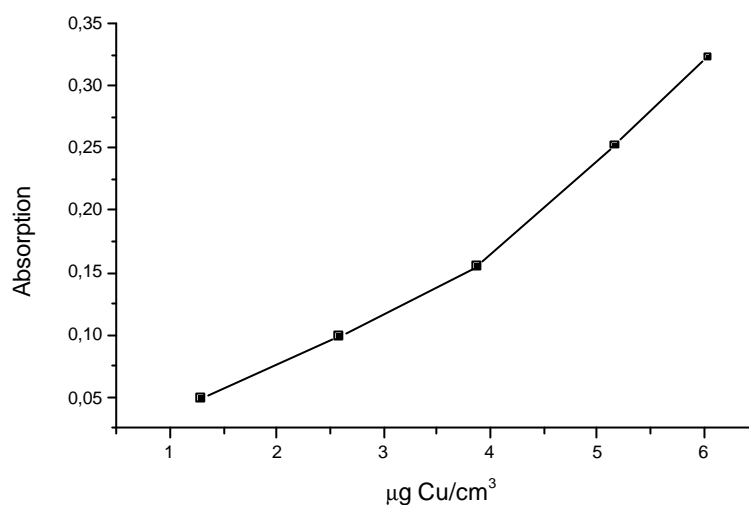


Figure 4. Courbe étalon pour Cu (dithyzone, $\lambda = 528 \text{ nm}$)

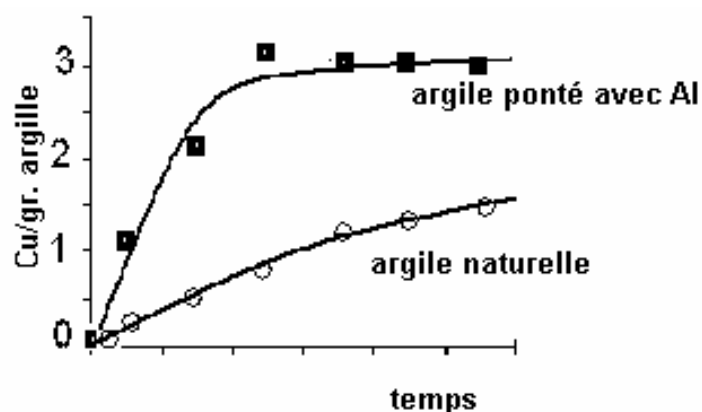


Figure 5. L'évolution cinétique pour l'échange ionique Cu^{2+} pour les argiles pontées avec des piliers d'aluminium

Pour cette isotherme l'équilibre de la fixation du cation sur une argile pontée, est établi après un temps de 60 – 80 minutes, en comparant avec une argile naturelle qui a besoin des quelques jours pour établir l'équilibre.

On peut voir que pour un temps d'imprégnation limité en comparant les deux types d'argiles, celle qui a été modifiée chimique (par le processus de pontage) présente une capacité d'échange ionique supérieure (2,9 mmol Cu^{2+} /gr. argile), fait qui montre que le processus du pontage augmente la porosité et l'accessibilité des cations pour la surface de l'argile.

Donc, la vitesse de la diffusion du cation dans la structure de l'argile, devient plus élevée, ce qui conduit à l'accélération du processus d'échange ionique et comme résultat final à l'augmentation de la vitesse pour la fixation des cations polluants.

CONCLUSIONS

Le travail désire de démontrer que les argiles soumises au processus du pontage, peut être utilisées pour la fixation des métaux lourds des eaux pollués, avec des temps de contact relatifs courts.

Une autre conclusion c'est que la capacité d'échange ionique des argiles pontées avec des piliers d'aluminium, est totalement supérieure pour reteindre les cations, ce qui conduisent aux nouveaux voies de valorisation de ses matériaux facilement pour l'exploitation et la généralisation du processus de dépollution pour les autres métaux lourds et toxiques.

BIBLIOGRAPHIE

1. Azzouz, A., Sajin, T. *Materiale zeolitice în tehnologii noi*, Ed. Tehnica-Info, ISBN 9975-63-138-X, **2002**, Chisinau
2. Azzouz, A., Messad, D., Nistor, D. (2002), Vapor Phase Aldol Condensation over Fully Ion-Exchanged Montmorillonite-Rich Catalysts, Travaux acceptes pour publication en *Applied Catalysis, Editions Elsevier*, ISSN 0926-860X
3. Azzouz A., Siminiceanu I., Nistor D., et autres, Pontage des argiles type montmorillonite avec des polycations de type Al_3 , *Colloque franco-roumain de chimie appliqué*, **2002**, p. 289-292
4. Nistor D., Azzouz A., Siminiceanu I., Contribution à la préparation et la caractérisation d'argiles modifiées pour des processus de dépollution. 2. Conception et réalisation d'une installation de calcination „in situ” pour l'étude des propriétés acido-basiques des matériaux microporeux, *Colloque franco-roumain de chimie appliqué*, **2002**, p. 293-294
5. Nistor D., Azzouz A., Siminiceanu I., Obținerea argilelor modificate chimic, „*Agricultural and Food Science Processes and Technologies*”, Sibiu, 31 oct – 1 nov. **2002**, vol 2, p. 170-177
6. Nistor D., Siminiceanu I., Azzouz A., Researches of Manufacturing and Testing of Modified Clays, Catalytic Oxidation of Phenol over Mixed Pillared Clays, „*Agricultural and Food Science Processes and Technologies*”, Sibiu, 31 oct – 1 nov. **2002**, vol 2, p. 182-187

Received: 12.15.2002