

## REMOVAL OF Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> AND Pb<sup>2+</sup> WITH A BURKINA FASO CLAY

## ELIMINATION DU Cd<sup>2+</sup>, DU Cu<sup>2+</sup> ET DU Pb<sup>2+</sup> PAR UNE ARGILE LOCALE DU BURKINA FASO

Brahima Sorgho<sup>1\*</sup>, Abdoukadi Ayouba Mahamane<sup>2</sup>, Boubié Guel<sup>2</sup>,  
Lamine Zerbo<sup>1</sup>, Moussa Gomina<sup>3</sup>, Philippe Blanchart<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Université Ouaga I Pr. KI-ZERBO, Equipe Physico-Chimie et de  
Technologie des Matériaux, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso

<sup>2</sup>Université Ouaga I Pr. KI-ZERBO, Equipe Chimie Physique et  
Electrochimie, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso

<sup>3</sup>Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen (ENSICAEN), Laboratoire  
de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT),  
6, Bd. Maréchal Juin, 14050 Caen, France

<sup>4</sup>Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI), Laboratoire  
Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS),  
12, Rue Atlantis, 87068 Limoges, France

\*Corresponding author: [sobrah20@yahoo.fr](mailto:sobrah20@yahoo.fr)

Received: September, 15, 2016

Accepted: December, 07, 2016

**Abstract:** Contamination of water by heavy metals is often linked to human, industrial and agricultural activities, and cause health and ecological problems. The objective of this study is to remove water pollutants like Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in synthetic solutions by adsorption on clay from Burkina Faso. Electrochemical characterizations revealed that 90 % of heavy metals can be removed. Structural studies evidenced that almost all clay mineral species participate to the removal of heavy metals through different physico-chemical mechanisms namely ion exchange, complexation and precipitation.

**Keywords:** Burkina Faso clay, heavy metals, mechanisms, pollution

## INTRODUCTION

Les pays sahéliens sont depuis longtemps confrontés à la question d'accès à l'eau potable [1, 2] et notamment le Burkina Faso. Ses populations rurales utilisent majoritairement des eaux de surface et souterraines qui sont souvent polluées par des métaux lourds provenant de rejets industriels ou de produits chimiques agricoles et ménagers [3, 4]. Ces polluants sont très toxiques à faible dose, et ont un rôle sur la santé humaine et animale, ainsi que sur la formation des végétaux [5, 6]. Dans ce contexte, la société doit nécessairement préserver ses ressources en eau, en dehors de toute menace de pollution.

C'est dans ce sens et au regard des travaux menés [7 – 9] pour traiter les eaux à partir des matières premières locales que notre laboratoire a initié le volet valorisation des argiles dans le traitement des eaux polluées [1, 2, 4].

Pour utiliser les argiles dans la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds, il est requis une bonne connaissance de leurs caractéristiques minéralogiques, de leur capacité d'échange cationique (CEC), de leur surface spécifique (SS) et des mécanismes d'élimination de ces éléments. Dans ce travail, une argile naturelle du Burkina Faso, dénommée ROU, est utilisée pour éliminer le  $\text{Cd}^{2+}$ , le  $\text{Cu}^{2+}$  et le  $\text{Pb}^{2+}$  dans des solutions après avoir subi un ensemble de caractérisations physico-chimiques et minéralogiques.

## MATERIELS ET METHODES

### Matière première

L'argile ayant servie à cette étude a été prélevée dans la localité de Roumba (aussi appelée Rouma), située à 36 km au Nord-Est de Kaya dans la région du Centre-Nord du Burkina Faso. Le site de prélèvement est situé à 13,09° latitude nord et 0,48° longitude ouest avec une superficie du gisement estimée à environ 32 km<sup>2</sup> [10]. Nous avons référencé cette argile ROU pour faciliter sa désignation.

### Méthodes expérimentales

Tous les réactifs utilisés dans ce travail ont été achetés chez Sigma-Aldrich (France) et sont d'une pureté élevée.

#### *Caractérisation de l'argile*

Les phases cristallines ont été identifiées par diffraction des rayons X (DRX) sur des poudres avec un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance (Allemagne), équipé d'un monochromateur arrière en graphite, fonctionnant sous une tension de 40 kV et une intensité de 50 mA, avec la radiation  $\text{CuK}\alpha$  comme source de rayonnement et piloté par un ordinateur muni du logiciel Diffracplus D Version 2.2.

L'analyse chimique élémentaire de l'échantillon a été faite par couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique (*en.* : Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy - ICP-OES). Après une mise en solution dans les acides chlorhydrique et nitrique et assistée par micro-ondes, les éléments ont été dosés à l'aide d'une ICP-OES Optima 7300V HF de marque Perkin Elmer (France).

La Capacité d'Echange Cationique (CEC) et la Surface Spécifique (SS) ont été déterminées en utilisant la méthode d'isotherme au bleu de méthylène [2]. La valeur de la CEC a été aussi corrélée par complexation du cuivre avec de l'EDTA (Éthylène Diamine Tétra-Acétique) [2].

Les morphologies des poudres d'argile, ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) réalisée à l'aide d'un microscope à balayage Zeiss de type SUPRA 55 (Allemagne), après dépôt d'une couche de carbone de 30 nm par évaporation sous vide. Le dosage acide/base a été effectué en suivant un protocole décrit par Sorgho *et al.* [2]. La solution de NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol·L<sup>-1</sup> est utilisée comme électrolyte support. Un échantillon de 50 mL de la suspension d'argile (6 g·L<sup>-1</sup>) est titré avec 21,8 mmol·dm<sup>-3</sup> d'acide nitrique. Le titrage s'effectue par ajout successif de 0,1 mL d'acide nitrique au moyen d'une micropipette, le volume final ajouté étant de 20 mL. A chaque ajout, après l'équilibre de la solution, le pH est mesuré de manière ordinaire avec une burette, un bécher et une électrode combinée de pH (Ross Sure Flow Orion N° 8172, Thermo-Scientific, USA) reliée à un pH-mètre (Orion 940, Thermo-Scientific, USA). La suspension est stabilisée et homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique, et couverte par du papier parafilm pour éviter la formation de carbonate au contact du dioxyde de carbone de l'air lorsque le pH de la suspension est supérieur à 6. Un titrage sur une nouvelle suspension est fait à l'aide d'une solution de 20,0 mmol·dm<sup>-3</sup> de NaOH. La courbe de titrage acide/base obtenue a permis de déterminer le volume d'acide V<sub>E</sub> versé pour saturer les sites actifs et le pH au point de charge zéro (pH<sub>PCN</sub>) de ROU [2, 11].

Le modèle de complexation de surface utilisé permet de comprendre l'échange ionique entre la surface et la solution en tenant compte notamment des interactions électrostatiques. En général, les ions considérés sont les protons H<sup>+</sup> et les hydroxydes OH<sup>-</sup>, que l'on dose par un titrage acide-base. Dans ce cas, on considère uniquement les complexes de sphère externe formés par des forces de nature électrostatique ou les liaisons hydrogènes entre les sites de surface et l'ion. On considère aussi le caractère amphotère des sites de surface. Les constantes d'équilibre sont reliées au point de charge nulle pH<sub>PCN</sub> par la relation (1):

$$pH_{PCN} = 1/2(pKa_1 + pKa_2) \quad (1)$$

#### **Préparation des solutions de Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et de Pb<sup>2+</sup>**

Pour préparer les suspensions de référence, 1g de ROU a été mélangé à 100 mL d'une solution de NaNO<sub>3</sub> de concentration 1 mol·L<sup>-1</sup>. Ce mélange était agité durant 1 h avant d'être centrifugé pendant 15 minutes à 3000 rpm (tours par minutes). Après avoir versé le surnageant, le dépôt de ROU a été rincé avec une solution de NaNO<sub>3</sub> de concentration 0,05 mol·L<sup>-1</sup>. A la fin du rinçage, l'argile a été mélangée à 100 mL de NaNO<sub>3</sub> (0,05 mol·L<sup>-1</sup>) et agitée pendant 24 heures afin d'hydrater tous les minéraux. Les solutions de tous les cations ont été préparées à partir des sels purs de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O et Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Les concentrations des solutions sont de 20 μmol·L<sup>-1</sup> pour le Cd<sup>2+</sup>, 35,4 μmol·L<sup>-1</sup> pour Cu<sup>2+</sup> et 10,86 μmol·L<sup>-1</sup> pour Pb<sup>2+</sup>. Elles sont largement supérieures à celles admises par la norme de l'OMS [12] pour définir les limites supérieures de pollution par les métaux lourds.

Pour faire les essais d'adsorption sur les argiles, 10 mL de chaque suspension d'argile ont été mis en contact avec 10 mL de chaque solution de métal et les pH ont été ajustés entre 2 et 12. Les mélanges ont ensuite été agités pendant 48 heures, et les surnageants

ont été séparés par centrifugation. Le  $pH$  des surnageants ( $pH$  d'équilibre) a été mesuré avant que les métaux ne soient dosés par la méthode électrochimique. Après centrifugation, les dépôts d'argiles ont été séchés pour être analysés.

Les analyses électrochimiques ont été faites par la voltamétrie à redissolution anodique et à impulsions différentielles (DPASV). Dans cette méthode, l'analyte est déposé sur une électrode en régime d'agitation. Après un laps de temps bien précis de 2 minutes, l'électrolyse est arrêtée et l'agitation interrompue. L'analyte déposé est dosé par une redissolution anodique. La microélectrode se comporte comme une cathode pendant l'étape de la réduction et comme une anode pendant l'étape de redissolution durant laquelle l'analyte est réoxydé à son état initial.

La méthode utilise un dispositif expérimental composé d'un potentiostat (Radiometer Analytical PST050, Hach, Allemagne) et d'un stand polarographique (Radiometer Analytical, MDE150, Hach, Allemagne). Le stand comprend une cellule de mesure dans laquelle sont placées une électrode de travail à disque tournant EDI 101 muni d'un embout de carbone vitreux (diamètre 3 mm) sur lequel est déposé un film mince de mercure qui permet d'amalgamer les cations métalliques ; une électrode de référence au chlorure d'argent Ag/AgCl (3 M KCl) ; une électrode auxiliaire en platine permettant la mesure du courant qui traverse l'électrode indicatrice. Une arrivée d'azote permet d'assurer le barbotage de la solution. L'appareillage est piloté par un ordinateur.

Le rendement d'élimination d'un métal  $R$  (%) est déterminé par la relation (2) :

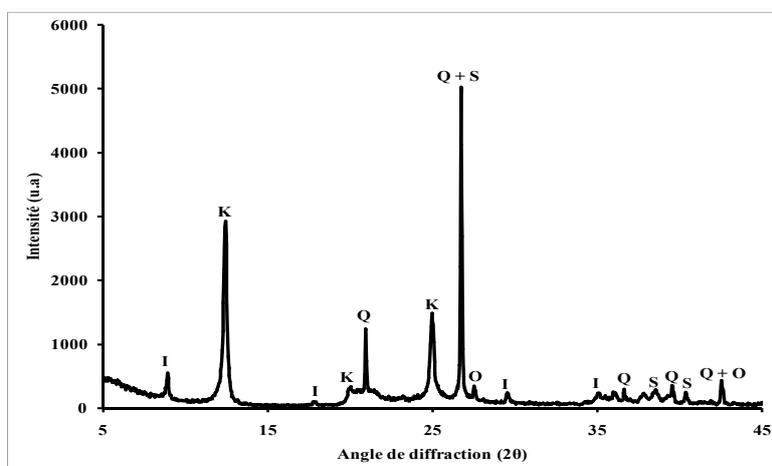
$$R(\%) = (1 - C/C_0) \times 100 \quad (2)$$

où  $C$  et  $C_0$  désignent les concentrations en ions métalliques ( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ou  $Pb^{2+}$ ) respectivement dans les surnageants et dans les solutions initiales.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Caractérisation de ROU

Le dépouillement du diffractogramme des rayons X de ROU, représenté à la Figure 1, indique qu'il contient de l'illite ( $(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ ), de la kaolinite ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), du quartz ( $SiO_2$ ), de l'orthose ( $KAlSi_3O_8$ ) et des smectites.



**Figure 1.** Diffractogramme des rayons X de ROU:  $I$  = illite,  $K$  = kaolinite,  $Q$  = quartz,  $S$  = smectites et  $O$  = orthose

L'analyse de la composition chimique de ROU (Tableau 1) indique que la teneur en SiO<sub>2</sub> est la plus élevée et que la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est en quantité importante. Cela confirme les résultats de l'analyse minéralogique (Figure 1) qui indique la présence de quantités significative de kaolinite et de quartz. Simultanément, la teneur en K<sub>2</sub>O peut être corrélée avec les teneurs en minéraux des groupes des micas et des smectites, comme cela est aussi observé dans la Figure 1.

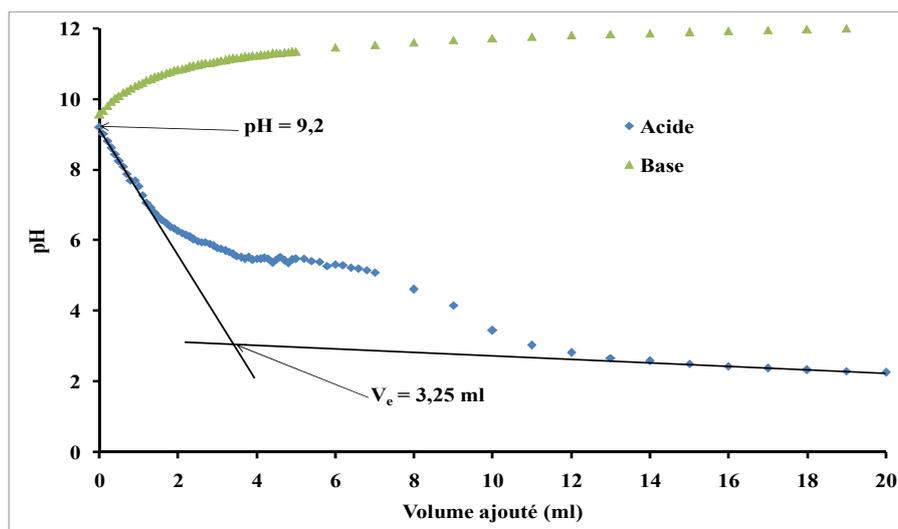
**Tableau 1.** Composition chimique élémentaire de ROU en % massique

Oxyde	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M.O.*
% massique	56,51	23,24	4,11	0,06	0,54	1,46	0,1	1,77	0,66	0,04	0,74

\*M.O. = Matières Organiques, Total des oxydes : 89,23 %

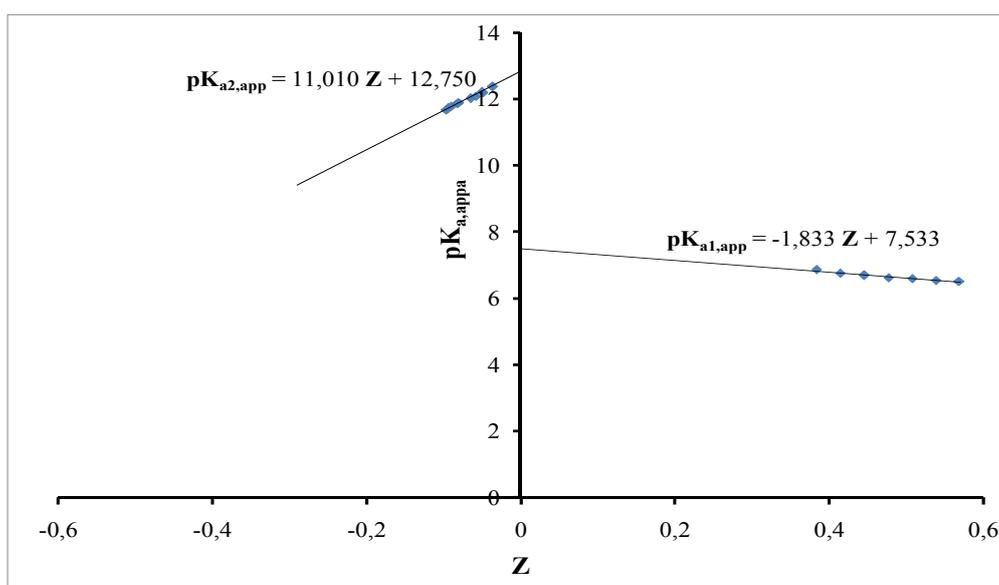
Le Tableau 1 indique aussi une quantité relativement élevée d'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), bien qu'il ne soit pas possible de déterminer par les méthodes utilisées quels sont les types de minéraux de fer (oxydes ou hydroxydes de fer). Dans ces conditions, il n'est pas non plus possible d'obtenir la teneur de fer structural dans les minéraux phyllosilicatés. Néanmoins, la teneur relativement élevée en composés de fer aura surement un rôle dans les mécanismes de réaction des argiles avec leur environnement. Les valeurs de la CEC obtenues par les méthodes du bleu de méthylène et de l'éthylène diamine de cuivre sont respectivement de 49,55 et 45,62 méq/100 g. La différence entre les valeurs serait due au fait que le bleu de méthylène s'adsorbe facilement sur les parois de la verrerie. La surface spécifique (SS) calculée de la méthode de bleu de méthylène est de 387,98 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Les valeurs de la CEC et de la SS sont inférieures à celles reportées pour des smectites dans la littérature (CEC = 80 – 150 méq/100 g et SS = 700 – 800 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) [4]. Ce fait s'explique par la relative complexité de la composition minéralogique de ROU qui contient en plus d'une phase smectite des quantités significatives de kaolinite et d'illite.

La Figure 2 montre la courbe de titrage acide-base de ROU, dont le pH d'équilibre dans l'eau (pH = 9,2) est relativement alcalin.



**Figure 2.** Courbe de titrage acide-base de la suspension de ROU

La courbe révèle que la suspension d'argile a un comportement tampon entre les  $pH = 3,8$  et  $5,2$  qui s'explique par une allure qui tend à un palier. Ce comportement pourrait être attribué à une faible solubilité des matières organiques (0,74 %) dosées telles que rencontrées couramment dans les argiles naturelles. La déprotonation des groupes carboxyliques des matières organiques pourrait également contribuer au comportement tampon de ROU [13]. L'utilisation de la courbe de titrage acide permet de déterminer le volume d'acide versé pour atteindre l'équilibre qui est  $V_e = 3,25$  mL. Le  $pH_{PCN}$ , calculé à partir des  $pK_{a1,app}$  et  $pK_{a2,app}$  (Figure 3) vaut 10,14. Cette valeur élevée de  $pH_{PCN}$  pourrait être liée au comportement tampon de la suspension.



**Figure 3.** Constantes d'acidités apparentes ( $pK_{a,app}$ ) en fonction de la densité de charge  $Z$

### Élimination des ions $Cd^{2+}$ , $Cu^{2+}$ et $Pb^{2+}$

#### Élimination des ions $Cd^{2+}$

Avec l'argile ROU, 34,30 % du  $Cd^{2+}$  à  $pH 2,63$  est adsorbé (Figure 4). Ce processus évolue pour atteindre 94 % jusqu'au  $pH$  de 9,7. Ce  $pH$  est aussi celui du début de formation d'un précipité d'hydroxyde de cadmium ( $Cd(OH)_2$ ) pour la concentration de  $Cd^{2+}$  en solution de  $10 \mu mol \cdot L^{-1}$ . Il est conforme au  $pH$  de précipitation du cadmium en hydroxyde de cadmium dans le diagramme de Pourbaix du système cadmium-eau [14]. Il semble qu'à partir du  $pH 9,7$ , le processus de précipitation du cadmium devient prédominant dans la réduction de la teneur en cadmium. Au-delà de ce  $pH$ , la réduction du taux de  $Cd^{2+}$  va évoluer pour se stabiliser à 96,30 %. Selon le diagramme de Pourbaix [14], en dessous de  $pH 9,7$ , les ions  $Cd^{2+}$  sont prédominants. La réduction de la teneur en  $Cd^{2+}$  au-dessus de  $pH 9,6$  serait essentiellement due à la formation des précipités de cadmium.

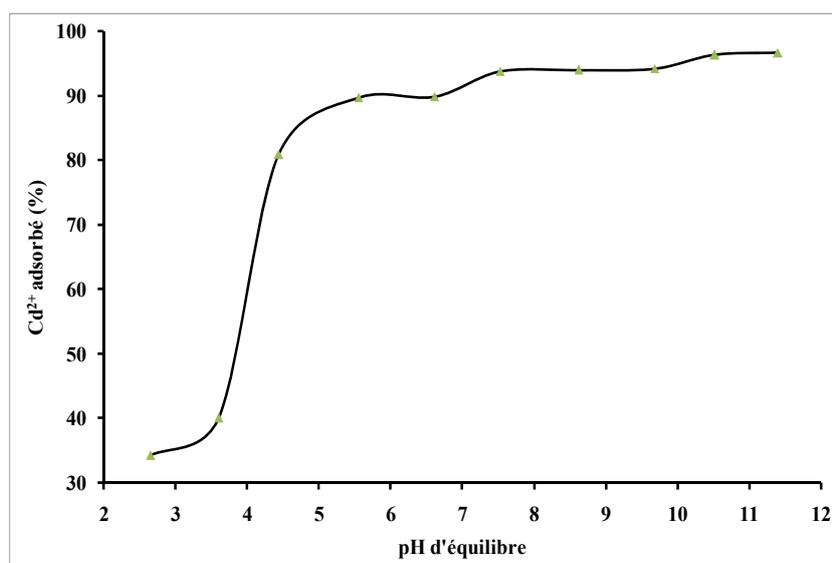


Figure 4. Courbe d'adsorption du Cd<sup>2+</sup> en fonction du pH d'équilibre

#### Élimination des ions Cu<sup>2+</sup>

Le cuivre dans les solutions est éliminé à 85,46 % par ROU à un pH d'environ 2,60 (Figure 5). L'élimination croît et atteint 99,67 % avant le pH 6,55. Ce pH est pratiquement identique à celui du diagramme de Pourbaix du système cuivre-eau qui prévoit la précipitation d'hydroxydes de cuivre [14], alors que les ions Cu<sup>2+</sup> sont prédominants avant ce pH. Le pH de 6,55 se trouve dans la zone où le taux d'élimination reste stable, soit environ 99,67 %.

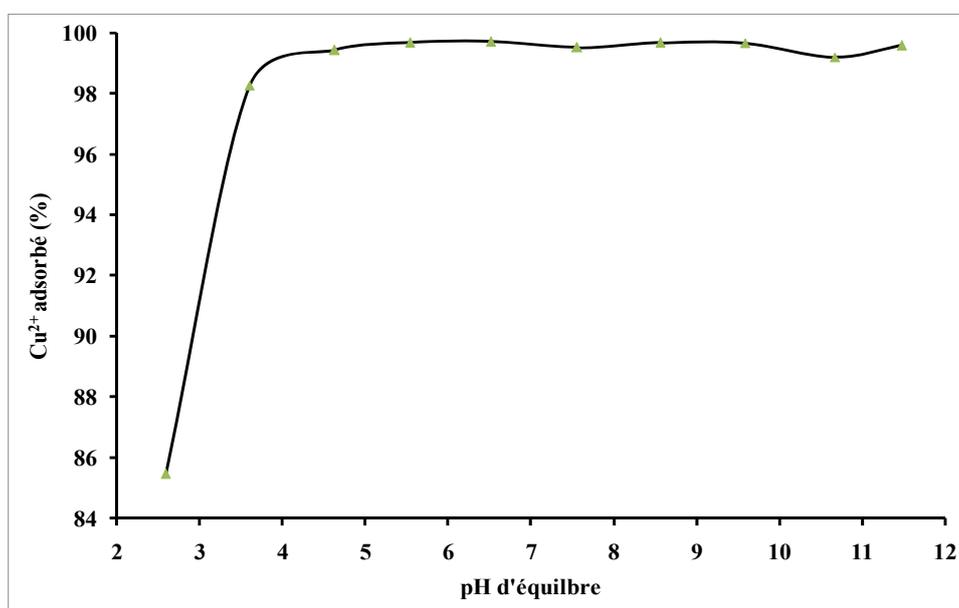
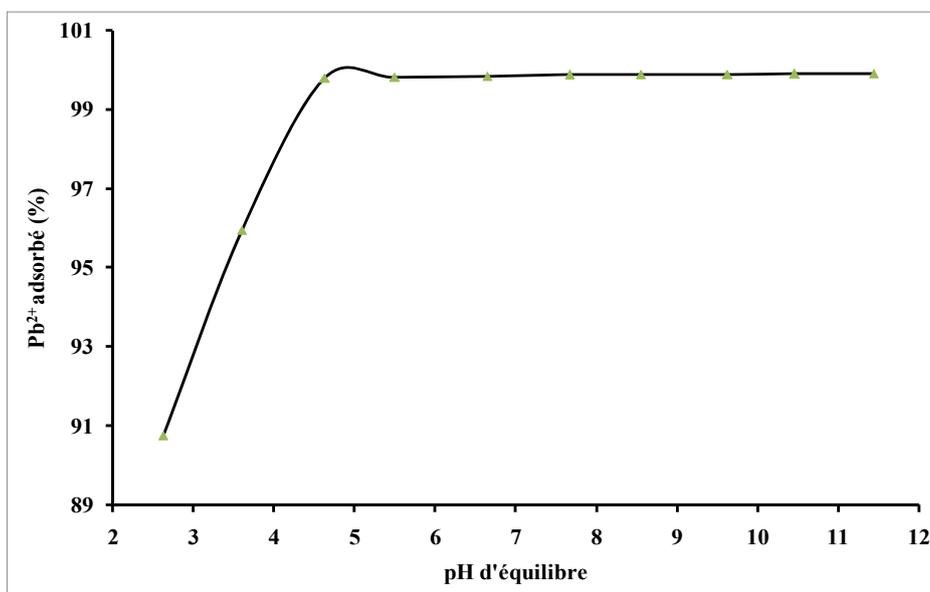


Figure 5. Courbe d'adsorption du Cu<sup>2+</sup> en fonction du pH d'équilibre

#### Élimination des ions Pb<sup>2+</sup>

Le plomb est éliminé à plus de 99 % à un pH de 5,50 (Figure 6). Cette élimination est déjà très élevée à pH 2,63 puisqu'elle atteint 90,75 %. Le pourcentage éliminé atteint

son maximum à partir de  $pH$  5,50 et se stabilise à environ 99,87 %. On note que le  $pH$  de 9,17 de formation des hydroxydes de plomb est situé dans la zone de stabilité des composés solubles. Selon le diagramme de Pourbaix du système plomb-eau [14], le  $pH$  de formation de l'hydroxyde de plomb  $Pb(OH)_2$  est à partir du  $pH$  8,3. En dessous de ce  $pH$ , les ions  $Pb^{2+}$  sont stables dans la solution [14].



**Figure 6.** Courbe d'adsorption du  $Pb^{2+}$  en fonction du  $pH$  d'équilibre

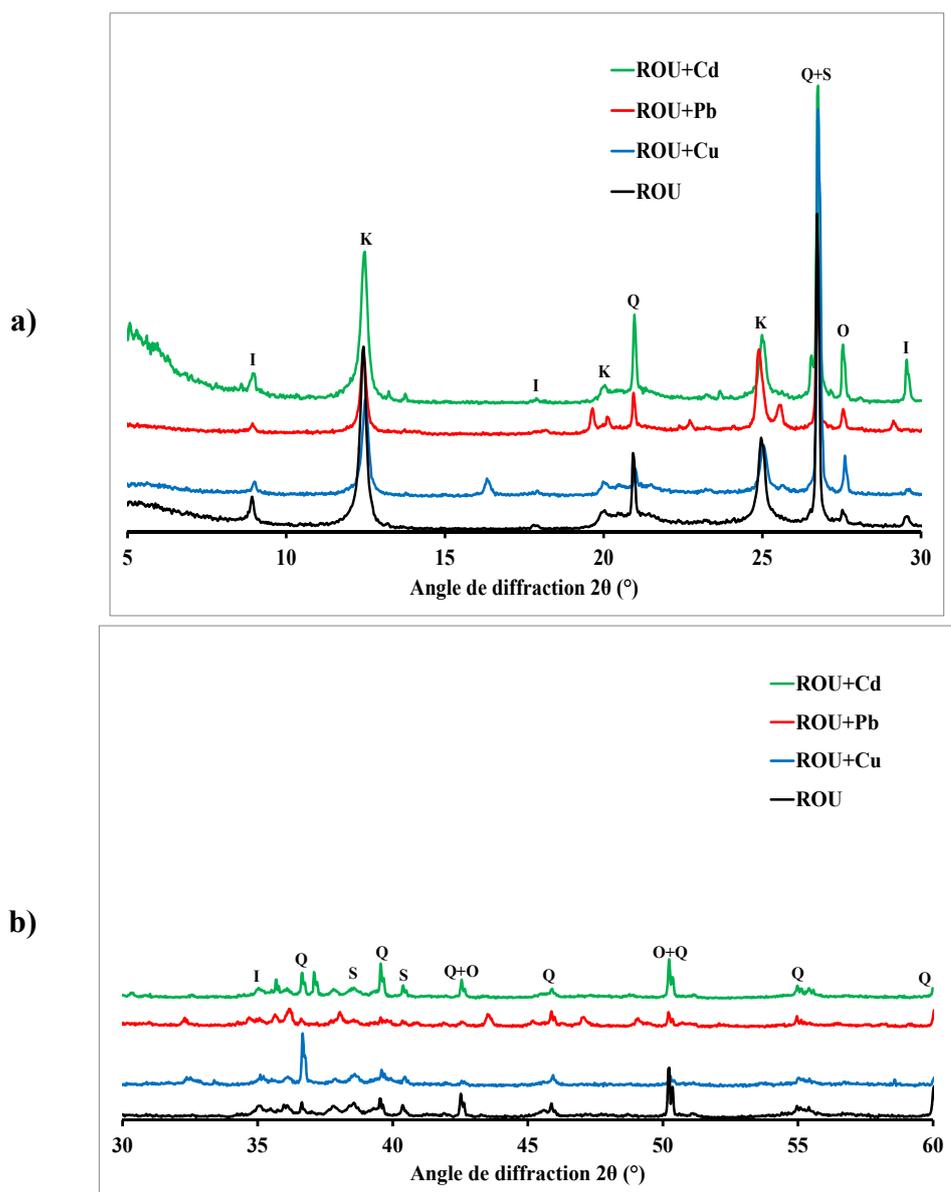
A partir des résultats de l'élimination du  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ , on constate que le  $pH_{PCN}$  de ROU (10,14) est supérieur aux  $pH$  de début d'élimination (2,63) et de précipitation ( $Cd^{2+}$   $pH$  9,7 ;  $Cu^{2+}$   $pH$  6,55 et  $Pb^{2+}$  9,17). Ces constats indiquent que dans ces intervalles de  $pH$ , les cations métalliques sont prédominants et leurs éliminations seraient favorisées par la complexation, l'échange d'ions et la précipitation [11].

L'utilisation de ROU pour le traitement de la solution contaminée laisse des concentrations résiduelles de  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $Cu^{2+}$ , de  $0,079 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $Cd^{2+}$  et de  $0,015 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $Pb^{2+}$ . Les concentrations de  $Cu^{2+}$  et de  $Cd^{2+}$  sont inférieures aux normes de l'OMS ( $0,003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  pour le cadmium et  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de cuivre) [12]. Par contre, celle de  $Pb^{2+}$  est supérieure de  $0,01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , par rapport à la norme de plomb admise par l'OMS [12].

## Investigations microstructurales

### Diffraction des rayons X

Les Figures 7a) et 7b) présentent les diffractogrammes de ROU, en comparaison de ROU+ $Cd^{2+}$ , de ROU+ $Cu^{2+}$  et de ROU+ $Pb^{2+}$ . Les modifications induites par l'adsorption traduisent que tous les minéraux contenus dans les argiles participeraient à l'élimination des métaux lourds.



**Figure 7.** Diffractogrammes de ROU, de ROU+Cu<sup>2+</sup>, de ROU+Pb<sup>2+</sup>, et de ROU+Cd<sup>2+</sup>  
 a) de 5 à 30°2θ ; b) de 30 à 60°2θ

Sur le graphe de ROU+Cu<sup>2+</sup>, on remarque que les pics de l'illite (8,96 et 29,64°2θ), de la kaolinite (12,45 et 25,14°2θ) et de la smectite (26,76; 38,65 et 40,51°2θ) diminuent d'intensité, ce qui seraient dus à une réaction entre les groupes silanols (-Si-OH) et aluminols (-Al-OH) et Cu<sup>2+</sup>. Par contre, la diminution de l'intensité des pics du quartz (20,96; 26,76; 42,56 et 50,2°2θ) pourrait être attribuée à la formation de complexes en surface des particules de quartz au contact de l'hydroxyde de cuivre. Le pic de l'orthose (27,66°2θ) augmente en intensité et pourrait résulter de la substitution d'ions K<sup>+</sup> par des ions Cu<sup>2+</sup>. On note également l'apparition de nouvelles phases cristallines (13,89 ; 16,41 et 25,77°2θ) qui résulteraient de la réaction avec la matière organique lors des processus de réaction avec les hydroxydes, les carbonates et les cations Cu<sup>2+</sup> [15 – 19].

En plus du pic de l'illite à  $35,15^{\circ}2\theta$  qui diminue d'intensité sur le diffractogramme de ROU+Pb<sup>2+</sup>, on observe les mêmes diminutions d'intensité que sur le graphe de ROU+Cu<sup>2+</sup>. Le pic de la kaolinite à  $20,08^{\circ}2\theta$  sur le graphe de ROU se déplace à  $20,19^{\circ}2\theta$  tout en augmentant d'intensité en raison de la réaction entre les groupes silanols (-Si-OH) et aluminols (-Al-OH) avec Pb<sup>2+</sup>. Les observations effectuées dans le cas de l'orthose et de ROU+Cu<sup>2+</sup> sont aussi constatées dans le cas de ROU+Pb<sup>2+</sup>. Aux positions  $19,59$  ;  $22,8$  ;  $25,62$  ;  $29,22$  ;  $45,28$  ;  $47,17$  et  $49,8^{\circ}2\theta$ , on note l'apparition de nouveaux pics qui comme dans le cas du graphe de ROU+Cu<sup>2+</sup> seraient liés à une réaction entre la matière organique, les hydroxydes et les carbonates et les cations Pb<sup>2+</sup> [15 – 19].

Sur le graphe de ROU+Cd<sup>2+</sup>, on constate la diminution des pics de l'illite ( $8,96$  et  $17,96^{\circ}2\theta$ ), de la kaolinite ( $12,45$  et  $25,14^{\circ}2\theta$ ) et de la smectite ( $38,64^{\circ}2\theta$ ). Ces diminutions seraient liées à la réaction entre les groupes silanols (-Si-OH) et aluminols (-Al-OH) et le cuivre métal. L'augmentation d'intensité constatée des pics du quartz ( $21,32$  ;  $36,75$  et  $39,58^{\circ}2\theta$ ), de l'illite ( $29,52^{\circ}2\theta$ ) et de l'orthose ( $27,51^{\circ}2\theta$ ) peut s'expliquer par l'agglomération des fines particules des minéraux en présence des cations Cd<sup>2+</sup>. Des nouveaux pics apparaissent à  $13,29$  ;  $13,8$  ;  $23,7$  ;  $26,52^{\circ}2\theta$  dont les processus de formation sont similaires à ce qui a été observé avec les autres cations.

En général, l'augmentation et la diminution de l'intensité des pics sur les spectres de ROU+Cation s'expliqueraient par un phénomène de complexation et d'échange d'ions en surface des particules. Par contre, l'apparition des nouveaux pics de diffraction serait liée à la formation de nouvelles phases précipitées.

### Spectrométrie infrarouge

La Figure 8 compare le spectre infrarouge de ROU à ceux des différents mélanges de ROU avec les métaux lourds. On constate des différences significatives avec le spectre de ROU.

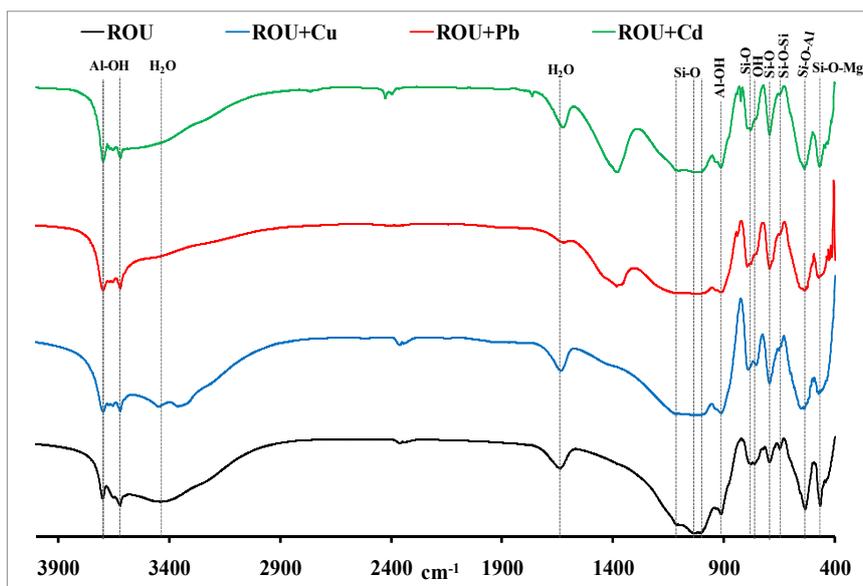


Figure 8. Spectres infrarouges de ROU, de ROU+Cu<sup>2+</sup>, de ROU+Pb<sup>2+</sup> et de ROU+Cd<sup>2+</sup>

Sur le spectre IR de ROU+Cu<sup>2+</sup>, la bande caractéristique de l'eau localisée dans les interfeuillettes, située à 3422 cm<sup>-1</sup>, se dédouble pour donner un pic à 3454 cm<sup>-1</sup> et un autre à 3356 cm<sup>-1</sup>. Ce dédoublement serait dû à la réaction entre H<sub>2</sub>O et Cu<sup>2+</sup>. La bande à 3356 cm<sup>-1</sup> serait due à la formation de la liaison -Cu-OH [15]. Une nouvelle bande est observée à 3669 cm<sup>-1</sup> et pourrait être liée à une réaction entre les hydroxyles de la kaolinite et les ions Cu<sup>2+</sup>. Les bandes à 792 et 754 cm<sup>-1</sup> qui sont respectivement dues aux liaisons Si-O (quartz) et O-H (kaolinite et illite) augmentent d'intensité. Les liaisons à 534 et 474 cm<sup>-1</sup> respectivement dues à Si-O-Al (kaolinite) et Si-O-Mg (smectite) diminuent aussi d'intensité. Ces modifications seraient dues au rôle de Cu<sup>2+</sup> comme mis en évidence par J. Madejová [20].

Le spectre IR de ROU+Pb<sup>2+</sup> présente aussi une nouvelle bande à 3669 cm<sup>-1</sup>, liée à une réaction entre les hydroxyles de la kaolinite et l'ion Pb<sup>2+</sup>. Les nouveaux pics identifiés vers 1768 et 840 cm<sup>-1</sup> seraient liés à une réaction entre les minéraux de ROU et l'ion Pb<sup>2+</sup> [20]. La bande à 694 cm<sup>-1</sup> de Si-O (quartz) augmente d'intensité tandis que les bandes à 792 cm<sup>-1</sup> de Si-O (quartz), 754 cm<sup>-1</sup> de O-H (kaolinite et illite), 534 cm<sup>-1</sup> de Si-O-Al (kaolinite) et 474 cm<sup>-1</sup> de Si-O-Mg (smectite) diminuent d'intensité. Ces modifications indiquent que le cation Pb<sup>2+</sup> influence la nature des liaisons dans la structure des minéraux. La bande caractéristique de l'eau à 1634 cm<sup>-1</sup> diminue fortement d'intensité et traduirait l'implication de l'eau dans la formation des nouvelles phases notamment les précipités.

Sur le spectre IR de ROU+Cd<sup>2+</sup>, la nouvelle bande observée à 3669 cm<sup>-1</sup> serait liée à une réaction entre les hydroxyles de la kaolinite et Cd<sup>2+</sup>. Les nouvelles bandes, identifiées à 1764, 1384, 840 et 826 cm<sup>-1</sup>, sur le spectre de ROU+Cd<sup>2+</sup> indiqueraient une réaction entre les minéraux de l'argile et l'ion Cd<sup>2+</sup>. Les observations faites sur les bandes à 792, 754, 694, 534 et 474 cm<sup>-1</sup> sont identiques à celles faites sur les graphes précédents.

La spectrométrie infrarouge (IR) montre que la quasi-totalité des minéraux contenus dans ROU participerait à l'élimination des métaux lourds. La formation de nouvelles bandes IR résulterait des nouvelles phases formées pouvant être des phases précipitées au cours du processus d'élimination des métaux lourds. Les diminutions et les augmentations d'intensité des bandes pourraient aussi s'expliquer par l'influence des cations métalliques lors de processus de complexation et d'échange d'ions. On constate aussi que les résultats de spectrométrie IR corroborent ceux de la DRX.

### ***Microscopie électronique à balayage***

L'image MEB de ROU (Figure 9a) montre la présence de feuillettes qui sont caractéristiques des phyllosilicates. L'image révèle que ROU est une argile hétérogène, dont les feuillettes sont de formes variées. Sur les images de ROU+Cd<sup>2+</sup>, ROU+Cu<sup>2+</sup> et ROU+Pb<sup>2+</sup> (Figure 19b à d) on observe la présence de nodules blancs qui seraient liés à la formation de nouvelles phases par les phénomènes de complexation et de précipitation entre les minéraux de ROU et les métaux lourds (Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup>). On observe également un accollement des plaquettes et une réduction des espaces qui séparent les plaquettes. Ceux-ci seraient dus aux phénomènes de piégeage des ions métalliques par les plaquettes d'argiles, et ceci de façon physique (par attraction électrostatique et échange cationique) et/ou chimique (par complexation avec plusieurs particules) [21 – 24].

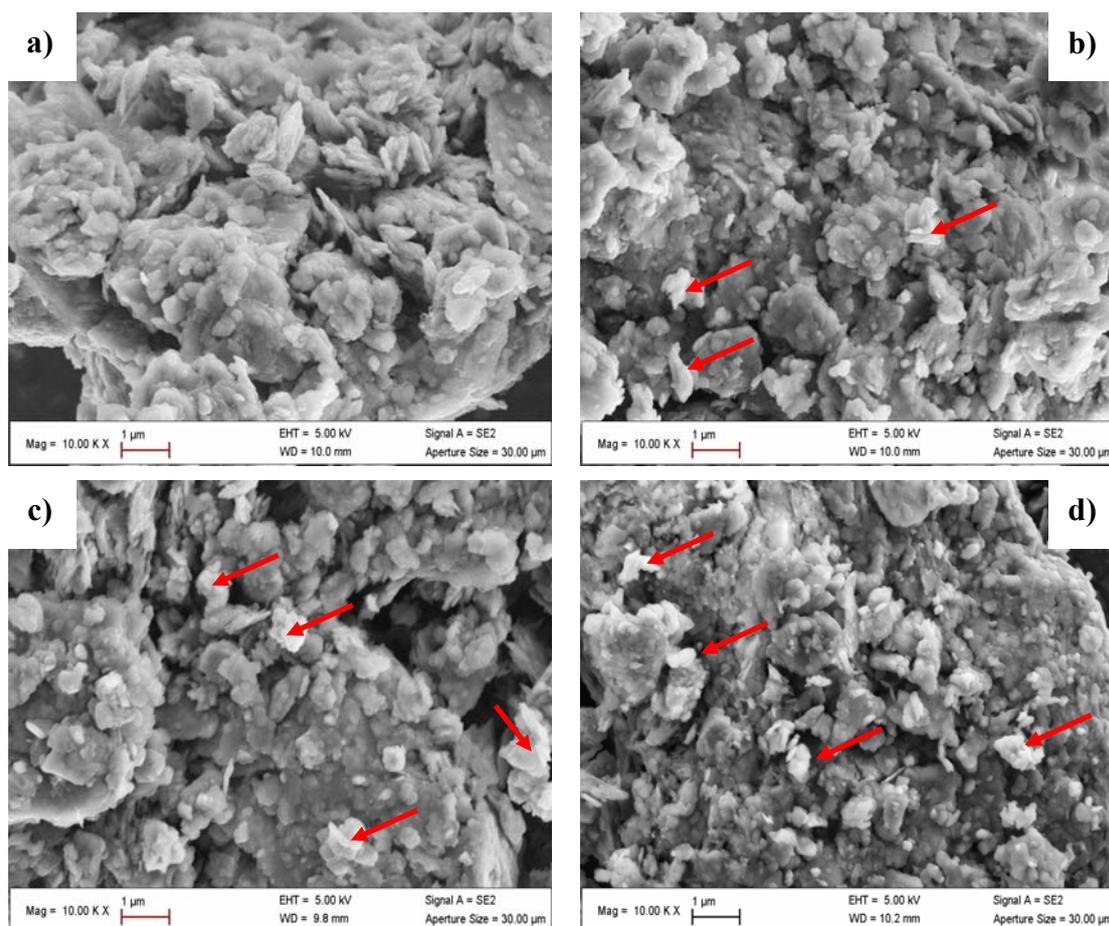
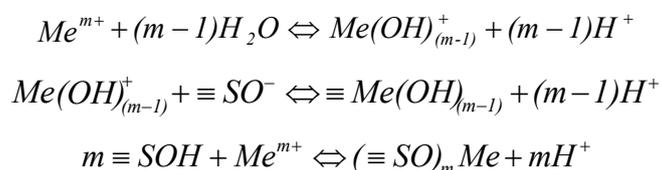


Figure 9. Images MEB de : a) ROU, b) ROU+ $Cd^{2+}$ , c) ROU+ $Cu^{2+}$ , d) ROU+ $Pb^{2+}$

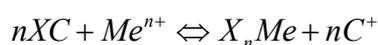
### Mécanismes réactionnels

Des caractérisations par DRX, IR et MEB, il ressort que les mécanismes dominants qui participent à l'élimination des métaux lourds sont la complexation, l'échange d'ions et la précipitation. Des mécanismes réactionnels peuvent être proposés pour chacun des trois mécanismes.

Les sites hydroxylés à la surface des argiles peuvent conduire, par des mécanismes d'échange de protons, à la formation de complexes. Ainsi, les mécanismes suivants sont proposés pour le cas de la complexation [25, 26] :

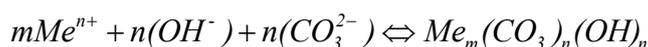
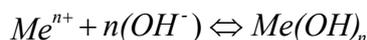


La plupart des minéraux contenus dans les argiles renferment des cations qu'ils sont susceptibles d'échanger avec d'autres cations. Plusieurs auteurs [16, 27, 28] ont proposés des mécanismes réactionnels sur les phénomènes d'échanges cationiques. C'est en s'appuyant sur ces travaux [16, 27, 28] que les mécanismes suivants sont proposés :





Les précipités formés au cours de l'élimination s'obtiendraient à partir des réactions entre les cations et les hydroxydes et/ou les carbonates contenus dans les argiles [16, 19, 25 – 27]. En s'appuyant sur les résultats de la littérature [16, 19, 25 – 27], les mécanismes réactionnels ci-dessous ont été proposés pour les phénomènes de précipitation.



Pour ces mécanismes,  $\equiv SO^-$ ,  $\equiv SOH$  et  $X_{n,m}$  sont liés en surface de l'argile, avec  $S = Al, Si, Fe, Mn$  ou  $Mg$ .  $Me$  sont les métaux lourds et  $C, C^{n+}$  sont les cations occupants l'espace interfeuillettes ( $Na^+, Ca^{2+}, K^+, \dots$ ).

## CONCLUSIONS

L'argile utilisée, ROU, a un  $pH$  d'équilibre de 9,20. Cette valeur de  $pH$  est relativement proche du  $pH_{PCN}$  de l'argile qui est de 10,14. L'utilisation de cette argile, contenant à la fois de l'illite, de la kaolinite, du quartz et des smectites permet la réduction effective des cations en solution  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ . En fonction du  $pH$ , le taux d'élimination atteint plus de 90 % de la teneur initiale. Les pourcentages élevés d'élimination seraient dus à une action synergique des différents minéraux contenus dans chaque argile.

Les caractérisations par spectrométrie infrarouge, diffractométrie des rayons X et microscopie électronique à balayage ont permis de montrer que la quasi-totalité des minéraux est impliquée dans l'élimination des trois métaux lourds. L'élimination se ferait grâce à trois mécanismes principaux qui sont l'adsorption en surface des phases minérales, l'échange d'ions et la précipitation de nouvelles phases. Ces mécanismes ont aussi été mis en évidence par les investigations microstructurales. Cependant, toutes ces méthodes d'études restent limitées car elles ne permettent pas d'établir avec exactitude les mécanismes d'élimination. Nous envisageons pour les études à venir, d'utiliser des techniques complémentaires telles que la spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS) et la spectrométrie photoélectronique X (XPS).

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été financé par « International Science Programme (ISP/IPICS), Uppsala, Sweden ». Les auteurs expriment leurs remerciements pour l'appui matériel et financier dont ce travail a bénéficié.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Ayouba Mahamane, A., Sorgho, B., Guel, B.: Elimination du fer et du manganèse par un minéral naturel de manganèse du Burkina Faso, *Afrique Science*, **2015**, 11 (5), <http://www.afriquescience.info/document.php?id=5167>;

2. Sorgho, B., Paré, S., Guel, B., Zerbo, L., Traoré, K., Persson, I.: Etude d'une argile locale du Burkina Faso à des fins de décontamination en  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ , *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, **2011**, (31), 49-59;
3. Lenoble, V.: *Elimination de l'Arsenic pour la Production d'eau Potable : Oxydation Chimique et Adsorption sur des Substrats Solides Innovants*, Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges (France), **2003**;
4. Sorgho, B.: *Caractérisation et Valorisation de Quelques Argiles du Burkina Faso : Application au Traitement des Eaux et aux Géomatériaux de Construction*, Thèse de Doctorat Unique de l'Université de Ouagadougou (Burkina Faso), **2013**;
5. Marsden, A.P.: Increased body lead burden - cause or consequence of chronic renal insufficiency?, *New England Journal of Medicine*, **2003**, **348** (4), 345-347;
6. Smith, A.H., Hopenhayn-Rich, C., Bates, M.N., Goeden, H.M., Hertz-Picciotto, I., Duggan, H.M., Wood, R., Kosnett, M.J., Smith, M.T.: Cancer risks from arsenic in drinking water, *Environmental Health Perspectives*, **1992**, **97**, 259-267;
7. Zhao, Y., Yang, S., Ding, D., Chen, J., Yang, Y., Lei, Z., Feng, C., Zhang, Z.: Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2013**, **395**, 198-204;
8. Mhamdi, M., Elaloui, E., Trabelsi-Ayadi, M.: Adsorption of zinc by a Tunisian Smectite through a filtration membrane, *Industrial Crops and Products*, **2013**, **47**, 204-211;
9. Magriotis, Z.M., Leal, P.V.B., de Sales, P.F., Papini, R.M., Viana, P.R.M., Arroyo, P.A.: A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, active carbon and beta zeolite, *Applied Clay Science*, **2014**, **91-92**, 55-62;
10. Kam, S.: *Caractérisation Physico-Chimique et Etude des Transferts Hydrothermiques au Sein d'un Matériau Argileux Poreux en Climat Chaud et Sec*, Thèse de Doctorat de l'Université de Ouagadougou (Burkina Faso), **2009**;
11. Sajidu, S., Persson, I., Masamba, W.R.L., Henry, E.M.T., Kayambazinthu, D.: Removal of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  cations and  $\text{AsO}_4^{3-}$  anions from aqueous solutions by mixed clay from Tundulu in Malawi and characterisation of the clay, *Water SA*, **2006**, **32** (4), 519-526;
12. \*\*\*United Nations Environment Programme Global Environment Monitoring System (GEMS)/Water Programme: *Global Drinking Water Quality Index Development and Sensitivity Analysis Report*, **2007**,  
[http://www.un.org/waterforlifedecade/pdf/global\\_drinking\\_water\\_quality\\_index.pdf](http://www.un.org/waterforlifedecade/pdf/global_drinking_water_quality_index.pdf);
13. Brigatti, M.F., Medici, L., Poppi, L.: Sepiolite and industrial waste-water purification: removal of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solutions, *Applied Clay Science*, **1996**, **11** (1), 43-54;
14. Pourbaix, M.: *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C*, Editions Gauthier-Villars & Cie, Paris, **1963**, 393;
15. Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A., Eren, E.: Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement, *Chemical Engineering Journal*, **2009**, **149** (1-3), 242-248;
16. Auboiroux, M., Baillif, P., Touray, J.-C., Bergaya, F.: Fixation of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  by a Ca-montmorillonite in brines and dilute solutions: Preliminary results, *Applied Clay science*, **1996**, **11** (2-4), 117-126;
17. Jozja, N., Baillif, P., Touray, J.-C., Pons, C.-H., Muller, F., Burgevin, C.: Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg, Ca)-Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite, *Comptes Rendus Géoscience*, **2003**, **335** (9), 729-736;
18. Brigatti, M.F., Corradini, F., Franchini, G.C., Mazzoni, S., Medici, L., Poppi, L.: Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-waters: exchange of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solutions, *Applied Clay Science*, **1995**, **9** (5), 383-395;
19. Zhang, H., Tong, Z., Wei, T., Tang, Y.: Sorption characteristics of Pb(II) on alkaline Ca-bentonite, *Applied Clay Science*, **2012**, **65-66**, 21-23;
20. Madejová, J.: FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*, **2003**, **31** (1), 1-10;
21. Suraj, G., Iyer, C.S.P., Lalithambika, M.: Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites, *Applied Clay Science*, **1998**, **13** (4), 293-306;
22. Galvez-Cloutier, R., Lefrançois, P.J.: Les sols contaminés par des métaux lourds : Distribution géochimique et techniques de restauration (Première partie), *Vecteur Environnement*, **2005**, **38** (3), 30-38;

23. McLean, J.E, Bledsoe, B.E.: *Behavior of Metals in Soils*, Ground Water Issue, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Technology Innovation Office, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., **1992**, EPA/540/S-92/018 (NTIS PB93131480), [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/issue\\_behavior\\_metals\\_soil.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/issue_behavior_metals_soil.pdf);
24. Alloway, B.J. (Ed.): *Heavy metals in soils*, John Wiley and Sons, New York, **1990**, 18-24;
25. Achour, S., Youcef, L.: Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique, *Larhyss Journal*, **2003**, (02), 68-81;
26. Youcef, L., Achour, S.: Elimination du cuivre par des procédés de précipitations chimiques et d'adsorption / Copper removal by processes of chemical precipitation and adsorption, *Courrier du Savoir*, **2006**, (07), 59-65;
27. Barbier, F., Duc, G., Petit-Ramel, M.: Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**, 166 (1-3), 153-159;
28. Yavuz, O., Altunkaynak, Y., Guzel, F.: Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, **2003**, 37 (4), 948-952.