



Géosystèmes



N° ordre : 40738

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

UFR de Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Optique et Lasers – Physico-chimie – Atmosphère

Par

Saint - Charles DEHOU

**Etude des propriétés d'adsorption des
oxyhydroxydes de fer déposés sur un support
naturel (la brique) : «Application à l'élimination du
fer dans les eaux de forages en République
Centrafricaine»**

Soutenue le 15 Décembre 2011 devant la composition d'examen :

Jean Paul DUPONT

Ricardo RISO

Jean-Claude FISCHER

Abdel BOUGHRIET

Antoine MONTIEL

Joseph MABINGUI

Michel WARTEL

Professeur, Université de Rouen

Professeur, Université de Brest

Professeur Emérite, Université Lille1

Maitre de conférences, HDR à l'Université d'Artois

ex-Directeur Qualité & Environnement, SAGEP (Paris)

Professeur, Université de Bangui

Professeur Emérite, Université Lille 1

Rapporteur

Rapporteur

Président

Directeur

Examineur

Co-Directeur

Co-Directeur

REMERCIEMENTS

Les travaux réalisés dans ce mémoire ont été menés principalement dans l'Equipe de Chimie Analytique et Marine du laboratoire Géosystèmes de l'Université de Lille1 et au laboratoire Hydrociences Lavoisier à l'Université de Bangui, sous la direction de Messieurs Abdel BOUGHRIET, HDR, Maitre de conférences, à l'Université d'Artois, Michel WARTEL, Professeur Emérite à l'Université de Lille1 et Joseph MABINGUI, Professeur à l'Université de Bangui. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour leur soutien et leur confiance et en particulier à Messieurs WARTEL et BOUGHRIET pour l'aide qu'ils n'ont cessé de me prodiguer dans le suivi des travaux réalisés et dans la rédaction de ce mémoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Messieurs les Professeurs M. WARTEL et J. MABINGUI pour les nombreux services rendus, notamment au niveau des campagnes de prélèvements, la conception et la réalisation du matériel nécessaire à l'étude.

Je tiens à associer à mes remerciements Monsieur Jean-Claude FISCHER, Professeur Emérite, pour m'avoir accepté dans son équipe de recherche et de participer à ce jury. Je le remercie de ses conseils.

Je n'oublie pas Monsieur Baghdad OUDDANE, Professeur, Directeur actuel de l'Equipe de Chimie Analytique du laboratoire Géosystèmes pour son aide et en particulier pour avoir mis à ma disposition un ordinateur quand le mien avec toutes ses données a été volé.

Je remercie Messieurs les Professeurs Jean Paul DUPONT (Université de Rouen) et Ricardo RISO (Université de Brest) pour avoir accepté de tenir le rôle de Rapporteur malgré leur emploi du temps chargé.

Monsieur Antoine MONTIEL, ancien Directeur Qualité & Environnement de la Société Eau de Paris « ancien SAGEP », est l'un des instigateurs de ce projet, il m'a accueilli en 2005 en stage de DESS dans son équipe et n'a cessé de m'accorder sa confiance. Je le remercie pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens par ailleurs à remercier toutes les personnes qui ont pris part à l'élaboration de ce travail :

- le personnel technique de géologie (bâtiment SN5) notamment, Philippe RE COURT pour les analyses diffractométrique aux rayons X et Microscopie Electronique à Balayage, Laurence DEBEAUV AIS pour les analyses chimiques et Denis MALENGRO, pour les analyses granulométriques.

- Monsieur Marc Pelletier, Ingénieur à Lhoist Recherche Développement (Belgique) pour les mesures de surfaces spécifiques et porosité.

- Messieurs Yves YALANGA, Eric FOTO, Oscar ALLHADIN, Narcisse ZOUDAMBA, Nicole POUMAYE, Eric BASSE-KEKE et Bruno NGUEREKOSI pour leur participation et soutien matériel aux campagnes de prélèvements.

Je n'oublie pas les autres membres de l'Equipe « CHAIRE UNESCO » du laboratoire Hydrosciences Lavoisier, notamment : Jean-Laurent SYSSA-MAGALE, Bienvenu SONGUELET, Marie-Céline GOTHARD-BASSEBE, Olga MOBILI, Paul NGAÏSSONA et Jean Noël KOANE pour leur soutien moral.

Je remercie aussi tous les chercheurs et personnels techniques du laboratoire Géosystèmes, en particulier Christine GRARE pour l'aide technique et les diverses commandes de matériels et de réactifs, Romain DESCAMPS pour m'avoir initié et aidé aux analyses chimiques à l'ICP-AES, Ludovic LESVEN pour m'avoir initié au dosage des silicates par spectroscopie UV-Visible, Sita Zongo l'ancienne secrétaire en retraite pour sa sympathie, Gabriel BILLON, Laurence COUSIN la secrétaire, Yoann LOUIS.

Je remercie Adeline CHARRIAU et Sopheak NET, pour m'avoir apporté un soutien indéfectible dans la reconstitution des données de mes travaux quand mon ordinateur avait été volé. Leur soutien a été important dans la suite de mon travail et m'a permis de retrouver le moral et le courage pour finaliser mes travaux.

Je pense à l'ensemble des thésards qui m'ont accompagné durant ces trois années de recherches, notamment : Milada KADLECKOVA, Béatriz LOURIÑO CABANA, Mariam HAMZEH, Emilie PRYGIEL ma co-bureau, Pierre-Jean SUPERVILLE, Soyez rassurés de ma profonde amitié et sympathie.

Je remercie les étudiants stagiaires de l'Ecole Supérieure de Chimie de Lille 1 et l'IUT de Béthune qui ont travaillé sur le sujet au cours de cette thèse, et qui ont contribué à ce

travail notamment : Amandine KROGULE, Pauline CLAUDE, Mathilde TEBOUL, Nadzira Husna Mohd Taib

Je remercie Muriel BIGAN, HDR, Maître de conférences à l'Université de Lille 1 pour avoir relu le premier chapitre de ce manuscrit durant sa mobilité à l'Université de Bangui et avoir apporté des commentaires utiles.

Je remercie les membres de ma famille, qui bien éloignés géographiquement, ont toujours été présents pour me soutenir. Reine, Saint-Julien, Christopher, Diana et Mariska, je vous dédie ce travail, vous représentez plus que tout le reste pour moi. Durant mes multiples absences, vous aviez fait preuve de courage, de patience et surtout de bonne compréhension pour me permettre de terminer ce travail. Nous célébrons ici la fin d'un travail commun.

Cette étude n'aurait pas été possible sans le financement de l'Ambassade de France à Bangui dont j'ai bénéficié par une bourse durant quatre années universitaires, de la Région Nord-Pas-de-Calais et de l'Agence de l'eau Artois Picardie qui ont permis l'équipement du Laboratoire Lavoisier et de pouvoir réaliser certaines expériences à Bangui. Je tiens tout particulièrement à remercier Messieurs P. SCHRAEN et J. P. DESCHAMPS, Attachés de Coopération Educative à l'Ambassade de France (SCAC), pour l'aide matérielle et morale qu'ils m'ont apportée.

Sommaire

Introduction générale	11
Chapitre 1 :L'eau en République Centrafricaine (RCA) : Contamination par le fer	15
1. PRESENTATION GENERALE DE LA RCA	15
1.1. Climat	17
1.2. Hydrogéologie.....	18
2. PROBLEME DE L'EAU EN RCA	19
3. QUALITE DE L'EAU BRUTE EN RCA	22
Chapitre2 :Déferrisation des eaux naturelles : Élaboration d'un adsorbant «brique recouverte d'oxyhydroxydes de fer »	25
1. RAPPEL DES PROCEDES UTILISES POUR L'ELIMINATION DU FER DANS LES EAUX MINERALES	25
1.1. Le fer, un élément indésirable dans les eaux potables	25
1.2. Procédés de déferrisation et démanganisation.....	26
1.2.1. <i>Traitement biologique</i>	26
1.2.2. <i>Traitement physico-chimique</i>	28
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES METHODES D'ADSORPTION SUR OXYHYDROXYDES DE FER DEPOSES SUR SUPPORTS	28
2.1. Traitement physico-chimique avec adsorption : Principe.....	28
2. PROPRIETES DES OXYHYDROXYDES DE FER	30
2.1. Les différents oxyhydroxydes de fer dans l'environnement	30
2.2. Adsorptions sélectives de cations et d'anions	31
2.2.1. <i>Cas des cations</i>	31
2.2.2. <i>Cas des anions</i>	32
3. UN NOUVEL ADSORBANT : LA FERRIHYDRITE DEPOSEE SUR BRIQUE	34
3.1. Justification du matériau support retenu.....	34
3.2. Justification de l'adsorbant retenu	35
3.3. Méthodes de dépôt de ferrihydrite sur sable	36
4. Procédés de dépôt de ferrihydrite sur brique pilée	37
4.1. Caractéristiques des grains de brique obtenus par broyage.....	38
4.2. Méthodes de dépôt de la ferrihydrite sur la brique.....	42
4.2.1. Prétraitement en milieu acide dilué (HCl 1M).....	42
4.2.2. Prétraitement de la brique en milieu HCl 6M à 90°C	46
Chapter3 :Physicochemical, Crystalline and Morphological Characteristics of bricks used for ground waters purification in Bangui region	53
(Central African Republic)	53
ABSTRACT	54
1. INTRODUCTION	55
2. EXPERIMENTAL	57
3. RESULTS	59
3.1. Chemical and mineralogical composition of starting material and brick	59
3.2. Physico-chemical properties of brick pellets for iron(II) removal from ground waters..	67
4. CONCLUSION	71
Aknowledgements	72
Chapter4 :Acid activation of crushed of brick (from Central African Republic): Surface chemistry and morphological / Textural Characteristics	77
ABSTRACT	78
1. INTRODUCTION	79
2. EXPERIMENTAL	80
3. RESULTS	84

Acid-protons Contents (expressed in $\mu\text{mole/liter}$)	93
in brick pellets previously leached at different reaction times	93
Potentiometry.....	93
TGA-MS.....	93
4. CONCLUSION	94
Acknowledgements.....	95
Chapter 5 :Kinetic study of Fe(II) adsorption onto oxyhydroxide – Coated brick in aqueous media	99
ABSTRACT	100
1. INTRODUCTION.....	101
2. MATERIALS AND EXPERIMENTS	102
2.1. Materials	102
2.2. Adsorption experiments	102
3. THEORETICAL BASIS	104
3.1. Kinetics studies.....	104
3.2. Adsorption isotherm models.....	105
3.3. Activation energy	106
4. RESULTS	107
4.1. Adsorption kinetics.....	107
4.2. Adsorption isotherms	111
4.3. Effect of temperature and activation parameters for Fe(II) adsorption onto modified brick.....	114
5. CONCLUSION	118
Aknowledgements.....	118
Chapitre 6.....	122
Influence du pH sur le pouvoir d'adsorption de la ferrihydrite et essais sur colonne 122	
A. INFLUENCE DU pH SUR LES PROPRIETES D'ADSORPTION DE LA BRIQUE RECOUVERTE DE FERRIHYDRITE	122
1.1. Potentiel à charge nulle ou point de charge nulle (PZC).....	122
1.2. Détermination des PZNPC des différents échantillons de brique étudiés	124
1.2.1. Détermination du PZNPC de la brique traitée avec HCl 1M 24h (méthode 1)	124
1.2.2. Détermination du PZNPC de la brique traitée avec HCl 1M 24h avec ferrihydrite (méthode 2).....	127
1.2.3. Détermination du PZNPC de la brique traitée avec HCl 6M.....	129
1.4. Application de la mesure de potentiel à charge nulle	131
1.4.1. Influence du traitement sur l'adsorption des ions Fe^{3+} par les grains de brique..	131
1.4.2. Influence du pH sur la capacité d'adsorption des ions Fe^{2+} par la brique	132
B. ETUDE SUR COLONNE DES PROPRIETES ADSORBANTES DES PARTICULES DE BRIQUE	134
2.1. Réactivation des grains de brique activés et dépôt de ferrihydrite	137
2.2. Etude cinétique et de la capacité de la brique	138
C. APPLICATION DES PARTICULES DE BRIQUES A L'ELIMINATION DU FER DANS LES EAUX DE FORAGE DE CENTRAFRIQUE	141
Conclusion générale	145

Liste des Figures

<i>Fig.1 : Emplacement de la RCA (source : site internet http://africaways.com).....</i>	16
<i>Fig.2 : Carte de la RCA (source : site internet http://africaways.com)</i>	17
<i>Image 1 : eau de forage chargée en fer Image 2 : Puits traditionnel.....</i>	20
<i>Image 3 : Exploitation d'un puits</i>	21

Fig.3 : Cartographie des puits et forages analysés.....	23
Fig.4 : Photo d'une ferrobactérie (site internet : hydroland.pagesperso-orange/Trait.EPbio2.htm)	27
Fig.5 : Mécanisme oxydation-formation de floccs de déferrisation (Sharma et al., 2005)	29
Fig.6 : Mécanisme adsorption-oxydation de déferrisation (Sharma et al., 2005).....	29
Fig.7 : Spectre granulométrique de grains de brique.....	39
Fig.8 : Distribution granulométrique de grains de sable et de brique.....	39
Fig.9 : Photographie et microphotographie MEB de grains de brique	40
Fig.10 : Distribution de la surface des pores pour le sable et la brique brute	41
Fig.11 : Photographie de grains de brique lavés à l'eau, traités 24h avec de l'acide chlorhydrique 1M, et après dépôt de ferrihydrite	44
Fig.12 : Evolution des volumes poreux = f(diamètre des pores) de grains de brique traités successivement avec l'eau (violet) HCl 1M durant 24h avec (bleu) après addition de ferrihydrite (rouge)	45
Fig.13 : Microphotographie MEB d'un grain de brique après dépôt de ferrihydrite et cartographie MEB/EDS (Fer, vert ; Aluminium bleu ; Silicium rouge)	45
Fig.14 : Photographies de grains de brique : lavés avec de l'eau, traitée avec l'acide chlorhydrique 6M durant 6h, et après dépôt de ferrihydrite	46
Fig.15 : Image MEB à 3 échelles d'un grain de brique lavé avec HCl 1M durant 24h, puis HCl 6M durant 6h puis dépôt de ferrihydrite. Les échelles des 3 séries de grains sont respectivement 1 mm, 300 µm, 50 µm.....	47
Fig.16 : Cartographie MEB/EDS (Fer, vert ; Aluminium bleu ; Silicium rouge).....	48
Fig.17 : Diffractogramme (anticathode de Cu K α 1, λ =1,54060 Å exposition 7h) de grains de brique traité avec HCl 1M à T° ambiante et 6M à 90°C après dépôt de ferrihydrite.....	48
Fig.18 : Evolution des volumes poreux en fonction du diamètre des pores de particules de brique lavée (violet), traitée avec HCl 1M durant 24h (bleu) avec HCl 6M durant 6h (vert) et près addition de fer (rouge).....	49
Fig.19 : Basic ovens used by African craftsmen to make bricks in Bangui region (Central African Republic).....	57
Fig.20 : Typical XRD diffractogram of an untreated Bangui-soil sample	61
Fig.21 : Oriented diffraction patterns on glass slides of the <2µm clays-rich fraction extracted from Bangui soil: __air dried; EG, after ethylene-glycol salvation; H, after heating the sample at 490°C	61
Fig.22 : FTIR spectra of : (A) a synthetic mixture of kaolinite and local sand (40-60 wt.%); (B) a (raw) Bangui-soil sample at room temperature; (C) Bangui soil after its thermal treatment at 500°C for 2hours; and (D) brick really made by local craftsmen in Bangui region. FTIR bands ascribed to: (●) kaolinite; (*) water molecules when physisorbed on clay material; and (▼) the structural transformation kaolinite→metakaolinite at 500°C.....	62
Fig.23 : (A) Thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), and (B) Mass spectrometric (MS) analysis of a Bangui-soil sample.	64
Fig.24 : Typical ²⁷ Al and ²⁹ Si NMR spectra of Bangui soil (before and after thermal treatment at 500°C for 2hours) and brick made by African craftsmen living in Bangui region (Central African Republic).....	66
Fig.25 : A typical ESEM micrograph of brick which was produced in Bangui region (Central African Republic), and EDS analysis of detected micro-specimens.....	69
Fig.26 : ESEM/EDS micro-observation within a cross-section of a FeOOH-coated brick sample, showing the line scannings for Al, Fe and Si	70
Fig.27 : Changes vs leaching time of Si, Al and Fe weight percentages in brick pellets treated with a 6M solution of HCl at 90°C. Si, Al and Fe contents were normalized to titanium that was found to be a stable element in the considered matrix.....	85

Fig.28 : Pore size distribution vs treatment time of brick pellets leached with a 6M solution of HCl: first at 50°C, see Fig.28A; and second at 90°C, see Fig.28B. Reaction times (hours): (a) {0} ; b) {1}; c) {3}; d) {6}.....	86
Fig.29 : ESEM micrographs obtained at two magnifications (scales used: 300 µm; and 50 µm) for a brick grain before (the 2 photos displayed on the left) and after its leaching with a 6M solution of HCl for 3h (the 2 photos displayed on the right).	87
Fig.30 : Evolution vs leaching time of the ²⁷ Al solid state MAS NMR spectrum of 6M-HCl treated brick.....	89
Fig.31: Typical ¹ H solid state MAS NMR spectra of 6M - HCl leached brick: in the presence of physisorbed water at trace levels (a); after heating at 200°C for 2h (b); and for 1 night (c) ...	90
Fig.32 : Typical FT-IR spectra of 6 M - HCl leached brick: without pyridine (a); in the presence of pyridine adsorbed on to brick clays (b). Note that Bpy and Lpy represent FT-IR bands attributed to pyridine adsorbed on to Brönsted and Lewis sites of brick clays (mainly metakaolinite), respectively; And Hpy corresponds to FT-IR vibrations when hydrogen bonding occurs between pyridine and nitrogen atom and –OH groups of brick clays (for more details, see for instance: Busca, 1999; Tyagi et al., 2006).....	91
Fig.33 : (A)_ Thermogravimetric analysis, TGA, coupled to mass spectrometric (MS) analysis of modified brick (which was obtained after a 6M - HCl treatment at 90°C for 1hour) with adsorbed pyridine; (B)_ Differential thermal analysis, DTA, of this modified brick: without pyridine(a); and with pyridine adsorbed on to brick clays (predominantly metakaolinite) (b) .	92
Fig.34 : Variation of Fe ²⁺ -ions concentration versus contact time at room temperature during Fe(II) adsorption on to the following composites : (a) FeOOH-coated (previously washed with HCl 1M for 24h) brick; (b) FeOOH-coated (pre-activated with HCl 6M at 90°C for 6h) brick. Co represented the initial concentration of iron(II) in the medium, and Ct was the Fe(II) content at the adsorption time, t.....	107
Fig.35 : Typical pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics plots obtained for Fe(II) adsorption on to FeOOH - coated (pre-activated) brick pellets. Q _e and Q _t represented the amount of iron(II) adsorbent on to brick surface (mg/g) at equilibrium and that measured at a contact time t(min), respectively.....	109
Fig.37 : Typical Langmuir and Freundlich isotherms obtained for Fe(II) adsorption on to FeOOH-coated (pre-activated) brick pellets at room temperature. Initial concentration, 30 mg of iron per liter; brick mass, m _{brick} , 4g in 100 mL of Milli-Q water	112
Fig.38 : Activation energies measured for adsorption kinetics of soluble ions on to FeOOH-coated (activated) brick pellets (by applying Arrhenius equation and by assuming that the adsorption process occurred according to pseudo-first-order and pseudo-second-order) ...	115
Fig.39 : Thermodynamic parameters obtained for adsorption kinetics of iron(II) on to FeOOH-coated (activated) brick pellets by applying Eyring equation.....	117
Fig.40 : Influence du pH sur la charge d'une particule et l'échange de particules chargées	123
Fig.41 : Détermination du PZNPC de la poudre de brique lavée 24h dans une solution de HCl 1M.....	125
Fig.42 : Détermination du PZNPC de grains de brique (24h HCl 1M) après addition de ferrihydrite à force ionique (a) 0.1 M et (b) 0.01 M.....	127
Fig.43 : Neutralisation d'une solution de HCl 0.005M par une solution de NaOH (0.025M) avec ou sans brique activée par HCl 1M en présence de ferrihydrite.....	127
Fig.44 : Evolution de la charge de surface à trois forces ioniques lors de la titration.....	129
Fig.45 : Détermination du PZC de grains de brique (HCl 6M à 90°C) avant et après addition de ferrihydrite à force ionique 0.1M.....	130
Fig.46 : Schéma regroupant les valeurs de PZNPC des briques traitées soit avec HCl 1M et HCl 6M et le pH de la solution de nitrate ferrique.....	131
Fig.47 : Adsorption du fer en présence de brique traitée par HCl 1M à T° ambiante avec addition de ferrihydrite à différents pH.....	133

<i>Fig.48 : Adsorption du fer en présence de brique traitée par HCl 1M à T° ambiante durant 24h</i>	133
<i>Fig.49 : Vitesse d'écoulement par gravité de l'effluent pour les deux expériences</i>	135
<i>Fig.50 : Pourcentage de fer(II) adsorbé sur le sable et la brique (traité avec HCl 24h) avec ou sans dépôt de ferrihydrite et sur la brique traitée avec HCl 6M recouverte de ferrihydrite...</i>	136
<i>Fig.51 : Pourcentage de Fe(II) adsorbé sur brique traitée avec HCl 1M et 6M, avant (a) et (d) et après lavage d'eau de Javel (c) et (e)</i>	138
<i>Fig.52 : Courbe Ln(Co/C-1) en fonction du volume versé de sel de Mohr à 10 mg/L pour 24g de grains de brique traités avec HCl 1M à T° amb. et 6M à 90°C (Q=5.68 mL/mn et 4.37 mL/min)</i>	139
<i>Fig.53 : Courbe Ln (Co/C-1) en fonction du volume versé de sel de Mohr à 10 mg/L pour 10 g de grains de brique traités avec HCl 1M à T° amb. et 6M à 90°C. La vitesse d'écoulement a été imposée par une pompe péristaltique, et est donc constante durant l'expérience</i>	140
<i>Fig.54 : Eau de forage à Bimbo près de Bangui</i>	142
<i>Fig.55 : Efficacité de la brique pilée dopée avec de l'hydroxyde de fer dans l'élimination du fer dissous contenu dans une eau naturelle fortement colorée</i>	142
<i>Fig.56 : Efficacité de la brique pilée enrichie en hydroxyde de fer dans l'élimination du fer présent dans une eau naturelle à la concentration de 10.48 mg/L</i>	143

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Coordonnées des points de prélèvements données par le GPS</i>	24
<i>Tableau 2 : Différentes variétés cristallines des oxyhydroxydes</i>	30
<i>Tableau 3 : Teneurs moyennes (g/kg) en métaux majeurs dans des échantillons de brique avant et après lavage à HCl 1M durant 24h (moyenne 6 valeurs)</i>	38
<i>Tableau 4 : Teneurs en métaux traces dans deux échantillons de brique avant et après lavage à HCl 1M durant 24h</i>	38
<i>Tableau 5 : Comparaison du sable brut et de la brique brute en fonction de la surface des pores pour deux tailles de rayons 20 et 120 Å</i>	41
<i>Tableau 6 : Pourcentage de fer fixé sur les particules de brique selon les méthodes de préparation</i>	43
<i>Tableau 7 : Paramètres calculés à partir du modèle de Thomas</i>	141

<i>Table 1 : Chemical compositions of Bangui soil, raw brick and FeOOH-coated brick analysed by ICP-AES. For each of these materials, "n" represented the number of samples analyzed and the data obtained were used for assessing the absolute error mentioned in wt.% values</i>	60
--	----

<i>Table 2 : Chemical composition of Bangui brick before and after leaching with a 6M HCl solution at 50°C and 90°C and at different reaction times</i>	84
---	----

<i>Table 3 : Specific surface area, pore volume and pore diameter measured on Bangui brick pellets before and after their leaching with chlorhydric acid at different reaction times and at two temperatures (50°C and 90°C). aSpecific Surface area calculated by BET</i>	86
--	----

<i>Table 4 : Determination of the numbers of acid sites in the leached brick pellets using potentiometry and comparison of data with those obtained by TGA-MS method</i>	93
--	----

<i>Table 5 : Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics constants obtained for Fe(II) adsorption on to FeOOH-coated (pre-activated) brick pellets at different temperatures.^(a) Q_{eexp}. Represented the quantity of iron deposited onto brick pellets: it was determined experimentally from the equation $[(C_i - C_e) \cdot V] / (1000 \cdot m_{brick})$, where C_i was the initial concentration of Fe^{2+} ions in contact with brick pellets, C_e was that obtained when the system reached the equilibrium state, and m_{brick} was the mass of brick pellets in interaction</i>	
--	--

with a $V(\text{mL})$ volume of $\text{Fe}(\text{II})$ solution. ^(b) The $Q_{\text{ecalc.}}$ values were determined from the mathematical treatment of the first-order and second-order kinetics plots drawn..... 108

Table 6 : Kinetic parameters determined from Elovich equation. Experimental conditions: the initial concentration C_i , was 30 mg of iron per liter; the brick mass, m_{brick} , was 4g in 100 mL of Milli-Q water..... 110

Table 7 : Adsorption parameters determined from Langmuir and Freundlich isotherms 112

Table 8 : Thermodynamic parameters for adsorption kinetics of iron(II) on to FeOOH -coated (pre-activated) brick..... 118

Liste des Abréviations

SODECA : Société de Distribution d'Eau en Centrafrique

ICP-AES: Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

ICP-MS: Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry

Eau Milli-Q : eau ultra pure de qualité analytique de conductivité $0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$ et de résistivité $18 \text{ M}\Omega$ à 25°C

Sel de Morh : Solution aqueuse de sel de sulfate d'ammonium et de fer ferreux

Eau de javel : Solution aqueuse d'hypochlorite de sodium de concentration $1\text{g}/\text{L}$

Introduction générale

En dépit des ressources importantes en eau, la République Centrafricaine est l'un des pays africains où le taux de couverture en service d'alimentation en eau potable et d'assainissement se situe parmi les plus faibles. Ce pays ne dispose que d'une seule station d'eau potable (très âgée) localisée dans la capitale, et gérée par la société SODECA (nationalisée en 2002 depuis que la Société SAUR s'est retirée) sous la forme d'un contrat d'affermage. En raison du niveau de vie, de nombreux habitants utilisent l'eau de puits gratuite mais souvent contaminée principalement en saison des pluies (margelle de puits insuffisamment relevée), ou par l'utilisation de récipients souillés.

Le reste de la population s'approvisionne en eaux d'origines diverses (rivières, sources, puits privés ou publics, eaux de pluie et de forages). 65% de la population restent toujours en quête d'eau salubre.

L'Union Européenne met en place un programme d'installation de nouveaux forages, et de réhabilitation des anciens. En effet, de nombreux forages ou puits ne sont plus actuellement utilisés, en raison non seulement d'un mauvais état des pompes manuelles ou des parois dans le cas des puits, mais aussi, à cause d'une contamination soit microbienne, soit par des micropolluants minéraux, en particulier le fer. Pour cette dernière raison, de nouveaux forages récemment effectués n'ont pu être exploités. La décontamination microbienne peut facilement être réalisée à bas coût, mais l'élimination des contaminants métalliques est plus difficile. Si le fer n'est pas généralement considéré comme un polluant, des concentrations élevées affectent les qualités organoleptiques de l'eau (goût désagréable, odeur, coloration) et sont responsables avec le temps de dépôts corrosifs dans les canalisations. Les dépôts formés peuvent être le siège des colonies bactériennes toxiques. La directive européenne recommande une concentration inférieure à 0.2 mg/L dans les eaux de consommation humaine. En Hollande, la valeur guide actuelle est 0.05 mg/L, mais devrait baisser à 0.03 mg/L.

Nous avons donc réalisé l'analyse du fer dans les eaux de différents puits et forages au voisinage de Bangui. Si de nombreuses eaux ont une teneur en fer voisine de la limite ou même légèrement supérieure à 0.2 mg/L, plusieurs analyses se sont révélées particulièrement préoccupantes avec des valeurs de 6.9 et 8.9 mg/L de fer. Ces puits ne sont plus utilisés. Rappelons que la réalisation d'un forage équipé d'une pompe dans une zone d'accès facile coûte 10.000.000 F CFA soit 15.000 €.

La mise en place d'un procédé simple d'élimination du fer permettrait d'améliorer les conditions sanitaires tant en milieu rural (réhabilitation de puits abandonnés, extension des zones de forages) qu'en milieu urbain (limiter le dépôt d'oxyhydroxydes de fer dans les canalisations sièges de développement bactérien, décoloration des eaux). Ce procédé qui devrait être peu coûteux, et qui ne soit pas susceptible de provoquer la formation de sous-produits pouvant être toxiques, devrait pouvoir être transposable dans la plupart des pays africains.

Parmi les procédés les moins agressifs mis actuellement en œuvre figurent la précipitation - coprécipitation, et l'adsorption sur des supports solides. Des études récentes ont montré que les oxydes, les hydroxydes et oxyhydroxydes de fer, d'aluminium ou de manganèse, devenaient de meilleurs adsorbants s'ils étaient fixés sur du sable. Précipités sur le sable leur pouvoir est exalté et leur utilisation sous cette forme est beaucoup plus efficace que celle généralement employée, c'est-à-dire adsorption sur le précipité formé dans le milieu naturel. L'adsorption par les hydroxydes fixés sur sable peut aussi retenir des éléments que les traitements conventionnels ne permettent pas d'éliminer (phosphate, substances humiques, métaux lourds dont le mercure, l'arsenic, le plomb, le cadmium...). Ce phénomène a été mis en évidence après avoir constaté que, notamment le fer et le manganèse étaient mieux éliminés par des filtres anciens que par des filtres contenant du sable nouveau. Ceci s'explique dans la plupart des cas par une action catalytique des dépôts d'oxyde à la surface des grains de sable.

L'adsorption des polluants est directement reliée à la quantité d'oxyhydroxydes de fer déposée sur le support sable. Dans ce travail, nous avons pensé améliorer le procédé en augmentant la quantité d'adsorbant par l'utilisation d'un support plus

actif. Parmi les composés naturels possédant des propriétés adsorbantes plus performantes que les sables et qui pourraient être utilisés comme support de l'hydroxyde ferrique, les argiles sembleraient un très bon choix. Cependant les tailles de ces composés sont généralement petites (inférieures à 4 μm) et, ces particules sont donc susceptibles d'être entraînées lors de l'écoulement de l'eau. Nous proposons donc d'utiliser comme support de la brique pilée (matériau dont les constituants sont principalement du quartz, et de l'argile fixée fortement à la silice) sur laquelle les hydroxydes de fer devraient ainsi mieux se fixer que sur le quartz seul.

Dans ce travail, différents traitements de la brique seront effectués en vue d'optimiser les performances de ce matériau.

Le manuscrit comporte 6 chapitres.

Le premier chapitre, est une présentation synthétique de la République Centrafricaine, et des problèmes préoccupants pour la population de disposer d'une eau potable. Des prélèvements d'eaux de forages au voisinage de Bangui, la capitale, ont montré de fortes teneurs en fer, rendant inexploitable ces forages. Le travail de cette thèse se propose donc de mettre au point un procédé simple et peu onéreux de déferrisation permettant de mettre à la disposition de la population centrafricaine une eau de qualité.

A partir des données bibliographiques, il a été montré que les propriétés adsorbantes de l'hydroxyde de fer sont accrues s'il est déposé sur un support comme le sable. Afin d'augmenter les performances de cet adsorbant, nous proposons dans le chapitre 2 en étayant notre choix, d'utiliser d'une part la brique comme support et d'autre part la ferrihydrite comme adsorbant.

Les chapitres 3, 4 et 5, en langue anglaise, font l'objet de publications soumises ou en cours de soumission. Ainsi dans le chapitre 3, qui fait l'objet d'une publication soumise au journal « Applied Clay Science » sont étudiées les caractéristiques physicochimiques, cristallines et morphologiques des échantillons de brique prélevés

en République Centrafricaine au voisinage de Bangui que nous avons utilisés comme support adsorbant.

Des travaux récents montrent que les propriétés catalytiques et adsorbantes de la métakaolinite, (présente dans la brique) sont exaltées par traitement acide. Afin de pouvoir appliquer ces résultats à nos recherches, une étude de l'évolution des caractéristiques texturales, morphologiques et chimiques de la surface de la brique soumise à un traitement acide est développée dans le chapitre 4.

L'étude cinétique de l'adsorption du fer (II) sur la brique activée ou non par traitement acide est décrite dans le chapitre 5.

Enfin dans le dernier chapitre, nous étudions l'influence du pH sur le pouvoir adsorbant de la ferrihydrite déposée sur brique et effectuons des essais sur colonne afin de pouvoir développer et appliquer ce procédé.

Chapitre 1

L'eau en République Centrafricaine (RCA) : Contamination par le fer

1. PRESENTATION GENERALE DE LA RCA

Pays de 623 000 km², enclavé au cœur du continent africain (Fig.1), la République Centrafricaine (RCA) partage une frontière avec cinq pays : le Tchad au nord (sur 1197 km), le Soudan à l'est (sur 1165 km), au sud le Congo (Brazzaville) sur 467 km et la RDC (République Démocratique du Congo, ex-Zaïre) sur 1577 km du fleuve Oubangui, et à l'ouest, le Cameroun sur 797 km qui l'isole de l'Atlantique, l'océan le plus proche, situé à environ 1500 km. Le pays se présente comme une vaste pénéplaine allongée d'ouest en est, d'une hauteur moyenne de 600 à 700 m, et constituant la ligne de partage des eaux entre le système hydrographique du Tchad et celui de l'Oubangui et du Congo. A l'ouest et à l'est se trouvent deux zones montagneuses, les massifs du Yadé et du Fetit (1400 m). L'essentiel de la frontière sud du pays est marqué par le fleuve Oubangui et le Mbomou en amont. La partie nord du pays constitue le haut bassin du fleuve Chari. Ce sont ces deux fleuves qui donnent leur nom de colonie au pays alors sous domination française.

Ancienne colonie française sous le nom de l'Oubangui Chari, la RCA est devenue indépendante en 1960. Sa position, à cheval sur deux grandes zones climatiques, sahélienne au nord et équatoriale au sud, en fait un pays aux ressources naturelles variées, propice à des cultures diversifiées, à la pêche et à l'élevage. Traversée de nombreux cours d'eau, abritant une forêt dense humide étendue, favorisée par un sous-sol riche en diamants, or et autres minéraux, la RCA ne manque pas d'atouts et son potentiel devrait être suffisant pour couvrir les besoins de sa population.

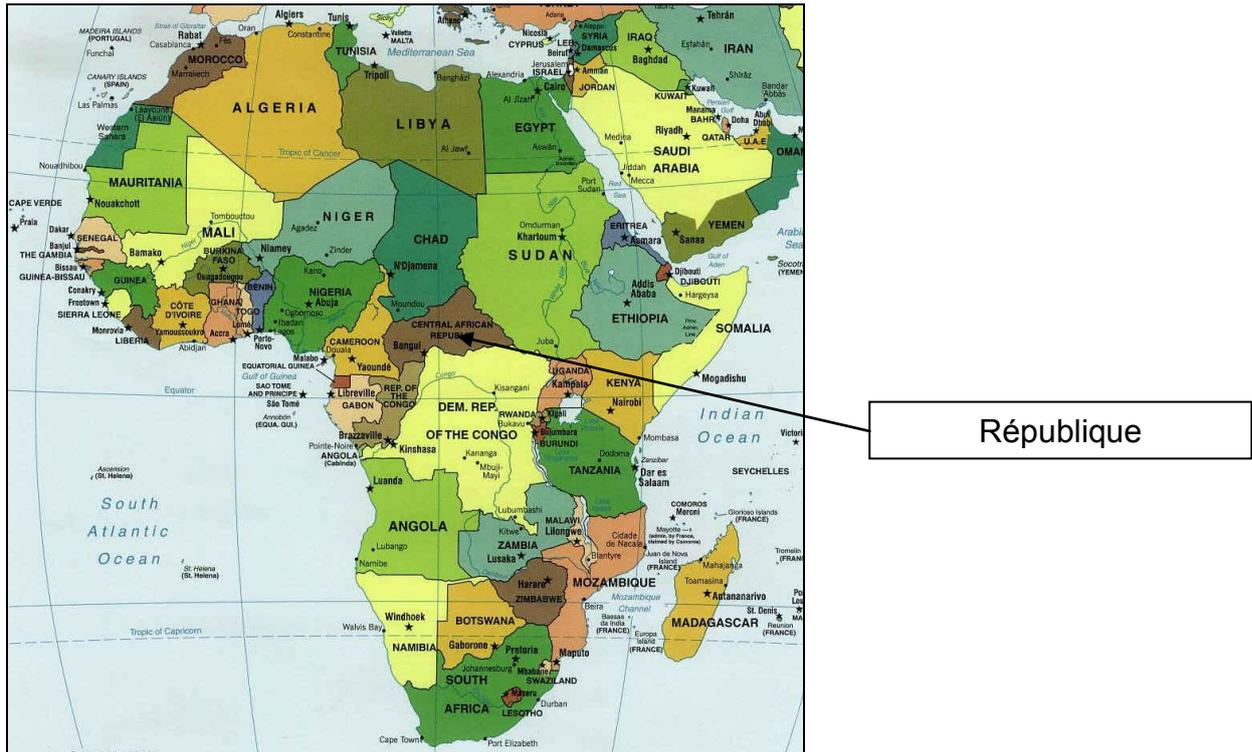


Fig.1 : Emplacement de la RCA (source : site internet <http://africaways.com>)

La ville de Bangui, capitale de la RCA qui se trouve sur la rive nord de fleuve Oubangui est située entre 4°20' et 4°30' de latitudes Nord et entre 18°30' et 18°45' de longitudes Est. Sa population compte environ 4.500.000 habitants dont 50% ont moins de 18 ans. L'éducation, bien qu'obligatoire depuis deux ans, reste inaccessible pour la majorité des habitants.

La RCA connaît de grave difficulté économique, et c'est à l'heure actuelle l'un des pays les plus pauvres du monde. Il pleut en moyenne 9 mois de l'année. Ce n'est donc pas tant la disponibilité de l'eau qui pose problème, mais plutôt l'accès à une eau potable. Etendue sur les rives de l'Oubangui, au sud-ouest du pays, la ville de Bangui (Fig.2), capitale économique et politique fut fondée en 1889 et compte aujourd'hui 600 000 habitants. Lieu de commerce, ce pays communique avec la côte atlantique par l'intermédiaire du fleuve Oubangui jusqu'à Brazzaville, relayé ensuite par une ligne de chemin de fer jusqu'à Pointe-Noire sur le littoral congolais. Une route permet à présent d'atteindre l'océan (distant d'environ 1500 km) via le Cameroun (la "transcamerounaise" de Bangui à Douala).

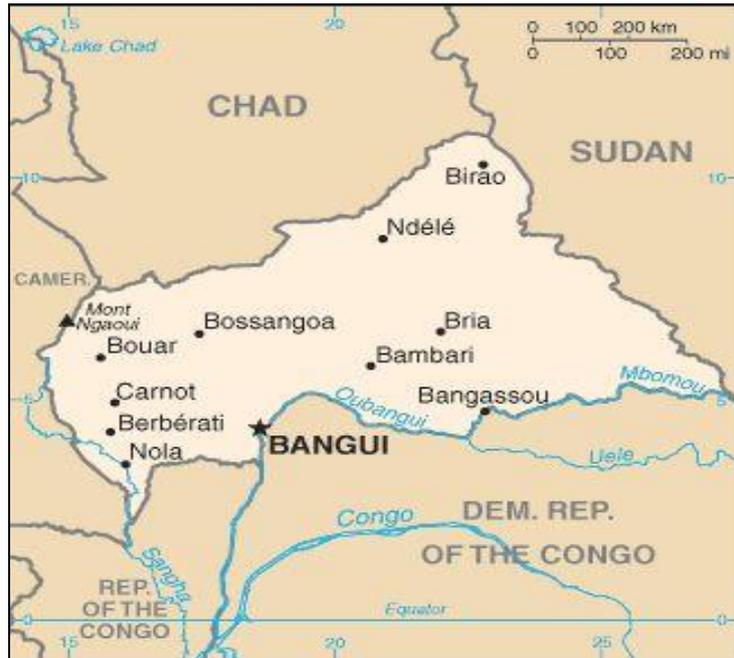


Fig.2 : Carte de la RCA (source : site internet <http://africaways.com>)

1.1. Climat

Le climat tropical domine l'essentiel du pays avec une saison humide de mai à octobre et une saison sèche de novembre à avril. Au Sud, le climat est de type équatorial, intertropical de Carnot à Berberati à l'Ouest, subsahélien vers Birao au Nord avec une saison sèche pouvant aller de 8 à 9 mois, et intertropical mais frais et orageux sur les reliefs.

Trois zones climatiques nettement différenciées s'échelonnent du sud au nord : la zone équatoriale, domaine de la forêt dense ; la zone intertropicale où s'étend la savane arborée ; la zone subsahélienne, région des épineux. Sur l'année, les températures moyennes varient de 23°C (dans l'ouest) à 27°C (dans le nord-est). La moyenne annuelle des températures avoisine 26°C. À Bangui, les maxima sont de l'ordre de 38°C et les minima de 15°C. Le pluviomètre indique en moyenne : pour la saison pluvieuse 226 mm (juillet), et pour la saison sèche 5 mm (décembre). Les écarts sont peu importants selon les saisons. La plupart des régions connaissent un régime thermique à deux maxima (le plus fort en mars, l'autre en novembre) et à deux minima (le principal en juillet-août, l'autre en décembre). Le régime des

précipitations n'est pas homogène. Seules les régions dans le nord-est (N'Délé et Bira) connaissent plusieurs mois de saison totalement sèche.

Ailleurs, il peut pleuvoir en toute saison, avec une ou deux pointes selon les régions. C'est ainsi qu'au sud du 6^{ème} parallèle, on observe deux maxima pluviométriques dont un principal en juillet - septembre et un secondaire en mai et juin. A Bangui, la pluviométrie est la plus faible de novembre à avril. Les précipitations moyennes annuelles varient du sud au nord passant de plus de 1600 mm dans la forêt tropicale à moins de 800 mm dans la zone sahélienne. La plus grande partie du territoire reçoit plus de 1200 mm par an de précipitation.

1.2. Hydrogéologie

La RCA comporte deux grands bassins bien séparés. L'un s'écoule vers le nord (bassin du Tchad) avec des cours d'eau comme le Logone, l'Ouham, le Chari. L'autre bassin est formé des affluents de l'Oubangui qui coulent vers le sud (bassin du Congo). La nappe phréatique de Bangui a fait l'objet d'une étude préliminaire. Elle constitue deux aquifères (A. Doyemet., 2006) :

- Un Aquifère Superficiel Poreux (ASP),
- Un Aquifère Profond Fissuré dans les formations du socle (APF).

L'ASP, (épaisseur moyenne d'environ 50 m), correspond aux formations quaternaires latéritiques (argile latéritique, sable argileux latéritique), issues de l'altération, sous conditions tropicales, des couches argilo-sableuses et conglomératiques attribuées au Cénozoïque. Très hétérogène et peu productif (perméabilité entre 0.01 à 0.8 m/j et débit d'exploitation souvent < 1 m³/h), cet aquifère est considéré comme libre et donc principalement rechargé par les précipitations et par les eaux usées. La proximité de la surface de la nappe, l'absence de réseau d'assainissement, et les difficultés de collecte des ordures le rendent très vulnérable à la pollution. Ce réservoir est exploité par de nombreux puits informels en trou nu, non protégés.

L'APF se compose de quartzites schisteux et de calcaire du Précambrien intensément fracturés et localement karstifié. Cet aquifère, actuellement reconnu sur une épaisseur d'environ 30 m, est semi-captif en relation avec la nature plus ou

moins argileuse du toit et la profondeur de la fracturation. Les essais de pompage réalisés donnent des transmissivités comprises entre 0.1 m²/j et 1000 m²/j. Ce réservoir est exploité par des forages équipés au niveau de nombreuses bornes-fontaines en périphérie de Bangui, il semble un peu moins vulnérable et mieux protégé des contaminations de surface (eaux usées). Ces deux aquifères communiquent par drainance, mais dans des conditions mal définies. Pour utiliser rationnellement cette ressource en eau, il faut améliorer la connaissance du fonctionnement hydrodynamique de cette nappe, qui conditionne son renouvellement et les mécanismes de transfert des polluants (donc sa vulnérabilité).

2. PROBLEME DE L'EAU EN RCA

Le service d'alimentation en eau potable et d'assainissement en RCA se situe parmi les plus faibles du monde, suite à la conjoncture historique du pays. Ce pays ne dispose que d'une seule station d'eau potable (très âgée) localisée dans la capitale, et gérée par la société SODECA (nationalisée en 2002 depuis que la SAUR s'est retirée) sous la forme d'un contrat d'affermage.

En milieu rurale beaucoup de forages ont été réalisés dans le cadre du Projet de l'Union Européenne pour l'alimentation en eau potable. A ce jour, certains de ces forages restent inexploités en raison de la contamination par le fer, le principal micropolluant en RCA. Cela accentue la précarité de la situation de l'eau.

La présence du fer à des teneurs dépassant 0.2 mg/L confère à l'eau, un goût désagréable et une coloration jaune (Image 1). Ce problème nécessite d'être résolu, puisque de nouveaux forages récemment effectués ne peuvent être exploités à cause de l'eau qui est impropre à la consommation. Parler de pénurie d'eau en RCA semble paradoxal, en raison de la variété des ressources en eau (pluie, cours d'eau, marais et nappes aquifères). Néanmoins, la population souffre d'une insuffisance qualitative des ressources en eau pour ses besoins. En raison d'un manque d'information et de moyens, la population en milieu rurale consomme de l'eau contaminée par des bactéries et/ou des polluants métalliques (type fer).

En effet, la décontamination microbienne peut être facilement réalisée à moindre coût, mais l'élimination des contaminants métalliques est plus difficile et coûteux. Pour cette raison, il est nécessaire de mettre au point un procédé simple de déferrisation permettant d'améliorer les conditions sanitaires en milieu rurale. Ce procédé devra être simple, peu coûteux, et utiliser des matériaux locaux. En outre, ce procédé pourrait être appliqué au traitement de l'eau dans d'autres régions d'Afrique.

Afin de faire prendre conscience à la population de la précarité de la situation, une étude a été réalisée par la revue GéoCarrefour en 2005 afin de chiffrer ces dégâts. Ces chiffres ont ensuite été comparés avec les normes données par l'OMS. Au vu des résultats qui sont alarmants, des associations humanitaires ont depuis essayé d'apporter des solutions par des démarches auprès du gouvernement (Projet Code de l'Eau, Plan de Développement urbain) et de la population (Promotion de l'hygiène, Réhabilitation et construction de puits). Parallèlement, des travaux de recherche se développent en vue de mettre au point un dispositif simple de déferrisation à base de brique cuite pilée.

Dans les zones touchées par les conflits, des forages ont été abandonnés, faute de personnel qualifié, de disponibilité des pièces de rechange pour la maintenance et du fait d'une insécurité prolongée. Dès lors, la population se voit contraint d'avoir recours aux eaux de forages chargées en fer (Image 1), de puits (Images 2 et 3) et des rivières de qualité microbiologique douteuse. Ce manque d'hygiène peut entraîner des risques de maladies liées aux bactéries contenues dans l'eau, notamment la fièvre typhoïde, la dysenterie bacillaire ou le choléra, pour ne citer que les plus importantes.



Image 1 : eau de forage chargée en fer **Image 2** : Puits traditionnel



Image 3 : Exploitation d'un puits

L'accès à l'eau ne présente pas de difficultés pour la population car le pays jouit d'une situation particulièrement favorable : Il pleut environ 9 mois sur 12, et les nappes phréatiques sont facilement renouvelées.

Le manque d'équipements et de produits chimiques à la SODECA, ont depuis longtemps confronté la population à une situation de crise en matière d'accès à l'eau potable. Ce problème persiste, voire s'accroît, d'année en année. Sur la période 1993 - 2002, on constate que les volumes annuels et journaliers d'eau produits ne couvrent pas les besoins de la population. Les volumes extrêmes produits chaque jour ont variés de 17385 m³ en 1996 à 22458 m³ en 2002, soit respectivement 28 L/hab./j et 36 L/hab./j. Ces données calculées pour une population de 622771 habitants à Bangui semblent erronées au vu des réalités quotidiennes. Ce ratio masque notamment les besoins en eau des gros consommateurs (commerce et industries, administrations et institutions publiques) dont la part n'apparaît pas clairement. En réalité, la consommation réelle des citoyens ne dépasserait pas 5L/hab./j. L'accès très réduit à l'eau potable a conduit la majorité des citoyens à considérer l'eau souvent polluée des puits traditionnels, comme mode courant d'alimentation en eau. Ainsi, la population a pris l'habitude d'utiliser des eaux d'origines diverses sans pour autant faire attention aux règles minimales d'hygiène.

Le 12 avril 2006, fut promulgué la loi portant code de l'eau. Ce document a pour objectifs, entre autres, de mieux gérer les ressources en eau et d'en protéger les consommateurs. Pour cela, « la République Centrafricaine adhère aux principes de

la gestion en eau que sont la précaution et la prévention, la participation, la planification et la coopération, le pollueur-payeur et le préleveur-payeur.

Ce Code de l'Eau est une avancée en ce qui concerne la santé des consommateurs. En effet, il est écrit que la population est prioritaire pour l'alimentation en eau potable et que toute personne proposant de l'eau potable doit s'assurer de la qualité de son eau. Pour résumer, ce Code de l'Eau permet avant tout la protection de la population en obligeant la vérification de la potabilité de l'eau, en protégeant les aménagements et ouvrages hydrauliques ou encore en pénalisant les pollueurs. Seulement, dans un pays comme la Centrafrique, ce texte est difficile à appliquer, dans la mesure où il existe de nombreuses régions sans de réelles installations et qui, par conséquent, prêtent peu attention à ce genre de loi. Ainsi, pour protéger les habitants au-delà de la législation, il est nécessaire d'agir directement sur les bonnes habitudes qu'ils n'ont jamais prises : à court terme les sensibiliser aux notions d'hygiène et à long terme leur favoriser l'accès à l'eau potable.

3. QUALITE DE L'EAU BRUTE EN RCA

En République Centrafricaine et en particulier aux environs de Bangui, la plupart des eaux de forages ont des teneurs en fer élevées, conférant à ces eaux, un goût désagréable et une coloration rougeâtre. En effet, le fer peut former des dépôts d'oxyhydroxydes de fer, dont la structure poreuse peut renfermer des bactéries toxiques. Une étude effectuée par le ministère en charge de l'eau a montré que la majorité des forages ne sont pas exploités par les populations, du fait de mauvais goût de l'eau et du manque d'entretien des ouvrages. De ce fait, la population a recours aux eaux de puits de qualités microbiologiques douteuses.

Des contrôles physico-chimiques et bactériologiques des eaux de forages et de puits ont eu lieu fin décembre 2007 puis début janvier 2008, mars et mai 2008 dans quatre zones à Bangui (zone de pK 16, zone de cattin, zone de Bimbo et zone de Bruxelles). Des échantillonnages suivis des analyses sont réalisés pour connaître les teneurs en fer (voire catographie). Pour cela, nous avons ciblé les puits et forages les plus utilisés par la population pour une homogénéisation d'échantillonnage. La qualité de l'eau a été évaluée à travers la mesure des paramètres physico-chimiques

(pH, turbidité, oxygène dissous, température, éléments majeurs) et bactériologiques (coliformes fécaux ou streptocoques fécaux, car ils sont le signe d'une contamination).

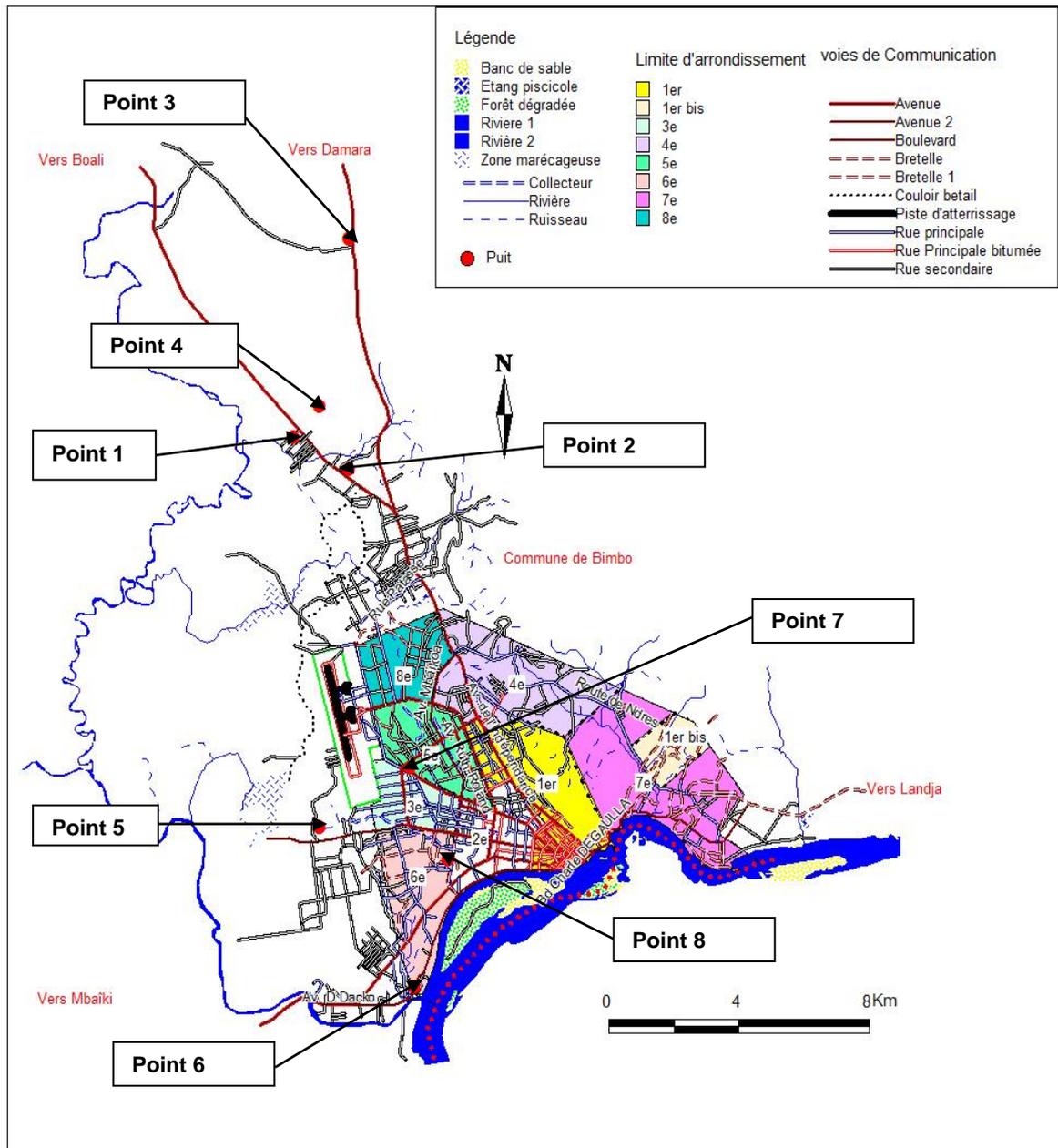


Fig.3 : Cartographie des puits et forages analysés

La localisation des points de prélèvements a été déterminée précisément sur la carte grâce aux coordonnées données par le système GPS (Global Positioning System) emporté sur les différents sites d'étude (tableau 1 ci dessous).

Emplacements	Fer total (mg/L)	Coordonnées géographiques
point 1	8.9	04°28'7,8"
point 2	0.18	04°22'49,3"
point 3	0.68	04°28'36,3"
point 4	0.24	04°31'14,8"
point 5	6.30	04°21'59,1"
point 6	0.21	04°21'30,5"
point 7	0.13	04°21'13,7"
point 8	0.12	04°19'31"

Tableau 1 : Coordonnées des points de prélèvements données par le GPS

La majorité des eaux analysées sont de bonne qualité bactériologique, contiennent cependant une forte teneur en fer dissous mais contiennent peu de manganèse, d'où la nécessité de les traiter. L'analyse par ICP-AES a permis de déterminer des teneurs en fer total variant de 0.12 à 8.9 mg/L. La valeur maximale admise pour ce métal est fixée à 0.2 mg/L. Cette forte valeur pourrait s'expliquer par une oxydation du fer ferreux en fer ferrique par aération avec de l'oxygène de l'air. Les résultats d'analyses par ICP-MS donnent des concentrations en manganèse variant de 2.67 µg/L à 3.23 µg/L. Ces valeurs sont faibles par rapport à la valeur maximale admise fixée à 0.05 mg/L. La présence d'autres éléments chimiques a été détectée, notamment le chrome, le cobalt, le nickel, le cadmium, le molybdène, le plomb, le strontium, le lithium, le silicium mais les normes de qualité sont quasi respectées pour ces éléments.

Conclusion : En raison des teneurs élevées en fer présentes dans les eaux de puits et de forages qui sont préoccupantes, la mise au point et l'application d'un procédé simple et peu onéreux de déferrisation permettrait de mettre à la disposition de la population centrafricaine une eau de qualité.

REFERENCES

Doyemet A. (2006) Le système aquifère de la région de BANGUI (RCA). Conséquence des caractéristiques géologiques du socle sur la dynamique, les modalités de recharge et la qualité des eaux souterraines. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, (France).

GéoCarrefour., (2005). *Gestion de la Qualité de l'Eau, Conflits et Risques dans la Ville de Bangui (République Centrafricaine)*. Nguimalet CR, Balikouzou-Hinna DA, Rasoanantoandro Gothard-Bassebe MC, Silla Semballa S. N°80, Vol.4.

Site internet: <http://africaways.com>

Chapitre 2

Déferrisation des eaux naturelles : Élaboration d'un adsorbant «brique recouverte d'oxyhydroxydes de fer »

1. RAPPEL DES PROCÉDES UTILISÉS POUR L'ÉLIMINATION DU FER DANS LES EAUX MINÉRALES

1.1. Le fer, un élément indésirable dans les eaux potables

Le fer est un métal que l'on retrouve dans les milieux aquatiques, les sols, les sédiments et les organismes vivants. Il peut être considéré à certaines concentrations (supérieure à 0.2 mg/L) considéré comme indésirable, il est dit alors organoleptique en modifiant certaines caractéristiques des eaux : goût, saveur, coloration. C'est un oligoélément essentiel à la vie. En raison de sa présence dans la roche mère, des problèmes liés à son accumulation peuvent apparaître et conduire à la pollution des eaux souterraines et superficielles. Cet élément existe en solution dans les eaux privées d'oxygène. Suivant les cas, il pourra exister à l'état colloïdal, sous formes de complexes organiques ou minéraux. En effet, l'eau souterraine riche en fer soluble, est claire. Mais lorsqu'elle est exposée à l'air, elle se trouble par oxydation, suivie d'une précipitation des substances minérales. A des concentrations dans lesquelles il est retrouvé généralement dans le milieu naturel, le fer ne présente pas de problème de santé publique particulier, ni pour l'environnement mais apporte cependant, des désagréments d'ordre esthétique et surtout gustatif.

1.2. Procédés de déferrisation et démantanisation

Présents simultanément ou séparément dans l'eau, le fer et le manganèse sont gênants, car ils tachent le linge et nuisent à l'aspect de l'eau. Dans les eaux souterraines, le fer est souvent associé au manganèse avec lequel, il a la propriété de co-précipiter. Ces deux ions métalliques doivent être éliminés ou réduits à des niveaux de concentrations inférieurs à respectivement 0.2 mg/L et 0.05 mg/L, ceci afin d'éviter des désagréments organoleptiques, et de se conformer aux normes de qualité chimique.

Les traitements appliqués aux eaux minérales ont pour objectif d'éviter l'apparition des nuisances organoleptiques, et de ramener les concentrations présentes en deçà des normes de potabilité des eaux destinées à la consommation humaine à savoir : 0.2 mg/L pour Fe^{2+} (Décret du 3/1/1989).

Deux procédés sont généralement utilisés (*Traitement du fer et du manganèse dans les eaux minérales. Note technique DNEMT n° 14 Mars 1999* Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie) selon les caractéristiques physico-chimiques de l'eau brute : le traitement biologique et le traitement physico-chimique. Ces deux procédés comportent trois étapes : (i) oxydation et précipitation du fer; (ii) pré-séparation éventuelle des substances précipitées (décantation ou flottation); (iii) filtration qui élimine définitivement le fer.

1.2.1. Traitement biologique

Les sidérobactéries appelées aussi bactéries ferrugineuses ou ferrobactéries constituent une partie de la microflore normale des eaux souterraines. La déferrisation biologique, dans son principe, ne diffère pas fondamentalement des procédés d'oxydation (à l'air) et de filtration. Il s'agit d'un phénomène de nature catalytique, qui induit une oxydation du fer permettant de combiner les phases d'oxydation et de filtration dans un seul appareil, même si le pH est inférieur à 7.

Ainsi, de nombreuses bactéries permettent, en milieu aérobie une oxydation biologique du fer. Pour certaines bactéries, l'oxydation de ce métal est indirecte : elle est due à l'augmentation du pH liée à la croissance de ces bactéries. Cette

augmentation du pH au voisinage de la bactérie permet l'oxydation du fer par l'oxygène à une vitesse variable.

On notera que pour les métaux complexés par les matières organiques, diverses bactéries hétérotrophes utiliseraient la fraction organique des complexes fer/matière organiques, ce qui libérerait le fer et permettrait sa précipitation par voie catalytique au voisinage de leurs capsules. Ce retour des métaux à l'état minéral pourrait permettre à des bactéries autotrophes de prendre le relais pour leur oxydation et leur précipitation. La production d'enzymes, spécifiques des réactions exothermiques d'oxydation, alimente leur métabolisme grâce à l'énergie libérée.

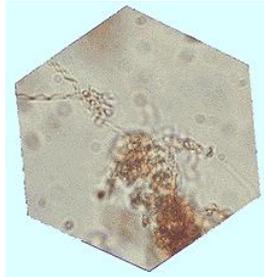
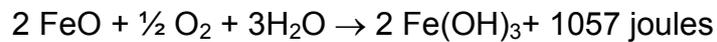


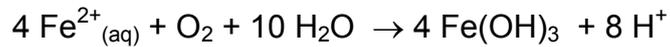
Fig.4 : Photo d'une ferrobactérie (site internet : [hydroland.pagesperso-orange/Trait.EPbio2.htm](http://hydroland.pagesperso-orange.fr/Trait.EPbio2.htm))

En matière d'eaux potables, l'élimination biologique du fer s'effectue en général par filtration, le matériau filtrant servant de support aux bactéries et favorisant la formation d'une membrane biologique active à grande surface d'échange. Dans les conditions standard, on peut traiter des eaux ne présentant pas d'autres nuisances que le fer et dont les teneurs de certains éléments ne doivent pas dépasser les valeurs limites données ci-dessous :

fer total (Fe^{2+} ; Fe^{3+})	7 mg/L Fe
manganèse	0.05 mg/L MnO_2
silice	15 mg/L SiO_2
chlore libre	0.3 mg/L Cl_2
ammoniaque	2 mg/L NH_4^+
turbidité	2 NTU
pH de l'eau à traiter	>7.3

1.2.2. Traitement physico-chimique

L'aération constitue le premier stade de traitement. Indépendamment de l'oxydation du fer, elle permet également l'élimination éventuelle de H₂S et d'apporter l'oxygène nécessaire à la nitrification éventuelle de l'ammonium. La réaction peut s'écrire :



La stœchiométrie montre qu'il faut 0.14 mg d'O₂ pour oxyder 1 mg de Fe(II) correspondant à 1.92 mg d'hydroxyde ferrique. La solubilité de l'oxygène étant de 9.49 mg/L sous une pression de 1 atm, à 20°C et 7.49 mg/L à 30°C il est donc possible à ces températures d'oxyder dans un litre d'eau (si la réaction est totale) 67.7 mg/L à 20°C et 53.5 mg/L de fer à 30°C. La vitesse d'oxydation du Fe(II) est favorisée par l'augmentation du pH et la pression partielle d'oxygène. L'oxydation du fer est rapide pour un pH > 7.5 (1/4h) mais lente pour des pH < 7 (2h). Les floccs formés sont éliminés par filtration.

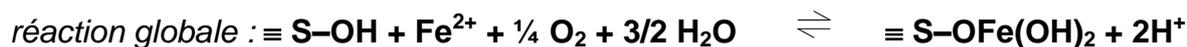
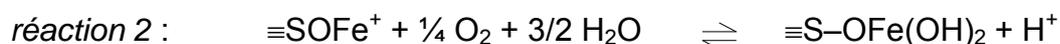
L'élimination du fer par traitement physicochimique semble mieux adaptée que le traitement biologique aux conditions régnant en République Centrafricaine et il nous a semblé intéressant de développer ce procédé en mettant l'accent sur les paramètres favorisant l'oxydation du fer et son élimination.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES METHODES D'ADSORPTION SUR OXYHYDROXYDES DE FER DEPOSES SUR SUPPORTS

2.1. Traitement physico-chimique avec adsorption : Principe

On a remarqué que pour certaines eaux, le fer est complexé, ce qui diminue et peut même annuler son oxydation. De plus, l'hydroxyde de fer peut être sous forme de colloïdes et ne pas être éliminé par le filtre. Un phénomène de catalyse sans apport extérieur, dû à la présence de dépôts antérieurs d'hydroxydes de fer dans le sable constituant le filtre utilisé, a été observé. Dans ce cas la réaction d'oxydation est précédée par un phénomène d'adsorption des ions ferreux sur l'hydroxyde présent sur le sable, qui facilite le processus d'oxydation et de rétention du précipité. Cet

hydroxyde fraîchement formé et lié au sable peut adsorber d'autres ions Fe^{2+} et continuer le processus selon le schéma simplifié :



où $\equiv\text{S-OH}$ représente un groupement acido-basique de surface.

Les mécanismes avec ou sans adsorption sont illustrés par les schémas donnés par (Sharma *et al.*, 2005).

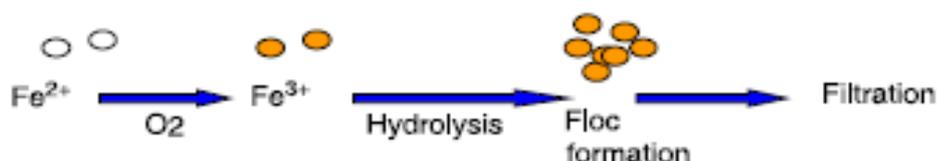


Fig.5 : Mécanisme oxydation-formation de floccs de déferrisation (Sharma *et al.*, 2005)

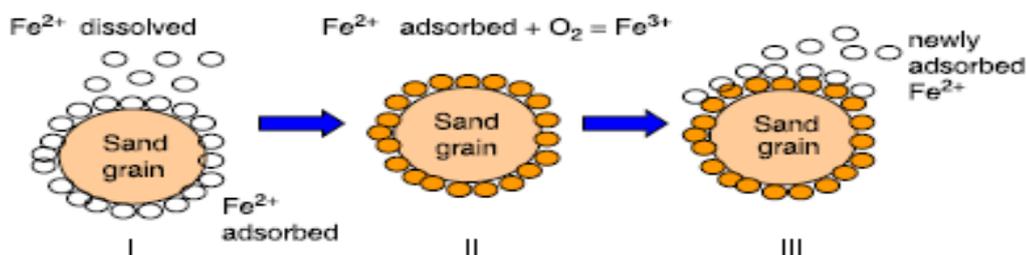


Fig.6 : Mécanisme adsorption-oxydation de déferrisation (Sharma *et al.*, 2005)

Des études récentes ont utilisé cette propriété, en filtrant les échantillons d'eaux riches en fer sur des cartouches de sable sur lequel a été déposé de l'hydroxyde ferrique Fe(OH)_3 par précipitation (Benjamin, 1996). Après usage, un lavage de la colonne par une solution d'acide diluée permet d'éliminer le fer retenu. La difficulté de ce traitement est d'éviter durant le lavage un décrochage de l'hydroxyde ferrique lié au sable et, donc un relargage de fer.

L'adsorption des ions ferreux sur l'adsorbant « hydroxyde ferrique » déposé sur le support sable s'est avéré être un procédé plus performant que le traitement biologique et la filtration directe sur du sable pur. *Ce procédé pourrait être amélioré par l'utilisation d'un meilleur support de fixation.* Avant de décrire les méthodes que nous développerons dans ce travail, et de justifier le choix de l'oxyhydroxyde de fer qui sera retenu pour améliorer la capacité adsorbante du matériel, nous décrivons succinctement les propriétés des différents oxyhydroxydes de fer existant dans l'environnement naturel.

2. PROPRIETES DES OXYHYDROXYDES DE FER

2.1. Les différents oxyhydroxydes de fer dans l'environnement

Les oxydes et oxyhydroxydes de fer qui interviennent dans de nombreux processus sont très étudiés en particulier par les chercheurs de disciplines variées s'intéressant : à la corrosion, la chimie pure, la médecine, l'industrie chimique, la science des sols, l'environnement etc.... L'appellation oxyhydroxydes de fer regroupe une grande diversité de phases (oxydes, hydroxydes qu'ils soient cristallisés ou amorphes). Ce sont des minéraux de petites tailles, finement dispersés qui ont tendance à recouvrir d'autres particules de plus grandes tailles, en particulier le quartz. En raison de leur fine taille, les oxyhydroxydes de fer ont une surface spécifique variant de 10 à 100 m²/g (Tardy, 1980). On distingue différents types d'oxyhydroxydes de fer regroupés dans le tableau 2 ci-dessous.

	Minéraux	Formules	Réseau	Couleur
oxyhydroxydes de fer	hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	rhomboédrique	Rouge vif
	maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	tétraédrique	Brun
	magnétite	Fe_3O_4	cubique	Noir
	goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	orthorhomboédrique	Jaunâtre
	akaganeïte	$\beta\text{-FeOOH}$	orthorhomboédrique	Brun
	lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	orthorhomboédrique	Orange
	ferrihydrite	mal connue	amorphe	Brun

Tableau 2 : Différentes variétés cristallines des oxyhydroxydes

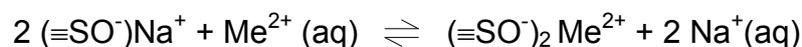
Les oxyhydroxydes de fer sont très répandus dans la nature, sols, lacs, rivières, sédiments et aérosols. Ils peuvent être bénéfiques ou indésirables. Les formes principales dans l'environnement sont représentées par la goethite et l'hématite

(toutes deux cristallisées) et la ferrihydrite (amorphe). La goethite et l'hématite sont thermodynamiquement les oxydes de fer les plus stables en milieu oxique et ainsi les espèces les plus répandues dans les sédiments et sols. La goethite (jaune brun) est présente dans de nombreux sols et sédiments de surface, tandis que l'hématite est plutôt observée dans des régions tropicales ou subtropicales ou après transformation à haute température (exemple : brique). La goethite précipite directement en solution si les conditions de pH et Eh sont respectées, par nucléation suivie de la croissance du cristal formé, tandis que l'hématite se forme à partir de la ferrihydrite par un mécanisme de déshydratation/réarrangement. La ferrihydrite peut aussi se transformer en goethite pour des pH élevés. La transformation de la ferrihydrite est lente à des pH voisins de la neutralité et quasiment nulle en présence d'adsorbats tels les silicates, les phosphates, les composés de l'aluminium. La ferrihydrite qui peut être considérée comme un « jeune oxyhydroxyde », précurseur d'autres formes cristallisées d'oxyhydroxydes de fer est très présente dans les lacs et sols hydromorphiques.

2.2. Adsorptions sélectives de cations et d'anions

2.2.1. Cas des cations

Les oxyhydroxydes de fer ont souvent une forte capacité d'immobiliser des contaminants métalliques en solution aqueuse. Leur structure permet la substitution du sodium par d'autres cations métalliques (Billon *et al.*, 2002b; Benjamin *et al.*, 1981; 1983; 1996; Davis *et al.*, 1978; Hülya G. *et al.*, 2007) selon la réaction :

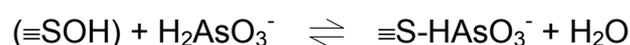


La rétention des métaux par les oxydes de fer se fait suivant l'ordre séquentiel ci-après : Pb > Cu > Zn > Cd > Co > Mn. L'atome d'oxygène joue le rôle de base de LEWIS vis-à-vis d'un métal de transition (acide de LEWIS). Les phénomènes mis en jeu sont des phénomènes de surface associés aux groupements fonctionnels des oxydes. L'immobilisation des métaux traces sur les oxyhydroxydes de fer s'effectue généralement par adsorption et/ou coprécipitation (Miller et Orbock Miller, 2007). La précipitation, la dissolution, la reprécipitation, l'adsorption (rendements d'adsorption)

dépendent beaucoup du pH du milieu, de la concentration initiale de l'élément à éliminer, de la présence d'interférents (ions compétitifs) ainsi que de la taille des particules des matériaux de fixation (Lai C.H. *et al.*, 2000). (Bouزيد J. *et al.*, 2008 ; Boujelben N. *et al.*, 2009) ont étudié l'immobilisation des ions Cu^{2+} et des ions Ni^{2+} d'une solution aqueuse sur les oxyhydroxydes de fer déposés sur sable. L'étude a été menée sur une gamme de pH comprise entre 2 et 7 pour l'ion Cu^{2+} puis de 2 à 9 pour l'ion Ni^{2+} . Les capacités maximales d'adsorption ont été obtenues dans la gamme de pH 5 et 7, pour les ions Cu^{2+} et l'ion Ni^{2+} . Elles sont respectivement de 1.2 à 1.75 mg/g pour l'ion Cu^{2+} et de 0.6 à 0.9 mg/g pour l'ion Ni^{2+} . Les oxyhydroxydes de fer amorphes donnent un rendement de sorption supérieur aux oxyhydroxydes de fer cristallisés, en accord avec leurs importantes surfaces spécifiques. De plus, le point de charge nulle des oxyhydroxydes de fer amorphes (PZC = 9.5) est supérieur à celui des oxyhydroxydes de fer cristallisés (PZC = 8.5), et aussi en raison de la forme hydratée des oxyhydroxydes de fer amorphes qui permet aux autres ions hydratés de diffuser librement à travers la structure sans être limités aux sites de surface externe, comme dans le cas des solides cristallins. Rappelons que le PZC est un concept relatif à l'adsorption qui décrit les conditions de pH dans lesquelles la densité de charge à la surface de l'adsorbant est nulle. En d'autres termes, il correspond à la valeur de pH pour laquelle le substrat immergé dans un électrolyte ne présente pas de charges électriques en surface.

2.2.2. Cas des anions

L'adsorption des oxyanions : l'arsénite (AsO_3^{3-}) ou As(III), l'arséniate (AsO_4^{3-}) ou As(V) et des ions phosphates (PO_4^{3-}) s'est révélée intéressante. La réaction peut s'écrire dans le cas de l'acide arsénieux :

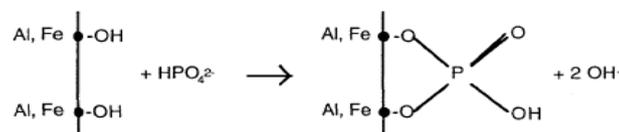


Les travaux menés par (Dinesh *et al.*, 2007) ont montré que les oxyhydroxydes de fer cristallisés et amorphes sont de meilleurs adsorbants pour l'immobilisation de l'arsénite et de l'arséniate présents dans l'eau. La capacité maximale d'adsorption d'As(V) a été obtenue aux pH acides, tandis que celle d'As(III) a été obtenue à des pH compris entre 7 et 9. La capacité d'adsorption d'As(III) est 5 fois plus élevée

(28.57 $\mu\text{g As/g}$) sur sable recouvert d'oxyhydroxydes de fer que sur le sable non recouvert (5.64 $\mu\text{g As/g}$). Dans sa synthèse bibliographique présentant les différents travaux publiés sur l'élimination de l'arsenic Lenoble (2002) a souligné la forte affinité d'As(V) et As(III) pour la ferrihydrite. La goethite quant à elle, présente une forte affinité vis-à-vis d'As(III). Pour sa part, le pouvoir d'adsorption des arsénates augmente quand le pH diminue ceci en raison de la protonation de surface, qui augmente le nombre de sites de charges positives quand le pH décroît.

Plusieurs adsorbants ont été proposés dans la littérature pour l'immobilisation des ions phosphates (PO_4^{3-}) présents dans les eaux. Ainsi un travail récent (Boujelben *et al.*, 2008) paru depuis que nous avons commencé notre étude montre que le rendement d'adsorption est amélioré avec des oxyhydroxydes de fer déposés sur grains de brique pilée (ferrihydrite chauffée à 200°C). Les capacités maximales d'adsorption ont été obtenues à $\text{pH} = 5$ sur l'hématite. Elles sont respectivement de 1.8 mg/g pour les oxyhydroxydes de fer synthétiques déposés sur grains de brique pilée, 1.5 mg/g pour les oxyhydroxydes de fer synthétiques déposés sur sable et 0.88 mg/g sur les oxyhydroxydes de fer déposés naturellement sur sable.

(Anderson *et al.*, 1986) ont étudié la vitesse de l'adsorption de PO_4^{3-} sur la goethite. Ils ont mis en évidence que le mécanisme de l'adsorption se faisait en deux étapes : une étape rapide, impliquant la formation de complexes de surface et la seconde, lente, impliquant la diffusion de PO_4^{3-} dans les pores. (Parfitt et Atkinson, 1976) ont montré par spectroscopie infrarouge que ces complexes de surface se faisaient par remplacement des groupements OH à la surface des oxyhydroxydes de fer, et formation de complexes binucléaires (de la forme Fe-O-P-O-Fe).



Les réactions entre PO_4^{3-} et les oxyhydroxydes de fer, ont souvent été décrites mathématiquement par des isothermes de Langmuir et de Freundlich, mais cette approche ne permet pas une compréhension des mécanismes régulant l'adsorption des ions PO_4^{3-} . D'autres paramètres non pris en compte actuellement seront

nécessaires si l'on veut mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. L'affinité des oxyhydroxydes de fer vis-à-vis des éléments anioniques suit l'ordre séquentiel suivant : $\text{OH}^- > \text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{SiO}_4^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. Les oxyhydroxydes de fer déposés sur supports solides ont été utilisés pour éliminer le chrome VI (Hansen *et al.*, 2001) avec un rendement d'adsorption qui peut atteindre 99%.

En conclusion, la ferrihydrite, la goethite et hématite présents dans le milieu naturel sont les oxyhydroxydes de fer les plus actifs pour la rétention des anions et cations (Barnett *et al.*, 2002, Walter *et al.*, 2003). Ils ont donc un rôle important dans beaucoup de processus géochimiques intervenant dans l'écosystème. Ce sont des régulateurs de la concentration et de la distribution des sels nutritifs, polluants et métaux lourds dans les sols et les sédiments.

3. UN NOUVEL ADSORBANT : LA FERRIHYDRITE DEPOSEE SUR BRIQUE

La mise au point d'un nouvel adsorbant sur support nécessitait de choisir d'une part le support permettant de fixer un maximum d'adsorbant et d'autre part la nature de l'adsorbant : l'oxyhydroxyde de fer

3.1. Justification du matériau support retenu

Parmi les composés naturels possédant des propriétés adsorbantes plus performantes que les sables, et qui pourraient être utilisés comme support de l'hydroxyde ferrique, les argiles semblaient être un très bon choix. Cependant ces composés, existant partiellement sous la forme de colloïdes (taille $< 1\mu\text{m}$) dans l'eau, ne permettent pas de les retenir sur une colonne lors de la filtration. Depuis 2005, plusieurs études ont montré que la métakaolinite, (composé formé par chauffage de la kaolinite vers 450°C , stable pour des températures inférieures à 900°C) est un très bon adsorbant. Les sols en Centrafrique étant riches en kaolinite, les briques de fabrication artisanale et produites à des températures inférieures à celles élaborées en France, pouvaient donc être utilisables, comme support adsorbant.

Un travail récent (N. Selvaraju et S. Pushpavanam, 2009) compare les caractéristiques physiques de la brique et du sable présents en Inde. L'aire spécifique de la brique utilisée ($9.84 \text{ m}^2/\text{g}$), est environ 3 fois supérieure à celle du sable ($3.15 \text{ m}^2/\text{g}$) et le volume spécifique des pores 63 fois plus élevé ($1.849 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}$ et $2.9 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{g}$). Le diamètre moyen des pores de la brique (18 \AA) est inférieur à celui du sable (30 \AA). A partir de différentes expériences concernant l'adsorption de solutés : chlorure de sodium, nitrate de potassium et dihydrogénophosphate de sodium, les auteurs ont pu montrer que la capacité d'adsorption de la brique est nettement supérieure à celle du sable pour les adsorbants étudiés et font l'hypothèse que cette propriété est aussi valable pour tous les solutés. Ils expliquent ce résultat par une aire spécifique plus élevée et un pouvoir mouillant de la brique nettement supérieur

Nous nous proposons donc d'utiliser comme support de l'oxyhydroxyde de fer, la brique pilée, (matériau dont les constituants sont principalement le quartz et l'argile (métakaolinite) agglomérés par le traitement thermique). *L'étude des caractéristiques physiques et de la composition des briques de Centrafrique sera développée dans le chapitre 3.*

3.2. Justification de l'adsorbant retenu

L'étude des propriétés macroscopiques des oxyhydroxydes de fer montre que les oxydes amorphes ont de plus grandes capacités d'adsorption vis-à-vis des contaminants métalliques que les oxydes cristallisés tels que la goethite (Trivedi *et al.*, 2001). Quoique ces oxydes aient des structures similaires et soient composés de motifs d'unités FeO_6 , la ferrihydrite est constituée de « chaînes » plus courtes et présente une structure en couches discontinues, ce qui explique son aire spécifique élevée ($200\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$) et sa grande capacité d'adsorption (Spadini *et al.*, 1995) ou d'agrégation dans les sols (Khare *et al.*, 2008). La structure de surface permet la formation de complexes de surface par interaction avec différents types de sites de surface (Hiemstra *et al.*, 2009). La structure de la ferrihydrite est mal connue, et n'est pas représentée par une formule simple en raison de la concentration variable en eau (Michel *et al.*; 2007). Elle est communément désignée comme « 2-line » ou

« 6-line » par rapport au nombre de maxima larges et mal définis observés par diffraction de RX. Le « diffractogramme X » (amorphe) de la ferrihydrite fraîchement préparée est le « 2-line ». L'élévation de la température de préparation, le vieillissement, ou la déshydratation par refroidissement conduisent à une ferrihydrite plus structurée : « 6-line ». (Jambor et Dutrizac, 1998). Scheinost (2001) trouvent qu'à la valeur de pH = 5, les complexes de sorption formés dépendent peu du temps de réaction, du type de la ferrihydrite utilisée et que la vitesse dépend principalement de la diffusion intra particulaire.

3.3. Méthodes de dépôt de ferrihydrite sur sable

Schwertmann et Cornell (1991) ont décrit dans l'ouvrage « Iron oxides in the Laboratory » les méthodes de préparation des différents oxydes de fer, en particulier les deux types de ferrihydrite :

a) 6-line ferrihydrite : Ce composé peut être obtenu par hydrolyse rapide à chaud (80°C) d'une solution de Fe(III). Il ne se forme pas de précipité et les colloïdes formés peuvent être séparés par dialyse à froid. Cette opération dure plusieurs jours, en raison de plusieurs lavages qui doivent être effectués

b) 2-line ferrihydrite : A une solution de nitrate ferrique hydraté, on ajoute de la potasse jusqu'à ce que le pH de la solution soit compris entre 7 et 8. Le mélange est agité vigoureusement, centrifugé puis dialysé. Le produit obtenu est brun sombre.

La plupart des travaux récents qui utilisent les propriétés adsorbantes de la ferrihydrite sur support solide, en particulier le sable (Yiwei Deng 1997, Lo *et al.*, 1997, Lai C.H. *et al.*, 2000; Hanna K., 2007; Boujelben N. *et al.*, 2008; Edwine T., 2008; Hanna K. *et al.*, 2008) ont adapté la méthode préconisée par Schwertmann et Cornell pour la préparation de la 2-line ferrihydrite adsorbée sur sable. Le sable lavé avec une solution d'acide dilué, est mis en suspension durant des temps variant de quelques heures à plusieurs jours suivant les auteurs dans la « solution » de ferrihydrite formée par neutralisation du nitrate ferrique à pH 7-8. La suspension (sable+ferrihydrite) est chauffée à 60°C durant 24h afin d'augmenter la taille des colloïdes, puis est séparée par filtration, lavée jusqu'à disparition du fer (III) dans le

filtrat. Le solide récupéré est séché dans une étuve à 60°C. Les quantités d'oxyhydroxydes ferriques adsorbées sont de l'ordre de 1 à 5 mg/g. Pour augmenter la quantité fixée, Benjamin(1996) transforme la ferrihydrite (selon la méthode (a) donnée par Schwertmann et Cornell) déposée sur le sable en hématite par chauffage à 500°C, puis réalise un second dépôt de ferrihydrite par les méthodes (a et b). La quantité de ferrihydrite déposée par la méthode (a) est de 32 mg/g et par la méthode (b) 24 mg/g. Si la ferrihydrite (6-line) semble être un meilleur adsorbant, l'auteur signale toutefois que le matériau obtenu est hygroscopique et que 7 cycles de chauffage à 110°C durant 3h ont été nécessaires pour obtenir un produit moins hygroscopique.

Nous retiendrons donc la ferrihydrite (2-line) préparée par la méthode (b) comme adsorbant déposé sur de la brique en transposant, à nos expériences, la méthode de préparation utilisée par la plupart des auteurs

4. Procédés de dépôt de ferrihydrite sur brique pilée

L'étude bibliographique que nous venons de résumer montre que la ferrihydrite est parmi tous les oxyhydroxydes de fer, le composé qui présente les meilleures capacités d'adsorption des ions métalliques et que la brique peut être un excellent support, ce qui nous a conduits à utiliser ces deux composants pour notre étude. Quoique les travaux de Scheinost (2001) aient montré que les propriétés des ferrihydrites « 2-line » et « 6-line » soient voisines, nous retiendrons la méthode de préparation de l'espèce « 2-line » qui semble le composé le plus employé. L'appareillage analytique dont nous disposons en début de nos travaux ne nous avait pas permis de différencier les deux espèces et donc de vérifier si une éventuelle transformation est susceptible de se produire lors de la conservation. Néanmoins comme il a été montré dans le paragraphe précédent, si le « 2-line » est un précurseur de la goethite et de l'hématite, donc pouvant évoluer, la transformation est stoppée par adsorption sur les silicates, phosphates, certains produits organiques et par coprécipitation avec l'aluminium (Schwertmann et Fischer, 1973). Dans cette étude, la ferrihydrite étant adsorbée sur la brique, (aluminosilicate + quartz) la ferrihydrite « 2-line » se trouve stabilisée.

4.1. Caractéristiques des grains de brique obtenus par broyage

La brique utilisée dans ce travail provient de différents sites de production artisanale (voire Fig.19 chapitre 3). L'analyse élémentaire moyenne (6 échantillons) des éléments majeurs et mineurs est donnée dans les tableaux suivant.

Echantillons	SiO ₂ (g/kg)	Al ₂ O ₃ (g/kg)	Fe ₂ O ₃ (g/kg)	MnO (g/kg)	CaO (g/kg)
Brique (lavage eau)	67.3 ± 2.9	19.3 ± 1.66	6.3 ± 1.2	0.04 ± 0.01	0.13 ± 0.01
Brique (HCl 1M 24h)	69.0 ± 3.5	18.2 ± 1.9	5.6 ± 0.9	0.03 ± 0.01	< LD

Echantillons	Na ₂ O (g/kg)	K ₂ O (g/kg)	TiO ₂ (g/kg)	H ₂ O (g/kg)	Total
Brique (lavage eau)	< LD	1.0 ± 0.3	1.7 ± 0.4	5.6 ± 0.4	101.3
Brique (HCl 1M 24h)	< LD	1.1 ± 0.4	1.6 ± 0.3	4.6 ± 1.6	100.3

Tableau 3 : Teneurs moyennes (g/kg) en métaux majeurs dans des échantillons de brique avant et après lavage à HCl 1M durant 24h (moyenne 6 valeurs)

LD : Limite de détection

L'analyse moyenne des éléments majeurs ne montre pas de grandes disparités entre les échantillons. Les résultats analytiques sont accord avec les diffractogrammes X, quartz, hématite et métakaolinite amorphe (voir chapitre 3). Les briques sont très pauvres en carbonate de calcium et le traitement acide par HCl 1M durant 24h élimine la totalité du calcium, une partie des oxydes de fer (11%) et d'argiles (5%). Les teneurs en potassium et manganèse n'évoluant pas durant le traitement acide, ces métaux font partie de la constitution des argiles.

Echantillons	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Hg (mg/kg)
brique 1	0.29	1	0.46	0.36	0.11	0.15	<LD
brique 2	0.29	0.96	0.44	0.36	0.09	0.14	<LD
brique lavée HCl	0.61	1.03	0.39	0.34	0.09	0.13	<LD

Tableau 4 : Teneurs en métaux traces dans deux échantillons de brique avant et après lavage à HCl 1M durant 24h

Les teneurs en éléments susceptibles de contamination (Co, Cr, Pb, Hg) sont faibles, ce qui montre que l'utilisation de la brique comme support naturel de déferrisation est tout à fait concevable et ne devrait pas apporter d'autres polluants aux eaux traitées.

La brique est pilée, puis tamisée pour retenir les fractions comprises entre 0.7 et 1 mm, (16-25 mesh) valeurs choisies pour le sable par Lai et Chen (2001). La taille minimale 0.7 mm des grains a été retenue en fonction des tamis mis à notre disposition et en choisissant une taille voisine de celles des résines échangeuses d'ions (Chelex, Amberlite) (0.5 et 0.6 mm), utilisées dans des colonnes.

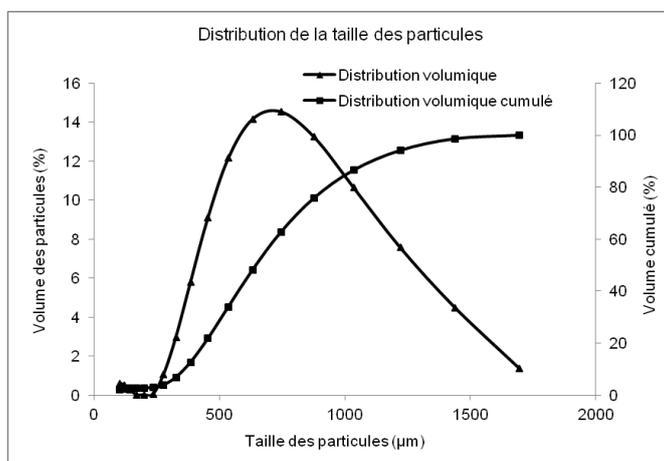


Fig.7 : Spectre granulométrique de grains de brique

La taille maximale est voisine de celle du sable sur lequel seront effectuées plusieurs expériences.

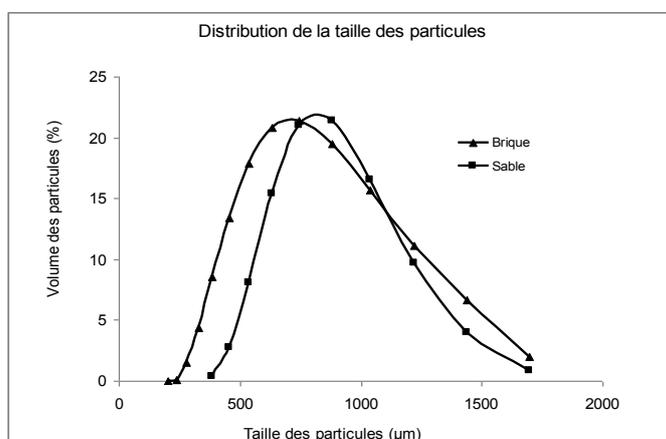


Fig.8 : Distribution granulométrique de grains de sable et de brique

Le spectre granulométrique qui a été réalisé à l'aide d'un granulomètre Laser *Mastersizer 2000 Malvern Instruments* (taille déduite à partir de la mesure d'un volume) est donné sur la Fig.7. Suivant les échantillons, la taille moyenne des grains de brique est de (0.96 ± 0.02) mm et celle du sable 0.93 mm. Les tailles sont dans la fourchette : (0.4-1.7) mm. La taille apparente des particules, supérieure à 1 mm (taille du tamis), peut s'expliquer par la forme non sphérique de celles-ci (Fig.9). Les plus petites particules comprises entre 0.5 et 0.7 mm proviendraient du bris des particules dû à l'agitation de la suspension pendant la mesure granulométrique. Les grains sont de différentes couleurs, les grains blancs sont constitués de quartz, et les grains colorés d'un mélange de quartz, d'argile et d'hématite (voir chapitre 3)



Fig.9 : Photographie et microphotographie MEB de grains de brique

L'aire spécifique de la brique utilisée (33 ± 2.8) m^2/g est supérieure à celle donnée par Selvaraju N. et Pushpavanam S. ($9.8 \text{ m}^2/\text{g}$) pour des particules de briques de taille comprise entre 0.4 et 0.7 mm, fabriquées en Inde. Ces derniers auteurs ne donnent pas le mode et la température de cuisson des briques, ce qui pourrait être à l'origine de l'aire spécifique plus faible. En effet pour des températures supérieures à 950°C , la métakaolinite se transforme en mullite qui peut être vitrifiée et donc d'aire spécifique plus faible.

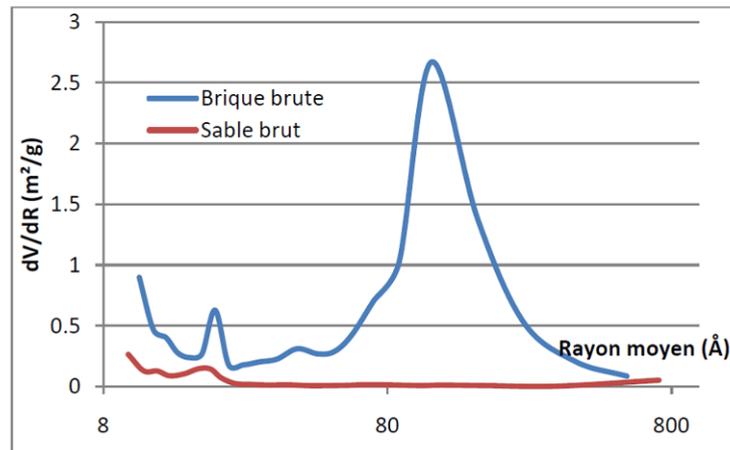


Fig.10 : Distribution de la surface des pores pour le sable et la brique brute

La comparaison de la porosité du sable et de la brique, montre qu'il existe une population en commun pour le sable et la brique qui se situe à environ 20 Å de rayon et qui est présente en plus grande quantité dans la brique. La brique contient également une autre population plus importante à environ 130 Å de rayon. Pour mieux comparer les deux échantillons, les rapports de surface selon la population des pores ont été calculés et reportés dans le tableau 5.

Rapport surfaces sable/brique pour 20Å	Rapport surfaces sable/brique pour 120Å
$0.15 / 0.6 = 0.25$	$0 / 2.7 = 0$

Tableau 5 : Comparaison du sable brut et de la brique brute en fonction de la surface des pores pour deux tailles de rayons 20 et 120 Å

La brique est donc un meilleur adsorbant que le sable, puisque les deux rapports des surfaces de pores sont compris entre 0 et 0.25, ce qui signifie qu'elle contient plus de pores. On pourrait supposer que le quartz commun au sable et à la brique soit responsable de la présence de la population à 20 Å. Il reste à comprendre pourquoi la population centrée à 20 Å est plus faible pour l'échantillon de sable que pour celui de brique, alors que sa teneur en SiO₂ est plus forte. Cela peut être dû au fait que l'élaboration de la brique comporte une étape de chauffage, qui permet une désagglomération des particules libérant ainsi des pores provenant de SiO₂. Cette hypothèse mériterait d'être vérifiée.

4.2. Méthodes de dépôt de la ferrihydrite sur la brique

Deux méthodes de prétraitement de la brique ont été testées, en s'inspirant de données bibliographiques concernant d'une part le sable (traitement acide dilué) et d'autre part la métakaolinite qui peut selon des travaux récents (voir chapitre 4) être activée en milieu acide concentré et chaud.

4.2.1. Prétraitement en milieu acide dilué (HCl 1M)

Nous avons repris les méthodes de prétraitement généralement utilisées pour le sable par les différents auteurs, c'est-à-dire lavage des grains de briques avec de l'eau Milli-Q afin d'éliminer les traces de poussières, puis les mettre en suspension dans une solution molaire d'acide chlorhydrique (150 g / 200 mL) durant 24h, puis rinçage par l'eau Milli-Q jusqu'à pH neutre. Cette opération permet d'éliminer les impuretés associées à la brique. Dans notre cas, la brique contient des teneurs très faibles en carbonate de calcium (environ 0.2%) et ce traitement élimine la majorité du calcium. L'analyse complète de la brique avant et après lavage avec l'acide est donnée et discutée dans le chapitre 3.

Trois méthodes différentes ont été réalisées pour effectuer le dépôt de la ferrihydrite sur la brique :

1^{ère} méthode : précipitation de la ferrihydrite sur des particules humides

100 g de grains de brique sèche sont immergés dans 200 mL d'eau Milli-Q durant 24h Les particules séparées de l'eau, sont mises en contact avec 200mL de solution de nitrate ferrique 0.25M durant 6h

La ferrihydrite est précipitée par addition d'une solution de NaOH 3M puis 1M jusqu'à ce que le pH soit voisin de 7 puis la suspension est placée à 60°C durant 6h

La suspension est filtrée sur un tamis 0.7 mm et le solide récupéré est lavé jusqu'à ce que le filtrat soit libre de fer. Les particules sont séchées à 60°C durant 6h

2^{ème} méthode : précipitation de la ferrihydrite sur des particules sèches

La première étape de la première méthode n'a pas lieu et les 100 g de particules sèches sont immergées dans 200 mL de solution de nitrate ferrique 0.25M durant 6h. Les autres opérations sont identiques à la méthode 1

3^{ème} méthode : Ajout de particules de brique dans une « suspension » de ferrihydrite

La suspension de ferrihydrite est préparée par neutralisation de 200 mL de solution de nitrate ferrique 0.25M jusqu'à pH = 7

100 g de grains secs sont ajoutés à la suspension et le mélange est chauffé à 60°C durant 6h. Les grains dopés en ferrihydrite sont ensuite récupérés et traités comme pour la 1^{ère} méthode

Les teneurs en fer adsorbé ont été déterminées par attaque de 0.5 g de particules par 20 mL d'acide nitrique 2M à une température de 100°C durant 2h. Après refroidissement, 10 mL de la solution sont prélevés puis analysés par ICP-AES. Les quantités de fer fixé et le pH après l'opération d'adsorption de la ferrihydrite sont donnés dans le tableau 6.

Méthode	Quantité de fer fixé mg/g	pH après adsorption
1	10.39	6.51
2	13.74	6.49
3	8.49	6.61

Tableau 6 : Pourcentage de fer fixé sur les particules de brique selon les méthodes de préparation

Il n'y a pas de différence importante entre les modes de préparation, néanmoins les résultats obtenus montrent qu'il est préférable de partir de brique sèche et de réaliser la précipitation en présence de la brique. On peut admettre que si la brique est humide, une partie de la porosité est occupée par des molécules d'eau, ne permettant pas l'adsorption des ions ferriques. L'échange des ions ferriques entre les eaux qui mouillent la brique et la solution peut être lent diminuant l'efficacité d'adsorption de la brique. L'addition de la brique dans la suspension de ferrihydrite

donne les résultats les moins bons, en effet cette expérience met en jeu une réaction solide-solide moins favorable à priori qu'une réaction liquide-solide.



Fig.11 : Photographie de grains de brique lavés à l'eau, traités 24h avec de l'acide chlorhydrique 1M, et après dépôt de ferrihydrite

La photographie des grains de brique avant et après traitement (Fig.11) montre une légère décoloration des grains lors du traitement acide (perte fer) et une coloration plus intense après addition.

Les caractéristiques d'adsorption des échantillons de brique préparés selon les trois méthodes sont quasiment identiques. La comparaison du volume des pores en fonction de la taille, d'un échantillon de brique traité selon trois étapes : (i) lavage à l'eau, (ii) mise en présence d'acide chlorhydrique 1M durant 24h (iii) après addition de fer, montre que les deux populations de pores sont toujours présentes, (Fig.12).

La population centrée sur 40 Å de diamètre, augmente légèrement au cours des étapes de traitement et celle au voisinage du diamètre 270 Å diminue légèrement par addition de fer. La population correspondant à cette famille se dédouble. L'aire spécifique augmente lors de l'étape du prétraitement à l'acide chlorhydrique 1M (31.2 à 36 cm²/g) et lors de la fixation du fer (36 à 39.6 cm²/g), la surface spécifique de la ferrihydrite pure étant nettement supérieure à celle de la brique et peut atteindre : 300 m²/g. La formation de microporosité (< 20 Å) lors de l'addition de fer peut être partiellement à l'origine de cette augmentation.

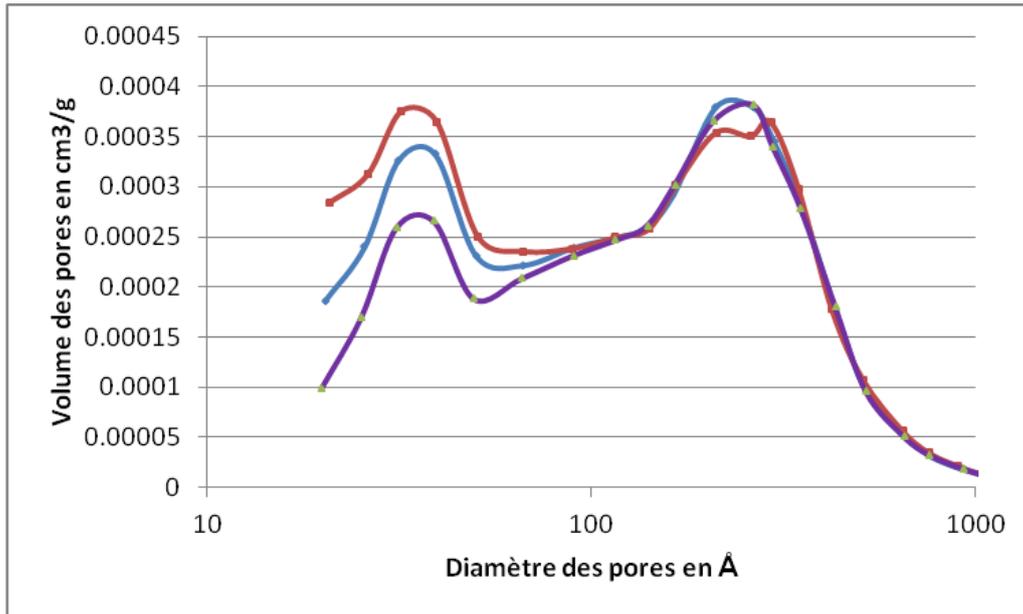


Fig.12 : Evolution des volumes poreux = $f(\text{diamètre des pores})$ de grains de brique traités successivement avec l'eau (violet) HCl 1M durant 24h avec (bleu) après addition de ferrihydrite (rouge)

La diminution du volume poreux après addition de fer semble indiquer que ce métal qui se dépose dans les pores de diamètre élevé, entraîne une modification des pores et donne naissance à une nouvelle famille de sites d'adsorption (apparition d'un pic supplémentaire Fig.12) de taille très proche, mais d'aire spécifique plus élevée.

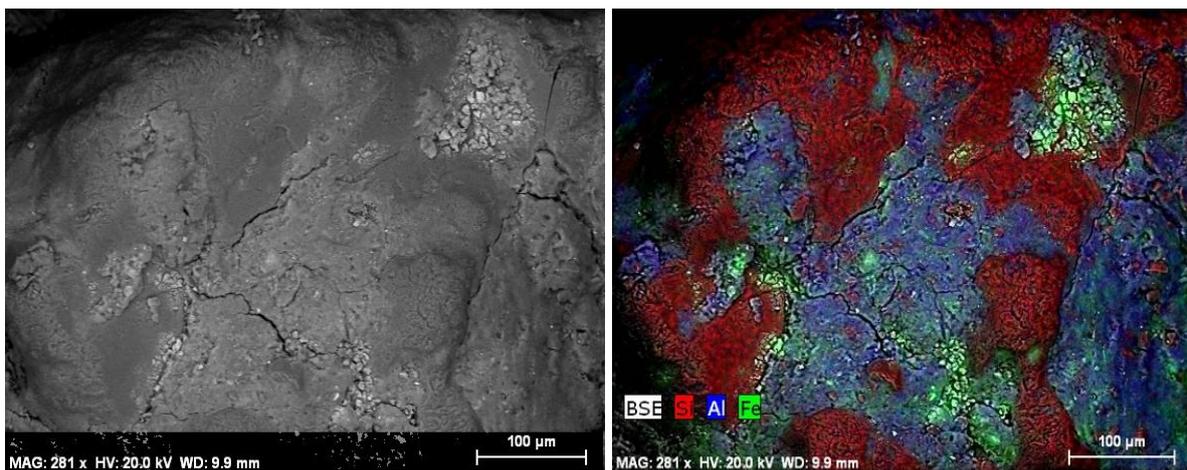


Fig.13 : Microphotographie MEB d'un grain de brique après dépôt de ferrihydrite et cartographie MEB/EDS (Fer, vert ; Aluminium bleu ; Silicium rouge)

4.2.2. Prétraitement de la brique en milieu HCl 6M à 90°C

Si les zéolites en tant que catalyseurs acides sont très utilisées dans les processus pétrochimiques, un grand intérêt est porté actuellement sur l'usage des argiles modifiées par traitement acide, non seulement pour leur faible coût, mais aussi en raison de la structure du matériau et de la dimension des pores, ce qui rend les argiles plus adaptées que les zéolites à la transformation des grosses molécules (Lenarda *et al.*, 2007). L'activation chimique consiste à chauffer l'argile avec un acide minéral pendant des temps variables à différentes températures, ce qui produit une désaggrégation des feuillets, élimine les impuretés, altère les couches de surface, avec pour résultat une augmentation de l'aire spécifique et de la porosité. La kaolinite, dont l'aluminium est situé dans des sites octaédriques, est très résistante vis-à-vis des acides. Au contraire la métakaolinite obtenue par chauffage de la kaolinite entre 500 et 950°C, est plus sensible à l'activation acide et donc très utilisée. Nous avons donc pensé améliorer la capacité de la brique (constituée principalement de métakaolinite et quartz) par une activation acide. L'acide généralement utilisé est l'acide chlorhydrique à la concentration 6M. L'étude approfondie réalisée sur l'activation de la brique à différentes températures et différents temps sera décrite dans le chapitre 4. Nous comparons Fig.14 une photographie des grains de brique, lavés avec l'eau Milli-Q, puis après traitement avec l'acide chlorhydrique 6M à 90°C et enfin après dépôt de ferrihydrite. Nous verrons dans le chapitre 4, qu'une grande partie du fer de constitution est enlevé par l'acide chlorhydrique à chaud, en accord avec la décoloration des grains. L'addition de ferrihydrite recolore les grains, ce qui montre que la coloration est due aux oxyhydroxydes de fer.



Fig.14 : Photographies de grains de brique : lavés avec de l'eau, traitée avec l'acide chlorhydrique 6M durant 6h, et après dépôt de ferrihydrite

Le traitement acide avec HCl 6M modifie la morphologie de la brique. La Fig.15 représente l'image du même grain qui a subi trois traitement consécutifs, lavage HCl 1M, puis HCl 6M et enfin dépôt de ferrihydrite. On remarque l'apparition de fissures entre les particules constituant le grain lors du traitement avec HCl 6M. L'addition de ferrihydrite génère la formation de dépôts en forme de cercles (Fig.15).

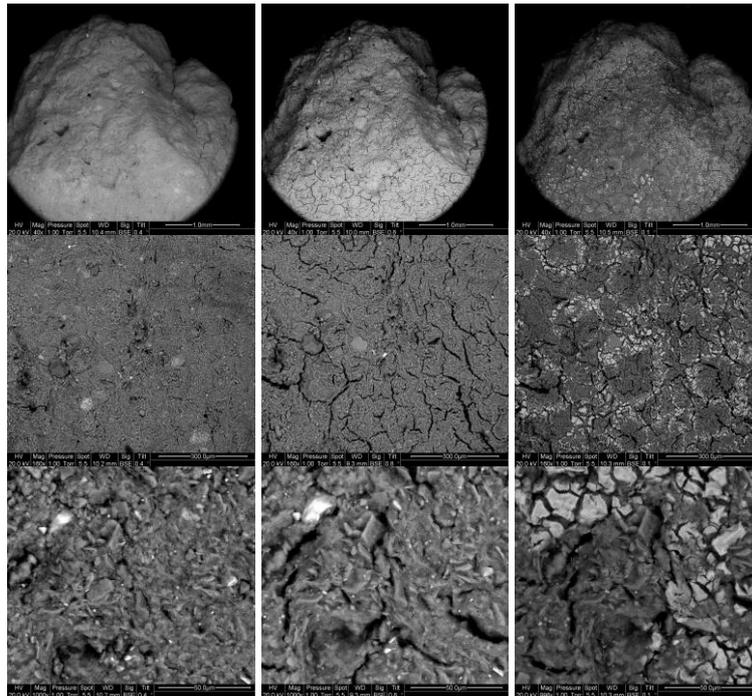


Fig.15 : Image MEB à 3 échelles d'un grain de brique lavé avec HCl 1M durant 24h, puis HCl 6M durant 6h puis dépôt de ferrihydrite. Les échelles des 3 séries de grains sont respectivement 1 mm, 300 μ m, 50 μ m

L'image MEB, qui ne donne aucune information sur le relief, ne permet pas de justifier si la formation de ces dépôts circulaires est due à la précipitation autour d'un trou ou à l'évaporation de la goutte contenant la suspension de ferrihydrite lors du séchage. On remarque à plus grand grossissement et dans la Fig.16 le dépôt de l'oxyhydroxyde sous forme de plaques, caractéristiques du séchage d'un gel.

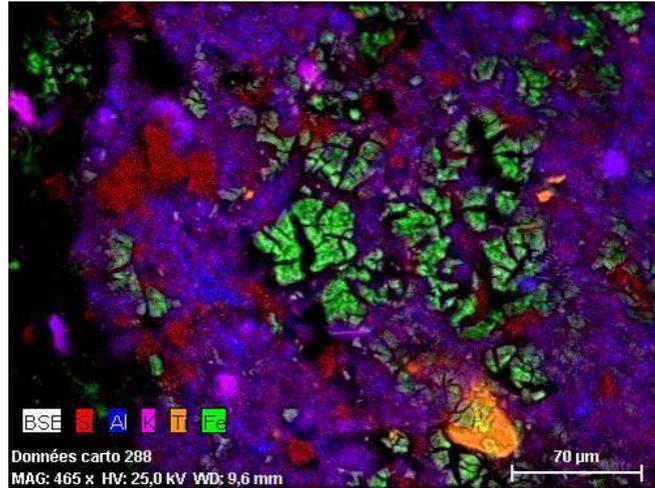


Fig.16 : Cartographie MEB/EDS (Fer, vert ; Aluminium bleu ; Silicium rouge)

Afin de caractériser la nature de la ferrihydrite, nous avons effectué un spectre de diffraction X de l'échantillon (anticathode de Cu $K\alpha_1$, $\lambda=1,54060\text{\AA}$). Les diffractogrammes, donnés dans la Fig.17, pour des échantillons de brique traité avec HCl 1M à T° ambiante et 6M à 90°C qui ont été obtenus après un temps d'exposition de 7h, présentent deux larges bandes centrées à $\sim 34^\circ$ et $\sim 61^\circ$ caractéristiques de la ferrihydrite 2-line très mal cristallisée et donc quasiment amorphe (Jan F. *et al.*, 2007; Jia *et al.*, 2006; Majzlan J. *et al.*, 2004). La ferrihydrite 2-line étant adsorbée sur un aluminosilicate, est donc bien stabilisée dans les deux cas (Schwertmann et Fischer, 1973).

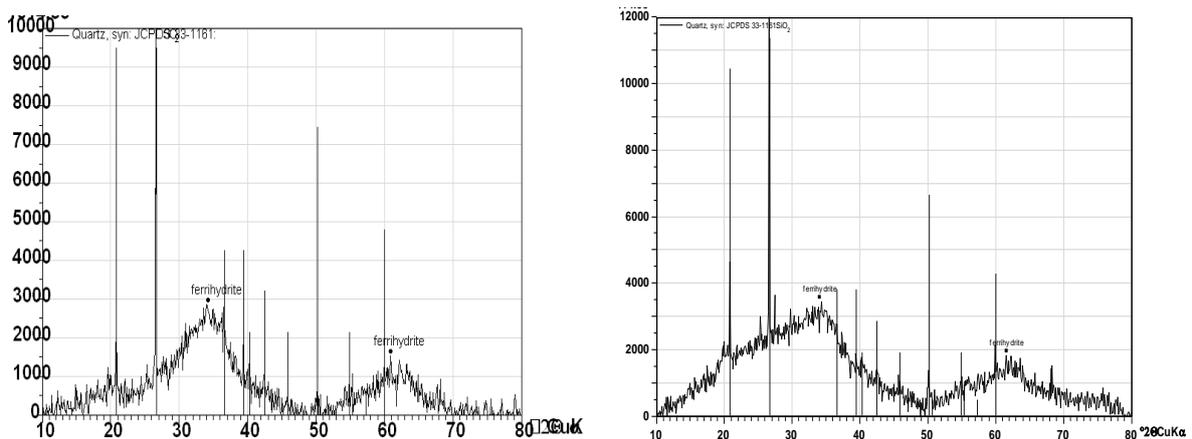


Fig.17 : Diffractogramme (anticathode de Cu $K\alpha_1$, $\lambda=1,54060\text{\AA}$ exposition 7h) de grains de brique traité avec HCl 1M à T° ambiante et 6M à 90°C après dépôt de ferrihydrite

Nous reportons dans la Fig.18 les courbes représentant le volume des pores en fonction de leur taille pour la brique lavée à l'eau, la brique traitée avec HCl 1M (24h T° ambiante) et la brique traitée avec HCl 6M (6h T = 90°C)

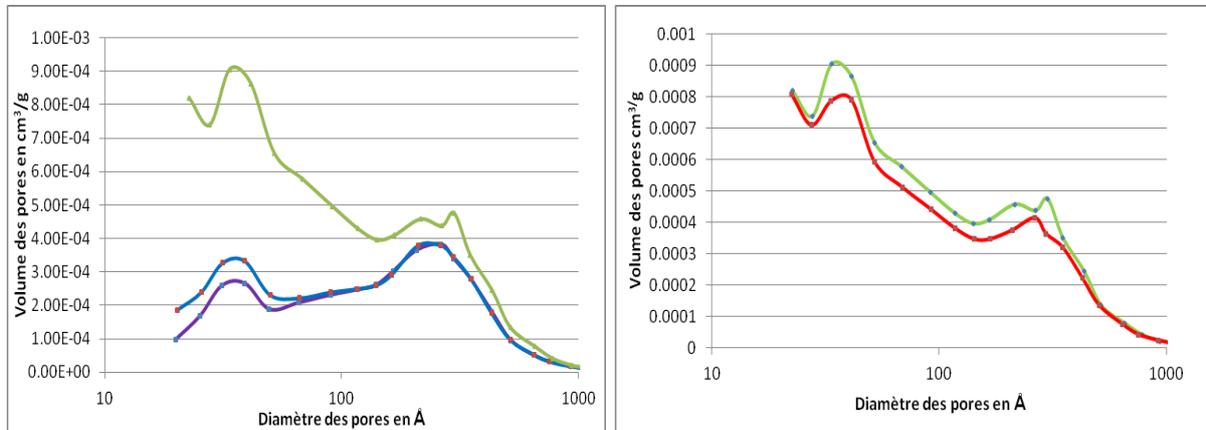


Fig.18 : Evolution des volumes poreux en fonction du diamètre des pores de particules de brique lavée (violet), traitée avec HCl 1M durant 24h (bleu) avec HCl 6M durant 6h (vert) et près addition de fer (rouge)

La méthode de détermination de la porosité BJH (Barrett, Joyner, Halenda) qui permet de calculer la répartition poreuse, en se basant sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption ou d'adsorption de l'isotherme, se limite à l'étude de la mésoporosité (taille comprise entre 20 et 500 Å). La présence de micropores n'a pu être déterminée, mais étant donnée l'allure de la courbe obtenue, la présence de micropores doit être considérée lors du traitement avec HCl 6M. Cette microporosité pourrait être responsable d'une partie de l'augmentation de l'aire spécifique qui passe de 31 à 76 m²/g. Si la population des pores au voisinage de 40 Å est légèrement augmentée, la population centrée au voisinage de 270 Å est hétérogène, avec une distribution poreuse plus large. Les résultats acquis actuellement ne permettent pas de montrer si les fissures observées sur l'image MEB jouent un rôle sur cette famille, mais on peut supposer qu'ils contribuent à l'augmentation de la porosité. L'addition de fer semble obstruer une partie des pores formés par l'attaque acide. De même que lors de l'addition de la ferrihydrite aux grains de brique traités avec HCl 1M, l'addition de ferrihydrite aux briques traitées avec HCl 6M, modifie la distribution des grands pores, augmente légèrement le volume poreux des petits pores

Nous verrons dans le chapitre 3, que les dépôts de fer se font principalement sur les grains de métakaolinite. L'aire spécifique des grains après traitement est doublée ($76\text{m}^2/\text{g}$) et les quantités de fer déposées après attaque HCl 6M sont supérieures ($18\text{mg}/\text{g}$) à celles observées après attaque HCl 1M, et devraient améliorer la qualité du support.

REFERENCES

- Anderson M.A., M.I.Tejedor-Tejedor et R.P. Stanforth (1986) Influence of Aggregation on the Uptake Kinetics of phosphate by Goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 19(7): p.632-637
- Barnett M.O., Jardine P.M., Brooks S.C. (2002) U(VI) adsorption to heterogeneous subsurface media: application of a surface complexation model. *Environ. Sci. Technol.* (36) 937-942
- Benjamin M.M., Slatten R.S., Bailey R.P., Bennett T. (1996) Sorption and filtration of metals using iron oxide coated sand. *Wat. Res.* Vol. 30. No 11, pp 2609-2620
- Benjamin M.M., Leckie J.O. (1981) Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on iron oxyhydroxide. *Journal Colloid Interface Sciences* 79(1), 209-221
- Benjamin M.M. (1983) Adsorption and surface precipitation of metals on amorphous iron oxyhydroxydes. *Environ Sciences Technology* 17(11), 686-691
- Bouزيد J., Elouear Z., Ksibi M., Feki M., Montiel A. (2008) A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. *Journal of Hazardous Materials* ; 152 ; 838–845
- Boujelben N., Bouزيد J., Elouear Z., Feki M., Jamoussif., Montiel A. (2008) Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents. *Journal of Hazardous Materials* ; 151 ; 103-110.
- Boujelben N., Bouزيد Z., Elouear Z. (2009) Adsorption of nickel onto natural iron-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems. *Journal of Hazardous Materials* ; 163 ; 376-382
- Billon G., Ouddane B., Recourt P. and Boughriet A. (2002b) Depth Variability and some Geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coast and shelf Science* ; 55 ; 167-181.
- Davis J.A., Leckie J.O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *Journal Colloid Interface Sci.* 67(1), 90-107
- Dinesh M., Charles U., Pittman Jr. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials* ; 142 ; 1-53.
- Edwine T., Khalil H., Evens E. (2008) Experimental and modeling studies of sorption of tetracycline onto iron oxides-coated quartz. *Colloids and surface A: Physicochemical Eng. Aspects* ; 327 ; 57-63.

- Filip J., Zboril R., Schneeweiss O., Zeman J., Cernik M., Kvapil P. and Otyepka M. (2007) Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* ; 41 ; 4367-4374
- Hansen B.Q., Kwan P., Benjamin M.M., Li C.W., Korshin G.V. (2001) Use of iron oxide coated sand to remove strontium from simulated Hanford tank waste. *Environ. Sciences Technology* ; 35 ; 4905-4909
- Hanna K. (2007) Adsorption of Aromatic carboxylate compounds on the surface of synthesized iron oxide-coated sands. *Applied Geochemistry* ; 22 ; 2045-2053
- Hanna K., Kone T., Medjahdi G. (2008) Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catalysis Communications* ; 9 ; 955-959
- Hiemstra T., Willem H., Riemsdijk V. (2009) A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ; 73 ; 4423-4436
- Hülya G.F., Peter S. Mikkelsen, Anna L. (2007) Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from storm water: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research* ; 41 ; 591-602
- Jambor J.L., and Dutrizac J.E.(1998) Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chem. Rev.*, 98 (7) 2549-2585
- Jan F., Radek Z., Oldrich S., Josef Z., Miroslav C., Petr K., and Michal O. (2007) Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.*; 41 ; 4367-4374
- Jia Y., Xu L., Zhen F., and Demopoulos G.P. (2006) Observation of surface Precipitation of Arsenate on Ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* ; 40 ; 3248-3253
- Lai C.H., Chen C.Y., (2000) Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. Ed: Department of Environmental Engineering and Sanitation, Fooyin Institute of Technology, 151 Ching-Hsueh Road, Ta-Liao Hsiang,
- Lo S.L. and Chen T.Y. (1997) Adsorption of Se(IV) and Se(VI) on an iron-coated sand from water. *Chemosphere*, Vol. 35. No. 5, pp. 919-930, 1991
- Khare V., Mullet M., Hanna K., Blumers M., Abdelmoula M., Klingelhöfer G., Ruby (2008) Comparative studies of ferric green rust and ferrihydrite coated sand : Role of synthesis routes *Solide State Science* ; 10 ; 1342-1351
- Lenoble V. (2002) Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. Thèse de doctorat, Université de Limoges, France
- Lenarda M., Storato L., Talon A., Moretti E., Riello P.(2007) Solid acid catalysis from clays : Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* ; 311 ; 537-543
- Majzlan J., Navrotsky A., and Schwertmann U. (2004) Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpie of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($(\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8})$), and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

- Michel F.M., Ehm L., .Antao S.M., Lee P.L., Chupas P.J., Liu G., Strongin D.R., Schoonen A.A., Philips B.L., Parise J.B. (2007) The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material *Science* Vol 316
- Miller J., Orbock Millers. (2007) Sediment-Trace Metal Interactions. In : *Contaminated Rivers : an overview*, pp. 33-67
- Parfitt R.L., R.J. Atkinson et R. St. C. Smart (1976) The mechanism of Phosphate fixation by Iron Oxides. *Soil Sci. Amer.Proc.*, 39: p. 837-841
- Selvaraju N., Pushpavanam S., (2009) Adsorption characteristics on sand and brick beds. *Chemical Engineering Journal* ; 147 ; 130–138
- Scheinost A.C., Abend S., Pandya K.I., Sparks D.L. (2001) *Environ. Sci. Technol.* ; 35 ; 1090-1096
- Schwertmann U. and Cornell R.M (1991) Iron oxides in the laboratory Preparation and Characterization VCH 89-94
- Schwertmann U. and Fischer W.R (1973) Natural “amorphous” ferric hydroxide *Geoderma*, 10 237-247
- Sharma S.K., Branislav Petrushevki., Jan C.S. (2005) Biological iron removal from groundwater: a review. *Journal of water Supply : Research and Technology-AQUA* ; 54.4
- Spadini, L., Manceau A ; Schindler P. ; Charlet L. (1995). *Journal Colloid Interface Science* ; 184 ; 73-86
- Tardy Y. (1980) *Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches. Tarbes : Editions Eléments.* 239 p.
- Trivedi P. ; Axe L. (2001) *Journal Colloid Interface Science.* ; 244 ; 221-229
- Walter M., Arnold T., Reich T., Bernhard G. (2003) Sorption of Uranium(VI) onto Ferric Oxides in Sulfate-Rich Acid Waters. *Environ Sci. Technol.*; 37; 2898-2904
- Yiwei Deng (1997) Formation of iron (III) Hydroxides from homogeneous solutions. *Wat. Res.* Vol.31, N°6, pp.1347-1354

Chapter 3

Physicochemical, Crystalline and Morphological Characteristics of bricks used for ground waters purification in Bangui region (Central African Republic)

Article soumis au journal « Applied Clay Science »

Corresponding author :

E-mail address: Abdel.bougrhiet@univ-lille1 (A. Bougrhiet)

Dans le chapitre 1, nous avons montré qu'il existe un problème de pollution par le fer dans certaines eaux de forages de la Région de Bangui en République Centrafricaine, rendant ces forages inexploitable. Après avoir passé en revue dans le chapitre 2, les méthodes de déferrisation, nous avons proposé d'optimiser le procédé de traitement par adsorption de ce métal en remplaçant le sable (généralement utilisé comme support de l'hydroxyde de fer) par de la brique, matériau constitué en partie d'argile.

Un sol argileux, provenant de la région de BANGUI (République Centrafricaine) est couramment utilisé par la population locale en vue de la fabrication de briques artisanales pour la construction d'habitations. Dans ce chapitre, dans un premier temps nous avons caractérisé la composition chimique de ce sol au moyen de plusieurs techniques :

- Spectroscopie d'Emission Atomique par Plasma : après mise en solution d'échantillons de sol par fusion alcaline, nous avons pu déterminer par cette technique la composition élémentaire moyenne de ce matériau,
- Diffraction Rayons X : cette méthode nous a permis d'identifier d'abord la minéralogie du sol à l'état brut puis celle du sol modifié suite à une élévation

de température jusqu'à atteindre le domaine de température nécessaire à la fabrication de la brique,

- Analyse Thermo-Gravimétriques et Analyses Thermiques Différentielles : ces deux méthodes associées à un spectromètre de masse nous ont permis de suivre les transformations thermo-chimiques d'échantillons de sol, d'identifier les produits de dégradation libérés et de quantifier les pertes de masses sous l'effet d'une augmentation progressive et contrôlée de la température du matériau, de la température ambiante jusqu'à 1100°C,
- Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier : cette technique nous a permis de mettre en évidence la kaolinite comme argile prédominante dans ce sol et suivre sa dégradation thermique vers une forme alumino-silicate plus désordonnée : la métakaolinite,
- Résonance Magnétique Nucléaire du solide, noyaux ^{27}Al et ^{29}Si : cette technique nous a permis d'examiner l'environnement atomique des noyaux ^{27}Al et ^{29}Si présents dans les composés argileux du sol, puis de suivre l'évolution progressive des spectres RMN au cours de leur dégradation thermique jusqu'à l'obtention de la brique,
- Analyse BET (selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller) et BJH (proposée par Barrett, Joyner et Halenda) : ces méthodes nous ont permis de mesurer les surfaces spécifiques, et d'établir la distribution des pores ainsi que d'évaluer les volumes et tailles des pores existant à la surface des grains de brique pilée,
- Microscopie Electronique à Balayage (MEB) : cette technique nous a permis d'effectuer une série d'analyse microphotographique, texturale et morphologique de la surface des grains de brique.

ABSTRACT

The development and improvement of natural water and wastewater purification technologies utilizing low-cost raw materials like brick are necessary to make

possible easy application in poor countries. Thus, to assess the applicability in treating ground waters contaminated by soluble iron in Bangui region (Central African Republic) systematic studies on crushed bricks and thermally-treated starting material_ which had been commonly used to make bricks by local craftsmen_ were undertaken in the present work. Their chemical and mineralogical composition as well as their crystalline morphological and surface properties were determined by combining several techniques: Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR), ThermoGravimetric (TGA) and Differential Thermal (DTA) Analyses, X-Ray Diffraction (XRD), ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy, Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM); an apparatus equipped with an Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)]. As a whole, it was shown that the thermal treatment of raw soil particles used by African population led to an interesting mesoporous material on which soluble iron was adsorbed and oxidized to form FeOOH preferentially deposited onto clays surfaces composed mainly of disordered metakaolinite.

Keywords: brick, kaolinite, metakaolinite, adsorption, iron oxides, water treatment, clays, mesoporous material, groundwater, ferrous ion.

1. INTRODUCTION

Numerous water-treatment processes had been used in the past to remove metallic pollutants from ground- and surface- waters. Among them, adsorption methods are nowadays currently considered as economic, efficient and low-cost technologies for water purification in rural and urban areas lacking centralized water supplies. For that purpose, various cheap materials like: metal oxides (Litter *et al.*, 2010; Wu and Zhou 2009 ; Maliyekkal *et al.*, 2009; Chang *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2010; Chang *et al.*, 2010); zeolites (Rios *et al.*, 2008; Wang and Peng, 2010; Qiu and Zheng, 2009; Motsi *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2009); iron oxide-coated sand (Boujelben *et al.*, 2009); and clay minerals (Jian *et al.*, 2010; Oubagaranadin *et al.*, 2010a,b; Ouhadi *et al.*, 2006; Novakovic *et al.*, 2008; Stathi *et al.*, 2007; Viera *et al.*, 2010), had recently been tested to demonstrate their capacity of metal removal from contaminated waters. But, the resolution of specific water problems encountered in poor/rural communities of developing countries had further necessitated the

elaboration of proven and locally more adapted water-treatment procedures at low costs. In the last few years, the ability of crushed bricks used as a cheap material to remove soluble toxic metal contaminants from wastewaters had been evidenced (Aziz *et al.*, 2008; Djeribi and Hamdaoui, 2008). Particularly, the sorption characteristics of brick were found to be better than those of sand (Selvaraju and Pushpavanam, 2009; Boujelben *et al.*, 2009; Arias *et al.*, 2006; Han *et al.*, 2006a,b) and to increase with the quantity of oxides and/or hydroxides of iron, aluminum and manganese associated with the material (Boujelben *et al.*, 2008). Furthermore, the adsorption performance of crushed bricks for a wide variety of salts was found to be comparable with that of activated charcoal (Yadav *et al.*, 2006; Selvavaju and Pushpavaram, 2009). Our preliminary works on crushed bricks showed excellent data about their capacity to remove dissolved iron(II) from ground waters sampled in some wells of Bangui region in the Central African Republic. Indeed, these ground waters do necessitate a purification treatment before any domestic uses because they are strongly polluted by dissolved iron at concentration levels reaching up to 10 milligrams per liter; These waters when exposed to air oxygen turn rapidly cloudy and in reddish brown color (revealing the formation/precipitation of colloidal iron oxides/hydroxides on which bacteria are trapped, proliferate, and hence, can cause health problems among local population), then become organoleptic, undrinkable, and in addition inappropriate to get washed and to do the laundry. However, to enhance the efficiency of water purification processes with brick pellets, this adsorbent must be improved and modified in its chemical nature, crystalline structures, surface properties and preparation proceedings. Before undertaking this complex task involving the consideration of many physicochemical parameters, we have preliminary focused our attention on the determination of the chemical composition and crystalline/ morphological characteristics of the crude brick, as well as by examining the different chemical and crystalline transformation of the starting material (which is a clays-rich soil extracted at about 0.2 m below ground) at temperatures commonly used to make bricks by local craftsmen living in Bangui region, Central African Republic. Another objective of the present work has been to better understand the own adsorbent capacity of crushed bricks before carrying out on them any subsequent chemical/thermal treatments that could be interesting to

optimize their physicochemical properties for a variety of cation and anion forms of pollutants.

2. EXPERIMENTAL

Bricks were made by craftsmen and used for construction activity by local people in Bangui region (Central African Republic), see Fig.19.



Fig.19 : Basic ovens used by African craftsmen to make bricks in Bangui region (Central African Republic)

Bricks makers extracted starting material directly near their homes at 0.2 m below ground. Briefly, extracted soils were mixed with water and the obtained mud was shaped manually; Resulting air-dried (48hours) bricks were placed in efficient stackings with air flows in order to constitute a basic oven_ that were built simply on ground, as shown in Fig.19_heat treated with dry wood for a period of about three days at temperatures ranging from 500° to 900°C and cooled progressively up to ambient temperature during two / three days. In order to increase the surface area of the brick material, this latter was broken in grains manually by using a hammer. The brick particles were afterwards sieved with a mechanical sieves and the fraction containing particles sizes varying from 0.7 to 1.0 mm was kept for our experiments. This fraction was washed with Milli-Q water and then decanted. After settling, the water was eliminated and brick grains were dried at 105°C. The dried solid particles thus obtained were ready for the following chemical treatments: (i) 1M HCl leaching during one day; (ii) a deposition of FeOOH onto brick grains through the precipitation of a 0.25M ferric nitrate solution in the presence first of a 6 M NaOH solution and

second of a 1M NaOH solution in order to adjust pH at 6 - 7; and (iii) finally, the resulting pellets were washed several times with Milli-Q water in order to eliminate the excess of FeOOH not attached to grains before using them for purification of ground waters contaminated by iron(II) ions according to an adsorption/oxygenation process that was previously described by Sharma and his coworkers (2001).

The alkaline fusion AFNOR procedure (AFNOR, 2004) was used in this work for carrying out the total attack of soil brick samples and for determining the total contents of elements. Briefly, 200 mg of ground solids were put inside a platinum crucible, heated progressively up to 450°C for 1h, and maintained at this temperature during 3h. After that, firstly the crucible was cooled at room temperature and secondly 200 mg of lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) and 800mg of lithium metaborate (LiBO_2) were both loaded in this crucible and heated at 1000-1100°C in order to obtain a total dissolution of the mixture in a time frame of 10 mn. After cooling, the resulting residue was dissolved with 200 mL of a 0.5M nitric acid solution.

The physical characteristics (specific surface area, specific volume and pore size distribution) of starting material which was used to make bricks and raw brick were determined by the nitrogen adsorption isotherm (BET analysis) using Sorptomatic 1990 Carlo Erba at 77°K.

Microphotographies of brick surfaces were obtained by using an environmental scanning electron microscope (ESEM, QUANTA 200 FEI). Elemental analyses of solid samples were performed using ESEM/EDS (ESEM, QUANTA-200-FEI, equipped with an Energy Dispersive X-Ray Spectrometer EDS X flash 3001, QUANTAX 400, ROENTEC/BRUKER). For these analyses, samples were previously coated with thin carbon film in order to avoid the influence of charge effect during the ESEM operation; EDS measurements were carried out at 20 kV at high vacuum (10^{-6} Torr) and the maximum pulse throughput was 20 kcps.

X-Ray Diffraction (XRD) analysis was performed on treated and untreated brick/soil grains using a Bruker Endeavor D4 diffractometer at a scan speed of $1^\circ 2\theta$ in 2 mn and a step size of 0.02° using a Ni-filtered $\text{Cu-K}\alpha$ radiation. The $\leq 2 \mu\text{m}$ -clays fractions__which were extracted from broken brick particles__were prepared as

smears oriented on glass slides. The semi-quantitative values were deduced from XRD peak heights and surfaces according to Holtzapffel (1985).

Elemental analyses of solids were performed using a CHNS apparatus THERMO model FlashEA 112.

Fourier Transforms Infra -Red spectroscopy (FTIR) was used in the present work to identify inorganic functions/groups in brick and in starting material before and after its thermal transformation. The equipment employed was a monoreflexion ATR (Attenuated Total Reflection) diamond Brüker spectrometer, model VECTOR 22 equipped with a Goldengate.

ThermoGravimetric Analysis TGA and Differential Thermal Analysis (DTA) on starting material (which was a soil originated from Bangui region) were performed using a SETARAM apparatus model TGA-92 coupled to a MS spectrometer. TGA and DTA analyses permitted us to detect, follow, and identify the different thermo-chemical transformations/degradations of the study sample in response to a temperature increase. About 27.6 mg of soil powder were loaded in a platinum crucible and heated progressively from room temperature to 1050°C with a heating rate of 5°C/mn and an air flow of 75 mL/mn. ^{27}Al solid-state magic angle spinning NMR spectra were obtained at 208.4 MHz on a Brüker Avance 800 (18.8T) multinuclear spectrometer equipped with a 3.2 mm probe. The spinning rate of the 3.2 mm zirconia rotor was 24 KHz. Single-pulse sequences were applied with a pulse time of 1 μs ($\pi/10$ flip angle), 1024 scans, and a recycle delay of 2s. The ^{27}Al chemical shifts were referenced to $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. ^{29}Si solid-state magic angle spinning NMR spectra were obtained at 79.4 MHz on a Brüker Avance 400 (9.4T) equipped with a 7 mm probe. The spinning rate of the 7-mm zirconia rotor was 5KHz. Single-pulse sequences were applied with a pulse time of 5 μs ($\pi/2$), the number of scans ranging from 1920 to 8190 and a recycle delay of 30s. The ^{29}Si chemical shifts were referenced to tetramethylsilane (TMS).

3. RESULTS

3.1. Chemical and mineralogical composition of starting material and brick

Starting material__Soils from Bangui region in Central African Republic is nowadays widely exploited by local population for making house bricks. Alkaline fusion was

performed on Bangui-soil samples as described previously (AFNOR 2004), and the resulting salts were subsequently dissolved in nitric acid Milli-Q water and analyzed by ICP-AES. The results showed the predominance of the elements combined to oxygen in the following order (see Table 1).

Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Loss of ignition	Total (Σ)	n
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
Bangui soil	74.51 ±1.42	12.84 ±1.58	2.49 ±0.22	0.11 ±0.03	0.28 ±0.05	0.40 ±0.13	0.17 ±0.02	1.60 ±0.14	1.47 ±0.10	6.40 ±1.07	100.50	4
Raw brick	67.33 ±2.88	19.31 ± 1.66	6.30 ±1.23	0.04 ±0.01	0.43 ±0.02	0.13. ±0.02	<DL	1.01 ±0.31	1.74 ±0.40	5.60 ±0.38	101.30	4
1-M HCl Leached brick	69.00 ±3.54	18.06 ±0.91	5.61 ±0.93	0.03 ±0.02	0.33 ±0.01	<DL	<DL	1.05 ±0.35	1.63 ±0.31	4.60 ±1.64	100.30	6
FeOOH coated brick	68.97 ±2.02	17.39 ±1.18	6.92 ±1.39	0.03 ±0.01	0.21 ±0.05	<DL	<DL	0.73 ±0.25	1.49 ±0.24	4.85 ±0.91	100.6	5

Table 1 : Chemical compositions of Bangui soil, raw brick and FeOOH-coated brick analysed by ICP-AES. For each of these materials, “n” represented the number of samples analyzed and the data obtained were used for assessing the absolute error mentioned in wt.% values

DL: detection limit

SiO₂ > Al₂O₃ > Fe₂O₃ > K₂O ≅ TiO₂ > CaO > MgO ≅ Na₂O ≅ MnO.

The XRD diffractogram of an untreated (raw) soil sample revealed the existence of several reflections assigned mainly to (see Fig.20).

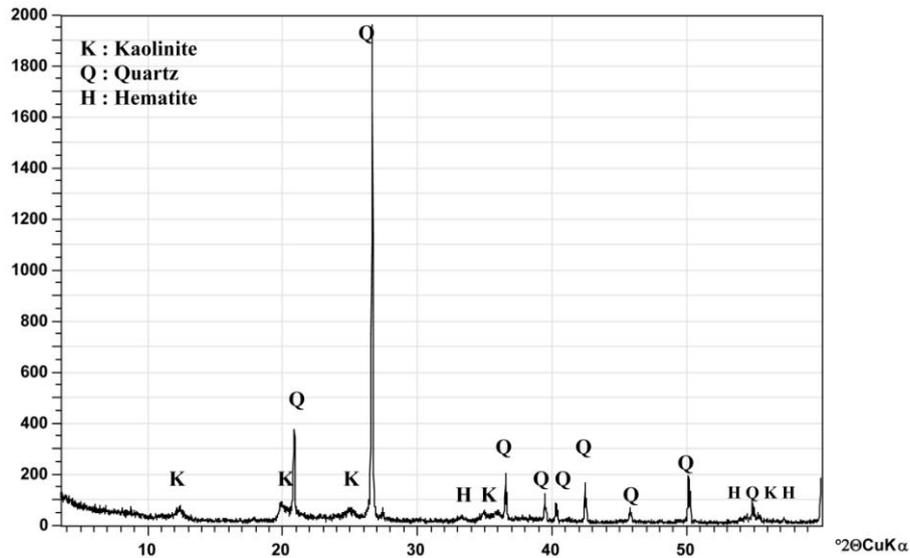


Fig.20 : Typical XRD diffractogram of an untreated Bangui-soil sample

Quartz (SiO_2), kaolinite [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] and hematite (Fe_2O_3). Also, when a soil sample was first decarbonated and the $\leq 2\mu\text{m}$ clays-rich fraction was second extracted, the XRD analysis of the recovered particles indicated the presence of illite in addition to kaolinite as the predominant clay minerals (see Fig.21).

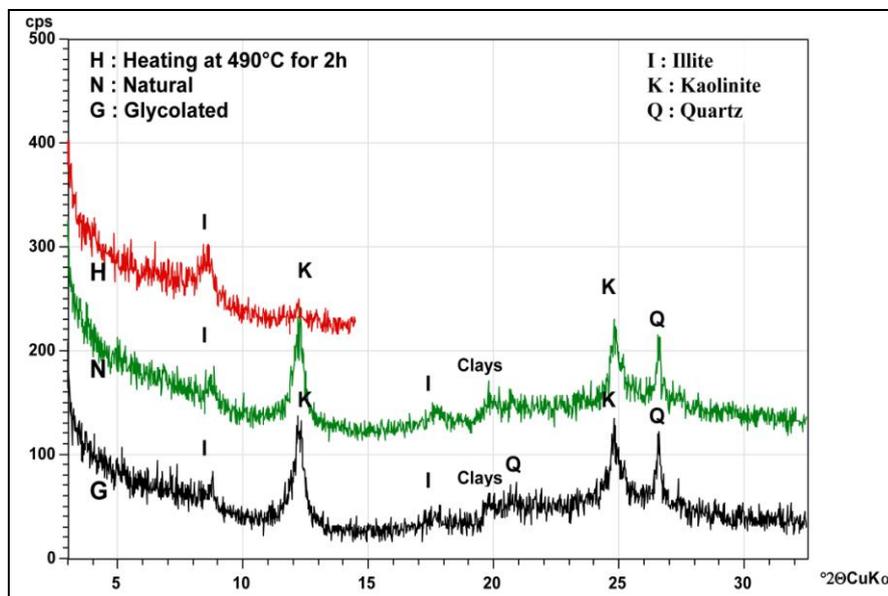


Fig.21 : Oriented diffraction patterns on glass slides of the $<2\mu\text{m}$ clays-rich fraction extracted from Bangui soil: ___air dried; EG, after ethylene-glycol salvation; H, after heating the sample at 490°C

Note that, when heating sample at 490°C for two hours, the XRD bands ascribed to kaolinite disappeared (see Fig.21) because of the dehydroxylation (calcination) of

kaolinite to produce metakaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), as evidenced below by using the TGA and DTA techniques. As for illite, this clay was found to be stable at 490°C , and no enhancement /increase of its XRD band at $\sim 8.8^\circ 2\theta$ was observed after adding ethylene glycol to $\leq 2\mu\text{m}$ particles (see Fig.21), confirming the non- expandable structure of this mineral (in contrast to the smectite structure). According to Holtzapffel (1985), the semi-quantitative analysis permitted us to assess roughly the mass percentages of kaolinite and illite present in the $\leq 2\mu\text{m}$ soil fraction extracted from several soil samples: we found $\sim 90\%$ for kaolinite, and $\sim 10\%$ for illite. From analytical and XRD data (see Table 1 and Fig.21), it was further possible to quantify the various minerals in the raw starting soil by the following approximations: (i) Al_2O_3 was attributed mostly to both kaolinite and illite of ideal compositions; (ii) the amount of SiO_2 which was not contained in kaolinite and illite was assumed to be present in the form of quartz; and (iii) Fe_2O_3 was taken to be present thoroughly in the form of hematite. Under these assumptions, the mineralogical composition of Bangui - soil was roughly: quartz (55 - 61%); kaolinite (28 - 30%); hematite ($\leq 4\%$); illite ($\sim 2 - 4\%$) and to a lesser extent, mica ($\leq 1\%$) feldspar ($\leq 1\%$), as evidenced by ESEM/EDS data (see below). The infrared spectra of Bangui soil before and after calcination at 500°C for 2h are shown in the Fig.22B, C.

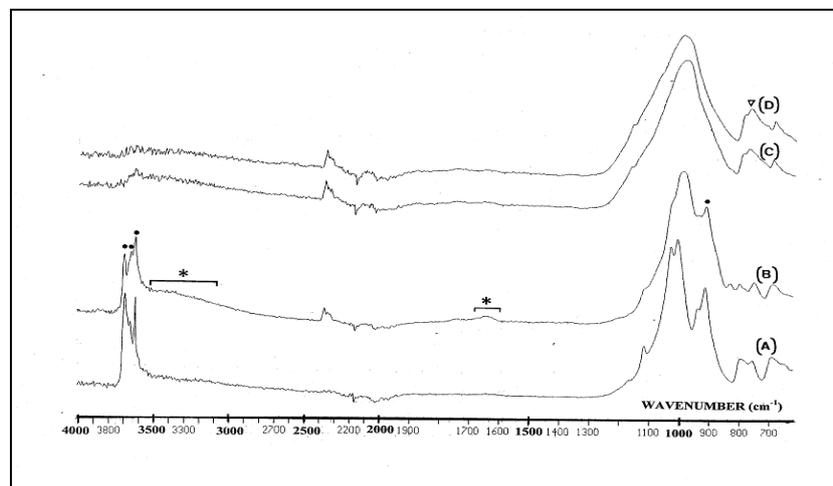


Fig.22 : FTIR spectra of : (A) a synthetic mixture of kaolinite and local sand (40-60 wt.%); (B) a (raw) Bangui-soil sample at room temperature; (C) Bangui soil after its thermal treatment at 500°C for 2hours; and (D) brick really made by local craftsmen in Bangui region. FTIR bands ascribed to: (●) kaolinite; (*) water molecules when physisorbed on clay material; and (▼) the structural transformation kaolinite \rightarrow metakaolinite at 500°C .

Before any thermal treatment, it could be seen that the spectrum observed was enough comparable to that obtained for a mixture of kaolinite (40%) and quartz (60%) (see Fig.22A), suggesting that these two minerals predominated in the study soil; The spectrum of Bangui soil (see Fig.22B) exhibited the following specific features : (i) three IR peaks at 3620, 3655 and 3695 cm^{-1} due to structural hydroxyl groups in kaolinite (Panda *et al.*, 2010; Buhl *et al.*, 1997; Suraj *et al.*, 1997; Saikia *et al.*, 2003; Alkan *et al.*, 2005); (ii) an intense and broad band spreading from $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ to $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ and corresponding to the vibration of water when physisorbed on the surface of kaolinite (Belver *et al.*, 2002; Madejova, 2003; Dudkin *et al.*, 2004; Panda *et al.*, 2010); (iii) a weak IR peak at 1630 cm^{-1} due to the presence of physisorbed water in the clay material of Bangui-soil and assigned to H-O-H bending (Panda *et al.*, 2010; Fernandez-Jimenez *et al.*, 2008; San Cristobal *et al.*, 2010); and (iv) a high IR peak at 910 cm^{-1} ascribed to vibrations of inner OH groups in $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ bonds in the kaolinite structure (San Cristobal *et al.*, 2010; Suraj *et al.*, 1997; Panda *et al.*, 2010). When a soil sample was heated at 500°C for two hours, some significant variations were observed in the infrared peak pattern (Fig.22C). As a whole, thermal treatment caused the IR bands in the 3620 – 3695 cm^{-1} and 911 cm^{-1} regions attributed to the vibrations of hydroxyl groups of kaolinite and physisorbed water to disappear, as observed previously (e.g., Feng *et al.*, 2009). These observations indicated the formation of amorphous / disordered metakaolinite phase in the soil sample (as evidenced by XRD) as a result of distortions in the tetrahedral and octahedral sheets of the kaolinite structure (San Cristobal *et al.*, 2010). This structural transformation was confirmed by the shifting of the narrow FTIR peak at 795 cm^{-1} towards 811 cm^{-1} during the thermal treatment of the sample at 500°C (see spectra B and C of Fig.22); Indeed, the new (relatively intense and broad) band at 812 cm^{-1} resulted from the dehydroxylation of kaolinite in the brick and characterized the extent of disorder in the thermally-generated metakaolinite structure (Konan *et al.*, 2009). This phenomenon was also detected in Bangui brick, as shown in Fig.22D.

The thermo-gravimetric analysis (TGA) and the differential thermal analysis (DTA) of a Bangui-soil sample were shown in Fig.23. There was initially a weak mass drop below 215°C which corresponded to physisorbed and interlayer water loosely bound to clays present in the study soil (Temuujin *et al.*, 2002; Kakali *et al.*, 2001; Tămășan

et al., 2010; Ptáček *et al.*, 2010a,b; Cheng *et al.*, 2010; Panda *et al.*, 2010). This drying process led to a mass reduction of about 2.4 wt.% (see Fig.23). A second “badly-defined” mass loss step was observed from 210°C to 385°C (see Fig.23), and was partly attributed to the removal of strongly-bonded water molecules present in the first coordination sphere of the interlayer ions (Panda *et al.*, 2010). Note that, on the course of this second step, the thermal decomposition of organic matter in the soil further took place; Indeed, the combustion of organic matter started at temperatures higher than 300°C, and the DTA curve showed the appearance of a weak exothermic peak overlying the presumed endothermic one corresponding to H₂O strongly embedded inside clay sheets (Ptáček and al., 2010a,b; Cheng *et al.*, 2010). Finally, at higher temperatures an endothermic peak appeared at ~ 450°C in the DTA plot of the soil sample and was ascribed to the kaolinite dehydroxylation, as observed previously (Ptáček *et al.*, 2010a,b; Tămășan *et al.*, 2010): hydroxyl groups in clays condensed and dehydrated, leading to a weight loss of about 3wt.%, and TGA plot indicated the formation of a disordered metakaolinite phase (e.g., Feng *et al.*, 2009; Panda *et al.*, 2010; Ptáček *et al.*, 2010a,b; Cheng *et al.*, 2010) . Illite was also subject to a H₂O mass drop (~ 0.36 wt.%) commencing at 450°C up to 600°C and corresponding to a dehydroxylation process similar to that observed for kaolinite (Carroll *et al.*, 2005). This phenomenon was detected in the DTA curve (an overlapping observed from 400 to 600°C; see Fig.23A) as well as in the MS spectrum (a weak trail behind the H₂O peak that was ascribed to the loss of kaolinite water; see Fig.23B).

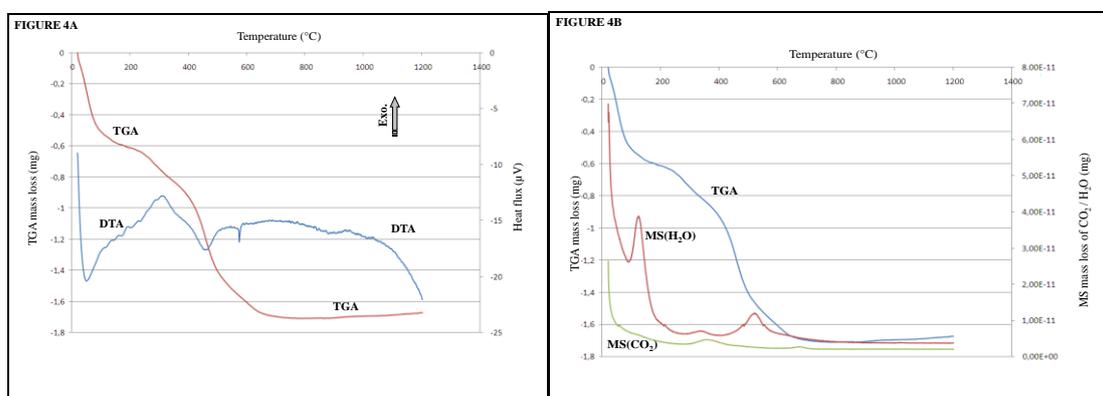


Fig.23 : (A) Thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), and (B) Mass spectrometric (MS) analysis of a Bangui-soil sample.

These interpretations were sustained by MS analyses of H₂O vapor generated during thermal soil decomposition, showing the appearance of two MS peaks during the course of the 1st step and the 2nd step of the TGA curve (see curve MS(H₂O) in Fig.22B). In the assumption that the global loss of water molecules in kaolinite and illite structures resulted mostly from their dehydroxylation, it was possible to assess the weight percentages of these minerals in the study sample: we found 22 - 23 wt.% for kaolinite and ~ 3.9 wt.% for illite. From this result, the weight percentage of metakaolinite generated during the thermal treatment could be estimated: 20 - 21 wt.%. In addition, it should be noted that: (i) a sharp peak appeared in the DTA curve at 575°C and was attributed to the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition of quartz; (ii) an inflection point appeared at ~ 930C, indicating that metakaolinite was transformed into a cubic spinel phase (2Al₂O₃ - 3SiO₂) with no change of sample mass (Castelein *et al.*, 2001; Heide *et al.*, 2006; Frost *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2004; Ptáček *et al.*, 2010a,b); and (iii) in the MS spectrum shown in Fig.22B appeared a CO₂ peak at 600 - 650°C ascribed to the thermal decomposition of carbonates in the soil sample. Note that the intensities of the two CO₂-gas peaks detected in curve MS(CO₂) of Fig.22B for organic matter and carbonates were in agreement with the amounts of organic and inorganic carbons determined in Bangui soil by CHNS analysis: [C]_{inorg.} = (0.06 ± 0.01) wt.% and [C]_{org.} = (0.29 ± 0.02) wt.% and a ratio [C]_{org.}/ [C]_{inorg.} ≅ 5.

Brick __ Using alkaline fusion procedure (AFNOR, 2004), chemical compositions of crushed bricks before and after different chemical treatments were reported in Table 1. As a whole, the results obtained for raw brick showed the predominance of SiO₂ (~ 67 wt.%), Al₂O₃ (~ 19 wt.%), and Fe₂O₃ (~ 6 wt.%), and to a lesser extent, TiO₂ (~ 1.74 wt.%), and K₂O (~ 1.01 wt.%). After leaching brick pellets with a 1M HCl solution at ambient temperature for one day and after precipitating ferric nitrate with NaOH __ first with a 1M NaOH solution and second with a 0.1M NaOH adjust pH = 6.5 - 7.0 on crushed bricks and after washing them with distilled water in order to eliminate the excess of iron and hydroxide(s) __ analytical data revealed a slight increase of Fe₂O₃ deposited on the brick grains surfaces with total amounts reaching up to 7 wt.% (in comparison with ~ 5 wt.% in the initial product).

Brick is currently made by craftsmen living in Central African Republic at oven temperatures presumably ranging from $> 500^{\circ}\text{C}$ to $< 900^{\circ}\text{C}$: these temperature limits will be justified in the following text. As demonstrated above on thermally treated soils originated from Bangui region, XRD patterns of solids generated at 490°C (see Fig.22B) showed intense reflections attributed to quartz and lower XRD peaks ascribed to illite (kaolinite was instead decomposed into metakaolinite which was hardly observed by XRD because of its amorphous characteristics (e.g., Wang *et al.*, 2005; Suraj *et al.*, 1998). The ^{29}Si NMR spectra of crushed raw brick and its $\leq 2\ \mu\text{m}$ fraction (which was composed mainly of clays-rich particles) (see Fig.23) displayed both a weak and thin resonance signal at $-107\ \text{mg/L}$ assigned to silicon atoms in quartz grains (which were not thoroughly eliminated during sieving operations), and a broad ^{29}Si peak at $-90\ \text{mg/L}$ attributed to ^{29}Si atoms in Q3 “sheet-like” layers (Zibouche *et al.*, 2009). Note that this Q3 resonance was affected first by the presence of illite in our samples (Carroll *et al.*, 2005; Zibouche *et al.*, 2009) and second by angular changes in Si-O-Si(Al) bonds during kaolinite dehydroxylation that resulted in the formation of metakaolinite (Rios *et al.*, 2009). The ^{27}Al NMR spectra of crushed brick and its $\leq 2\ \mu\text{m}$ clays-rich fraction (see Fig.23) displayed three resonances with maxima at $4.7\ \text{mg/L}$ (assigned to 6-coordinated Al), $30\ \text{mg/L}$ (ascribed to 5-coordinated Al) and $60\ \text{mg/L}$ (attributed to 4-coordinated Al).

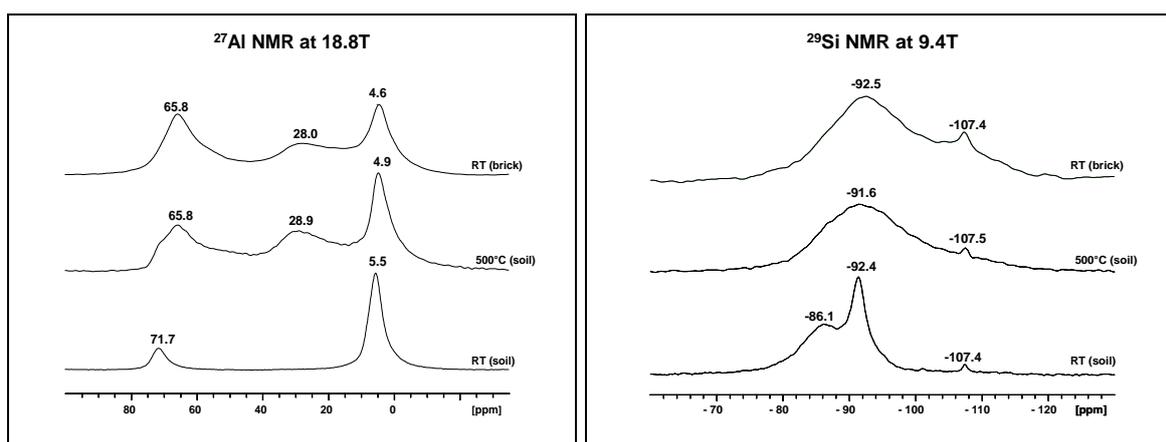


Fig.24 : Typical ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectra of Bangui soil (before and after thermal treatment at 500°C for 2 hours) and brick made by African craftsmen living in Bangui region (Central African Republic)

On the other hand, the ^{27}Al spectrum of the $\leq 2\ \mu\text{m}$ fraction extracted from a Bangui soil sample showed an intense peak at $6\ \text{mg/L}$ ascribed to 6-coordinated ^{27}Al atoms

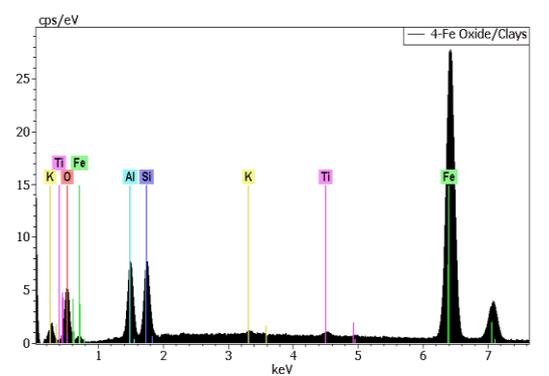
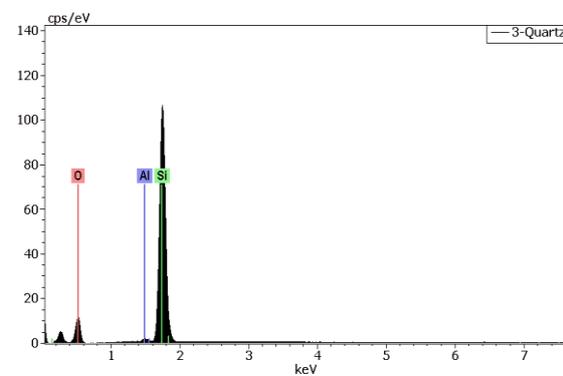
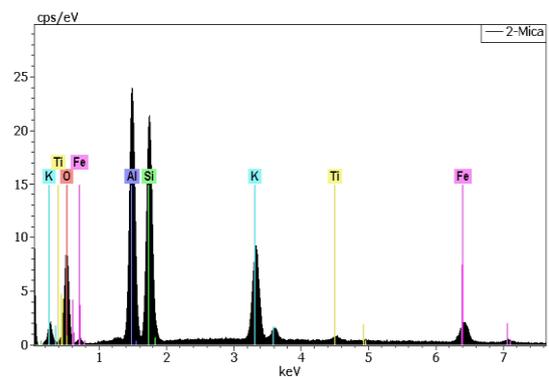
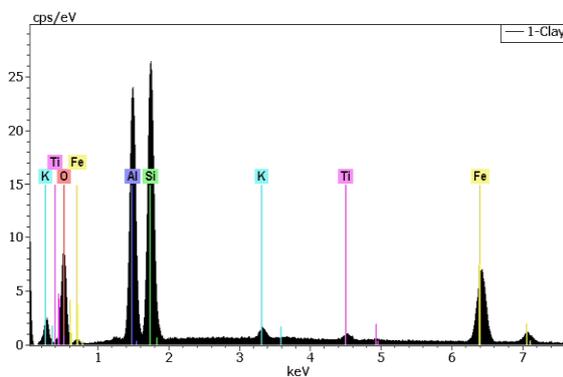
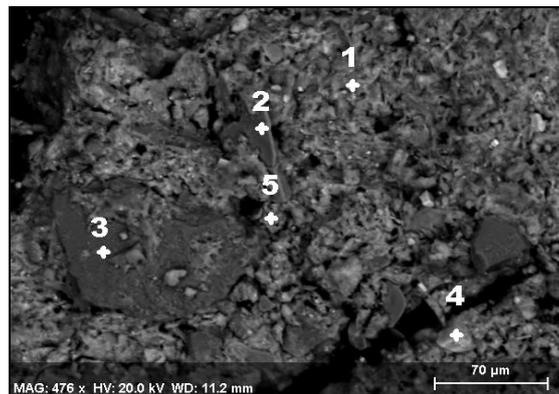
in the kaolinite structure (Rios *et al.*, 2009; Zibouche *et al.*, 2009) and a weaker peak at 71 mg/L assigned partly to 4-coordinated ^{27}Al atoms in the illite structure (Carroll *et al.*, 2005) ; Also, a thermal treatment of this fraction at 500°C led to the appearance of metakaolinite ^{27}Al peaks (at 60 mg/L, 30 mg/L and 4.7 mg/L) in addition to the ^{27}Al resonance at ~ 70 mg/L was attributed, at least partially, to a ^{27}Al peak in illite, because this latter mineral was still thermally stable at the temperature used, as suggested by Carroll and his coworkers (2005).

To summarize, first the absence of kaolinite in Bangui brick showed minimum temperatures in ovens used by local craftsmen were > 500°C and second illite was found to be always detected in this material, suggesting that during the brick-making process maximum oven temperatures remained lower than ~ 900°C from which could take place an irreversible structural breakdown (Carroll *et al.*, 2005). This also explained the absence of mullite in the brick that could be generated from metakaolinite if oven temperatures reached 1050°C (Castelein *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2004; and Chakraborty, 2003).

3.2. Physico-chemical properties of brick pellets for iron(II) removal from ground waters

Our preliminary results of filter tests showed that brick pellets were highly efficient to removing dissolved iron(II) from ground waters of Central African Republic at pH values ranging from 5 to 6. The mechanism of Fe(II) oxidation/adsorption on brick surfaces is beyond the scope of the current work, although it is the subject of our actual research. However, we have already excluded a Fe^{2+} - removal mechanism *via* the intervention of Mn(III) and/or Mn(IV) oxide(s)/hydroxide(s) because these latter represent less than 0.04% of the total weight mass of the studied brick. Instead, we believe that the good Fe^{2+} - adsorption capacity properties observed during our filtration experiments are intimately related to the mineralogy of the brick material and more particularly to the presence of the clay : metakaolinite (and to a lesser extent, illite because of its low content in Bangui soil)). Indeed, metakaolinite was found to be a structurally complex amorphous material (Dong *et al.*, 2009; Belloto *et al.*, 1995; Gualtieri and Bellotto, 1998) with alumina polyhedron sheets (with stacking of its

hexagonal layers): this structure conferred to this mineral specific area/porosity/adsorption characteristics which are sometimes compared with those observed for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Xu *et al.*, 2009; Dong *et al.*, 2009). Fig.25 shows a typical ESEM micrograph of HCl-leached brick. EDS analysis on micro-specimens surfaces allowed differentiating quartz grains (with high silicon EDS peaks and lack of aluminum EDS peaks), clay agglomerates (with high Al and Si EDS peaks), and hematite (with high iron EDS peaks), and even minerals at low contents: mica and feldspar, as shown in Fig.25.



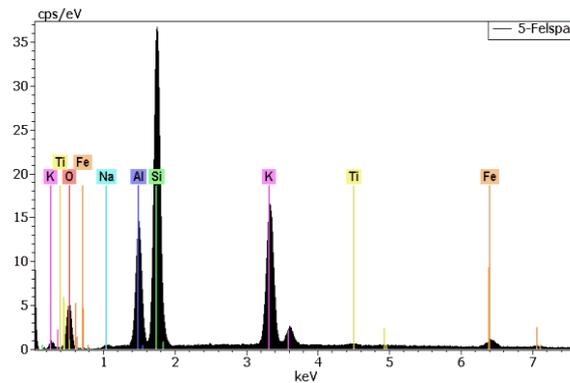


Fig.25 : A typical ESEM micrograph of brick which was produced in Bangui region (Central African Republic), and EDS analysis of detected micro-specimens.

On the other hand, brick pellets pre-treated ___ according to a three-steps scheme: a 1M HCl leaching for a day followed by a precipitation of iron(III) oxide(s)/hydroxide(s) on grains surfaces by interacting a 0.25M $\{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}\}$ solution successively with 6M and 1M NaOH solutions and finally a washing procedure performing in order to eliminate the excess of iron oxide not bound to brick ___ were used successfully in our laboratory for iron(II) removal in contaminated ground waters (from Central African Republic) in which dissolved Fe^{2+} concentration could reach up to 10 mg/L. Thus, it was found that Fe^{2+} ions were adsorbed and catalytically oxidized on grains surfaces and the quantity of deposited iron could attain up to 2 mg per gram of crushed brick. ESEM/EDS analyses of these grains revealed an interesting feature about iron distribution on brick surfaces: Fe atoms were spread discriminately more over the surfaces of clay aggregates than those of quartz grains. These features were also observed in the material before Fe^{2+} adsorption. To support this, a detailed micro-observation within a cross-section of a FeOOH-coated brick sample was performed by the ESEM/EDS technique; Fig.26 represents the line scannings for Al, Fe and Si showing principally that the intensity of iron increases significantly on the surface of Al-rich clay aggregates but decreases quickly on sand grains. It was clearly observed that the highest intensities of iron were detected on Al and Si-rich specimens, and more particularly on surface areas where Al/Si ratios were found to be the most elevated ones and close to 1. These ratios corresponded well to the atomic stoichiometry of aluminum and silicon in the clay minerals present predominantly in the studied brick, i.e.: metakaolinite and illite (see Fig.26).

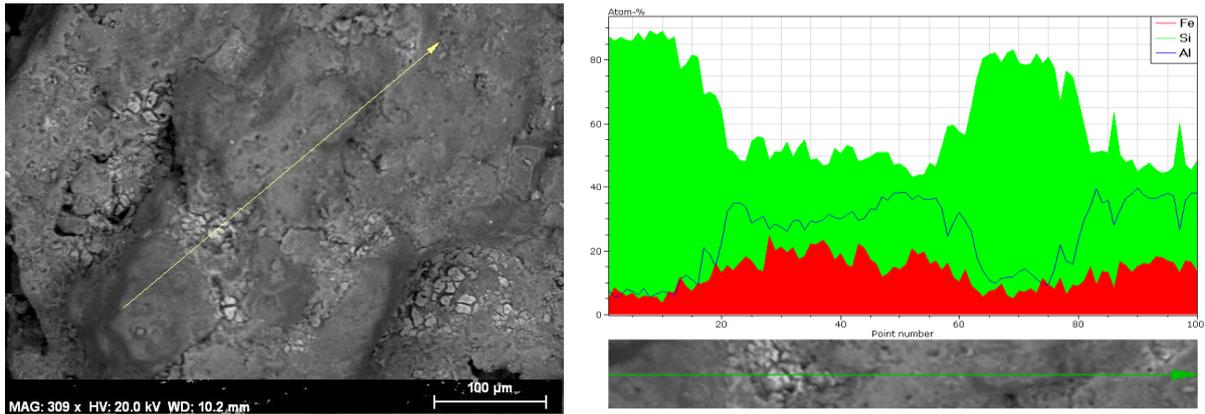


Fig.26 : ESEM/EDS micro-observation within a cross-section of a FeOOH-coated brick sample, showing the line scanings for Al, Fe and Si

In contrast, Fe contents were found to be lowest in poorer Al grains/aggregates and/or quartz-rich particles. For brick powder (i.e., with an average grain size of 50 μm), the roughness feature of iron oxide/hydroxide-coated material contributed to increase the specific surface area significantly (up to $\sim 153 \text{ m}^2/\text{g}$) and at levels much higher than those measured directly on untreated samples, as already mentioned for coated materials (e.g., Boujelben *et al.*, 2008). However, for brick pellets (with specific surface areas equal to about $35 \text{ m}^2/\text{g}$), it was noticed that these area values did not increase significantly after addition of iron because the amounts of iron adsorbed onto the pellet surfaces per gram of solid were found to be much lower than those measured on the powder.

The pore size distribution for brick pellets showed that the average diameter of pores was 144 \AA ($\pm 6 \text{ \AA}$), and in addition two types of pores predominated in this material with diameters equal to 40 \AA and 270 \AA . As for FeOOH-coated bricks, their pore size distribution revealed several features: (i) the average diameter of pores (112 \AA and 118 \AA when adding 37.2 and 47.1 mg of iron per gram of material) was found to be lower than that measured on the untreated brick; (ii) the number of pores with a diameter of 40 \AA increased significantly, whereas those with a diameter of 270 \AA decreased slightly; and (iii) consequently, the adsorption of iron oxyhydroxide should take place preferentially onto pores with the largest sizes, especially, onto 270 \AA - size pores. These findings confirmed the importance of porous characteristics of brick on the Fe^{2+} - ions coating procedure, a phenomenon that could be explained only by the presence of clays in this material and their better adsorption capacity than that

observed with sand, as pointed out recently (Selvaraju and Pushpavanam, 2009 ; Boujelben *et al.*, 2008). Consequently, we did believe that these surface area and pore-size distribution properties were intimately related mainly to the presence of disordered metakaolinite, Al_2SiO_7 (Dong *et al.*, 2009; Bellotto *et al.*, 1995; Gualtieri *et al.*, 1995 ; Beachner *et al.*, 2007; Gualtieri and Bellotto, 1998), which was generated through the thermal transformation of kaolinite in air and at atmospheric pressure during the brick making process used by African craftsmen.

4. CONCLUSION

The Chemical and mineralogical composition of a clays-rich soil used to fabricate bricks by local people in Bangui region (Central African Republic) had been determined by using elemental analysis techniques (ICP-AES, CHNS, ESEM/EDS), X-Ray diffraction, Fourier Transform infrared spectroscopy and ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy. The predominant phases detected were quartz ($58 \pm 3\%$), kaolinite ($24 \pm 4\%$), illite ($3 \pm 1\%$), hematite ($3 \pm 1\%$) and to a less extent mica and feldspar (these latter two minerals represented each one less than 1%). The thermal decomposition and stability of the various minerals present in this soil had been examined using TGA and TDA coupled a MS spectrometer under oxygen flow, showing several mass loss steps attributed successively to: (i) the desorption of adsorbed water; (ii) the release of H_2O strongly embedded inside clay sheets as well as the release of CO_2 as a result of the burning of organic matter present in the soil at a mass carbon percentage of about 0.3 wt.% measured by the CHNS method; (iii) the dehydroxylation of kaolinite leading to metakaolinite with an amorphous structure followed by that of illite with no structural breakdown; and (iv) finally the release of CO_2 gas as a result of the thermal degradation of soil carbonates. These interpretations had further been supported by FTIR and ^{27}Al and ^{29}Si NMR analyses of the successive thermally treated samples. These investigations had allowed us to demonstrate that Bangui bricks used by African people were made at oven temperatures ranging from $> 500^\circ\text{C}$ to $< 900^\circ\text{C}$. Owing to the thermal stability of metakaolinite at this temperature range, this thermal treatment had led to an interesting mesoporous material that had been used successfully as adsorbant after its coating with iron oxide(s)/hydroxide(s) in the purification of Fe^{2+} -ions contaminated

ground waters from Bangui region. ESEM/EDS and ^{27}Al and ^{29}Si NMR analyses of resulting sorbent material (i.e., when Fe^{2+} ions were adsorbed and oxidized) had revealed that FeOOH generated in the brick column was preferentially more deposited on clays surfaces than on quartz grains. To increase the porosity of Bangui bricks and to improve their adsorption properties, new studies on the preliminary thermally-enhanced material are under way in our laboratory by performing chemical activations with strong inorganic acids on the brick clays at variable reaction temperatures/times.

Aknowledgements

This work is partly funded by the “Agence de l’Eau Artois-Picardie” and the “Region Nord Pas-de-Calais”. This study is part of the first-author (St C. Dehou) Ph.D. thesis, and results from a cooperation between the University of Lille1 (France) and the University of Bangui (Central African Republic). This collaboration and the Grant-in Aid to Mr. St C. Dehou for his scientific research are financially supported by the Embassy of France to Bangui. The authors are grateful to Mrs. R.N. Vannier (ENSC, Lille1, France) for TGA and DTA analyses.

REFERENCES

- AFNOR (2004). Norme française NF ISO 14869-2, Nov. 2002. In : Evaluation de la qualité des sols, volume 1 : Méthodes d’analyse chimique. AFNOR, Saint-Denis La Plaine (France), pp. 411-418.
- Alkan, M., Hopa, C., Yilmaz, Z., Guler, H., 2005. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials* 86, 176-184.
- Arias, M., Da Silva-Carballal, J., Garcia-Rio, L., Mejuto, J., Núñez, A., 2006. Retention of phosphorus by iron and aluminum-oxides-coated quartz particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 65-70
- Aziz, H.A., Adlan, M.N., Ariffin, K.S., 2008. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology* 99, 1578-1583.
- Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G., Clark, S.M 1995. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence: 1. Kaolinite dehydroxylation, *Phys. Chem. Miner.* 22, 207-214.
- Belver, C., Munoz, M.A.B., Vicente, MA, 2002. Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions, *Chem. Mater.* 14, 2033-2043.

- Boujelben, N., Bouzid, J., Elouear, Z. 2009. Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions : Study in single and binary systems. *Journal of Hazardous Materials* 163, 376-382
- Boujelben, N., Bouzid, J., Elouear, Z., Feki, M., Jamoussi, F., Montiel, A., 2008 Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 103-110
- Buhl, J.C., Hoffmann, W., Buckermann, W.A., Müller-Warmuth, W. 1997. The crystallization kinetics of sodalites grown by the hydrothermal transformation of kaolinite studied by ^{29}Si MAS NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 9, 121-128.
- Carroll, D.L., Kemp, T.F., Bastow, T.J., Smith, M.E., 2005. Solid-state NMR characterization of the thermal transformation of a Hungarian white illite. *Solid state Nuclear Magnetic Resonance* 28, 31-43.
- Castelein, O., Soulestin, B., Bonnet, J.P., Blanchart, P., 2001. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceramics International* 27, 517-522.
- Chan, Y.Y., Lee, S.M., Yang, J-K., 2009. Removal of As(III) and As(V) by natural and synthetic metal oxides. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 346, 202-207.
- Chakraborty, A.K., 2003. DTA study of the preheated kaolinite in the mullite formation region. *Thermochimica Acta* 398, 203-209
- Chang, F., Qu, J., Liu, R., Zhao, X., Lei, P., 2010. Practical performance and its efficiency of arsenic removal from groundwater using Fe-Mn binary oxide. *Journal of Environmental Sciences* 22(1), 1-6.
- Chen, H., Liu, Q., Yang, J., Frost, R.L. 2010. Thermogravimetric analysis of selected coal-bearing strata kaolinite. *Thermochimica Acta* 507-508, 84-90.
- Chen, Y.F., Wang, M.-C.H., Hon, M.-èH., 2004. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 2389-2397.
- Djeribi, R., Hamdaoui, O., 2008. Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination* 225, 95-112.
- Dong, L., Zinin, P.V., Cowen, J.P., Ming, L.C. 2009. Iron coated pottery granules for arsenic removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials* 168, 626-632.
- Dudkin, B.N., Loukhina, I.V., Avvakumov, E.G., Isupov, V.P. 2004. Application of mechanochemical treatment of disintegration of kaolinite with sulphuric acid, *Chem. Sust. Dev.* 12, 327-330.
- Feng, H., Li, C., Shan, H., 2009. In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. *Applied Clay Science* 42, 439-445.
- Fernández-Jiménez, A., Monzó, M., Vincent, M., Barba, A., Palomo, A., 2008. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures : Obtain of zeoceramics and zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials* 108, 41-49.

- Frost, R.L., Horváth, E., Makó, É., Kristóf, J., Rédey, Á., 2003. Slow transformation of mechanically dehydroxylated kaolinite to kaolinite—an aged mechanochemically activated from amide-intercalated kaolinite study. *Thermochimica Acta* 408, 103-113.
- Gualtieri, A., Bellotto, M., 1998. Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments, *Phys. Chem. Miner.* 25, 442-452.
- Han, R., Lu, Z., Zou, W., Daotong, W., Shi, J., Jiujun, Y., 2006b. Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand II. Equilibrium study and competitive adsorption. *Journal of Hazardous Materials B137*, 480-488.
- Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Shi, J., Yang, J., 2006a. Removal of copper (II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand I. Characterization and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials B137*, 384-395.
- Heide, K., Földvari, M., 2006. High temperature mass spectrometric gas-release studies of kaolinite $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ decomposition. *Thermochimica Acta* 446; 106-112
- Holtzapffel, T., 1985. Les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination. Société Géologique du Nord, publication n°12, 136pp.
- Jiang, M-Q., Jin, X-Y., Lu, X-Q., Chen Z-L., 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* 252, 33-39.
- Kakali, G., Perraki, T., Tsvivilis, S., Radogiannis, E., 2001. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science* 20, 73-80.
- Litter, M.I., Morgada, M.E., Bundschuh, J. 2010. Possible treatments of arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution* 158, 1105-1118.
- Madejova, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies, *Vib. Spectrosc.* 31, 1-10.
- Maliyekkal, S.M., Philip, L., Pradeep, T., 2009. As(III) removal from drinking water using manganese oxide-coated-alumina: Performance evaluation and mechanistic details of surface binding. *Chemical Engineering Journal* 153, 101-107.
- Motsi, T., Rowson, N.A, Simmons, M.J.H., 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int. J. Miner. Process* 92, 42-48.
- Novakovic, T., Rozic, L., Petrovic, S., Rosic, A., 2008 Synthesis and Characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments. *Chem. Eng. J.* 137(2), 436-442
- Oubagaranadin J.U.K., Muthy, Z.V.P., 2010a. Isotherm modeling and batch adsorber design for the adsorption of Cu(II) on a clay containing montmorillonite. *Applied Clay Science* 50(3), 409-413
- Oubagaranadin, J.U.K., Muthy, Z.V.P., Mallapur, V.P., 2010b. Removal of Cu(II) and Zn(II) from industrial and wastewater by acid-activated montmorillonite – illite type of clay. *Comptes Rendus Chimie* 13(11), 1359-1363

- Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Sedigi, M., 2006. Desorption response and degradation of buffering capability of bentonite, subjected to heavy metal contaminants. *Eng. geol.* 85(1-2), 102-110.
- Panda, A.K., Mishra, B.G., Mishra, D.K., Singh, R.K., 2010. Effect of sulphuric acid treatment on the physicochemical characteristic of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 363, 98-104.
- Ptáček, P., Kubátová, D., Havlica, J., Brandštetr, J., Šoukal, F., Opravil, T., 2010b. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica Acta* 501, 24-29.
- Ptáček, P., Kubátová, D., Havlica, J., Brandštetr, J., Šoukal, F., Opravil, T. 2010a. The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis (2010). *Powder Technology* 204, 222-227
- Qiu, W., Zheng, Y., 2009. Removal of lead, copper, nickel, cobalt and zinc from waters by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal* 145, 483-488.
- Rios, C.A., Williams, C.D., Fullen, M.A., 2009. Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175°C from kaolinite and metakaolinite in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system: a comparative study. *Applied Clay Science* 43, 228-237
- Rios, C.A., Williams, C.D., Roberts, C.L. 2008. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 156, 23-35.
- Rodrigues, L.A., Maschio, L.J., Silva, R.E., Silva, M.L.C.P., 2010. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide. *Journal of Hazardous Materials* 173, 630-636.
- Saikia, N.J., Bharali, D.J., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R.L., Saikia, P.C., Bothakur, P.C., 2003. Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. *Applied Clay Science* 24, 93-103.
- San Cristobal, A.G., Castelló, R., Martín Luengo, M.A. Vizcayno, C., 2010. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: A comparative study. *Applied Clay Science* 49, 239-246.
- Selvaraju, N., Pushpavannam, S., 2009. Adsorption characteristics on sand and bricks beds *Chemical Engineering Journal* 147, 130-138.
- Sharma, S.K., Kappelhof, J., Groenendijk, M., Schippers J.C., 2001. Comparison of physicochemical iron removal mechanisms. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 50.4, 187-197.
- Stathi, P., Litina, K., Gournis, D., Giannopoulos, T.S., Deligiannakis Y., 2007. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *J. Colloid. Interface Sci.* 316(2), 298-309
- Suraj, G., Iyer, C.S.P., Rugmini, S., Latithambika, M., 1997. The effect of micronization on kaolinites and their sorption behaviour. *Applied Clay Science* 12, 111-130.

- Suraj, G., Iyer, C.S.P., Lalithambika, M. 1998. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. *Applied Clay Science* 13, 293-306.
- Tămășan, M., Vulpoi, A., Vanea, E., Simon, V., 2010. Textural properties of the medical Algo clay as influenced by calcination. *Applied Clay Science* 50(3), 418-422
- Temuujin, J., Okada, K., Mackenzie, K.J.D., Jadambaa, T.S., 1998. The effect of water vapour atmospheres on the thermal transformation of kaolinite investigated by XDR, FTIR and solid state MAS NMR. *Journal of the European Ceramic Society* 19, 105-112.
- Vieira, M.G.A., Almeida Neto, A.F., Gilmeres, M.L., da Silva, M.G.C., 2010. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *Journal of Hazardous Materials* 177, 362-371.
- Wang, C., J. Li, Xia Sun, L. Wang, . Sun, X., 2009. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. *Journal of Environmental Sciences* 21, 127-136.
- Wang, H., Li, H., Yan, F., 2005. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 268, 1-6.
- Wang, S., Peng, Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment *Chemical Engineering Journal* 156, 11-24.
- Wu, P., Zhou, Y.S., 2009. Simultaneous removal of coexistent heavy metals from simulated urban stormwater using four sorbents: A porous iron sorbent and its mixtures with zeolite and cristal gravel. *Journal of hazardous Materials* 168, 674-680.
- Xu, T., Han, W., Chen, J.Z., Li, Z., Zou. T., 2009. Preparation of potassium acetate intercalated metakaolinite. *Applied Clay Science* 45, 201-205.
- Yadav, A.K., Kaushik, C.P., Haritash, A.K., Kansal, A., Rani, N., 2006. Defluoridation of groundwater using brick powder as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* B128, 289-293
- Zibouche, F., Kerdjoudj, H., d'Espinose de Lacaillerie, J.B., Van Damme, H., 2009. Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals. *Applied Clay Science* 43, 453-458.

Chapter 4

Acid activation of crushed of brick (from Central African Republic): Surface chemistry and morphological / Textural Characteristics

Article soumis à journal of Colloid and Interface Science

Corresponding author :

E-mail address: Abdel.boughriet@univ-lille1 (A. Boughriet)

Dans le chapitre 3, nous avons montré que le constituant argileux majoritaire dans la brique__fabriquée pour la construction d'habitation par la population locale de la région, de BANGUI (située dans la République Centrafricaine)__est la métakaolinite. Ce dernier composé présent à la surface des grains de brique s'est avéré être le support principal dans le processus de fixation de la ferrihydrite formée lors de la précipitation de nitrate ferrique par la soude. Dans le chapitre 2, nous avons montré : d'une part que le pouvoir adsorbant du composite brique + ferrihydrite vis-à-vis des ions ferreux en milieux aqueux pouvait être nettement amélioré si la brique pilée était préalablement traitée par l'acide chlorhydrique à chaud ; et d'autre part, suite à ce traitement acide, que des modifications importantes de surface et porosité étaient observées à la surface de la brique.

Dans ce chapitre, nous avons tenté de déterminer les conditions optimales d'activation de la brique pilée. Pour cela, nous avons traité ce matériau à l'acide chlorhydrique à différentes concentrations allant de 1M à 6M, à différents temps de réaction, et à différentes températures : 50°C et 90°C. Après attaque par fusion alcaline et mise en solution des échantillons de brique modifiée, nous avons pu évaluer leur composition chimique respective, et en particulier avons pu révéler que l'attaque acide se traduit par une extraction importante des cations Al^{3+} et Fe^{3+} (alors que les extractions du silicium et du titane restent faibles), fragilisant ainsi les structures argileuses. Les analyses de nos échantillons par les méthodes BET (proposée par Brunauer, Emmet et Teller) et BJH (proposée par Barrett, Joyner et

Halenda) nous ont permis de mettre en évidence une augmentation de la surface spécifique, du volume poreux, et une élévation de la microporosité du matériel lorsque ce dernier est soumis à une acidité et une température plus élevées. Grâce à la spectroscopie Infra-Rouge, nous avons montré par action d'une base organique, la pyridine, que le traitement acide génère des sites, de Brönsted (H^+) et/ou de Lewis (Si, Al) localisés à la surface du matériau modifié. Il est connu que les argiles possèdent en surface les groupements chimiques actifs suivants: siloxy (SiO), aluminosily (AlO), silanols et/ou aluminols (Al-OH). Dans le but de mieux comprendre les propriétés chimiques de surface de nos produits, nous avons été amenés dans ce travail à étudier par la RMN 1H du solide la nature des protons présents dans la brique avant et après activation acide. De plus, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire appliquée aux noyaux ^{27}Al nous a permis d'examiner l'environnement atomique de l'aluminium dans les aluminosily - silicates de la brique sous l'influence du traitement thermo - chimique utilisé. Finalement, au moyen de la microscopie électronique à balayage, nous avons étudié les caractéristiques morphologiques et texturales de la brique en surface suite aux modifications/dégradations chimiques induites par le traitement acide et thermique.

ABSTRACT

Brick made by craftsmen in Central African Republic was treated at 50°C and 90°C with a 6M solution of chlorhydric acid for different time lengths. Total chemical compositions of leached samples were determined by ICP-AES and their physicochemical, mineralogical and morphological/textural properties were characterized by using a scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer, ^{27}Al MAS NMR spectrometry, N_2 adsorption-desorption (BET) method. The modified brick was found to possess a higher surface area as a result of structural and compositional collapses with significant Fe and Al losses reaching up to 85 wt.% for Fe and 55 wt.% for Al. Pore size distributions had allowed us to show the predominance of mesoporous structures with two maxima at 7.6 nm and 14.6 nm. Higher surface acidity was also detected on HCl-treated brick pellets, indicating the generation of Brönsted and/or Lewis acid sites on their surfaces; these acid centers were evidenced by 1H -MAS NMR spectrometry and also

by FT- IR using pyridine as a probe molecule. The quantification of these acid sites was performed by pH-metry with a NaOH solution under a strictly controlled N₂ atmosphere and by adsorption - desorption studies of pyridine vs temperature using TGA/DTA and TGA/MS analyses. Based on preliminary adsorption - capacity results obtained on leached brick, this material was found to be a promising low - cost adsorbent for water treatments in poor countries.

Keywords: brick, metakaolinite, activation, HCl, acid sites, NMR, SEM/EDS, FTIR, TGA/DTA

1. INTRODUCTION

In developing countries, groundwater in rural area is often used as drinking water; these freshwaters contain frequently undesirable and naturally occurring inorganic/organic (microbial) contaminants, and unfortunately, poverty prevents people from acquiring modern treatment technologies. To make these waters more suitable for human consumption in these countries, considerable attention has been paid to the elaboration of new drinking water - treatment technologies using mainly adsorption as an effective and economic method for the removal of pollutants from contaminated waters. These technologies are based on the investigation of diverse type of low-cost adsorbents like: clays minerals (*e.g.*, Malik *et al.*, 2009; Mohan *et al.*, 2007; Jiang *et al.*, 2010); zeolites (Wang and Peng, 2010); and metal oxides (Qu, 2008; Chang *et al.*, 2010). There are further those prepared by different types of waste materials from industries [like : fly ash as coal (or wood) - combustion residues (see for instance: Ahmaruzzaman, 2010; Wang *et al.*, 2008; Alinnor, 2007; Sen and Arnab, 1987; Panday *et al.*, 1985; Rahman *et al.*, 2004; Bhatnagar and Sillanpää, 2010), red mud as a by-product of bauxite (Wang and Tadé, 2008 ; Malik *et al.*, 2009) and blast furnace slag (Malik *et al.*, 2009; Bhatnagar and Sillanpää, 2010)] and from agriculture like rice, tea and coffee residues (*e.g.*, Bhatnagar and Sillanpää, 2010; Baccar *et al.*, 2009). However, all these technologies are not easily applicable in rural areas of poor countries because of construction / operation / maintenance requirements. This has led many authors to develop small-scale water adsorption – filtration systems ___ more adapted to local water problems of these rural

communities ___ that use sand and sand and/or crushed brick coated with iron oxides / hydroxides in the aim to remove quantitatively cations, anions and even bacteria from aqueous solutions (Boujelhen *et al.*, 2008; Arias *et al.*, 2006; Han *et al.*, 2006a,b; Devi *et al.*, 2008 and 2009; Selvaraju and Pushpavanam, 2009; Yadav *et al.*, 2006; Aziz *et al.*, 2008)

Contrary to most studies on water purification treatments with possible industrial applications, we used in the present work rather a bulk material, *brick* that is commonly made by local craftsmen in Central Africa Republic. Thus, FeOOH-coated brick pellets had been tested successfully as good adsorbents to remove soluble iron in ground waters that serve as sole source of drink water in the rural communities of this country; These waters are known contain up to 10 milligrams of dissolved iron per liter, they turn easily cloudy and reddish brown color in the presence of air oxygen, and they then become undrinkable, organoleptic and inappropriate to get washed and to do the laundry. In other respect, there is evidence in the literature, that clay minerals could be chemically modified to improve their adsorption capacity, for instance, when amorphous metakaolinite (which is a mineral present in the study brick) is treated with concentrated inorganic acids (*e.g.*, Wang *et al.*, 2010; San Cristobal *et al.*, 2009; Bhattacharyya and Gupta, 2011; Suraj *et al.*, 1998). In our laboratory, special attention had been drawn on the ability of HCl – pre-treated brick to better adsorb dissolved iron. To understand such performances, a detailed examination of physicochemical mineralogical and morphological properties of crushed brick subjected to thermal treatment and acid activation had been undertaken in the present work. The results obtained in response to modifications of contact time and reaction temperature had been compared and discussed.

2. EXPERIMENTAL

Bricks were made by craftsmen and used for construction activity by local people in Bangui region (Central African Republic). Bricks makers extracted starting material directly near their homes at ≥ 0.2 m below ground. Briefly, extracted soils were mixed with water and the obtained mud was shaped manually; Resulting air-dried (48h) bricks were placed in efficient stackings with air flows in order to constitute a basic

oven (that was built simply on ground), heat treated with dry wood for a period of about three days at temperatures ranging from 500°C to 800°C, and finally cooled progressively up to ambient temperature during two / three days. In order to increase the surface area of the brick material, this latter was broken in grains manually by using a hammer; the brick particles were afterwards sieved with mechanical sieves and the fraction containing particles sizes varying from 0.7 to 1.0 mm were kept for our experiments. This fraction was washed with Milli-Q water and then decanted; after settling, the water was eliminated and brick grains were dried at 105°C. The dried solid particles thus obtained were ready for a 6M HCl leaching at a constant temperature (50°C and 90°C) and at different treatment times varying from 1h up to 26h. Afterwards, a deposition of FeOOH onto brick grains was performed by the precipitation of a 0.25M ferric nitrate solution in the presence first of a 6M NaOH solution and second of a 1M NaOH solution in order to adjust pH at 6 - 7; And finally, the resulting pellets were washed several times with Milli-Q water in order to eliminate the excess of FeOOH not attached to grains before using them for purification of ground waters contaminated by iron(II) ions according to an adsorption/oxygenation process that was previously described by Sharma and his coworkers (2001).

The alkaline fusion AFNOR procedure (AFNOR, 2004) was used in this work for carrying out the total attack of raw and iron-coated brick samples and the resulting solutions were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES model : Varian Vista Pro axial view) in the aim to determine the total contents of brick elements. Briefly, 200 mg of ground solids were put inside a platinum crucible, heated progressively up to 450°C for 1h, and maintained at this temperature during 3h. After that, firstly the crucible was cooled at room temperature and secondly 200 mg of lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) and 800 mg of lithium metaborate (LiBO_2) were both loaded in this crucible and heated at 1000 - 1100°C in order to obtain a total dissolution of the mixture in a time frame of 10mn. After cooling, the resulting material was mixed with 200 mL of a 0.5M nitric acid solution.

The physical characteristics (specific surface area, specific volume and pore size distribution) of raw brick and HCl-leached brick were determined by the nitrogen adsorption isotherm (BET analysis) using Sorptomatic 1990 Carlo Erba at 77°K.

Microphotographies of a brick grain before and after its acid treatment were obtained by using an environmental scanning electron microscope (ESEM, QUANTA 200 FEI). Elemental analyses of solid samples were performed using ESEM/EDS (ESEM, model: QUANTA-200-FEI, equipped with an Energy Dispersive X-Ray Spectrometer EDS X flash 3001 and monitored by QUANTAX - 400 software elaborated by Bruker). EDS measurements were carried out at 20kV at low vacuum (1.00 Torr) and the maximum pulse throughput was 20 kcps.

According to recent studies on clays (Tyagi et al., 2006; do Nascimento et al., 2011; Reddy et al., 2009); Fourier Transform Infra - Red spectroscopy (FT- IR) was used in the present work to detect Brønsted and/or Lewis acid centers on HCl-leached samples which were previously treated with pyridine. The equipment employed was a mono-reflection ATR (Attenuated Total Reflection) diamond Brüker spectrometer, model VECTOR 22 equipped with a Goldengate.

Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA) of modified brick were performed using a TGA-DTA apparatus model: Setaram Setsys Evolution. TGA-MS analyses were also undertaken using a SETARAM apparatus model TGA-92 coupled to a Pfeiffer mass spectrometer (MS). TGA and DTA analyses were carried out at temperatures varying from RT to 400°C; they permitted us first to observe the releases of physisorbed water and pyridine adsorbed on to leached brick and second to access their proportions in the study sample. About 33 mg of brick powder were loaded in a platinum crucible and heated progressively from room temperature to 400°C with a heating rate of 5°C/mn and an argon flow of 75 mL/mn.

²⁷Al solid-state magic angle spinning NMR spectra were obtained at 208.4 MHz on a Bruker Avance 800 (18.8T) multinuclear spectrometer equipped with a 3.2 mm probe. The spinning rate of the 3.2 - mm zirconia rotor was 24 KHz. Single-pulse sequences were applied with a pulse time of 1μs ($\pi/10$ flip angle), 1024 scans, and a recycle

delay of 2s. The ^{27}Al chemical shifts were referenced to $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. ^1H solid-state magic angle spinning NMR spectra were recorded at 400.15 MHz on a Bruker Avance 400 (9.4T) multinuclear spectrometer equipped with a Bruker CP-MAS 4mm probe. The spinning rate of the 4-mm zirconia rotor was 14KHz. Depth-pulse sequences were applied with a pulse time of $5\mu\text{s}$ ($\pi/2$ flip angle), 128 scans, and a recycle delay of 5s. The ^1H chemical shifts were referenced to TMS. Also, ^1H solid-state magic angle spinning NMR spectra were recorded at 800.13 MHz on a Bruker Avance 800 (18.8T) multinuclear spectrometer equipped with a Bruker CP-MAS 1.3-mm probe. The spinning rate of the 1.3-mm zirconia rotor was 60 KHz. Depth-pulse sequences were applied with a pulse time of $1.13\mu\text{s}$ ($\pi/2$ flip angle), 128 scans, and a recycle delay of 5s. The ^1H chemical shifts were referenced to TMS.

The acid-base properties of clays and the quantification of their surface charges were previously investigated by potentiometry (Duc *et al.*, 2005; Avena and De Pauli, 1998). This technique was applied to our modified brick samples in order to sustain the existence of acid sites in brick clays and to assess their contents. Briefly, inside a plastic tube leached brick pellets (1 g) were suspended in a 10 mL volume of water containing NaNO_3 as an inert electrolyte at a concentration of 0.1M for one night. This suspension composed of well-moistened pellets was afterwards transferred into a glass reaction vessel with the further addition of 20 mL of the 0.1M NaNO_3 solution. The resulting mixture (1g of the material in a 30 mL volume) was gently stirred in order to avoid any crumbling of 0.7 mm - diameter brick grains, and was continuously purged by ultra-pure nitrogen gas for one hour prior to titration; after that, both this stirring and N_2 purge were maintained during all the titration procedure. A 5.4×10^{-2} M NaOH solution was added precisely by using a METROHM autotitrator (model: 736 GP TITRINO); and the pH was detected with an universal METROHM combination electrode which was calibrated with three commercial pH buffers (Merck) at pH = 4, 7, and 9 before analysis. The titrant solution was added as 10- μL increments and the pH was measured as a function of time and recorded when the pH drift was 1mV/min. When the pH reached 9, the titration was stopped.

3. RESULTS

Previously, it was found that raw crushed brick made in Bangui region is composed of the following minerals: quartz (~ 61 wt %); metakaolinite (~ 21 wt.%); illite (~ 3 - 4 wt.%) Fe oxides / hydroxides (≤ 4 wt.%), and to a lesser extent: mica and feldspath both representing less than 2 wt.%. The elemental analysis of our samples was performed in the present work by using the alkaline fusion AFNOR procedure (AFNOR, 2004). Our findings allowed us to show that acid treatment of crushed brick led to some noticeable changes into its elemental composition (see Table 2).

Materials (*)	Réaction Time/h	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	MgO %	K ₂ O %	MnO %	CaO %	Loss of ignition %	Total (Σ)
Raw Bangui brick (*)	–	63.43	19.92	7.03	2.02	0.42	1.23	0.03	0.13	5.97	100.3
6M-HCl leached brick at 50°C	1	62.79	19.56	6.62	2.10	0.37	1.18	\leq DL	0.10	6.67	99.42
6M-HCl leached brick at 50°C	3	66.69	19.38	4.12	2.18	0.35	1.20	\leq DL	\leq DL	6.59	100.62
6M-HCl leached brick at 50°C	6	67.17	18.76	2.66	2.25	0.32	1.17	\leq DL	\leq DL	6.97	99.41
6M-HCl leached brick at 90°C	1	71.3	15.6	1.94	2.27	0.31	1.25	0.03	0.10	7.28	99.95
6M-HCl leached brick at 90°C	3	73.86	13.46	1.46	2.46	0.23	1.19	\leq DL	\leq DL	6.56	99.33
6M-HCl leached brick at 90°C	6	76.28	11.9	1.25	2.51	0.21	1.18	\leq DL	\leq DL	5.87	99.36

Table 2 : Chemical composition of Bangui brick before and after leaching with a 6M HCl solution at 50°C and 90°C and at different reaction times

As a whole, the HCl leaching barely affected silicon in the brick, but rather contributed to the rapid loss of Al and Fe: ~ 50% and 85% of the total brick Al and Fe, respectively, after a reaction time of less than 3h. The curves of Fig.27 showing the Al and Fe losses with time reach rapidly a plateau at around 2h, and this trend continues up to 26h, indicating that the structure/composition of the resulting treated material does not change any more. This explains why all the analyses described

below concern mainly those with brick pellets leached with a 6M HCl solution at 90°C for reaction times ≤ 6 h.

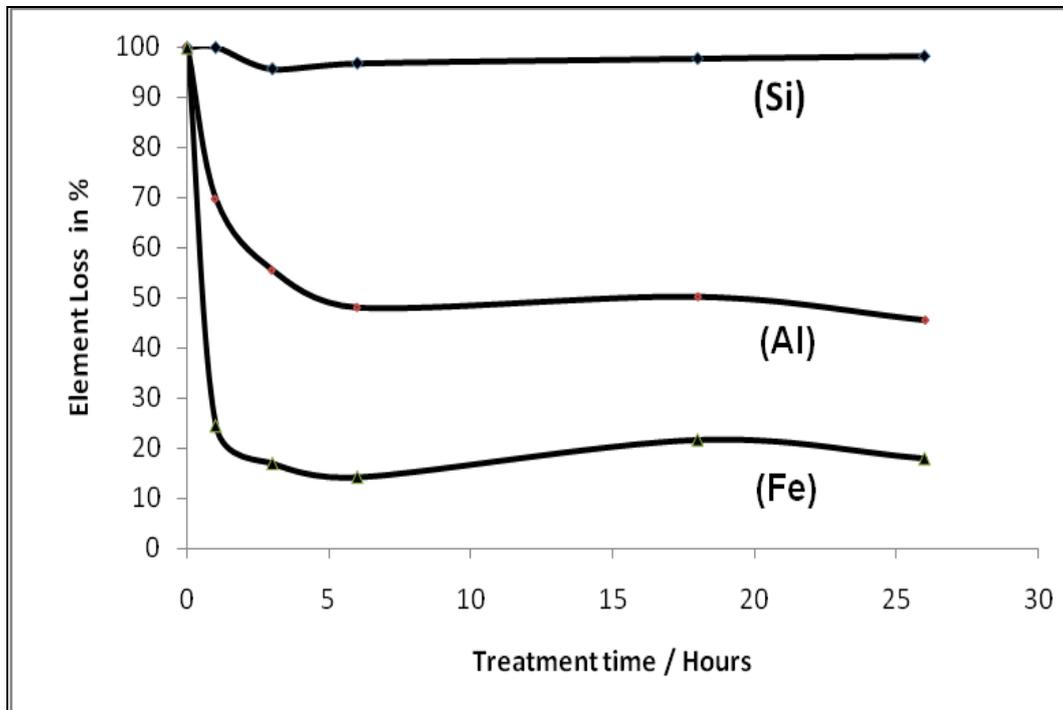


Fig.27 : Changes vs leaching time of Si, Al and Fe weight percentages in brick pellets treated with a 6M solution of HCl at 90°C. Si, Al and Fe contents were normalized to titanium that was found to be a stable element in the considered matrix

As revealed in Table 2, treatment parameters__ particularly HCl concentration and reaction temperature and time __ had a great influence on the final meso-structure of the brick. Indeed, the surface area and pore volume of crushed brick increased notably after acid leaching from S.A. = 31.2 cm²/g and V_{pore} = 0.15 cm³/g in the raw material to S.A = 76 cm²/g and V_{pore} = 0.23 cm³/g in 6M HCl-treated solids at 90°C for 6h. In addition, the average pore diameter of brick pellets was found to decrease with a longer treatment time from 16 nm in the raw material to 14.1 nm in the leached samples after a one-hour reaction time and up to 9 – 10 nm after 3 - 6h; Note, as expected, that when treating brick grains at a lower temperature (e.g., 50°C), the even transformation of Bangui brick grains into more microporous structures was found to be less incomplete that observed at a 90°C temperature (see Table 3):

Samples	Treatment temperature	S. A ^a (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
Raw crushed brick	-	31.2	0.150	16.0
1M HCl leached brick for 1 day	RT	36.0	0.154	14.1
6M HCl leached brick for 1hour	50°C	36.2	0.153	14.1
	90°C	69.1	0.177	8.6
6M HCl leached brick for 3 hours	50°C	41.5	0.159	12.4
	90°C	75.5	0.201	9.1
6M HCl leached brick for 6hours	50°C	46.3	0.157	11.0
	90°C	76	0.230	10.0

Table 3 : Specific surface area, pore volume and pore diameter measured on Bangui brick pellets before and after their leaching with chlorhydric acid at different reaction times and at two temperatures (50°C and 90°C).^aSpecific Surface area calculated by BET

S.A = 46.3 cm²/g and V_{pore}=0.157 cm³/g at 50°C. Fig.28 exhibits the mesopore size distributions vs time of brick pellets after different acid treatments carried out at two temperatures: 50°C and 90°C. It can be seen broad distributions of mesopores and macropores that spread in the pore-diameter range 5 – 10 nm. All the acid-treated brick samples gave narrowly mesoporous structures with pore diameters predominantly centered at 7.6 nm and 14.6 nm, and their number increased progressively with increasing reaction time (see Fig.28).

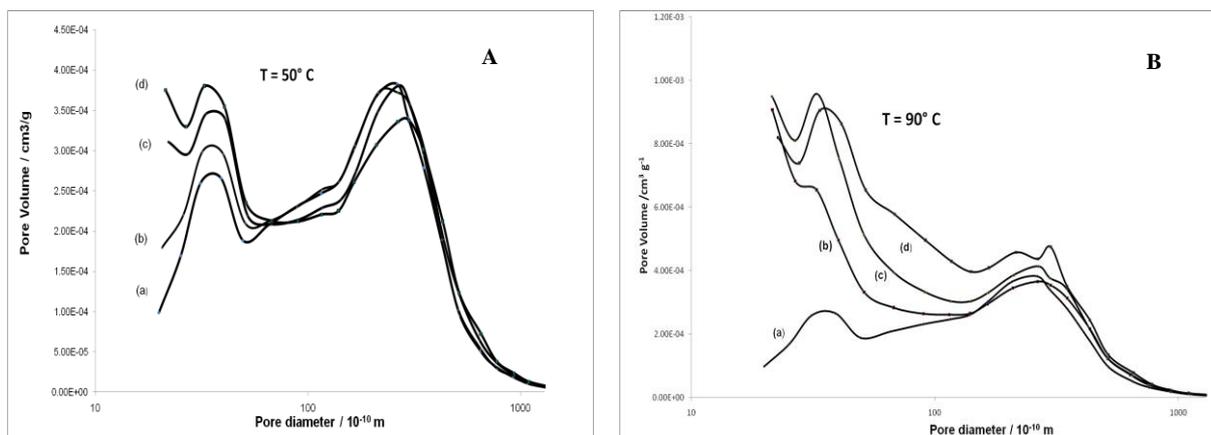


Fig.28 : Pore size distribution vs treatment time of brick pellets leached with a 6M solution of HCl: first at 50°C, see Fig.28A; and second at 90°C, see Fig.28B. Reaction times (hours): (a) {0} ; b) {1}; c) {3}; d) {6}

Brick pellets treated at 50°C gave with time rather more narrowly distributed mesopores __ which were also centered at 7.6 nm and 14.6 nm, see Fig.28A __ than those observed at 90°C, see Fig.28A; In other words, pore size distributions were found to be broader at 90°C than those observed at 50°C (Fig.28). Fig.29 displays the scanning electron micrographs of a Bangui-brick grain with a different morphology observed before and after its acid treatment in a 6M - HCl solution at 90°C. Indeed, this SEM study shows clearly that the leaching procedure leads to a more porous material than that before treatment with two particular morphological features: rougher surfaces and the appearance of numerous thin cracks.

Raw brick grain 6M-HCl leached grain

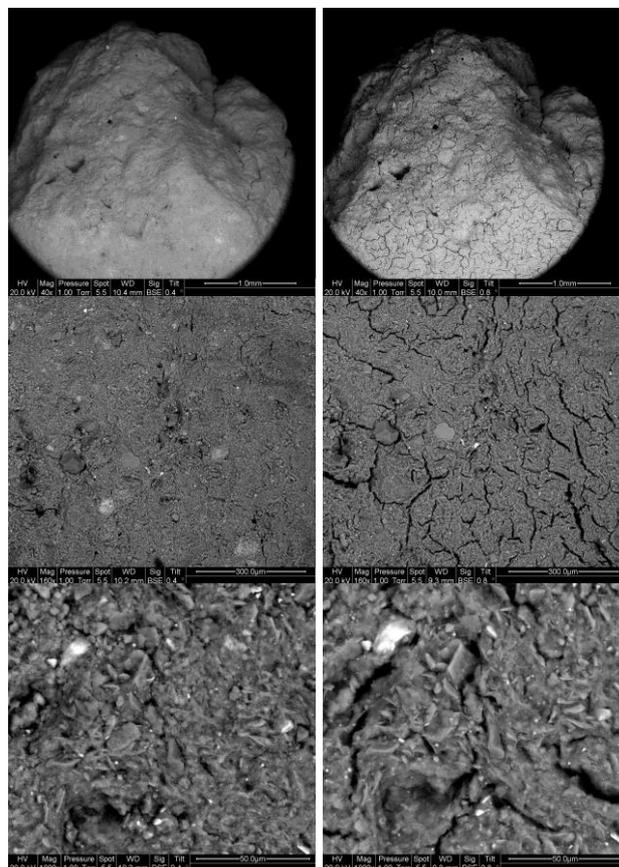


Fig.29 : ESEM micrographs obtained at two magnifications (scales used: 300 µm; and 50 µm) for a brick grain before (the 2 photos displayed on the left) and after its leaching with a 6M solution of HCl for 3h (the 2 photos displayed on the right).

Using the ESM/EDS technique, the micro-analytical investigation performed on various targeted points of the brick grain had allowed us to show a decrease of the

averaged atomic ratio Si/Al from 1.45 ± 0.25 to 2.42 ± 0.45 and Si/Fe from 8.33 ± 2.54 to 37.57 ± 8.21 as a result of this acid treatment. However, the data obtained from microscopic analyses on the surface of only one brick grain must be taken with caution because they are not representative of the whole brick. This explains why these ratios differ from those determined from the alkaline fusion procedure that leads to macroscopic analysis data (see Table 2 and Fig.27): Si/Al = 2.80 ± 0.10 and Si/Fe = 4.03 ± 0.30 in raw brick; Si/Al = 5.24 ± 0.40 and Si/Fe = 37.32 ± 3.50 in modified brick after 6M - HCl leaching.

According to our recent works (Dehou *et al.*, submitted), it was shown that (i) the kaolinite clay is present in Bangui soil of Central African Republic at weight proportions varying from 20% to 28%; (ii) this soil is thermally converted into metakaolinite inside wood ovens heating at 500°C-800°C by local craftsmen; and (iii) the brick metakaolinite is a disordered (amorphous) structure generated through a dehydration of the kaolinite structure followed by its inter- and intra - dehydroxylation (Davidorits, 2008; Medri *et al.*, 2010) leading to the partial transformation of six-coordinated Al atoms into four - and penta- coordinated Al (Rocha and Klinowski, 1990; Lippmaa and Samoson, 1986; Klinowski, 1991; Fyfe *et al.*, 1991; Fernandez *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2010). Note that, as suggested previously, the diverse ^{27}Al peaks ranging from 56 to 70 mg/L (Fig.30) may also be attributed to four-coordinated Al atoms in the illite and mica structures (Carroll *et al.*, 2005 ; Ghorbel *et al.*, 2008) ; Indeed, these two minerals are both present in the study brick at 2-4 wt.% and ~ 1 wt%, respectively. Furthermore, it is interesting to note that calcination temperature and firing time have strong effects on the environment of Al atoms, and consequently, on the observed intensities of ^{27}Al peaks assigned to the Al(IV), Al(V), and Al(VI) atoms of the final product: metakaolinite (*e.g.*, Wang *et al.*, 2010; Fernandez *et al.*, 2011). As demonstrated above, when brick pellets were leached with chlorhydric acid, chemical analysis showed that significant Al and Fe losses took place (Fig.27), because of the easily leachable characteristics of amorphous brick metakaolinite (Foo *et al.*, 2011); These releases reached maximum values after about 2h, with ~ 55% for Al and ~ 85% for Fe with reference to total Al and Fe contents in the study

brick (see Fig.27); These values were found to be in the range of those reported by Foo and his coworkers (2011) for metakaolinite leached with sulfuric acid at 100°C.

Consequently, Al and Fe losses led to significant modifications on the brick composition and therefore should contribute to relevant changes on its molecular structures and surface morphology. In order to further assess the implications of the atomic losses on the Al coordination of the study material; solid state magic angle spinning NMR analyses were performed on leached samples. In Fig.30, it can be seen a noticeable decrease of the intensities of ^{27}Al peaks assigned to Al(IV) and Al(V) atoms__which are known to be more reactive and more sensitive to acid leaching (e.g., Lenarda *et al.*, 2007; Temuujin *et al.*, 2001; Sabu *et al.*, 1999; do Nascimento *et al.*, 2011)__and to a lesser extent, Al(VI) atoms in response to a 6M - HCl leaching of Bangui brick; This trend was mostly observable when the material was leached at 90°C for 1h, but decreased rapidly at longer time.

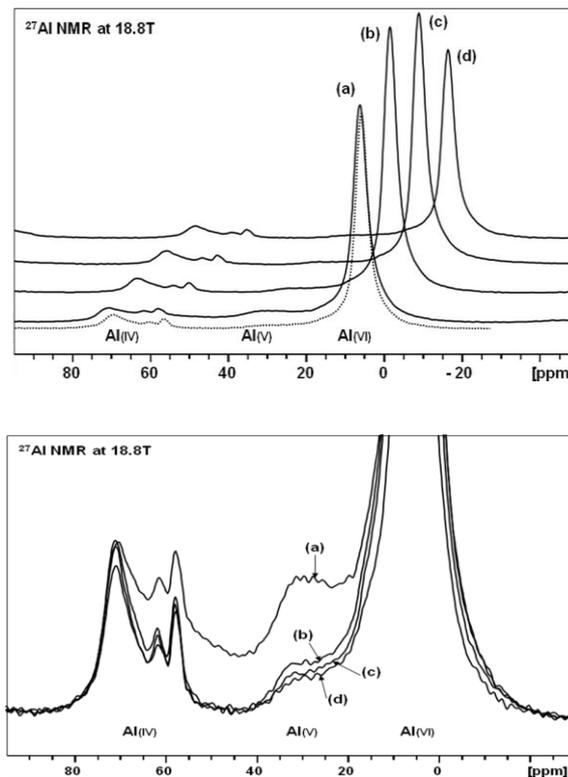


Fig.30 : Evolution vs leaching time of the ^{27}Al solid state MAS NMR spectrum of 6M-HCl treated brick

Therefore, these NMR investigations did reveal that Bangui brick underwent significant structural and compositional collapses accompanied with a partial dissolution of Al^{3+} during acid attack, in agreement with analytical data on the whole chemical composition of modified bricks obtained by ICP-AES after applying the alkaline fusion procedure (see Fig.27 and Table 2). On the other hand, it was previously shown that the acid leaching of métakaolinite __which is the predominant clay in the study brick__ led to a new material with less Al content, and presumably with a higher density of acid sites, as pointed out by do Nascimento and his coworkers (2011). To check this, we had undertaken the ^1H NMR study of 6M HCl-leached brick samples and shown the appearance of a broad signal between ~ 0 mg/L and ~ 9 mg/L centered at ~ 5 mg/L (Fig.31). This ^1H NMR resonance here differed significantly from that attributed to water molecules physisorbed and/or adsorbed on to clay surfaces (see Fig.31).

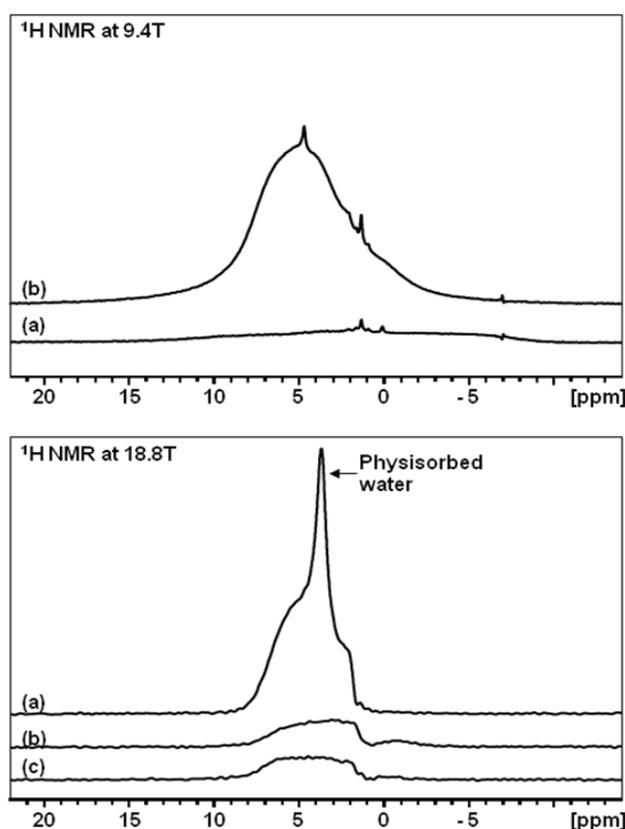


Fig.31: Typical ^1H solid state MAS NMR spectra of 6M - HCl leached brick: in the presence of physisorbed water at trace levels (a); after heating at 200°C for 2h (b); and for 1 night (c)

It was further noticed that after heating at 200°C, this ^1H NMR resonance signal barely decreased, indicating a certain thermal stability of these ^1H atoms bound to the brick minerals. The generation of such acid sites in leached brick minerals resulted in fact from a relocation of Al cations from the internal structure to the newly created mesopores/clay surfaces (as pointed by Sabu and his coworkers, 1999), which enabled the formation of both Brönsted and Lewis acid centers (do Nascimento *et al.*, 2011; Sabu *et al.*, 1999; Perissimotto *et al.*, 1997; Koyuncu *et al.*, 2007; Lenarda *et al.*, 2007; Foo *et al.*, 2011).

In previous works (e.g., Tyagi *et al.*, 2006; do Nascimento *et al.*, 2011; Reddy *et al.*, 2009), pyridine was often used as a FT - IR probe to detect acid features in porous minerals and even to differentiate Brönsted (protonic), Lewis (aprotonic) type of clays acidity and even hydrogen-bonded sites on to their surfaces (Parry, 1963; Ghesti *et al.*, 2007; Bodoardo *et al.*, 1994; Carvalho *et al.*, 2003; do Nascimento *et al.*, 2011). To confirm the existence of such acid sites on the surfaces of acid-treated brick, FT-IR studies were performed on our leached samples (Fig.32).

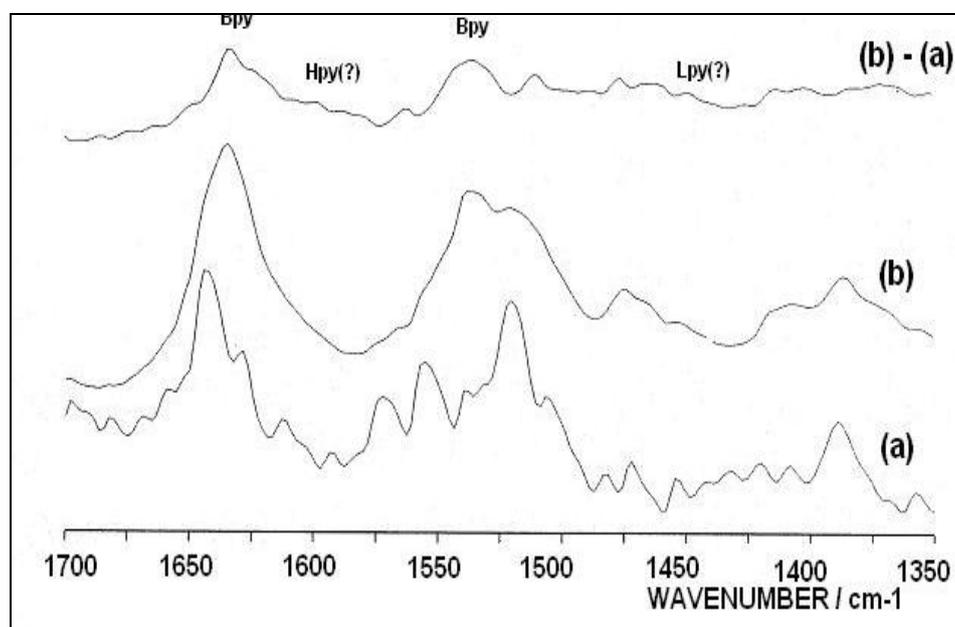


Fig.32 : Typical FT-IR spectra of 6 M - HCl leached brick: without pyridine (a); in the presence of pyridine adsorbed on to brick clays (b). Note that Bpy and Lpy represent FT-IR bands attributed to pyridine adsorbed on to Brönsted and Lewis sites of brick clays (mainly metakaolinite), respectively; And Hpy corresponds to FT-IR vibrations when hydrogen bonding occurs between pyridine and nitrogen atom and –OH groups of brick clays (for more details, see for instance: Busca, 1999; Tyagi *et al.*, 2006)

As a whole, FT-IR profiles obtained for treated brick were comparable to those found previously for acid-activated clays such as: kaolin, montmorillonite and metakaolinite (do Nascimento *et al.*, 2011; Reddy *et al.*, 2009; Tyagi *et al.*, 2006). Thus, it can be seen that the two major IR bands at 1633 cm^{-1} and 1540 cm^{-1} are assigned to vibrations of pyridinium ions generated on brick-metakaolinite surfaces through a transfer of the H^+ ion from the Brönsted acidic OH_2^+ center of clay mineral towards the pyridine molecule (Busca, 1999; Tyagi *et al.*, 2006). There are also weaker FT-IR bands that might be ascribed to pyridine molecules bound to Lewis acidic centers and $-\text{OH}$ groups of brick clays to form hydrogen bonding (see Fig.32), however, these types of bindings are undoubtedly present at lower proportions than those assigned to Brönsted ones.

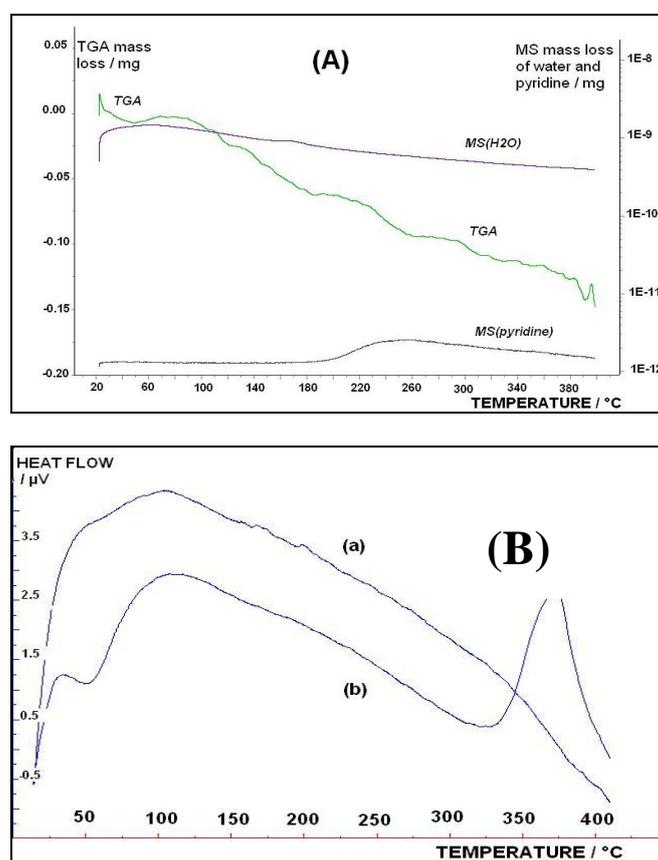


Fig.33 : (A)_ Thermogravimetric analysis, TGA, coupled to mass spectrometric (MS) analysis of modified brick (which was obtained after a 6M - HCl treatment at 90°C for 1hour) with adsorbed pyridine; (B)_ Differential thermal analysis, DTA, of this modified brick: without pyridine(a); and with pyridine adsorbed on to brick clays (predominantly metakaolinite) (b)

The detailed examination of TGA-DTA curves obtained for leached brick pellets treated with pyridine also revealed that : (i) first there was initially a mass drop between RT and 200°C corresponding to physisorbed and interlayer water loosely bound to clays present in the study material (Temuujin *et al.*, 1998; Kakali *et al.*, 2001; Tămășan *et al.*, 2010; Ptáček *et al.*, 2010 a,b; Cheng *et al.*, 2010 a,b; Panda *et al.*, 2010); and (ii) second a hardly-defined mass drop from 200°C up to 350°C which was partly attributed to the removal of strongly-bonded water molecules present in the first coordination of the interlayer ions (Panda *et al.*, 2010) and to a continuous loss of chemically adsorbed pyridine on to brick clays as well. However, TGA-MS analysis allowed us to reveal that in the second TGA step the mass loss was predominantly due to the adsorbent pyridine. Therefore, the quantity of pyridine chemically adsorbed on the study material could be assessed (see Table 4).

Acid-protons Contents (expressed in $\mu\text{mole/liter}$) in brick pellets previously leached at different reaction times				
	1h	3h	6h	22h
Techniques used:				
Potentiometry	28.2	21.7	16.6	9.6
TGA-MS	7.0	4.3	3.4	-----

Table 4 : Determination of the numbers of acid sites in the leached brick pellets using potentiometry and comparison of data with those obtained by TGA-MS method

As a whole, we noticed that the number of acid sites in leached brick was lower than those found for activated metakaolinite (Sabu *et al.*, 1999; do Nascimento *et al.*, 2011), because brick is mostly composed of sand (up to 60%) and clays (metakaolinite and illite) represents less than 35%. To check thermogravimetric data regarding the number of acid sites in the leached brick, we afterwards performed electrochemical studies on the material by following pH variation against the volume of a 5.4×10^{-2} M NaOH solution under a nitrogen atmosphere strictly controlled inside all the analysis system considered. Data are tabulated in Table 4. Overall, from our

electrochemical investigations it was found that brick leached with a 6M HCl solution for a treatment time of one hour at 90°C contained the highest density of acid sites, suggesting that a longer acid treatment of brick was not favorable to the formation of Brönsted and Lewis acid centers in brick clays, probably as a result of stronger degradation of clays surfaces. It is worth noting that proton concentrations assessed by the TGA - MS technique (see Table 4) are found to be lower than those measured by potentiometry, indicating that only a part of clays protons __ i.e., silanol and aluminol groups on the clay particle surfaces __ are accessible to the pyridine base to generate pyridinium ions.

4. CONCLUSION

Acid treatment of Bangui brick with hydrochloric acid at 90°C caused significant releases of aluminum and iron at proportions reaching up to 55 wt.% for Al and 85 wt.% for Fe (by referring to Al and Fe contents initially contained in the raw brick). The surface area of these leached samples increased notably with treatment time and their pore size distributions indicated generation mainly of mesopores with two predominant diameters: 7.6 nm and 14.6 nm. On the other hand, ²⁷Al NMR was found to be a useful tool first for obtaining structural information on Al coordination in clay minerals present in the brick, second for evaluating the extent of clays dealumination in response to HCl attack, and third for quantifying Al nuclei losses *versus* treatment time and temperature. Furthermore, both ¹H NMR and FT- IR (using pyridine as a probe) investigations had allowed us to prove the generation of acid protons on the surfaces of HCl - leached brick that was not initially detected in the raw material. FT - IR further permitted us to confirm the predominance of “Brönsted - type” acidic sites” on brick-clays surfaces and their quantification was successfully accomplished by electrochemical analysis. The densities of acid sites obtained for leached samples were found to be in agreement with those reported in the literature for metakaolinite in case brick metakaolinite was considered to be dispersed in a “quartz” medium as a neutral matrix and in the absence of Brönsted acidic sites on quartz surfaces during HCl leaching. To summarize, the acid activation of Bangui-brick pellets had led to a new (low-cost) material__with increases in surface areas, porosity and number of (Brönsted-type) acid sites__that had been of great interest for

us to remove iron(II) from African ground waters according to an adsorption/oxygenation process previously described by Sharma and his coworkers (2001). To our mind, the better adsorptive properties of leaching brick (compared to those of raw brick) recently demonstrated in our laboratory might be related not only to its having larger surface area, but also to the appearance of acid sites. Indeed, surface density in terms of strength and number of Brönsted acid sites should necessarily modify the zero-point charge of brick clays and thereby should facilitate the removal of cations particularly soluble iron, from waters. To support this, more studies on ions - exchanges on brick grains surfaces are under way in the laboratory.

Acknowledgements

This work is partly funded by the “Agence de l’Eau Artois-Picardie” and the “Region Nord Pas-de-Calais”. This study is part of the first-author (St C. Dehou) Ph.D. thesis, and results from a cooperation between the University of Lille1 (France) and the University of Bangui (Central African Republic). This collaboration and the Grant-in Aid to Mr. St C. Dehou for his scientific research are financially supported by the Embassy of France to Bangui. The authors are grateful to Mrs. R.N. Vannier (ENSC, Lille1, France) for TGA and DTA analyses.

REFERENCES

- AFNOR (2004). Norme française NF ISO 14869-2, Nov. 2002. In : Evaluation de la qualité des sols, volume 1 : Méthodes d’analyse chimique. AFNOR, Saint-Denis La Plaine (France), pp. 411-418.
- F. Chang, J. Qu, R. Liu, X. Zhao, P. Lei, *Journal of Environmental Sciences* 22(1) (2010) 1-6.
- J. Qu, *Journal of Environmental Sciences* 20 (2008) 1-13
- A.H. Malik, Z. Mehmood Khan, Q. Mahmood, S. Nasreen, Z.A. Bhatti, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1-12
- M-Q. Jiang, X-Y. Jin, X-Q. Lu, Z-L. Chen, 252 (2010) 33-39.
- D. Mohan, Jr. Pittman, C. U., *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 1-53.
- S. Wang, Y. Peng, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 11-24.
- A. Bhatnagar, M. Sillanpää, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 277-296.
- R. Baccar, J. Bouzid, M. Feki, A. Montiel, *Journal of Hazardous metals*. 162 (2009) 1522-1529.

A.G. San Cristóbal, R. Castelló, M.A. Martín Luengo, C. Vizcayno, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 2103-2111.

K; Bhattacharyya, S.S. Gupta, 272 (2011) 66-75.

G. Suraj, C.S.P. Iyer, M. Lalithambika, *Applied Clay Science* 13 (1998) 293-306.

G. Wang, X. Wang, X. Chai, J. Liu, N. Deng, *Applied Clay Science* 47 (2010) 448 – 451.

K.R. Sabu, R. Sukumar, R. Rekha, M. Lalithambika, 49 (1999) 321-326.

H. Koyuncu, A. Riza Kul, N. Yildiz, A. Çalimbi, H. Ceylan, *Journal of Hazardous Materials* 141(1) (2007) 128-139.

C.T. Foo, C.S. Mahmood, M. Amran Mohd Salleh, 62 (2011) 373-377.

J. Temuujin, K. Okada, K.J.D. Mackenzie, T.S. Jadambaa, *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1998) 105-112.

G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Radogiannis, *Applied Clay Science* 20 (2001) 73-80.

M. Tămășan, A. Vulpoi, E. Vanea, V. Simon, *Applied Clay Science* 50(3) (2010) 418-422.

P; Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandštetr, F. Šoukal, T. Opravil, *Powder Technology* 204 (2010a) 222-227

P. Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandštetr, F. Šoukal, T. Opravil, *Thermochimica Acta* 501 (2010b) 24-29.

H. Cheng, Q. Liu, J. Yang, R.L. Frost, *Thermochimica Acta* 507-508 (2010a) 84-90

H. Cheng, J. Yang, Q. liu, J. He, R.L. Frost, 2010b *Thermochimica Acta* Vol. 507 – 508 (2010b) 106-114.

A.K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singh, *Physicochemical and Engineering Aspects* 363 (2010) 98-104.

M. Lenarda, L. Staravo, A. Talon, E. Moretti, P. Riello, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2) (2007) 537-543.

C.R. Reddy, Y.S. Bhat, G. Nagendrappa, B.S. Jai Prakash, *Catalysis Today* 141 (2009) 157-160.

E.P. Parry, 1963. *Journal of Catalysis* 2(5) (1963) 371-379.

G.F. Ghesti, J.L. de Macedo, V.C.I. Parente, J.A. Dias, S.C.L Dias, 100(1-3) (2007) 27-34.

G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 723-736.

S. Bodoardo, F. Figueras, E. Garrone, *J. Catal.* 147 (1994) 223-230.

A.P. Carvalho, A. Martins, J.M. Silva, J. Pires, H. Vasques, M.B. de Carvalho, pillared clays. *Clays Clay Miner.* 51 (2003) 340-349.

M. Ahmaruzzaman, *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (3) (2010) 327-363.

M.H. Rahman, N.M. Wasiuddin, M.R. Islam, *Can. J. Chem. Eng.* 82(5) (2004) 968-977.

A.K. Sen, K.D. Arnab, *Water Res.* 21 (1987) 885-887.

K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, *Water Res.* 19 (1985) 869-873.

I.J. Alinnor, *Fuel* 86 (2007) 853-857.

S. Wang, T. Terdkiatburana, M.O. Tadé, *Separation and purification Technology* 58(3) (2008) 353-358.

S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé, *Chemosphere* 72 (11) (2008) 1621-1635.

R. Devi, E. Alemayehu, V. Singh, A. Kumar, E. Mengistie, *Bioresource Technology* 99(7) (2008) 2269 -2274.

M. Arias, J. Da Silva-Carballal, L. Garcia-Rio, J. Mejuto, A. Núñez, *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (2006) 65-70.

H.A. Aziz, M.N. Adlan, K.S. Ariffin, *Bioresource Technology* 99 (2008) 1578-1583.

N. Selvaraju, S. Pushpavannam, *Chemical Engineering Journal* 147 (2009) 130-138.

N. Boujelben, J. Bouzid, Z. Elouear, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 376-382

N. Boujelben, J. Bouzid, Z. Elouear, M. Feki, F. Jamoussi, A. Montiel, *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2008) 103-110.

R. Han, W. Zou, Z. Zhang, J. Shi, J. Yang, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006a) 384-395.

R. Han, Z. Lu, W. Zou, W. Daotong, J. Shi, Y. Jiujun, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006b) 480-488.

A.K. Yadav, C.P. Kaushik, A.K. Haritash, A. Kansal, N. Rani, *Journal of Hazardous Materials B128* (2006) 289-293 .

V. Medri, S. fabbri, J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tuaruzkova, A. Vaccari, *Applied Clay Science* 50 (2010) 538 -545.

J. Davidovits, J. (Ed.) *Geopolymers Chemistry and Applications* (2008). Institut Geopolymere, Saint-Quentin, France.

J. Rocha, J. Klinowski, *Physics and Chemistry of Minerals* 17 (1990) 179-186.

E. Lippmaa, A. Samoson, M. Magi, *Journal of the American Chemical Society.* 108 (1986) 1730-1735.

J. Klinowski, *Chem Rev.* 91 (1991) 1459-1479.

C.A. Fyfen, Y. Feng, H. Grondey, G.T. Kokotailo, H. Gies, *Chem. Rev.* 91 (1991) 1525-1543.

R. Fernandez, F. Martirena, K.L. Scrivener, *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 113 -122.

M.R. Wang, D.C. Jia, P.G. He, Y. Zhou, *Materials Letters* 64 (2010) 2551-2554.

D.L. Carroll, T.F. Kemp, T.J. Bastow, M.E. Smith, 28 (2005) 31-43.

A. Ghorbel, M. Fourati, J. Bouaziz, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 876-885

L.A.S. Do Nascimento, L.M.Z. Tito, R.S. Angélica, C.E.F. da Costa, J.R. Zamian, G.N. da Rocha, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 495-503.

M. Perissinotto, M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, *Chemical*. 121 (1997) 103-109.

B. Tyagi, C.D. Chudasama, R.V. Jasra, *Applied Clay Science* 31 (2006) 16 -28.

Chapter 5

Kinetic study of Fe(II) adsorption onto oxyhydroxide – Coated brick in aqueous media

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé les conditions optimales d'activation acide de la brique élaborée en République Centrafricaine en vue d'améliorer _ après dépôt de ferrihydrite sur ce matériau _ son pouvoir adsorbant vis-à-vis des ions ferreux en milieu aqueux.

Dans ce chapitre 5, nous entreprenons une d'étude cinétique générale sur la réaction d'adsorption des ions ferreux sur le composite : brique + ferrihydrite, à différentes températures allant de 17°C à 45°C afin d'acquérir les paramètres gouvernant les lois cinétiques mises en jeu. Nous accordons également un intérêt particulier à l'incidence du traitement acide effectué préalablement sur la brique sur le processus de fixation.

Dans la littérature, différents modèles ont été proposés pour expliquer les mécanismes d'adsorption des cations et anions et ainsi obtenir des informations sur les caractéristiques de surface et affinités des argiles en milieu aqueux : phénomènes de complexation, d'échanges ioniques en surface, chimisorption, diffusion...Malgré que la brique soit considérée comme un matériau ayant des surfaces hétérogènes avec des sites d'adsorption énergétiquement non homogènes, nous linéarisons néanmoins les isothermes d'adsorption expérimentaux obtenus pour nos différents composites (avec et sans activation acide de la brique) selon les équations de Langmuir et Freundlich.

Dans une deuxième partie, nous abordons l'étude thermodynamique du processus cinétique de fixation des ions Fe^{2+} sur la brique par les calculs d'énergies d'activation et donnons une interprétation des paramètres thermodynamiques résultants.

ABSTRACT

Brick made in Bangui region was tested in the laboratory as a low cost adsorbent for water treatments in Central African Republic. The present research was devoted to access the feasibility of brick pellets that were first activated with chlorhydric acid and second recovered with iron oxyhydroxide (FeOOH) for iron(II) removal from aqueous solutions. Batch adsorption study was carried out as a function of contact time, adsorbent dose and temperature (300–318°K). Adsorption results were analyzed using three kinetics models: Langergren, first order, pseudo-second order and Elovich equation and by applying the intra-particle diffusion model. It was observed that: **(i)** the pseudo-second order represented the best correlation, suggesting that the adsorption mechanism might be a chemisorption process; and **(ii)** the rate constant increased with the increase the temperature, revealing the endothermic nature of Fe(II) adsorption. The experimental results were also analyzed using Freundlich and Langmuir isotherms models. It was found that the equilibrium data reasonably fitted the Langmuir isotherm model with a maximum monolayer sorption capacity $Q_{\max} = 0.669$ mg/g and a Langmuir constant $K_L = 0.659$ L/mg at room temperature. The activation energy (Ea) of Fe(II) adsorption was determined from Arrhenius equation : 16.20 ± 0.40 kJ/mole for a first order and 16.93 ± 0.85 kJ/mole for a second order, suggesting that this process might further be an activated chemical adsorption. In the assumption of pseudo-first order and pseudo-second order kinetics, the changes in entropy (ΔS^\ddagger), enthalpy (ΔH^\ddagger) and free energy (ΔG^\ddagger) of activation were evaluated from Eyring equation : $\Delta S_{(1)} = -173.69$ kJ/mole/K and $\Delta S_{(2)} = -152.25$ kJ/mole/K ; $\Delta H_{(1)}^\ddagger = 15.069$ kJ/mole ; and $\Delta H_{(2)}^\ddagger = 16.550$ kJ/mole ; and $\Delta G_{(1)}^\ddagger = 66.83$ kJ/mole and $\Delta G_{(2)}^\ddagger = 61.92$ kJ/mole at 298°K. In all cases, these thermodynamic values showed that Fe(II) adsorption onto FeOOH-coated brick was not a spontaneous reaction and instead the system consumed energy from an entropic source that resulted from a structural organization of Fe^{2+} ions at the brick - grains surfaces.

Key words: brick, ferrous ion, iron oxyhydroxide, adsorption, kinetics, activation energy, water treatment.

1. INTRODUCTION

To remove soluble iron efficiently from ground waters, various modern processes could be implemented for their treatments, however, most of these methods are extremely expensive for poor people in development countries. This led many researchers to develop low-cost effective and economic techniques that could be easily used in rural and remote regions. On this view, many works demonstrated the beneficiary effects of surface coatings of iron oxide(s) / hydroxide(s) onto, for instance : **(a)** silica and $\text{Al(OH)}_3/\text{SiO}_2$ (Bailey *et al.*, 1992; Khaodhiar *et al.*, 2000; Joshi and Chaudhuri, 1996; Benjamin *et al.*, 1996; Mansoor Ahammed and Davrak, 2011; Rusch *et al.*, 2010; Mansoor Ahammed and Meera, 2010); **(b)** aluminosilicate minerals such as zeolite (Jeon *et al.*, 2009; Han *et al.*, 2011) and **(c)** hydrated magnesium silicate mineral, sepiolite (Even and Gumus, 2011) on the sorption behavior towards metal ions. One possible solution to this problem is to use the low cost “brick” which is composed predominantly of sand and clays. Our preliminary investigation had allowed us to show that, when brick made craftsmen in Central African Republic was ground, seized and recovered with iron oxy-hydroxide (FeOOH), they could represent an appropriate material for removing soluble iron from ground waters in Bangui region. In order to improve the performances of this brick as a support material, acid activation had been applied to it and compositional, morphological, textural, and surficial (porosity, and surface area) modifications had been examined in our laboratory. Indeed, there was evidence in the literature, that clay minerals could be chemically modified to improve their adsorption capacity, for instance, when amorphous metakaolinite (which is a mineral present in the study brick) was treated with concentrated inorganic acids (e.g. Wang *et al.*, 2010; San Cristobal *et al.*, 2009 ; Bhattacharyya and Gupta, 2011; Suraj *et al.*, 1998).

The objective of the present research has been: **(a)** to investigate the adsorption kinetics and isotherm models of iron removal from aqueous solutions by brick pellets that were pre-activated with HCl at 90°C and coated with iron oxy-hydroxide; and **(b)** to compare the experimental data those obtained for raw brick and local Bangui sand before and after their coating with FeOOH . This research has also been designated to elucidate Fe(II) - adsorption mechanism onto brick pellets by hypothesizing

controlling reaction pathways such as chemisorption or physisorption, intra-particle diffusion...

2. MATERIALS AND EXPERIMENTS

2.1. Materials

Bricks were made by craftsmen and used for construction activity by local people in Bangui region (Central African Republic). Bricks makers extracted starting material directly near their homes at ≥ 0.2 m below ground. Briefly, extracted soils were mixed with water and the obtained mud was shaped manually; Resulting air-dried (48h) bricks were placed in efficient stackings in order to ensure a continuous air flow through a setting up assimilated to a basic oven (that was built simply on ground), heat treated with dry wood for a period of about three days at temperatures ranging from 500°C to 800°C and finally cooled progressively up to ambient temperature during two / three days. In order to increase the surface area of the brick material, this latter was broken in grains manually by using a hammer. The brick particles were afterwards sieved with a mechanical sieves and the fraction containing particles sizes which varied from 0.7 to 1.0 mm, was kept for our experiments. This fraction was washed with Milli-Q water and then decanted; After settling, the water was eliminated and brick grains were dried at 105°C . The dried solid particles thus obtained were ready for two leaching procedures: the first one consisted of washing brick pellets with a 1M HCl solution for one day and with Milli-Q water several times, and finally dried them at 105°C ; the second one consisted of leaching the material at a constant temperature of 90°C for six hours. Afterwards, a deposition of FeOOH onto modified brick grains was performed by the precipitation of a 0.25M ferric nitrate solution in the presence of a 6 NaOH solution followed by a 1M NaOH solution in order to adjust pH at 6-7; and finally, the resulting pellets were washed several times with Milli-Q water in order to eliminate the excess of FeOOH not attached to grains.

2.2. Adsorption experiments

Kinetics studies on Fe(II) adsorption onto Bangui brick were carried out with brick grains with 0.7 -1.0 mm sizes that were first pre-activated with a 6M HCl solution at 90°C for six hours, and second coated with FeOOH. Experimental data were afterwards compared to those found for the same initial brick grain, however, these were pre-washed with a 1M HCl solution for 24 hours and coated with FeOOH. For that, 50 mL of a Fe²⁺ - ions solution [preparing from the salt: Fe(NH₄)₂(SO₄)₂, 6H₂O] at a concentration of 30 mg of iron per liter were transferred into a cell containing 4 g of brick pellets (with average diameters varying from 0.7 to 1.0 mm). The mixture thus prepared was shaken gently at a constant speed of 120 rpm using a mechanical shaker (Model: IKA Labortechnik KS 250 basic). 1 mL of the supernatant was collected at various time intervals from 0 to 30 minutes and analyzed for the determination of iron level by using a ICP-AES spectrometer (Model: Varian Pro axial view). The reproductibility of concentration measurements was ensured by repeating three times the same experiments under identical experiment conditions. This procedure permitted us to determine average values of iron content in reaction solution, and standard deviations of these analyses were evaluated to be within ± 3%. The Fe(II) adsorption capacity of brick was calculated by using the following equation: $Q_e = (C_o - C_e)V/m$, where Q_e represents the adsorption capacity of iron(II) on FeOOH-coated brick (in mg/g); C_o is the initial content of iron(II) in the cell (in mg/L); and m and V correspond to the mass of brick used (g) and the volume of Fe(II) solution used (L), respectively. Adsorption-isotherms studies were performed in ten 100mL-flasks _each one containing 2g of brick pellets_ in which were added 50 mL of an iron(II) solution having a concentration ranging from 2 to 20 mg/L. These flasks were placed on a mechanical shaker (as mentioned above) and gently shaken at a speed of 120 rpm. Preliminary sorption experiments showed that a reaction time of 4 hours at a temperature of 17°C ± 1°C was sufficient for the system to attain thermodynamic equilibrium. Afterwards, suspensions were filtered and the recovered solution was analyzed to determine Fe²⁺ ions concentrations using ICP-AES. The quantity of iron adsorbed onto brick pellets, noted Q_e (in mg/g), was assessed from the difference between the initial and the equilibrium contents of iron(II) in the liquid

phase. It should be noted that all these experiments were at least triplicated and data were averaged.

3. THEORETICAL BASIS

3.1. Kinetics studies

The kinetics of Fe(II) adsorption onto Bangui brick was studied by carrying out a batch of experiments at several constant temperatures ranging from 17°C to 45°C, and by monitoring the content of adsorbed Fe²⁺ ions with time. The kinetic mechanism involved in the study system was examined in terms of different kinetic models: **(i)** pseudo-first order kinetics; **(ii)** pseudo-second order kinetics; **(iii)** Elovich equation; and **(iv)** intra-particle diffusion.

First, the kinetics of the Fe(II) adsorption process was investigated by using the pseudo-first-order equation established by Lagergren (Gupta and Bhattacharyya, 2011 and references therein) :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1)$$

where Q_e and Q_t represent the contents of Fe(II) adsorbed (mg/g) at equilibrium and at time t (min), respectively; and k_1 (min⁻¹) is the adsorption (first-order) rate constant.

Second, the kinetics of Fe(II) adsorption onto brick was examined by applying the pseudo-second-order kinetics equation (Gupta and Bhattacharyya, 2011 and references therein) :

$$t/Q_t = t/Q_e = 1/k_2 Q_e^2 \quad (2)$$

where k_2 (expressed in g.mg⁻¹min⁻¹) is the adsorption (second-order) rate constant; and Q_e and Q_t are defined above.

Third, the kinetics of Fe(II) adsorption onto brick was examined by employing the Elovich equation as follows (Gupta and Bhattacharyya, 2011 and references there in:

$$Q_t = [\ln(\alpha\beta)]/\beta + [\ln(t)]/\beta \quad (3)$$

where Q_t is the sorption capacity at time t ; α (in $\text{mg.g}^{-1}.\text{mn}^{-1}$) is the initial sorption rate of Elovich equation; and the parameter β (in g.mg^{-1}) is dependent upon the extent of surface coverage and activation energy of the considered chemisorption reaction.

Fourth, the possibility of intra-particle diffusion of Fe^{2+} ions from the bulk of the outer surface into the pores at brick surfaces had been raised by applying the intra-particle diffusion model (Gupta and Bhattacharyya, 2011 and references therein) to our system using the equation :

$$Q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (4)$$

where k_i is the intra-particle diffusion rate constant (in $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) and C represents the intercept.

Validity of kinetic model_ The adsorption kinetics of Fe(II) on to brick was checked in the present work by carrying out several adsorption experiments (N) and by calculating, as a statistic test, the sum of squared errors given by:

$$\chi^2 = (1/N) \sum_{i=1..N} (Q_{e,\text{exp.}} - Q_{e,\text{cal.}})^2$$

Where $Q_{e,\text{exp}}$ represented the experimental values of adsorbate per gram of adsorbent and $Q_{e,\text{cal}}$ was the calculated ones: using a set of kinetic constants obtained with a kinetic model chosen for this calculation: either first order or second order.

3.2. Adsorption isotherm models

In order to find out the equilibrium concentrations of the adsorbate in the liquid phase (water + electrolyte) and the solid phase (brick), two isotherm models were applied to our system.

First, the Freundlich one is described by the following equation (Foo and Hameed, 2011 and references therein):

$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln } K_F + (1/n) \text{Ln } C_e \quad (5)$$

Where K_F (mg/g) and n are the Freundlich constants corresponding to the adsorption capacity and the adsorption intensity, respectively.

Second; the Langmuir model is described by the following equation (Foo and Hameed, 2011 and references therein):

$$1/Q_e = 1/Q_{\max} + 1/K_L \cdot Q_{\max} \cdot C_e \quad (6)$$

Where Q_{\max} (mg/g) and K_L (L/g) are the Langmuir constants dependent upon the monolayer adsorption capacity and the binding energy of the sorption system, respectively; Q_e is the content of Fe(II) adsorbed onto brick pellets at equilibrium (mg/g); and C_e is the equilibrium solute (Fe^{2+}) concentration (mg/L).

3.3. Activation energy

Arrhenius equation was used in this work to estimate the activation energy of the sorption for Fe(II) onto Bangui brick as follows :

$$k = k_0 \exp (-E_a/RT) \quad \text{or} \quad \ln k = C_{st} - E_a/RT \quad (7)$$

where k is the rate constant for Fe(II) adsorption, k_0 is the Arrhenius constant assimilated to a temperature independent factor (in $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$); E_a is the activation energy of the reaction of adsorption (in $kJ \cdot mol^{-1}$); R represents the universal gaz constant ($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) and T is the solution temperature in Kelvin (K).

Eyring equation was used in this work to calculate the change in enthalpy (ΔH^\ddagger) and entropy (ΔS^\ddagger) of activation for FeOOH-coated brick pellets as follows:

$$\ln (k_{rc}/T) = \ln (k/h) + (\Delta S^\ddagger/R) - (\Delta H^\ddagger/RT) \quad (8)$$

Where k_{rc} is the rate constant, k and h are the Boltzmann and Planck's constants, respectively; and T is the Kelvin temperature of the study system. The free energy of activation, ΔG^\ddagger , was also calculated from the equation:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (9)$$

4. RESULTS

4.1. Adsorption kinetics

Fig.34 shows the effects of contact time on the adsorption of Fe^{2+} ions onto FeOOH-coated brick pellets.

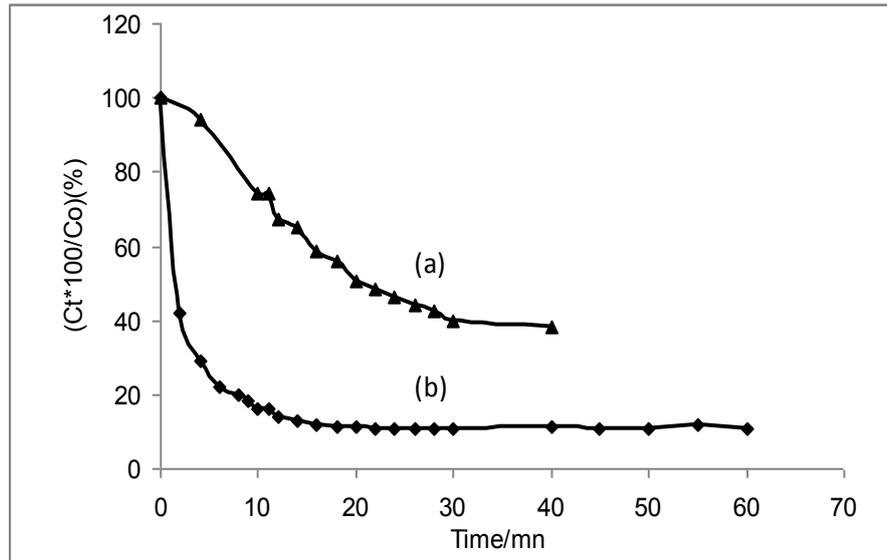


Fig.34 : Variation of Fe^{2+} -ions concentration versus contact time at room temperature during Fe(II) adsorption on to the following composites : (a) FeOOH-coated (previously washed with HCl 1M for 24h) brick; (b) FeOOH-coated (pre-activated with HCl 6M at 90°C for 6h) brick. C_o represented the initial concentration of iron(II) in the medium, and C_t was the Fe(II) content at the adsorption time, t .

Overall, it can be seen that : **(i)** Fe(II) adsorption was found to be a rapid process particularly when pellets were previously pre-treated with hydrochloric acid at 90°C ; and **(ii)** in this latter case more than 80% of the reaction occurred within the first 8 min; and **(iii)** further the solid-liquid equilibrium was attained within about 25min. Several kinetic models_which were described in the experimental section_were tested in the present work in order to fit data determined from laboratory experiments. The rates of Fe(II) adsorption onto FeOOH-coated brick in aqueous media were then examined by plotting the following curves : **(i)** $\ln(Q_e - Q_t)$ versus time for a pseudo-first order kinetics; **(ii)** t/Q_t versus time for a pseudo-second order kinetics; **(iii)** Q_t versus $\ln(t)$ according to Elovich equation; and **(iv)** Q_t versus $(t^{1/2})$ in case Fe^{2+} ions were assumed to be transported from the liquid phase towards the brick surface

according to an intra-particle diffusion phenomenon. To find the best kinetic model, the fitting of experimental data to equations (1)–(4) was tested and kinetic constants and correlation coefficients were determined (Table 5).

Temperature (°C)	Q _{eexp(a)} (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		Q _{ecalc} (mg/g)	k ₁ (1/mn)	R ²	Q _{ecalc(b)} (mg/g)	k ₂ (g/mg.mn)	R ²
17	0.292	0.301	0.097	0.994	-	-	-
20	0.393	0.185	0.102	0.947	0.423	0.83	0.998
25	0.349	0.276	0.122	0.991	-	-	-
30	0.380	0.236	0.14	0.985	0.408	1.085	0.997
35	0.352	0.226	0.157	0.985	0.376	1.12	0.998
39.5	0.358	0.248	0.165	0.907	-	-	-
39.5	0.355	0.237	0.159	0.992	0.385	1.315	0.998
45	0.315	0.230	0.167	0.980	-	-	-

Table 5 : Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics constants obtained for Fe(II) adsorption on to FeOOH-coated (pre-activated) brick pellets at different temperatures.^(a) Q_{eexp}. Represented the quantity of iron deposited onto brick pellets: it was determined experimentally from the equation $[(C_i - C_e) \cdot V] / (1000 \cdot m_{brick})$, where C_i was the initial concentration of Fe²⁺ ions in contact with brick pellets, C_e was that obtained when the system reached the equilibrium state, and m_{brick} was the mass of brick pellets in interaction with a V(mL) volume of Fe(II) solution. ^(b) The Q_{ecalc}. values were determined from the mathematical treatment of the first-order and second-order kinetics plots drawn.

As a whole, our findings showed that: **(i)** the pre-activation of brick pellets with the HCl contributed to enhance significantly the rate constants for Fe²⁺ ions adsorption with values increasing at room temperature from 0.078 to 0.102 mn⁻¹ for a first-order kinetics and from 0.060 to 0.830 g.mg⁻¹.mn⁻¹ for a second-order kinetics; and **(ii)** a rise in temperature from 20°C to 39.5°C led to an increase of the pseudo-first order kinetic constant k₁ (from 0.102 to 0.159 mn⁻¹) and the pseudo-second order kinetic constant k₂ (from 0.830 to 1.315 g.mg⁻¹.mn⁻¹). It could also be noticed that : **(i)** second-order plots (t/Q_t vs t) shown in Fig.35) had better linearity with correlation coefficients $0.997 \leq R^2 \leq 0.998$ than those obtained for a first-order kinetics [Ln(Q_e-Q_t) vs t shown in Fig.35] : $0.907 \leq R^2 \leq 0.994$; **(ii)** the calculated Q_e values (where Q_e represented the amount of Fe²⁺ ions adsorbed onto brick per mass unit at equilibrium) which were obtained from second-order kinetics plots, were closer to the experimental ones than the calculated Q_e ones found from first-order kinetics plots (see Table 5); and **(iii)** consequently the pseudo-second order model exhibited lower

χ^2 values ($0.002 \leq \chi^2 \leq 0.0012$; where χ represents a generalized error function, as defined in the experimental section) than those determined for the pseudo-first-order model ($0.007 \leq \chi^2 \leq 0.0087$).

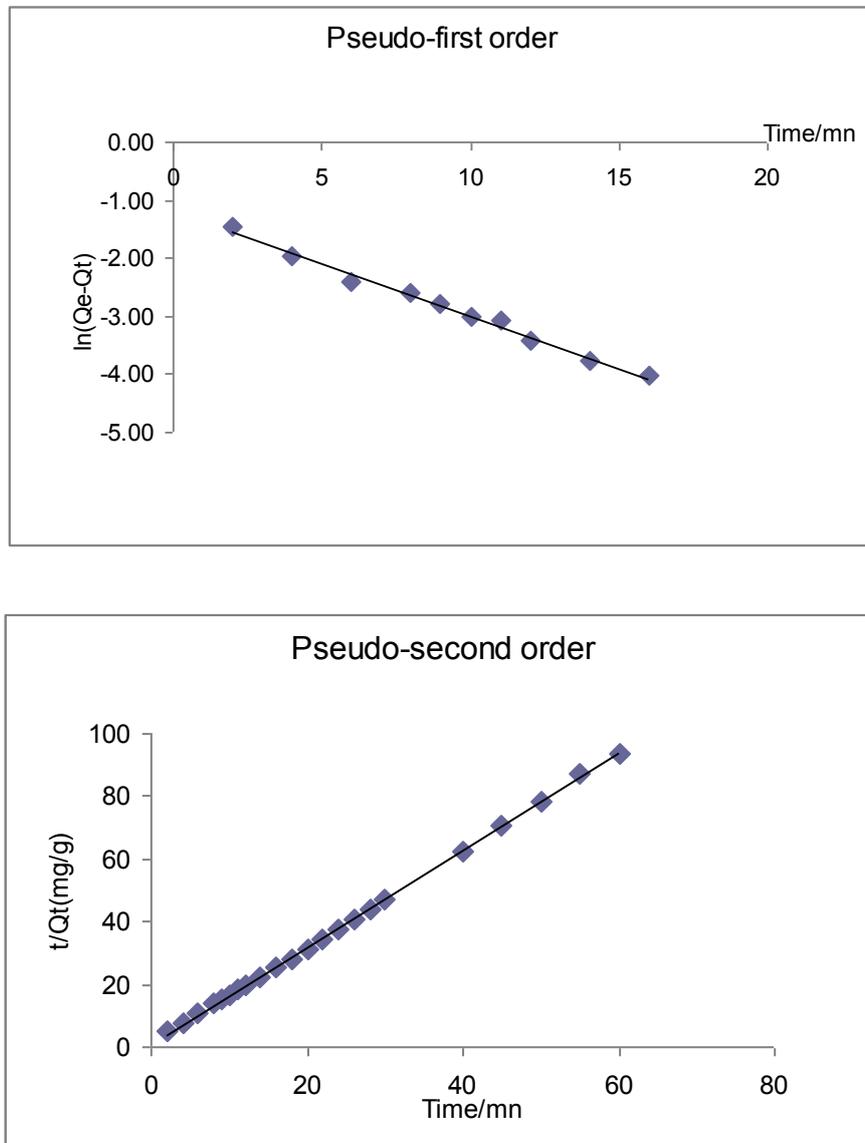


Fig.35 : Typical pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics plots obtained for Fe(II) adsorption on to FeOOH - coated (pre-activated) brick pellets. Q_e and Q_t represented the amount of iron(II) adsorbent on to brick surface (mg/g) at equilibrium and that measured at a contact time t (min), respectively

These observations then suggested that Fe(II) adsorption onto brick might be approximated to the pseudo-second order kinetics model. This finding indicated that a chemisorption process or an activated reaction occurred more predominantly in the

rate controlling step. Such as a model then assumed that one iron ion was sorbed on to two sorption sites (noted 2A) on the brick surface according to:



Also, in the assumption that solid surfaces in this modified brick are energetically heterogeneous, Elovich equation can be applied to our pseudo-second-order kinetic system. From our experimental data, Elovich plots were drawn, and the lines were found to be linear at different temperatures ranging from 25°C to 45°C ($0.968 \leq R^2 \leq 0.991$). Table 6 lists the kinetic constants obtained from the Elovich equation. Overall, it can be seen that the initial adsorption rate, α , and the β coefficient do not change significantly with temperature: α varying from 0.434 to 0.517 $\text{mg.g}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ and β from 12.58 to 16.13 g.mg^{-1} .

Temperature (°C)	α (mg/g.mn)	β (g/mg)	R^2
25	0.480	15.36	0.991
35	0.445	13.40	0.978
39.5	0.434	12.58	0.973
45	0.517	16.13	0.968

Table 6 : Kinetic parameters determined from Elovich equation. Experimental conditions: the initial concentration C_i , was 30 mg of iron per liter; the brick mass, m_{brick} , was 4g in 100 mL of Milli-Q water

On the other hand, in order to check whether or not the overall kinetics of Fe(II) adsorption reaction was controlled by surface / intra-particle diffusion, the intra-particle model developed by Weber and Morris (1963) and Mackay and Poots (1980) was also tested to our system by plotting Q_t against $t^{1/2}$ (see Fig.36).

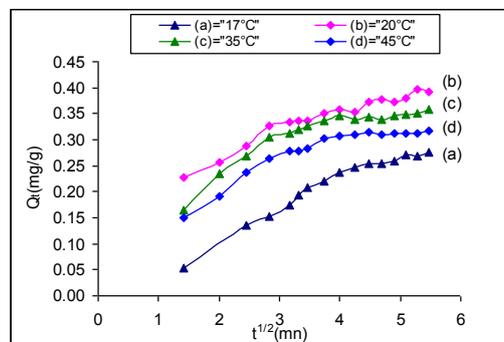


Fig.36 : Intra-particle diffusion kinetics plots obtained for Fe(II) adsorption on to FeOOH-coated (pre-activated) brick pellets at various temperatures

It can be seen that the obtained curves at the beginning of the kinetic process are roughly linear (Fig.36); however, their straight lines do not pass through the origin, which means and confirms that intra-particle diffusion is not the rate-controlling step. Instead, we believe that the formation of solid solutions as: $\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)}_y(\text{OH})_z$ at the external surface of brick pellets may be responsible for this adsorption, thus preventing the sorbate molecules to move into the interior of sorbent particles (FeOOH coatings), and thereby limiting any binding of Fe^{2+} ions on / with interior sites of the sorbent by diffusion. This matter will be discussed in another article.

To summarize, the straight lines in the different kinetics plots drawn in the present work (see Fig.35 and 36) revealed a better agreement of experimental data with the pseudo-second-order kinetic model: the values of regression coefficients, R^2 , of pseudo-second order kinetic model for Fe(II) adsorption on Bangui brick was higher ($R^2 \geq 0.99$) than those obtained for pseudo-first-order model ($R^2 \geq 0.95$), followed by those of intra-particle diffusion and Elovich equation. This indicated that the adsorption reaction could be approximated to occur according to pseudo-second order kinetics.

4.2. Adsorption isotherms

In order to gain more information about Fe(II) adsorption mechanism and surface characteristics and affinities of Bangui brick, three adsorption isotherm models (see the experimental section) were applied to our system : **(i)** C_e/Q_e versus C_e (Langmuir adsorption isotherm); **(ii)** $\text{Log}(Q_e)$ versus $\text{Log}(C_e)$ (Freundlich adsorption isotherm); and **(iii)** Q_e versus $\text{Ln}(C_e)$ (Temkin adsorption isotherm). In this latter case, the plots obtained (not shown here) were badly linear with correlation coefficients $R^2 \leq 0.85$, and this model was therefore excluded. As for Freundlich and Langmuir models, all the plots were found to be linear with correlation coefficients $R^2 \geq 0.95$ (see Fig.37 and table 7).

Adsorbents	Langmuir constants			Freundlich constants		
	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
FeOH-coated brick pellets (brick previously washed with HCl 1M at RT for 24hours)	0.179	0.3159	0.990	0.050	2.170	0.950
	0.264	0.2297	0.993	0.036	1.581	0.981
FeOOH-coated brick pellets (brick pre-activated with HCl 6M at 90°C for 6hours)	0.669	0.659	0.919	0.348	4.531	0.881

Table 7 : Adsorption parameters determined from Langmuir and Freundlich isotherms

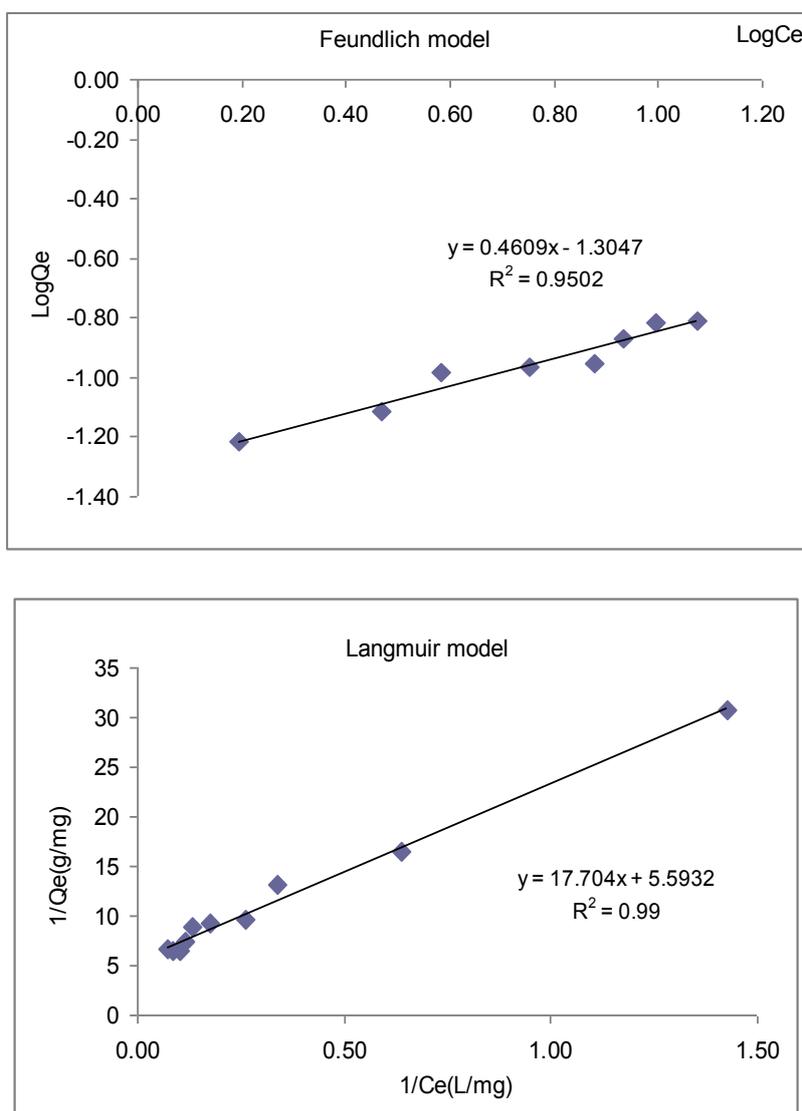
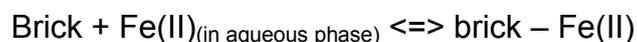


Fig.37 : Typical Langmuir and Freundlich isotherms obtained for Fe(II) adsorption on to FeOOH-coated (pre-activated) brick pellets at room temperature. Initial concentration, 30 mg of iron per liter; brick mass, m_{brick} , 4g in 100 mL of Milli-Q water

The slope and intercept of these curves were used to calculate relevant parameters: **(i)** first Freundlich ones, K_F and n , which are two constants indicative of the relative adsorption capacity and adsorption intensity, respectively; and **(ii)** second Langmuir ones, K_L being the equilibrium adsorption constant and Q_{max} representing the maximum amount of Fe^{2+} ions per unit mass of brick. Considering Freundlich adsorption model data, the n values were found to be higher than 1, and further the Freundlich constant K_F increased with temperature, suggesting first that Fe(II) ions interacted favorably with brick according to a chemisorption mechanism and second that this process was endothermic. The isotherm plots of $\text{Log}(Q_e)$ vs $\text{Log}(C_e)$ at room temperature showed clearly that, when attaining equilibrium state, FeOOH – coated (pre-activated) brick possessed better adsorption characteristics of Fe(II) ions than those observed in original (untreated) brick: indeed the extent of adsorption in percentage and the Fe(II) content adsorbed per unit mass of modified brick pellets (Q_e) were found to increase appreciably (see Table 7). Thus, from the linear Freundlich plots obtained for no-activated brick (with correlation coefficients $0.95 \leq R^2 \leq 0.98$), the Freundlich isotherm capacity, K_F , varied from 0.036 to 0.050 mg.g^{-1} and the adsorption intensity, n was from 1.581 to 2.170 (see Table 7); whereas from the linear Freundlich plots obtained for activated brick (with $R^2 \approx 0.88$), K_F and n were found to be : 0.348 and 4.531, respectively (see table 7).

The Langmuir isotherm plots found for our system had also good linearity with regression coefficient, R^2 , ranging from 0.990 to 0.993, indicating strong monolayer chemisorption. It is also worth noting that the Langmuir equilibrium coefficient, K_L , was indicative of the way in which the presumed equilibrium reaction:



was displaced. Thus, it was shown in the present work that, when brick pellets were pre-treated by HCl at 90°C, larger K_L values were determined and confirmed better association between brick and Fe(II) ions. Also, acid activation was found to have further positive effect on the maximum adsorption capacity, Q_{max} _ increasing from 0.179-0.264 mg.g^{-1} to 0.669 mg.g^{-1} _ by enhancing the Langmuir capacity of brick by about 300%. This phenomenon can be explained by the generation of a great

number of additional adsorption sites through the HCl treatment of brick pellets preceding their FeOOH coating.

The essential features of Langmuir isotherm can be expressed by the dimensionless constant separation factor or equilibrium parameter : $R_L = 1/(1 + K_L C_0)$, where K_L is the Langmuir isotherm constant as mentioned in equation (6), and C_0 represents the initial Fe^{2+} - ions concentration in the study aqueous medium (Hall et al., 1966). The values of R_L calculated for Fe(II) adsorption on to FeOOH coated-brick pellets were found to be, in all cases, within 0 and 1, suggestion a highly favorable adsorption process, in addition, with a more elevated adsorption efficiency when Fe(II) content increased in solution [raw brick pellets : $0.14 \leq R_L \leq 0.68$ and pre-treated (activated) brick : $0.04 \leq R_L \leq 0.08$].

4.3. Effect of temperature and activation parameters for Fe(II) adsorption onto modified brick

The above kinetic investigations _ by considering either a pseudo-first-order or a pseudo-second-order_ allowed us to show that: **(i)** the adsorption might be controlled by chemical sorption, and **(ii)** an increase in temperature favored Fe(II)-adsorption onto brick pellets, and consequently, that this process should be endothermic. The linear form of the Arrhenius equation as: $\ln k = -E_a/RT + Cst$ was used successfully in the temperature range 17 - 45°C in order to assess the activation energy for Fe^{2+} ions adsorption onto brick grains: $\ln k_1$ and $\ln k_2$ were plotted against $1/T$, and the corresponding curves yielded straight lines with regression coefficient values of $R_1^2=0.95$ and $R_2^2=0.97$, respectively (see Fig.38).

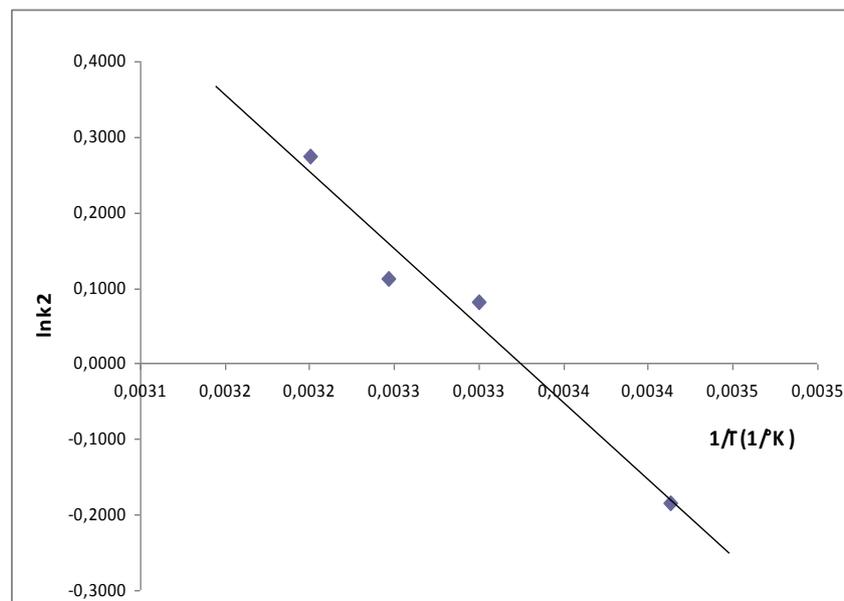
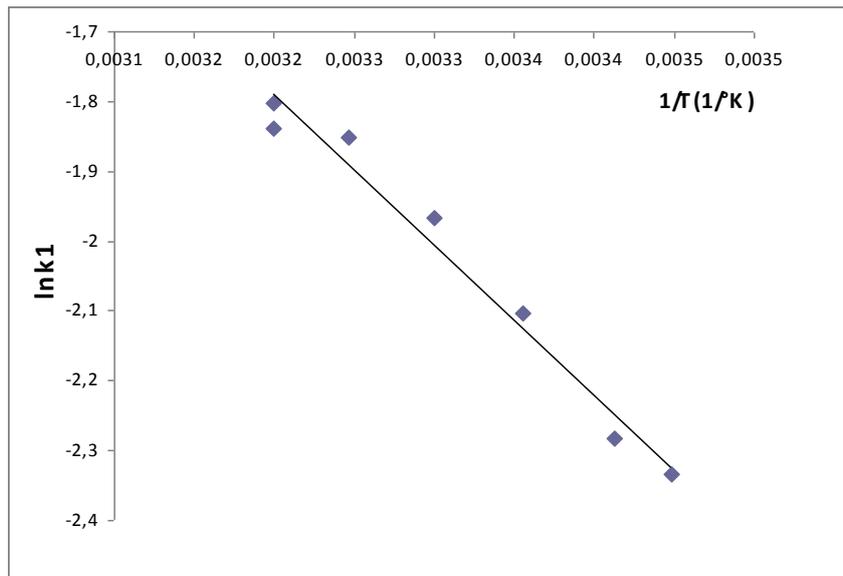


Fig.38 : Activation energies measured for adsorption kinetics of soluble ions on to FeOOH-coated (activated) brick pellets (by applying Arrhenius equation and by assuming that the adsorption process occurred according to pseudo-first-order and pseudo-second-order)

It should be noted that the curve $\ln k_1$ vs $1/T$ contained more experimental aligned dots and in addition its regression coefficient was found to be better than that determined from the curve $\ln k_2$ vs $1/T$, suggesting that the pseudo-first-order model correlates better with Arrhenius equation. The activation energies, E_{a1} and E_{a2} , were evaluated from the slope $-E_a/RT$: we found $E_{a1} = 16.20 \pm 0.40$ kJ/mole and $E_{a2} =$

16.93 ± 0.85 kJ/mole. These positive values of activation energy were found to be closer each other and further revealed that the rise in the solution temperature enhanced Fe(II) adsorption onto treated brick according to an endothermic process. In other words, a rise in temperature then led to help more Fe²⁺ ions to overcome this energy barrier, E_a, and thereby to get attached to brick surfaces / sites. On the other hand, the activation energies for Fe(II) adsorption onto modified brick exceeded largely 4.2 kJ/mole : This E_a value is visually considered as the maximum one measured for physical adsorption since the forces involved in such a process are low (Zou et al., 2006). Accordingly, the involvement of a physical adsorption process in our system should be excluded. Instead, E_{a1} and E_{a2} were found to be in the range of activation energies obtained for activated chemical adsorptions, i.e.: 8.4 – 83.7 kJ/mole (Aksus, 2002; Han et al., 2006; Zou et al., 2006). To provide a better understanding of the adsorption thermodynamics of Fe²⁺ ions onto FeOOH-coated bricks pellets, the thermodynamic activation parameters of this process were assessed using Eyring equation:

$$\ln(k/T) = \ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/RT \quad (10)$$

where k_B is the Boltzmann constant (1.3807 × 10⁻²³ J.K⁻¹); and ΔS[‡] and ΔH[‡] are the changes in entropy and enthalpy of activation respectively. Ln(k₁/T) and ln(k₂/T) were plotted against 1/T, see Fig. 39, and the slopes allowed us to determine -ΔH₁[‡]/R and -ΔH₂[‡]/R, and the intercepts [Ln(k_B/h) + ΔS₁[‡]/R] and [Ln(k_B/h) + ΔS₂[‡]/R]; And from these results, the changes in entropy of activation (ΔS₁[‡] and ΔS₂[‡]) and in enthalpy of activation (ΔH₁[‡] and ΔH₂[‡]) were evaluated and reported in Table 8. Also, the free energies of activation, ΔG₁[‡] and ΔG₂[‡] for this process were calculated at different temperatures ranging from 17°C to 45°C from the equation:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (11)$$

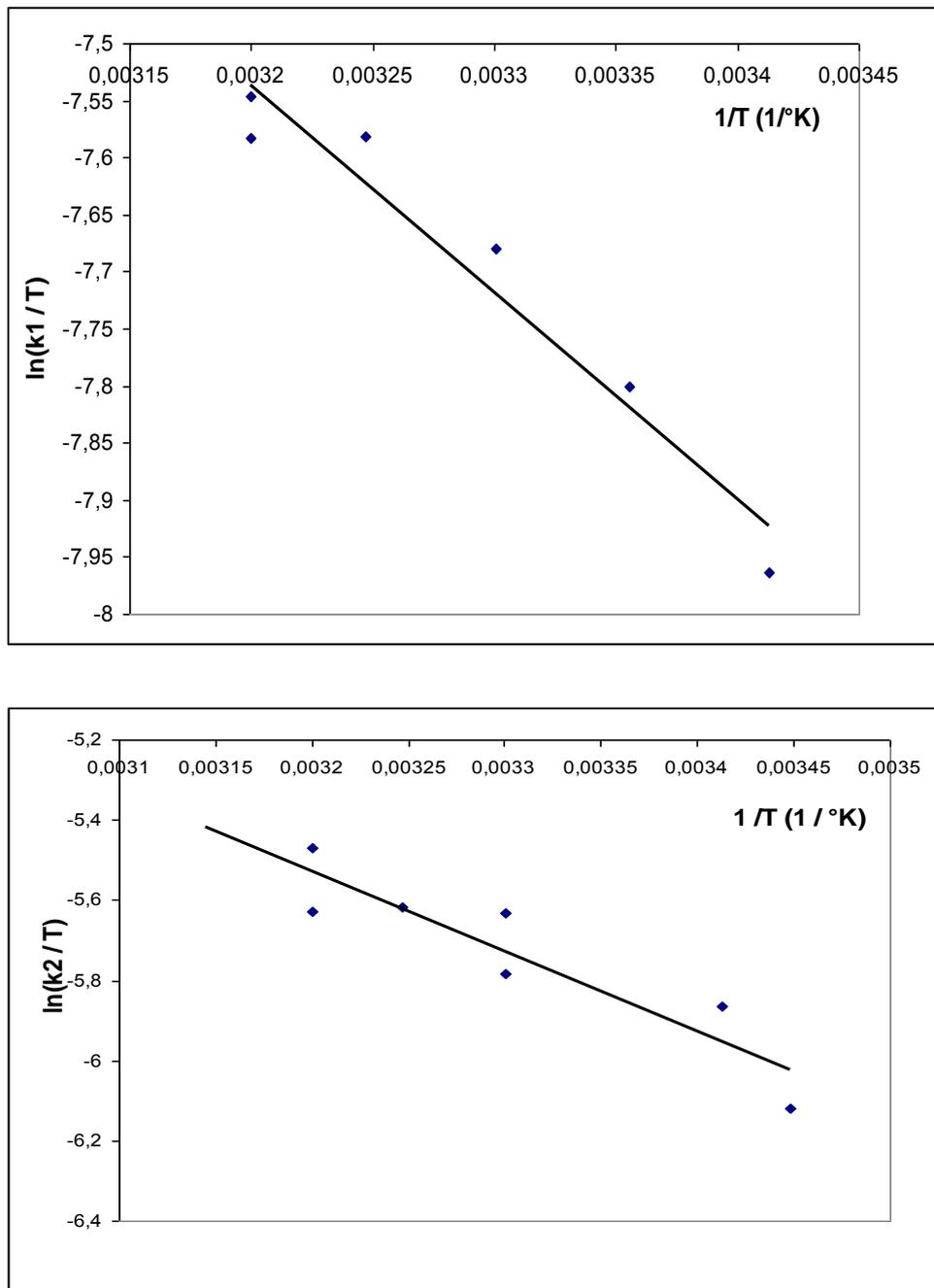


Fig.39 : Thermodynamic parameters obtained for adsorption kinetics of iron(II) on to FeOOH-coated (activated) brick pellets by applying Eyring equation

It should be noted that ΔS_1^\ddagger and ΔS_2^\ddagger were negative, suggesting that Fe^{2+} ions at the solid-solution interface were more organized than these located far in the bulk solution phase and consequently their degree of freedom decreased. In addition, the magnitude and sign of ΔS_1^\ddagger and ΔS_2^\ddagger were good indicators to know whether the study reaction is an associative or dissociative mechanism (Dogan and Alkan, 2003;

Scheckel and Soarks, 2001; Makapatra *et al.*, 2009). Our ΔS^\ddagger values did confirm that Fe(II) adsorption onto this treated brick was an associative mechanism. As for the changes in enthalpy of activation, ΔH^\ddagger , they were found to be largely lower than $-T\Delta S^\ddagger$ in all cases, which meant that the reorientation step was mainly entropy controlled at the activation state. The values of free energy indicated that the adsorption reaction was not a spontaneous one and instead the system consumed energy from an entropic source that resulted from the structural organization of Fe^{2+} ions at the brick surface; and this free energy further increased with an increase in temperature (see Table 8).

Thermodynamic parameters	First order	Second order
ΔH^\ddagger (kJ/mole)	15.07	16.55
ΔS^\ddagger (J/mole/K)	- 173.69	- 152.25
ΔG^\ddagger (kJ/mole) at 293°K	64.88	60.5
ΔG^\ddagger (kJ/mole) at 303°K	66.58	62
ΔG^\ddagger (kJ/mole) at 308°K	67.43	62.75
ΔG^\ddagger (kJ/mole) at 312.5°K	68.2	63.43

Table 8 : Thermodynamic parameters for adsorption kinetics of iron(II) on to FeOOH-coated (pre-activated) brick

5. CONCLUSION

FeOOH - coated brick pellets that were pre-activated with HCl 6M at 90°C, were found to have a higher adsorption capacity for removing Fe(II) ions from water than that observed for untreated ones. Among the kinetic models tested, the Fe(II) adsorption kinetics was better described by the pseudo-second-order equation, revealing that the chemical adsorption / chemisorption was the rate-limiting step in the study system. Also, the equilibrium data were better described by the Langmuir equation, thus showing the involvement of a monolayer coverage of iron(II) onto brick-grains surfaces. From the pseudo-second-order rate constants determined at different temperatures ranging from 17°C to 45°C, the activation energy of this process was evaluated: we found $E_{a1}=16.20\pm0.40$ kJ.mol⁻¹ and $E_{a2}= 16.93\pm0.85$ kJ.mol⁻¹ for FeOOH-coated (pre-activated) brick, by considering a pseudo-first-order and a pseudo-second-order, respectively. The magnitude of E_a values indicated clearly that the adsorption was controlled by an activated chemical adsorption.

Results from this study suggest that FeOOH - coated brick could be used as an effective adsorbent for iron(II) removal from aqueous solutions _particularly in Fe(II) contaminated ground waters _with the advantages of low-cost and large availability of the material in African countries.

Aknowledgements

This work is partly funded by the “Agence de l’Eau Artois-Picardie” and the “Region Nord Pas-de-Calais”. This study is part of the first-author (St C. Dehou) Ph.D. thesis, and results from a cooperation between the University of Lille1 (France) and the University of Bangui (Central African Republic). This collaboration and the Grant-in Aid to Mr. St C. Dehou for his scientific research are financially supported by the Embassy of France to Bangui. The authors are grateful to Mrs. R.N. Vannier (ENSC, Lille1, France) for TGA and DTA analyses.

REFERENCES

- Han, R., Zou; L.,Hao, X.,Xu, Y., Xu, F., Li,Y., and Wang, Y. (2009). Characterization and properties of iron-oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column. *Chemical Engineering Journal* 149, **123-139**
- Even, E. and Gumus, H. (2001). Characterization of the structural properties and Pb (II) adsorption behavior of iron oxide coated Sepiolite. *Desalination* 273, **276-284**
- Jeon, C.-S., Back, K., Park, J.-K., Oh, Y.-K., and Lee, S.-D. (2009). Adsorption characteristics of As (V on iron-coated zeolite. *Journal of hazardous Materials* 163, **804-808**
- Mansoor Ahammed, M., and Davra, K. (2011). Performance evaluation of biosand filter modified with iron oxide-coated sand for household treatment of drinking water. *Desalination* 276 **287-293**
- Mansoor Ahammed, M., and Meera, V. (2010). Metal oxide/hydroxide-coated dual-media filter for simultaneous removal of bacteria and heavy metals from natural waters. *Journal of Hazardous Materials* 181, **788-793**
- Rusch, B., Hanna, K., and Humbert, B. (2010). Coatinf of quartz silica with iron oxides : Characterization and sufac reactivity of iron coating phases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 353, **172-180**
- Waseem, M., Mustafa, S., Naeem, A., Koper, G. J. M., and Shah, K. H; (2011). Cd⁺⁺ sorption characteristics of iron coated silica. *Desalination* 277 , 221-226
- Bailey, R. P., Bennett, T., Benjamin, M; M., (1992). Sorption onto and recovery of Cr(VI) using iron oxide-coated sand. *Water Sci. Technol.* 26, 1239-1244

- Benjamin, M.M., Sletten, R. S., Bailey, R.P., Bennett, T. (1996). Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. 2609-2620
- Joshi, A., Chaudhuri, M. (1996). Removal of arsenic from ground water by iron-oxide-coated sand, J. Environ. Eng. 122 .**769-800**
- Khaodhiar, S., Azizian, M.F., Osathaphan, K., Nelson, P.E. (2000). Copper, chromium and arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand, background electrolyte system. Water Air Soil Pollut. 119 **105-120**
- Edwards, M., Benjamin, M.M. (1989). Adsorptive filtration using coated sand : a new approach for treatment of metal-bearing wastes. Journal of Water Pollution Control Federation 61 **1523-1533**
- Meng, X., Letterman, R. D. (1993). Effect of component oxide interaction on the adsorption properties of mixed oxides. Environmental Science and Technology 27 **970-975**
- San Cristobal, A.G., Castello R., Martin Luengo, M.A. Viscayno, C. (2009). Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. Materials Research Bulletin 44 **2103-2111**
- Bhattacharyya, K. and Gupta, S.S. (2011). Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays. An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. Desalination 272 **66-75**
- Suraj, G., Lyer, C.S.P., Lalithambika, M. (1998) Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. Applied Clay Science 13 293-306.
- Wang, G., Wang, X., Chai, X., Liu, J., Deng, N. (2010). Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid-activated kaolin. Applied Clay Science. 47 **448-451**
- Gupta, S.S. and Bhattacharyya, K;G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials : A review. Advances in Colloid and Interface Science 162 **39-58**
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal 156 **2-10**
- Mohapatra, M., Khatun, S. and Amand, S. (2009). Kinetics and thermodynamics of lead(II) adsorption on lateritic nickel ores of Indian origin. Chemical Engineering Journal 155 **184-190**
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T. (1966). Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Ind. Eng. Chem. Fundam. 5 **212-213**.
- Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghna, Z. and Shi, J. (2006). Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solution using manganese oxide coated zeolite in batch mode. Colloids and Interface A : Physicochem. Eng. Aspects 279 **238-246**
- Han, R., Zou, W., Thang, Z., Shi, J. and Yang, J.(2006). Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide-coated-sand I. Characterization and kinetic study. Journal of Hazardous Materials B137 **384-393**

Aksu, Z. (2002). Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch adsorption of lead (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochem.* 38 **89-99**

Doğan, M. and Alkan, M. (2003). Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemisorption* 50 **517-528**

Scheckel, K.G. and Sparks, D.C. (2008). Temperature effect on nickel sorption kinetics of the mineral-water interface. *Soil Sci. Am. J.* 65 **719-728**

Chapitre 6

Influence du pH sur le pouvoir d'adsorption de la ferrihydrite et essais sur colonne

Le chapitre 6 comporte trois parties consacrées à :

- l'influence du pH sur les propriétés adsorbantes de la brique après les différents traitements par l'acide chlorhydrique,
- l'étude sur colonne de la capacité adsorbante des briques selon les traitements,
- Quelques expériences ont été réalisées avec des eaux prélevées en Centrafrique.

A. INFLUENCE DU pH SUR LES PROPRIETES D'ADSORPTION DE LA BRIQUE RECOUVERTE DE FERRIHYDRITE

1.1. Potentiel à charge nulle ou point de charge nulle (PZC)

L'adsorption d'espèces sur une phase solide dépend non seulement des forces de Van der Waals, mais aussi d'attractions électrostatiques si les espèces sont chargées. La capacité d'adsorption d'un solide vis-à-vis d'ions sera donc exaltée s'il présente une charge opposée à l'ion en solution ou diminuée dans le cas contraire. La charge de surface des solides naturels dépend de l'activité des ions responsables du potentiel de surface tels H^+ ou OH^- et de la concentration de l'électrolyte (force ionique) (Van Olphen, 1977). Le pH où la charge globale de la particule est nulle est appelé point de charge nulle (PZC) qui est le paramètre le plus important pour décrire la variation de la charge de surface. Suivant le pH de la solution, la charge de

surface sera positive si $\text{pH} < \text{PZC}$, permettant un échange de cations, nulle pour $\text{pH} = \text{PZC}$ et négative si $\text{pH} > \text{PZC}$ facilitant ainsi un échange d'anions.

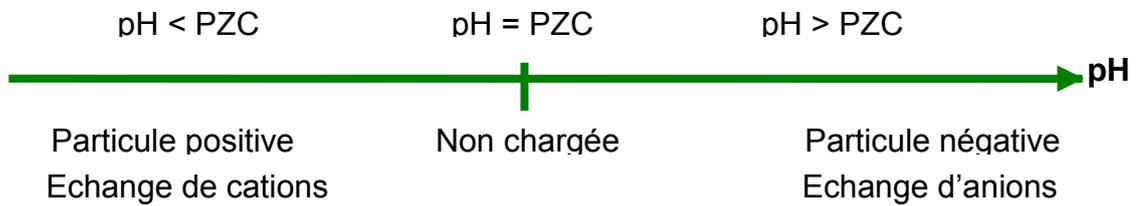


Fig.40 : Influence du pH sur la charge d'une particule et l'échange de particules chargées

Pour la valeur de $\text{pH} = \text{PZC}$, la charge de surface n'est pas affectée par modification de la concentration de l'électrolyte indifférent.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour identifier le PZC dans les sols et les particules, valeur dépendant de la charge de surface des colloïdes. La plupart des chercheurs utilisent la titration potentiométrique, qui permet d'atteindre les évolutions du potentiel de surface avec le changement des activités de H^+ et OH^- pour déterminer le point où l'effet de sel est nul (PZSE) ou le point où la charge nette des protons est nulle (PZNPC). Ils ont aussi utilisé l'adsorption d'ions non « spécifiques » qui mesure les changements de l'adsorption électrostatique d'un cation et d'un anion avec les changements de l'activité de H^+ et OH^- pour trouver le point où la charge nette est nulle (PZNC) (Marcano-Martinez et Mac Bride, 1989). Plusieurs auteurs qui ont comparé les techniques potentiométriques (PZSE) et d'adsorption d'ions sur différents sols ont trouvé des différences entre les deux méthodes. Ces différences seraient dues à la présence d'ions Al^{3+} restant liés aux sites de charge négative et ne s'échangeant pas lors de l'utilisation de la technique d'échange d'anion et cation (Hendershot et Lavkulich, 1983), alors que la titration potentiométrique est une mesure de l'échange H^+ et OH^- .

Notre étude sera limitée à la détermination du PZNPC puisque le pH joue un rôle important sur l'adsorption des ions Fe^{2+} (voir Chapitre 2 et 5), adsorption que l'on peut considérer comme une réaction d'échange de 2H^+ par Fe^{2+} . Il est important, de connaître l'évolution de la charge des particules en fonction du pH, afin de tamponner la solution à un pH supérieur, c'est-à-dire dans le domaine où la charge

de surface est négative et conserve ses propriétés d'adsorption vis-à-vis des ions positifs Fe^{2+} .

Dans ce travail, trois méthodes sont utilisées pour déterminer le PZNPC des particules :

- la première consiste à préparer une série de solutions de pH varié à laquelle on ajoute une quantité connue de particules. Le pH ne varie pas après addition de la brique, pour $\text{pH} = \text{PZNPC}$,
- la deuxième consiste à effectuer une titration, par une solution d'hydroxyde de sodium libre de carbonate, d'une suspension de brique dans une solution acide à différentes forces ioniques. La charge de surface σ_{H^+} de la suspension peut être obtenue par comparaison avec la courbe obtenue par titration de la même solution sans brique. Cette charge de surface ne varie pas avec la force ionique pour $\text{pH} = \text{PZNPC}$. Pour déterminer le PZNPC, il suffit de tracer les courbes σ_{H^+} en fonction de pH à différentes forces ioniques, les différentes courbes obtenues se coupent pour $\text{pH} = \text{PZNPC}$
- la troisième (Uehara Goro et Gillman Gavin, 1981) consiste à préparer une série de solutions de pH variés à une force ionique donnée à laquelle on ajoute une quantité connue de particules. Vingt quatre heures après, on modifie la force ionique par addition d'une solution concentrée de chlorure de magnésium. La valeur de PZNPC est donnée par le pH de la solution insensible à la variation de force ionique.

1.2. Détermination des PZNPC des différents échantillons de brique étudiés

1.2.1. Détermination du PZNPC de la brique traitée avec HCl 1M 24h (méthode1)

Le PZNPC a été déterminé par la méthode 1. On place 40 mL de solution de nitrate de sodium ou potassium à 0.1M ou 0.01M dans 10 flacons. Les valeurs de pH sont ajustées à des valeurs comprises entre 2 et 8, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à 0.1M ou de la soude à 0.1M pour chaque flacon.

On relève la valeur du pH (pH_i) de la solution à l'aide d'un pH mètre préalablement étalonné avec 2 ou mieux 3 tampons ($\text{pH} = 4$, $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 9$).

Trois expériences sont réalisées l'une avec la brique lavée avec HCl 1M durant 24h, les deux autres effectuées à deux forces ioniques avec la brique après dépôt d'oxyhydroxydes de fer. Dans les trois cas on ajoute dans chacun des flacons, 0.4g d'échantillon.

On laisse sous agitation orbitale (100 tours/mn) pour ne pas briser les grains pendant 24h et on mesure de nouveau le pH

En reportant les variations de pH soit ΔpH pour les différentes solutions avant et après addition de brique, en fonction du pH initial on obtient une courbe dont la valeur $\Delta\text{pH} = 0$ correspond au $\text{pH} = \text{PZNPC}$.

Les Fig.41 et 42 représentent les courbes ΔpH (avant ou après addition de suspension) = $f(\text{pH initial})$ ou l'inverse pour les suspensions de briques recouvertes ou non d'hydroxyde de fer. Nous avons représenté (Fig.41) la détermination du PZNPC de la brique traitée par HCl 1M durant 24h en reportant pH_i en fonction de ΔpH . Cette expérience répétée plusieurs fois donne la valeur :

$$\text{PZNPC (brique)} = 4.32 \pm 0.10$$

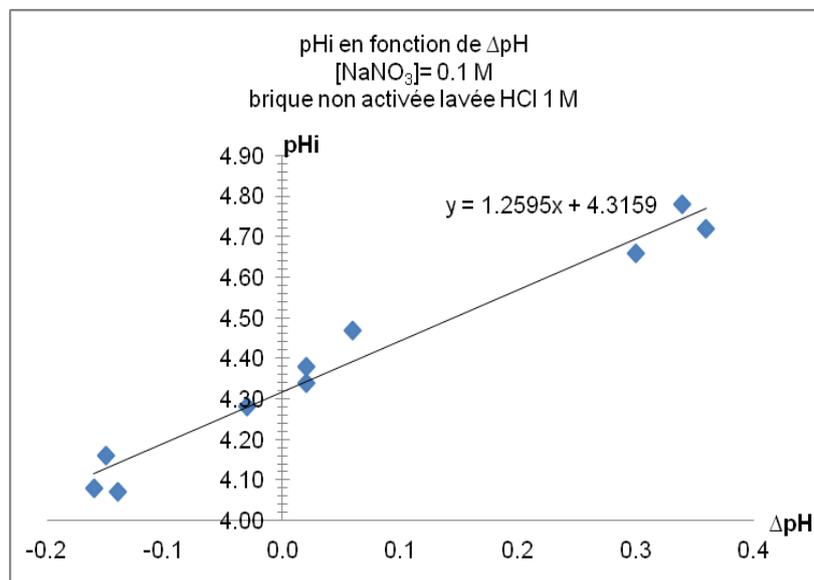


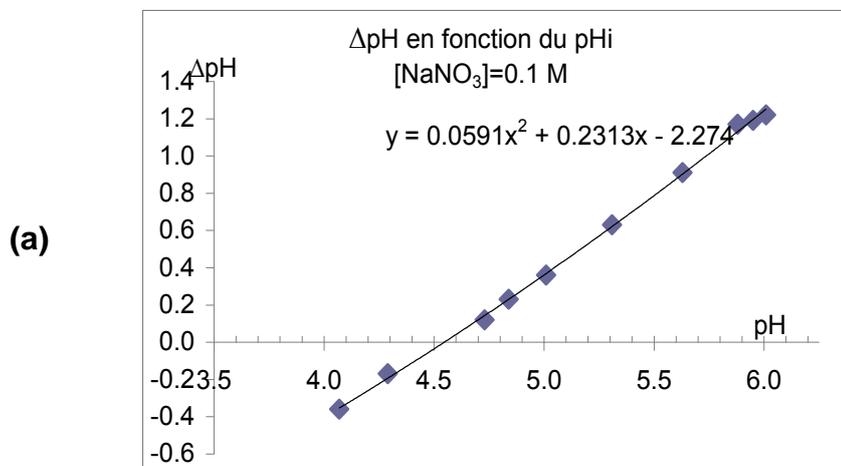
Fig.41 : Détermination du PZNPC de la poudre de brique lavée 24h dans une solution de HCl 1M

Nous représentons Fig.42 les courbes ΔpH (pH de solutions additionnées ou non de suspensions de brique) en fonction du pH initial pour un échantillon de brique traitée

24h dans une solution de HCl 1M sur laquelle a été déposée de la ferrihydrite. Les PZNPC ont été déterminés dans des solutions à deux forces ioniques différentes (0.1M et 0.01M). Les valeurs déduites sont concordantes, ce qui montre que les PZNPC sont bien indépendants de la force ionique et que la méthode utilisée se trouve confortée.

La valeur obtenue est : $PZNPC$ (brique avec dépôt de ferrihydrite) = 4.54 ± 0.10

Chelly et collaborateurs (2009) qui étudient l'évolution du PZC de la kaolinite à différentes températures, de l'ambiante à 1000°C, trouvent des valeurs variant entre 6 et 7.5. Tschapek et Collaborateurs (1974) ont montré que le PZC est lié au rapport SiO_2/Al_2O_3 . Ainsi à 900°C, température de début de transformation de la métakaolinite en mullite, le PZC trouvé par Chelly est inférieur au PZC de la mullite pure en raison de la présence de silice. Notre sol étant plus riche en silice que les sols tunisiens étudiés par Chelly (% SiO_2 = 46%) la valeur trouvée (4.54) est intermédiaire entre la silice pure (2.8 - 3) et les valeurs de Chelly. On remarque que l'addition d'hydroxyde de fer modifie peu le PZNPC de la brique. L'hydroxyde de fer sous forme de ferrihydrite pure (amorphe vis-à-vis de la diffraction des rayons X) a un PZNPC de 7.8-7.9 (Davis et al (1978) et Charlet et al (1992)). Schwertmann et al (1982) montrent que la ferrihydrite associée au silicate a un PZNPC de 5.3 donc qui dépend fortement des espèces associées. Malgré le dépôt de ferrihydrite, (PZNPC plus élevé) en surface, la quantité de ferrihydrite fixée sur la brique est faible (comprise entre 5 et 10 mg/g) ce qui modifie peu le PZNPC de la brique.



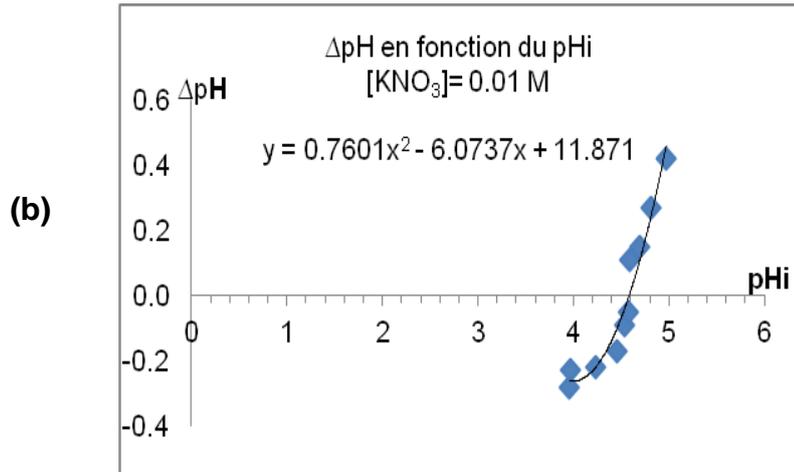


Fig.42 : Détermination du PZNPC de grains de brique (24h HCl 1M) après addition de ferrihydrite à force ionique (a) 0.1 M et (b) 0.01 M

Afin de confirmer les résultats, nous avons déterminé le PZNPC par la méthode 2, par titration. Cette méthode est plus fastidieuse, aussi, nous ne l'avons réalisée que sur la brique avec dépôt de ferrihydrite pour vérification des résultats précédents.

1.2.2. Détermination du PZNPC de la brique traitée avec HCl 1M 24h avec ferrihydrite (méthode 2)

Cette méthode consiste à réaliser une titration par une base forte à trois forces ioniques différentes une même solution d'acide fort avec ou sans échantillon de brique. A partir des deux courbes il est possible de déterminer la quantité d'ions H^+ adsorbée par le solide, et de déduire la charge de surface σ_{H} .

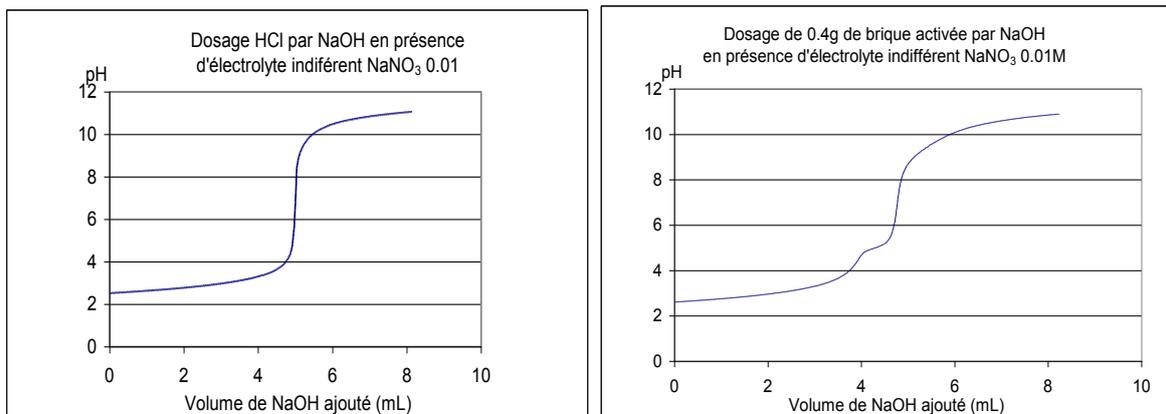


Fig.43 : Neutralisation d'une solution de HCl 0.005M par une solution de NaOH (0.025M) avec ou sans brique activée par HCl 1M en présence de ferrihydrite

Nous ne représentons dans ce mémoire que la neutralisation de 25 mL d'une solution de HCl 0.005M en présence ou non de brique activée, la force ionique étant 0.1M

La titration de l'acide, effectuée sous courant d'azote, avec une solution d'hydroxyde de sodium (0.025M) libre de carbonate, est suivie avec un titrateur automatique Metrohm. L'agitation s'effectue avec un agitateur à pales pour éviter de briser les grains de brique. La titration est réalisée à trois forces ioniques. Seules les courbes à 0.1M sont données. Les valeurs de la charge des particules sont calculées à l'aide des résultats obtenus par les différents dosages grâce à l'expression suivante :

$$\text{Calcul de la densité de charge de surface : } \sigma_H = \frac{F * (q_H - q_{OH})}{S}$$

$$\text{Sachant que : } q_H - q_{OH} = \frac{Ca - (Cb * V) - [(10^{-pH} + \frac{10^{-14}}{10^{-pH}}) * (V'+V)]}{C_s}$$

$$\text{D'où } \sigma_H = \frac{F * \frac{Ca - (Cb * V) - [(10^{-pH} + \frac{10^{-14}}{10^{-pH}}) * (V'+V)]}{C_s}}{S}$$

Avec :

- σ_H : densité de charge de surface (due au proton)
- C_a : Concentration d'acide (HCl)
- C_b : Concentration de la base (NaOH)
- V : Volume de base ajouté
- V' : Volume de solution avant addition de la base
- C_s : Concentration en solide dans 1 décimètre cube d'eau
- pH : pH de la solution dosé
- F : 1 faraday = 96485 coulomb/mole
- C_s : Concentration en solide dans 1 dm³ d'eau (g/L)
- S : aires spécifiques (35 m²/g), déterminée par méthode BET

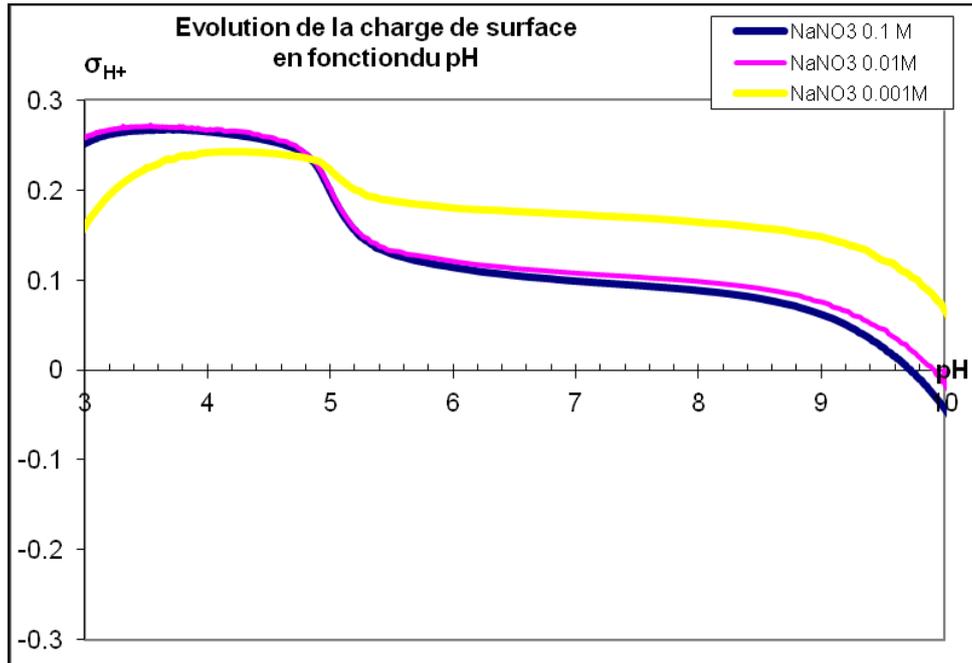


Fig.44 : Evolution de la charge de surface à trois forces ioniques lors de la titration

Les trois courbes ($\sigma_H = f(\text{pH})$) réalisées à des forces ioniques différentes se coupent pour $\text{pH} = 4.8$, valeur de PZNPC. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue par la méthode précédente soit 4.54. Il faut signaler que cette méthode plus contraignante oblige de s'affranchir de la présence de CO_2 et d'éviter une dissolution de la ferrihydrite en acidifiant la solution.

1.2.3. Détermination du PZNPC de la brique traitée avec HCl 6M

Le potentiel à charge nulle a été déterminé pour les échantillons traités avec l'acide chlorhydrique 6M durant 6h à 90°C avec ou sans addition de ferrihydrite en utilisant la méthode 3. Ces mesures, qui n'ont pu être réalisées qu'une seule fois et qui mériteraient d'être confirmées, ont donné :

$$\text{PZNPC (brique traitée HCl 6M à 90°C)} = 2.7$$

$$\text{PZNPC (brique traitée HCl 6M 90°C + ferrihydrite)} = 2.9$$

L'attaque avec HCl 6M à 90°C diminue fortement le PZNPC de la brique. L'influence du temps qui a été étudiée dans le chapitre 4 joue aussi sur le PZNPC. Ainsi si l'attaque est limitée à 1h, le PZNPC a pour valeur 3.2.

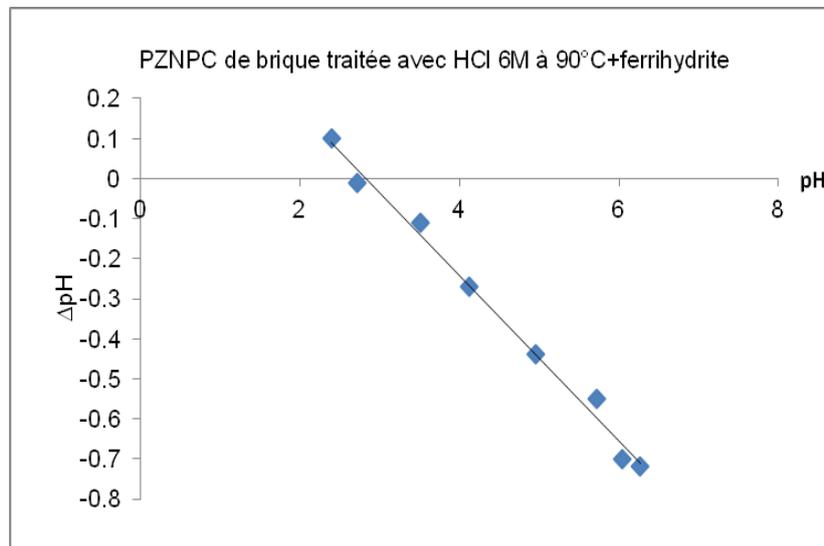
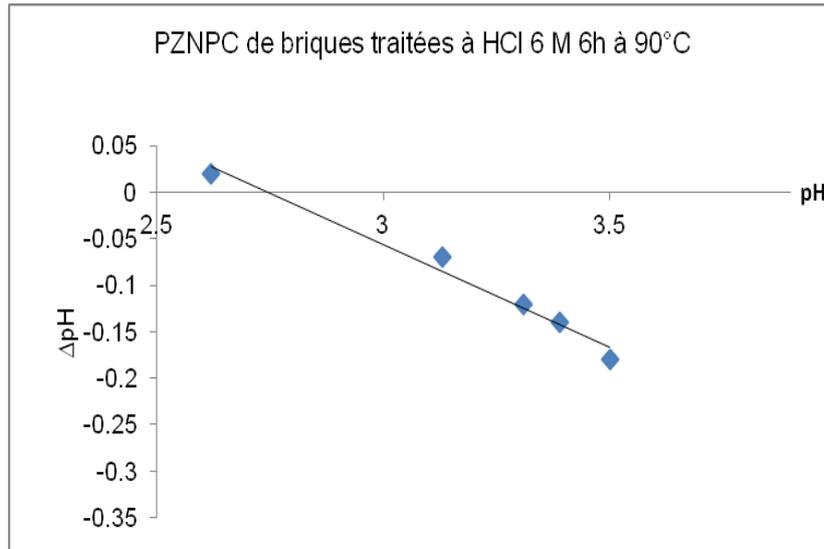


Fig.45 : Détermination du PZC de grains de brique (HCl 6M à 90°C) avant et après addition de ferrihydrite à force ionique 0.1M

On remarque, comme nous l'avons montré avec l'échantillon de brique traité avec l'acide chlorhydrique 1M durant 24h, que le PZNPC augmente peu avec l'addition de ferrihydrite, quoique avec ce support la quantité adsorbée de ferrihydrite est plus élevée (18 mg/g).

1.4. Application de la mesure de potentiel à charge nulle

1.4.1. Influence du traitement sur l'adsorption des ions Fe^{3+} par les grains de brique

Le schéma représenté dans la Fig.46 montre que pour des pH inférieurs à PZNPC la particule est positive, et la réaction avec les ions positifs ne peut avoir lieu que si l'énergie de la réaction d'adsorption annihile l'énergie de répulsion. Au contraire pour des pH supérieurs à PZNPC, la particule est négative et l'énergie d'attraction s'ajoute à l'énergie de la réaction d'adsorption. La charge de la particule sera d'autant plus élevée que l'on se trouve loin du PZNPC.

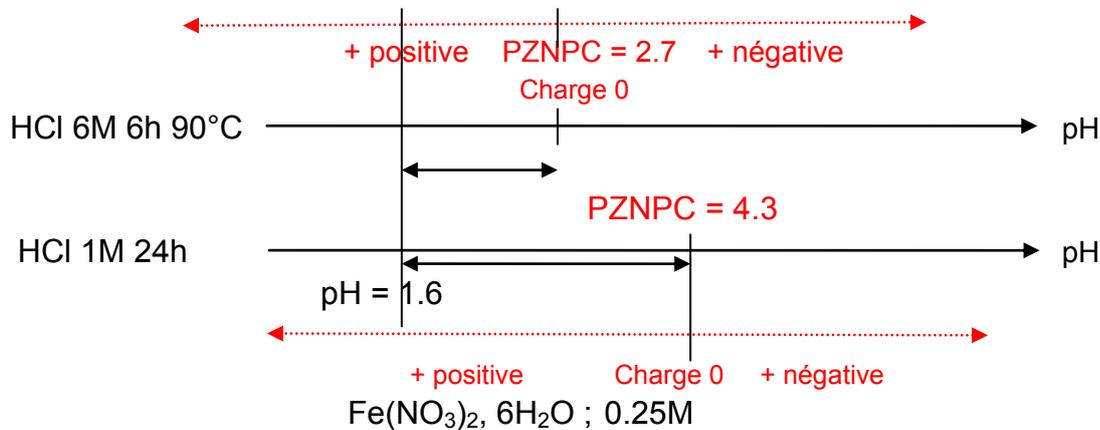


Fig.46 : Schéma regroupant les valeurs de PZNPC des briques traitées soit avec HCl 1M et HCl 6M et le pH de la solution de nitrate ferrique

Nous avons reporté dans la Fig.46 sur deux échelles de pH les PZNPC de :

brique traitée avec HCl 6M durant 6h à 90°C : PZNPC = 2.7

brique traitée avec HCl 1M durant 24h à t° ambiante : PZNPC = 4.3

Pour déposer de l'hydroxyde de fer sur les échantillons de brique, la première étape consiste à plonger les grains de brique dans une solution de nitrate ferrique 0.25M (pH est 1.6, l'ion ferrique ayant des propriétés acides $pK(Fe^{3+})=2.2$ et $pK(FeOH_2^+)=3.4$). A pH = 1.6, les deux types de particules sont chargés positivement, (Fig. 46) et il existe entre les ions Fe^{3+} et les particules, une énergie de répulsion qui sera supérieure avec les particules traitées avec HCl 1M (PZNPC plus élevé). Ne connaissant pas les enthalpies d'adsorption qui doivent être supérieures aux

énergies de répulsion, on peut faire l'hypothèse que les ions Fe^{3+} s'adsorberont plus sur les particules traitées avec l'acide chlorhydrique 6M dont le PZNPC est plus faible. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons séparé les particules de la solution de nitrate ferrique par lavage avec de l'eau Milli-Q, jusqu'à absence de fer dans les eaux de lavage. Le fer adsorbé sur les particules a été déterminé par attaque avec l'acide nitrique 2M.

On trouve : brique HCl 1M 24h (0.29 mg/g) ; brique HCl 6M 6h (5.7 mg/g). Ces résultats confirment bien l'hypothèse émise précédemment.

1.4.2. Influence du pH sur la capacité d'adsorption des ions Fe^{2+} par la brique

Le but de ce travail est d'améliorer les procédés d'élimination du fer présent dans les eaux destinées à la consommation humaine. Ce fer étant essentiellement présent sous forme d'ions ferreux, nous nous sommes intéressés aux capacités d'adsorption du fer(II) de la brique seule et de la brique « dopée » par la ferrihydrite. La Fig.46 pour les grains de brique traités ou non par la solution de HCl 1M durant 24h montre que pour des pH inférieurs au PZNPC, la particule est positive, et la réaction avec les ions positifs ne peut avoir lieu que si l'énergie de la réaction d'adsorption est supérieure à l'énergie de répulsion. L'adsorption des ions ferreux sera donc facilitée pour des pH > PZNPC.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'adsorption des ions ferreux à différents pH en se limitant à des valeurs pH < 6.5, les solutions de Fe^{2+} étant peu stables pour des pH supérieurs, ce qui ne nous permettrait plus de différencier la réaction d'adsorption de l'oxydation naturelle des ions ferreux. Nous avons mis en suspension 4g de grains de brique traitée avec HCl 1M durant 24h avec dépôt de ferrihydrite dans 50 mL de solution à 10 mg/L de fer sous forme de sel de Mohr $\{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}\}$. La Fig.47 montre bien que le pourcentage de fer adsorbé augmente pour des pH > 4.3 ce qui est en accord avec les hypothèses proposées.

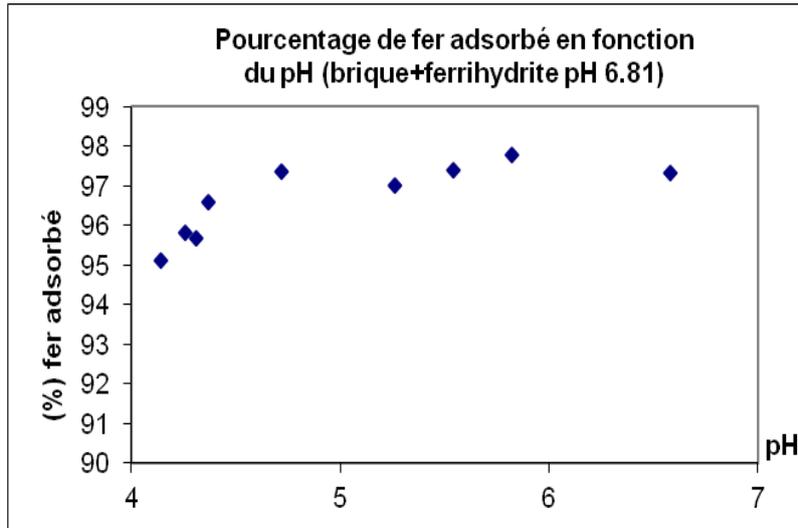


Fig.47 : Adsorption du fer en présence de brique traitée par HCl 1M à T° ambiante avec addition de ferrihydrite à différents pH

Les eaux ayant des pH généralement compris entre 5 et 8, cette restriction ne devrait pas poser de problèmes et les particules de brique recouvertes d'hydroxyde de fer sont de bons adsorbants. Nous avons réalisé la même expérience (4g d'échantillon dans 50 mL de solution à 10 mg/L de fer sous forme de sel de Mohr $\{Fe(SO_4)_2(NH_4)_2, 6H_2O\}$ avec la brique traitée avec HCl 1M sans dépôt de ferrihydrite. Les résultats obtenus sont donnés Fig.48.

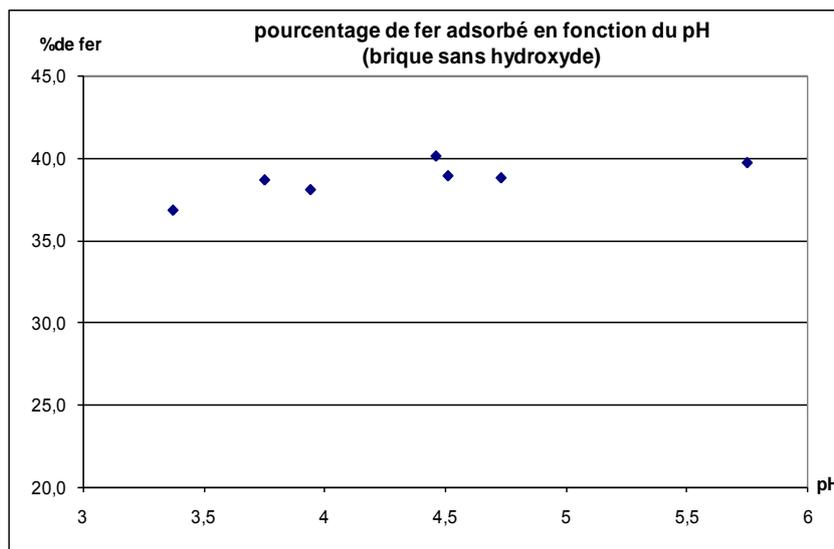


Fig.48 : Adsorption du fer en présence de brique traitée par HCl 1M à T° ambiante durant 24h

La brique traitée avec HCl 1M sans addition de ferrihydrite a un pouvoir adsorbant, comme on pouvait s'y attendre, nettement inférieur. La capacité d'adsorption semble indépendante du pH dans le domaine étudié $3.3 < \text{pH} < 5.8$ et donc ne pas dépendre du PZNPC de la brique. Les quantités adsorbées sont faibles, et il est difficile de prévoir si les mécanismes mis en jeu sont identiques, c'est à dire par des liaisons à partir des groupements $\equiv\text{S}-\text{OH}$, (peu nombreux) de l'hématite ou de la métakaolinite. Ces résultats montrent bien le rôle important joué par les petites quantités de ferrihydrite déposées sur la brique.

B. ETUDE SUR COLONNE DES PROPRIETES ADSORBANTES DES PARTICULES DE BRIQUE

Les techniques qui ont été utilisées pour étudier l'adsorption des ions ferreux sur brique avec dépôt de ferrihydrite ont principalement un intérêt théorique afin de comprendre les phénomènes mis en jeu, en vue de développer et d'optimiser un appareillage simple applicable au traitement des eaux de forage. Du point de vue pratique, il est préférable de faire écouler la solution à purifier dans une colonne contenant l'adsorbant. Par un tel procédé, on arrive à mieux fixer les ions ferreux de la solution sur l'adsorbant. En effet, la constante cinétique d'adsorption étant grande (ce qui a été montré chapitre 5) la solution arrivant aux couches situées au sommet de la colonne y abandonne une forte proportion d'ions ferreux. La solution appauvrie rencontre en descendant de nouvelles couches d'adsorbant pur où elle s'appauvrit de plus en plus. Ce partage répété d'ions ferreux entre adsorbant et solution, est très analogue à l'extraction d'une substance en solution par des doses faibles et successives d'un solvant pur. L'efficacité est alors maximale sur colonne. Il s'ensuit que l'ion ferreux se fixera rapidement en nécessitant une quantité minimale d'adsorbant.

La colonne expérimentale en verre utilisée a un diamètre intérieur de 1.4 cm. Elle est remplie avec différentes quantités de particules de brique recouverte d'hydroxyde de fer. Cet adsorbant a une porosité de 0.81. La solution de sel ferreux utilisée pour les différentes expériences est une solution de sel de Mohr contenant 10 mg/L de fer.

Afin de calculer la vitesse d'écoulement dans la colonne, la quantité d'éluât recueillie est pesée. Des aliquotes sont prélevées pour différents volumes de solution ajoutée.

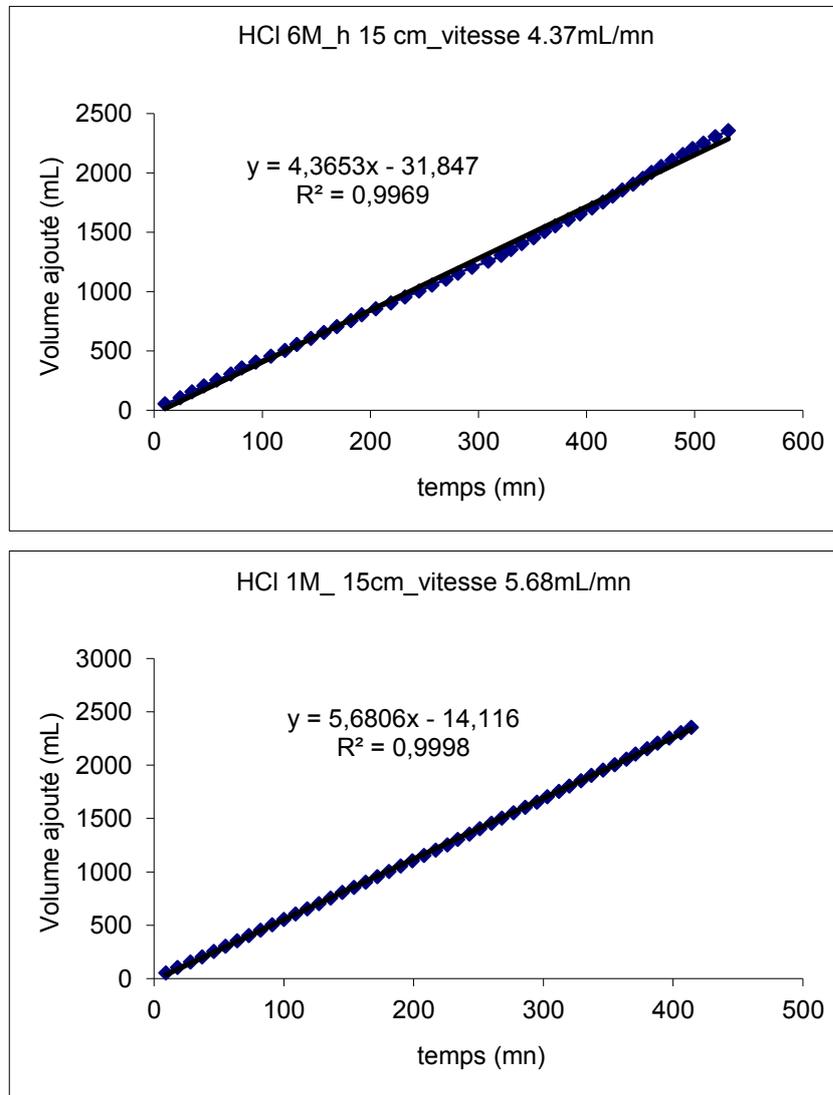


Fig.49 : Vitesse d'écoulement par gravité de l'effluent pour les deux expériences

Nous avons représenté dans la Fig.50 le pourcentage de fer adsorbé au cours de l'addition de sel de Mohr pour différents supports avec ou sans adsorbant :

- sable
- sable + ferrihydrite
- brique traitée avec HCl 1M durant 24h
- brique traitée avec HCl 1M durant 24h + ferrihydrite
- brique traitée avec HCl 6M à 90°C durant 6h + ferrihydrite

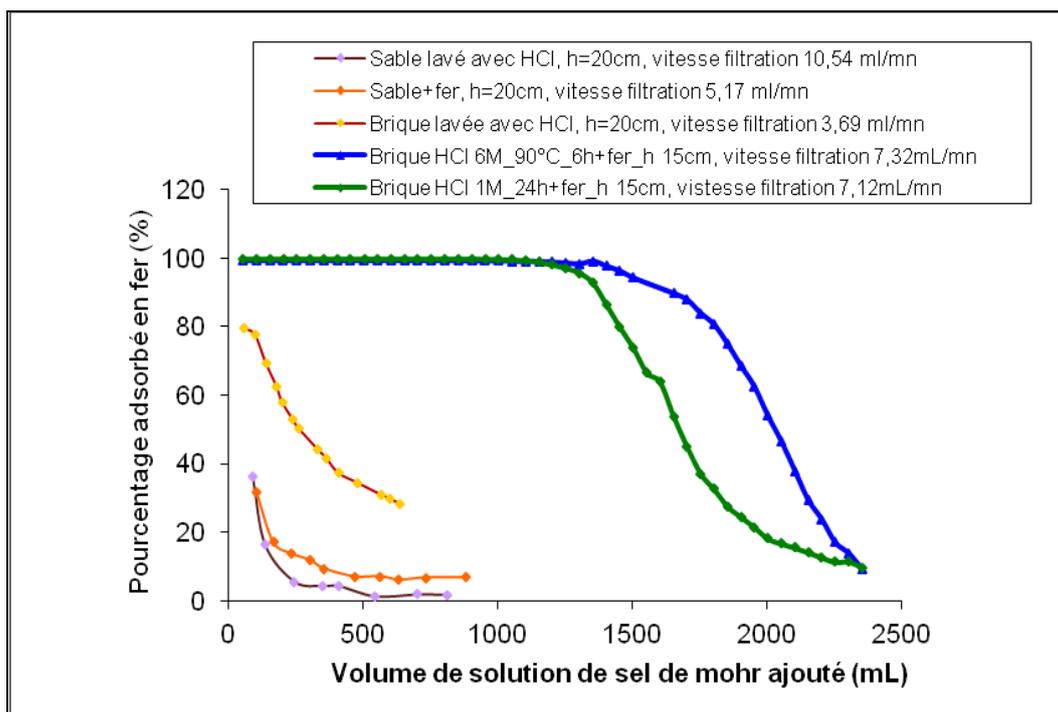


Fig.50 : Pourcentage de fer(II) adsorbé sur le sable et la brique (traité avec HCl 24h) avec ou sans dépôt de ferrihydrite et sur la brique traitée avec HCl 6M recouverte de ferrihydrite

Les résultats montrent que la brique :

- est un meilleur adsorbant que le sable
- exalte fortement le pouvoir adsorbant de la ferrihydrite.
- après dépôt de ferrihydrite, est un meilleur adsorbant si elle est traitée avec HCl 6M durant 6h à 90°C qu'avec HCl 1M durant 24h. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de l'aire spécifique, de la porosité et de la quantité plus élevée de ferrihydrite déposée.

Dans l'exemple donné dans la Fig.50, c'est-à-dire dans le cas d'une eau contenant 10 mg/L de fer, seule la brique sur laquelle a été déposé l'oxyhydroxydes de fer permet de rendre « potable » l'eau traitée, c'est-à-dire abaissement de la teneur en fer en dessous du seuil recommandé soit 0.2 mg/L.

2.1. Réactivation des grains de brique activés et dépôt de ferrihydrite

Sharma (Chapitre 2) signale que l'hydroxyde de fer déposé sur le support sable catalyse l'oxydation du fer(II) en hydroxyde ferrique qui peut lui-même devenir un piège pour le Fe(II). Afin de vérifier cette hypothèse, les grains de brique traités avec HCl 1M, saturés par Fe²⁺ (courbe (a) Fig.51) ont été plongés dans l'eau Milli-Q durant 12h. Ils ont été ensuite réintroduits dans la colonne et la solution de sel de sulfate d'ammonium et de fer ferreux a été additionnée. La courbe obtenue ((b) Fig.51) montre que le Fe(II) lié à la ferrihydrite est peu oxydé par l'oxygène contenu dans l'eau. Pour vérifier que le fer piégé est encore sous une forme réduite, les grains de brique récupérés ont été plongés dans une solution d'eau de Javel de concentration 1g/L durant 15 mn, puis séparés, rincés et réintroduits dans la colonne. La courbe ((c) Fig.51) obtenue après addition de sel de sulfate d'ammonium et de fer ferreux, quasiment superposable à la courbe (a) peut s'expliquer par l'oxydation du fer(II) sous forme d'hydroxyde ferrique colloïdal.



Ce dernier libéré dans la solution laisse totalement libre les sites d'adsorption de la ferrihydrite, permettant à la brique de revenir à son état initial. Ce résultat intéressant montre que l'eau de Javel, produit accessible dans tous les pays, peut être utilisé comme éluant.

Nous avons reporté sur le même schéma les expériences réalisées avec la brique traitée par HCl 6M durant 6h à 90°C. On peut remarquer que l'activation par HCl 6M est beaucoup plus performante, doublant quasiment le pouvoir adsorbant de la brique. Après adsorption du fer, les grains de brique ont été immergés dans une solution d'eau de Javel durant 3h, puis lavés et replacés en colonne. Comme dans les expériences précédentes, une solution de sel de Mohr de concentration 10 mg/L a été ajoutée et nous représentons dans la Fig.51 la concentration de la solution qui a traversé la colonne. La fin de la courbe a été calculée à l'aide de l'équation de Thomas, l'expérience n'ayant pu être menée à son terme. On remarque que le pouvoir adsorbant de la brique activée est augmentée, ce qui peut s'expliquer par une oxydation partielle du Fe(II) fixé. Il faut signaler que dans cette expérience, les billes ont été plongées 3h dans la solution d'eau de Javel, permettant à l'hydroxyde

de fer libéré dans la solution de s'adsorber sur la brique, dont la porosité et l'aire spécifique ont été augmentées par l'activation acide. Cette hypothèse mériterait cependant d'être vérifiée.

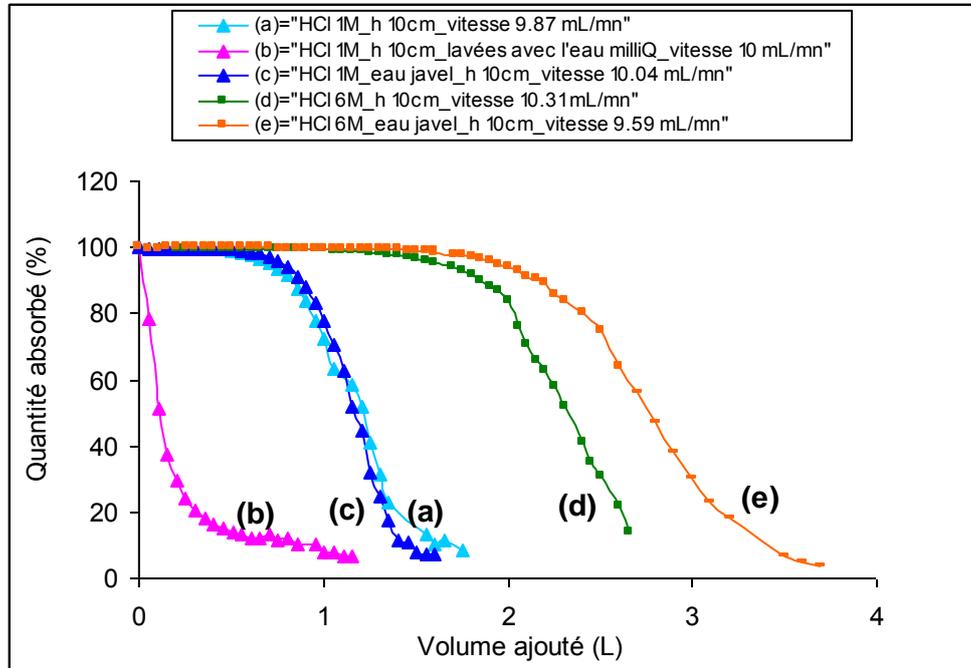


Fig.51 : Pourcentage de Fe(II) adsorbé sur brique traitée avec HCl 1M et 6M, avant (a) et (d) et après lavage d'eau de Javel (c) et (e)

2.2. Etude cinétique et de la capacité de la brique

Le suivi de la fixation d'un composé dans un réacteur à lit fixé (couche d'un matériau sous forme de particules qui reste stationnaire quand le fluide passe à travers elle) est usuellement exprimé par l'évolution du rapport C_t/C_0 (C_t est la concentration de l'ion à la sortie et C_0 la concentration à l'entrée de la colonne) en fonction d'une part du temps ou du volume de solution qui traverse la colonne et d'autre part de la hauteur de grains de brique (ce dernier paramètre sera étudié prochainement).

La capacité maximale de la colonne q_{total} en mg pour une concentration et une vitesse données de l'effluent est égale à l'aire de la courbe : concentration de l'espèce adsorbée $C_{ad} = (C_0 - C_t)$ (mg/L) en fonction du temps d'écoulement (t , min)

$$\text{selon (Zo Weihua et al., 2009), } q_{total} = (Q \cdot t_{total} / 1000) \int_{t=0}^{t_{final}} C_{ad} dt \quad (1)$$

Q est la vitesse d'écoulement et t_{total} le temps total utilisé (Zou Weihua et al, 2009).

La quantité totale d'ion ferreux introduit dans la colonne est : $W_{total} = C_0 \cdot Q \cdot t_{total} / 1000$

Le pourcentage de composé éliminé est $Y = (q_{\text{total}} / w_{\text{total}}) \times 100$

Pour étudier le processus d'adsorption, il est important de connaître, la partie de courbe définie précédemment où l'adsorption n'est plus totale : le « breakthrough ». Différents modèles cinétiques ont été développés pour prédire la connaissance de la dynamique de la colonne. L'équation de Thomas (1944) est généralement utilisée pour étudier les processus d'adsorption. Elle peut s'exprimer (C. Appel, 2003 ; et R. Han, 2009) selon :

$$C_t/C_0 = 1 / (1 + \exp [k_{\text{th}} / Q (q_0 X - C_0 V_{\text{eff}})])$$

Avec k_{th} est la constante cinétique de Thomas (mL/min/mmol); q_0 est la concentration maximale du soluté dans la phase solide (mmol/g); X est la quantité d'adsorbant dans la colonne (g); V_{eff} est le volume d'effluent versé (mL); C_0 la concentration initiale (mmol/L); Q est la vitesse du flot (mL/min).

L'équation de Thomas linéarisée est : $\ln(C_0/C-1) = k_{\text{th}}q_0X/Q - k_{\text{th}}C_0V_{\text{eff}}/Q$ (2)

La constante cinétique k_{th} et la capacité maximale de la colonne q_0 théorique peuvent être déterminées à partir de la courbe $\ln(C_0/C-1)$ en fonction de V_{eff} à une vitesse d'écoulement donnée.

A partir des expériences réalisées avec les deux types de grains de brique (HCl 1M 24h à T° 20°C et HCl 6M 6h à 90°C), nous avons tracé les deux courbes $\ln(C_0/C-1)$ en fonction du volume de la solution introduit.

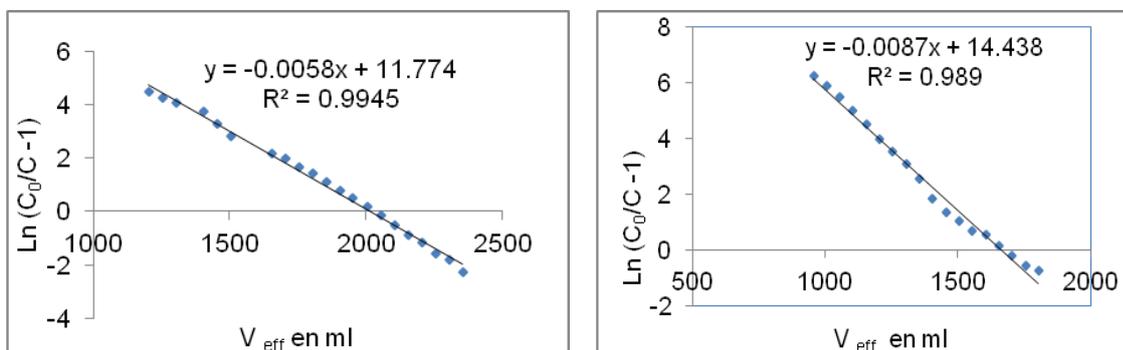


Fig.52 : Courbe $\ln(C_0/C-1)$ en fonction du volume versé de sel de Mohr à 10 mg/L pour 24g de grains de brique traités avec HCl 1M à T° amb. et 6M à 90°C (Q=5.68 mL/mn et 4.37 mL/min)

Les vitesses d'écoulement par gravité sont données dans la Fig.53.

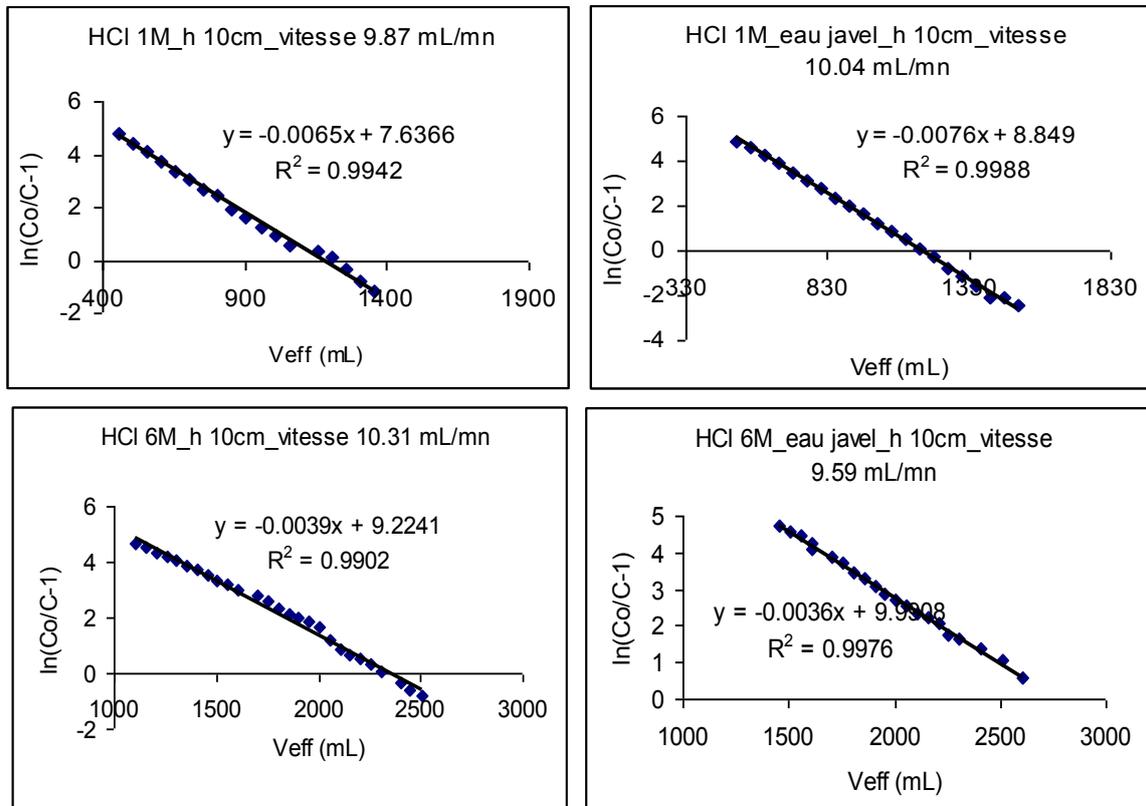


Fig.53 : Courbe $\ln(Co/C-1)$ en fonction du volume versé de sel de Mohr à 10 mg/L pour 10 g de grains de brique traités avec HCl 1M à $T^\circ amb.$ et 6M à $90^\circ C$. La vitesse d'écoulement a été imposée par une pompe péristaltique, et est donc constante durant l'expérience

Les deux droites obtenues (Fig.52 et 53) ont un très bon coefficient de régression, ce qui montre que le modèle de Thomas peut être appliqué à nos expériences. Nous avons rassemblé dans le tableau 7, différents paramètres déduits du modèle de Thomas. Les quantités adsorbées calculées en mg/g sont très proches des valeurs calculées. Les influences antagonistes du débit et de la quantité de brique sur la quantité de Fe(II) retenue, n'ont pu être étudiées séparément. Les résultats montrent cependant qu'un faible débit et une masse importante de grains de brique favorisent le rendement (Y) de la colonne. L'activation est plus efficace par HCl 6M que par HCl 1M (le rendement passe de 61 à 71% et la quantité adsorbée de 0.74 à 0.88 mg/g) et l'action de l'eau de Javel renforce cette exaltation de l'activation.

Paramètres	Q	W	X	q _{total}	Y	q _{0 (calc)}	k _{th}	R ²
Unités	mL/min	mg/g	g	mg/g	%	mg/g	L/mg/min	
HCl 1M	5,68	1,11	24	0,80	72	0,74	4,88	0,989
HCl 1M	9,87	1,15	14,08	0,71	61	0,81	6,59	0,994
HCl 1M+ Javel	10,04	1,03	14,08	0,74	71	0,75	8,36	0,999
HCl 6M	4,37	1,03	24,19	0,86	84	0,88	2,36	0,989
HCl 6M	10,31	2,00	14,09	1,58	78,8	1,64	4,13	0,990
HCl 6M + javel	9,59	1,82	14,09	1,76	79,9	1,89	3,6	0,991

Tableau 7 : Paramètres calculés à partir du modèle de Thomas

Q = vitesse d'écoulement, W = quantité de Fe²⁺ ajouté (solution de sel de Mohr à 10mg/L), X = masse de brique utilisée, q_{total} = quantité total de Fe²⁺ adsorbé calculé selon l'équation (1); Y= rendement, q_{0(calc)} = quantité de Fe²⁺ adsorbé calculé selon l'équation (2), k = constante de Thomas, R² = coefficient de corrélation

C. APPLICATION DES PARTICULES DE BRIQUES A L'ELIMINATION DU FER DANS LES EAUX DE FORAGE DE CENTRAFRIQUE

Toutes les expériences précédemment décrites ont été effectuées avec le sel de Mohr {(NH₄)₂Fe(SO₄)₂, 6H₂O} ce composé est un des sels ferreux le plus stable en solution pour des pH inférieurs à 7. Nous avons voulu tester les résultats obtenus, sur des eaux naturelles en Centrafrique.

Les eaux ne peuvent être riches en fer(II) :

- qu'en présence de complexants minéraux tels les silicates ou des composés organiques tels les acides humiques ou fulviques,
- que si les teneurs en oxygène sont très faibles. Lorsque l'eau est aérée l'hydroxyde ferrique précipite sous forme de colloïdes (taille comprise entre 0.01 et 1 µm) donc difficile à filtrer.

Ainsi nous avons obtenus suivant les jours, sur un même forage à Bimbo, dans la banlieue de Bangui, des eaux colorées mais avec des teneurs faibles en fer lorsqu'elles sont filtrées, ou claires avec des teneurs voisines de 2 ou 3 mg/L. Nous avons trouvé au Nord de Bangui des eaux avec des teneurs voisines de 10 mg/L.

La teneur en oxygène de cette eau est très faible 0.1 à 1 mg/L. Cette eau qui laissée à l'air prend une couleur rouille avec le temps est peu utilisée par la population.



Fig.54 : Eau de forage à Bimbo près de Bangui

Nous avons réalisé les mêmes expériences que celles réalisées avec le sel de Mohr. On fait percoler différents échantillons d'eau naturelle sur une colonne de 20 mm de diamètre remplie des particules de briques sur laquelle a été déposé de l'hydroxyde de fer, sur une hauteur de 25 cm. La masse de particules est 35g.

La Fig.55 représente le suivi de la concentration en fer d'une eau colorée ayant percolé au travers de la colonne. La concentration tend vers la teneur en fer dissous de la même eau filtrée (0.46 mg/L), ce qui montre que le remplissage de la colonne ne retient pas uniquement le fer dissous mais également les colloïdes (ou tout au moins une grande partie). On remarque que malgré la faible quantité de matériau utilisé, trois litres d'eau percolée ont une teneur inférieure ou égale à la norme conseillée pour une eau de distribution.

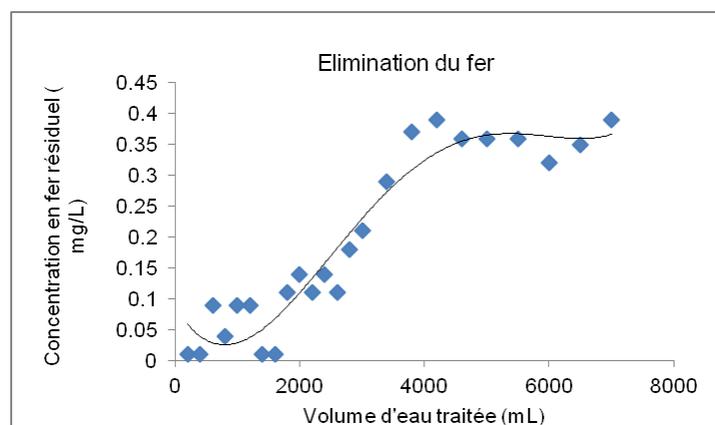


Fig.55 : Efficacité de la brique pilée dopée avec de l'hydroxyde de fer dans l'élimination du fer dissous contenu dans une eau naturelle fortement colorée

Nous avons effectué la même expérience avec une eau limpide mais de teneur très élevée en fer 10.48 mg/L. On peut remarquer une diminution très rapide de la concentration en fer produisant une eau respectant les normes pour des volumes percolés de 400 mL à 2L. En dehors de cet intervalle les teneurs en fer ne dépassent pas 2.10 mg/L, ce qui montre que plus de 81% du fer est éliminé.

Il faut signaler que les teneurs en oxygène dans l'eau sont très faibles, inférieures à 1 mg/L alors qu'une eau saturée en oxygène à 28°C contient 7.7 mg/L.

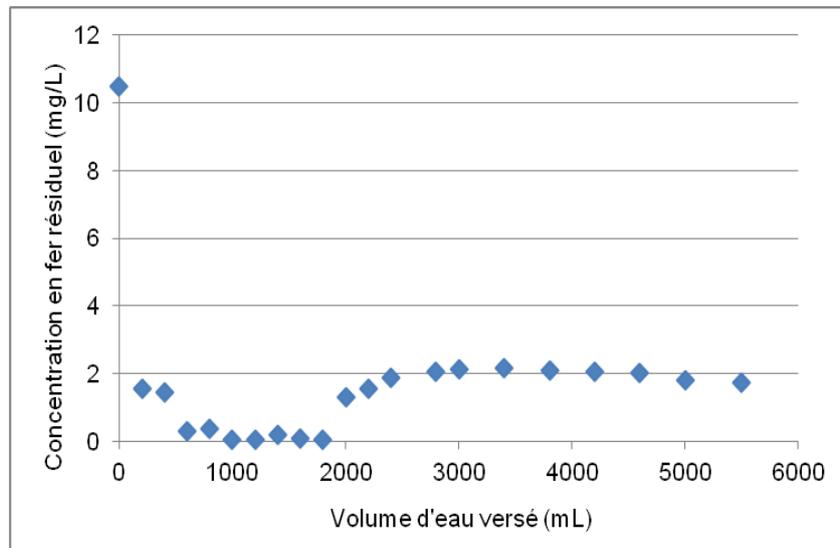


Fig.56 : Efficacité de la brique pilée enrichie en hydroxyde de fer dans l'élimination du fer présent dans une eau naturelle à la concentration de 10.48 mg/L

On peut se demander, quel est le phénomène qui permet de diminuer les teneurs en fer, après la saturation des grains de brique. L'hypothèse la plus plausible est qu'il s'est développé des ferrobactéries sur les grains de brique responsables de l'élimination d'une partie du fer. Cette hypothèse n'a pu être vérifiée pour l'instant, mais sera étudiée dans la suite de ce travail.

En conclusion les techniques de traitement des eaux potables généralement employées utilisant la précipitation par un réactif chimique, l'échange d'ions, la filtration, l'adsorption sur charbon actif, sont souvent très coûteuses, et peuvent générer d'autres polluants. Les résultats obtenus montrent que la brique recouverte de ferrihydrite est un excellent choix en raison de :

- sa bonne capacité pour l'élimination de polluants en faible concentration
- de son coût très faible,
- de la non génération de polluants secondaires,
- de sa facilité de mise en œuvre,
- de pouvoir facilement en disposer dans tous les pays, particulièrement ceux en voie de développement.

REFERENCES

Uehara Goro and Gillman Gavin (1981) *The Mineralogy, Chemistry, and Physics of Tropical Soils with variable Charge Clays* Westview Press: Boulder, Colorado

Van Olphen H (1977) *An introduction to Clay Colloid Chemistry* Wiley, New York

Marcano-Martinez E. and Mac Bride M.B (1989) Comparaison of the titration and ion adsorption methods for surface charges measurements in Oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1040-1045

Hendershot W. H. and Lavkulich L.M. (1983) Effect of sesquioxide coatings on surface charge of standard mineral and soil sample. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 505-510

Appel Chip.; Lena Q. Ma; Dean Rhue R.; Kenneley Elisabeth (2003) Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma* ; 113 ; 77-83

Han Rumping., Zou Lina; Zhao Xin; Xu Yanfang; Xu Feng; Li Yinli, Wang Yu (2009) Characterisation and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column. *Chemical Engineering Journal* 149, 123-131

Han Rumping; Zou Weihua; Li Hongkui; Li Yanhu; Shi Jie. (2006) Copper (II) and lead (II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials B137*, 934-942

Thomas H.C. (1944) Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am.chem.Soc.* 66, 1664-1666

Zou W.; Zhao L.; Han R. (2009) Removal of Uranium (VI) by fixed bed ion exchange column using natural zeolite coated with manganese oxides. *Chinese Journal of Chemical engineering* 17 (4), 585-293

Chelly M., Kriaa A., Hamdi N. and Srasra E. (2009) Evolution of PZC with Thermal Transformation of Tunisian Kaolinite. *Electrical Processes in Engineering and Chemistry.* Vol 45, N°3, 232-238

Tschapek M., Tcheichvili L., and Wasowki C. (1974) The point of zero charge (PZC) of kaolinite and SiO₂ + Al₂O₃ mixtures. *Clay Miner.* Vol 10; p219

Conclusion générale

Si la République Centrafricaine, ne manque pas d'eau, de nombreux forages sont abandonnés, en raison de teneurs en fer trop élevées. Des concentrations de 8 mg/L ont été relevées au voisinage de la ville de Bangui, alors que les teneurs recommandées sont inférieures à 0.2 mg/L. Parmi les techniques d'élimination des polluants métalliques utilisables, l'adsorption par l'hydroxyde de fer déposé sur un support semble une méthode bien adaptée, en raison de son faible coût d'utilisation et de la non génération d'autres polluants. En vue d'optimiser cette technique et de la rendre exploitable dans les pays en voie de développement, nous avons remplacé le support sable par un matériau naturel présent dans la plupart des pays, la brique, et nous avons choisi parmi les oxyhydroxydes de fer, la ferrihydrite qui possède l'aire spécifique la plus élevée. La brique est concassée et la fraction granulométrique comprise entre 0.7 mm et 1 mm a été retenue.

Avant le dépôt de ferrihydrite, la brique a été activée selon deux méthodes :

- dans la première méthode, les grains de brique sont mis en suspension dans une solution de HCl M durant 24h permettant d'éliminer les carbonates et les impuretés susceptibles d'être relarguées.
- dans la seconde méthode, nous nous sommes inspirés de travaux récents, montré que l'activation par HCl 6M à 90°C augmentait la porosité et l'aire spécifique de la métakaolinite. Le comportement de la brique, constituée principalement de métakaolinite et de quartz, dans ce milieu a été développé dans le chapitre 4.

Quant à la réalisation du dépôt de ferrihydrite, trois méthodes ont été testées :

- mise en suspension de grains de brique sèche dans une solution de nitrate ferrique 0.25M et précipitation par l'hydroxyde de sodium jusqu'à pH voisin de 7.

- mise en suspension de grains de brique humide dans une solution de nitrate ferrique 0.25M et précipitation par l'hydroxyde de sodium jusqu'à pH voisin de 7.
- mise en suspension des grains de brique dans une suspension de ferrihydrite déjà formée.

La première méthode appliquée à la brique activée par HCl 6M à 90°C permet de déposer un maximum de ferrihydrite sur la brique.

Le chapitre 3 qui fait l'objet d'une publication soumise à « Applied Clay Science » est consacré d'une part à l'étude des caractéristiques morphologique, cristalline et physicochimique de la brique et du sol utilisé pour son élaboration et d'autre part au suivi des transformations lors du chauffage du matériau prélevé (dénommé « sol » par la suite) pour la fabrication de la brique. Les briques de République Centrafricaine que nous avons utilisées sont de fabrication artisanale. Elles sont fabriquées à partir de sol prélevé dans la banlieue de Bangui puis humidifié et malaxé. La pâte obtenue est moulée, séchée au soleil puis cuite après empilement des briques en laissant des vides où sera placé le bois servant de combustible. L'analyse élémentaire après fusion alcaline et étude par diffraction des rayons X a permis de quantifier les constituants du sol : quartz (55 - 61%), kaolinite (28 à 30%), hématite (< 4%), illite (2 à 4%) , mica (< 1%), feldspath (< 1%). Le spectre Infra-Rouge à transformée de Fourier du sol est identique à celui d'un mélange kaolinite/quartz. Ce mélange chauffé à 400°C présente un spectre FTIR identique à celui de la brique. Lors du chauffage du sol, l'étude à l'aide des techniques FTIR, ESEM/EDS, et spectroscopie RMN de ²⁷Al et ²⁹Si montre que la kaolinite se transforme en métakaolinite, structure amorphe (RX), présentant une distorsion des feuillets tétraédriques et octaédriques. La décomposition thermique et la stabilité des différentes phases ont été étudiées par les techniques suivantes :

- thermogravimétrie couplée à un spectromètre de masse qui permet d'identifier et de quantifier les produits de décomposition volatils :

- **H₂O** : eau physisorbée, eau liée dans la sphère de coordination interne, déhydroxylation de la kaolinite (450°- 500°C) conduisant à la formation de la métakaolinite et suivie de celle de l'illite à une température plus élevée (~ 900°C)
- **CO₂** : décomposition de la matière organique et des carbonates
- analyse thermique différentielle pour détecter les changements de phase en particulier les transformations de la kaolinite en métakaolinite vers 450°C, du quartz ($\alpha \rightarrow \beta$) à 575°C, et de la transformation de la métakaolinite en phase spinelle ($2\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$) vers 930°C.

L'analyse élémentaire de la brique montre qu'elle est constituée en moyenne de 73% de SiO₂, 16% Al₂O₃, 5% (Fe₂O₃) 1.5% de TiO₂ et 1.2% de K₂O. L'analyse par diffraction X et par spectrométrie RMN confirme la présence de quartz, de métakaolinite et d'illite et l'absence de kaolinite. Ce dernier résultat permet de conclure que la température de cuisson de la brique dans le four artisanal est comprise entre 500° et 900°C.

L'étude par microscopie électronique à balayage environnemental (ESEM) couplé à un système EDS « Energy Dispersive Scanning » des grains de brique sur lesquels a été déposée la ferrihydrite montre que ce composé se lie principalement aux argiles (métakaolinite) et non au quartz, ce qui confirme l'avantage de la brique par rapport au sable. L'addition de fer modifie peu l'aire spécifique des grains de brique.

Un grand intérêt est porté actuellement sur l'usage des argiles modifiées par traitement acide, non seulement pour leur faible coût, mais aussi en raison de la structure du matériau et de la dimension des pores. Si la kaolinite est très résistante aux acides, la métakaolinite est par contre plus sensible à l'activation acide, et un traitement acide de la brique augmente son aire spécifique. Les grains de brique sont mis en suspension dans une solution d'acide chlorhydrique 6M à 50°C et 90°C durant différents temps. A 90°C durant 6h, 55% de l'aluminium et 85% du fer sont éliminés. L'aire spécifique du solide obtenu est multipliée par 2, le volume poreux augmenté de 50% environ et une microporosité apparaît qui pourrait être

responsable de la diminution du diamètre moyen des pores. Le traitement acide génère des sites acides (type Brønsted ou Lewis) qui pourraient résulter d'une relocalisation de l'aluminium dans la structure interne des sites dans de nouveaux mésopores à la surface de l'argile. La présence de ces sites a été vérifiée par neutralisation, à l'aide de la base pyridine et les réactions impliquées ont été identifiées par spectrométrie infrarouge et analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD). La concentration des sites acide déterminée par ATG-SM est plus faible que celle déterminée par potentiométrie, indiquant que seule une partie des protons liés à l'argile (groupements silanol et aluminol) est neutralisée par la pyridine pour générer des ions pyridinium. Les résultats sur l'activation acide constituent le chapitre 4 et font l'objet d'une publication soumise à « Journal of Colloid and Interface Science ».

Une étude cinétique de l'influence du temps de contact, et de la température (300 – 318°K) sur l'avancement de la réaction d'adsorption des ions ferreux a été réalisée dans le chapitre 5 (article en anglais, en préparation de publication). L'application des modèles de Lagergren (premier et second ordre), l'équation d'Elovich et le modèle de diffusion intra-particulaire pour une réaction de pseudo – second ordre, suggère que le mécanisme d'adsorption fait intervenir un processus de chimisorption. Cette réaction est endothermique puisque la constante de vitesse augmente avec la température. Le modèle isotherme de Langmuir, s'appliquant mieux que celui de Freundlich, est en faveur de l'existence d'une seule couche d'adsorption. L'énergie d'activation de ce processus d'adsorption a été calculée à partir de l'équation d'Arrhenius et son enthalpie, entropie et énergie libre ont été calculées à partir de l'équation d'Eyring. Les valeurs trouvées montrent que la réaction d'adsorption du fer(II) n'est pas une réaction spontanée, et que le système puise son énergie dans l'organisation structurale des ions Fe^{2+} à la surface de la brique.

L'étude du potentiel de charge (PZNPC) nulle a permis d'établir dans le chapitre 6 une gamme optimale de pH de l'eau à traiter pour une efficacité maximale de rétention du fer dissous. Des essais sur colonne ont montré que l'activation par HCl 6M à 90°C est plus efficace que celle réalisée à l'aide d'une solution de HCl 1M à température ambiante. Un lavage à l'aide d'une solution diluée d'eau de Javel

équivalent à une véritable « régénération » de la colonne, et dans le cas d'une activation préalable par HCl 6M on observe de plus une exaltation des propriétés adsorbantes.

Les techniques de traitement des eaux potables généralement employées utilisant la précipitation par un réactif chimique, l'échange d'ions, la filtration, l'adsorption sur charbon actif, sont souvent très coûteuses, et peuvent générer d'autres polluants. Les résultats obtenus montrent que la brique recouverte de ferrihydrite est un excellent choix en raison de :

- sa bonne capacité pour l'élimination de polluants en faible concentration,
- de son coût très faible,
- de la non génération de polluants secondaires,
- de sa facilité de mise en œuvre,
- de pouvoir facilement en disposer dans tous les pays, particulièrement ceux en voie de développement.

Annexe 1 : Analyse par spectroscopie d'émission au plasma (ICP-AES et ICP-MS)

Elle est basée sur le couplage d'une torche plasma, permettant d'ioniser les espèces présentes et d'un spectromètre de masse permettant de séparer les ions suivant leur rapport de masse. La concentration des espèces présentes est déduite de l'intensité reçue au niveau de détecteur.

Les analyses de métaux ont été réalisées pour les éléments majeurs par Spectrométrie d'Emission Atomique à Plasma Inductif (ICP-AES) sur un spectromètre de modèle Vista Pro VARIAN et pour les métaux à l'état de traces sur un spectromètre d'Emission Atomique à Plasma Inductif couplé à spectromètre de masse Thermo Elemental X7 series ICP- MS (Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry).

L'analyse par ICP-AES possède plusieurs avantages :

- l'analyse est multi élémentaire ;
- la plage de linéarité (du µg/L au mg/L) est importante ;
- les effets de matrice sont minimisés par rapport au GF-AAS (Graphite Furnace atomic Absorption Spectroscopy).

La mise en solution des échantillons est effectuée selon 2 méthodes :

- Pour les éléments majeurs : L'échantillon est soumis à une fusion alcaline suivant la norme (AFNOR 2004). 200 mg de solide sont chauffés progressivement jusqu'à une température de 450°C dans un creuset de platine durant trois heures. Le creuset refroidi, 200 mg de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et 800 mg de métaborate de lithium (LiBO_2) sont ajoutés, puis chauffés à 1100°C durant 1 heure. Après refroidissement rapide, la perle obtenue est dissoute dans 200 ml d'acide nitrique 0.5 M.
- Pour les éléments mineurs : 200 mg d'échantillon sont mis en présence de 10 ml d'acide fluorhydrique concentré à 50% (Prolabo) et 5 ml d'acide nitrique (Merck suprapur 65%) dans un tube fermé en téflon et chauffés à 140°C pendant 48 heures. Cette première étape permet de dissoudre les aluminosilicates, les carbonates et détruire la matière organique. Après évaporation de la solution, on procède à la minéralisation du résidu à l'aide du mélange 6 mL d'acide chlorhydrique (Merck suprapur 33%) et 2 mL d'acide nitrique (Merck suprapur 65%). Ce mélange est chauffé à 1200°C jusqu'à dissolution complète du résidu solide. On évapore presque totalement la solution et on ajoute 10 mL d'eau Milli-Q, en rinçant bien les parois du tube. La solution est filtrée sur une membrane de cellulose (Swinnex, Millipore) pour éliminer les particules restantes. Le Laboratoire a participé à plusieurs exercices d'intercalibration pour valider les méthodes. Lors des analyses, deux sédiments

certifiés (BCCS-1 et MESS-3) sont généralement joints à la série d'échantillons pour valider le protocole utilisé.

Le tableau 1 ci-dessous regroupe à titre comparatif les limites de détection de quelques métaux pour l'ICP-AES et l'ICP-MS. Ces limites ont été calculées à partir de résultats obtenus sur des sédiments certifiés.

Eléments	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
ICP-AES (µg/L)	1.5	5	4	2	2	0,4	6	14	1
ICP-MS (µg/L)	0.002	0.005	0.005	0.02	0.06	0.01	0.02	0.01	0.02

Tableau 1 : limites de détection en ICP-AES (Varian, modèle Vista Pro) et ICP-MS (Thermo Optek, modèle X7 series) pour Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn

Validation de la méthode

Pour valider la méthode d'analyse utilisée, nous avons analysé différents métaux dans des sédiments certifiés (HISS-1, MESS-3, PACS-2) commercialisées par le NRCC (National Research Council of Canada) suivant le protocole concernant les éléments mineurs. Les éluats ont été dosés par ICP-AES. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 2.

Standard	<i>HISS-1</i>		<i>MESS-3</i>		<i>PACS-2</i>	
	Valeur trouvée (mg/g)	Valeur certifiée (mg/g)	Valeur trouvée (mg/g)	Valeur certifiée (mg/g)	Valeur trouvée (mg/g)	Valeur certifiée (mg/g)
Fe	2.43 ± 0.13	2.46 ± 0.09	49.3 ± 0.3	43.4 ± 1.1	44.29 ± 3.78	40.9 ± 0.6
Al	6.7 ± 0.4	7.3 ± 0.5	95.1 ± 0.5	85.9 ± 2.3	67.32 ± 5.03	66.2 ± 3.2
Ti	0.72 ± 5.66	0.76 ± 0,04	4.51 ± 2.83	4.4 ± 0.6	4.26 ± 0.35	4.43 ± 0.32
Ca	10.6 ± 0.7	11.4 ± 1	12.8 ± 0.3	14,7 ± 0,6	17.2 ± 0.5	19.6 ± 1.8

Tableau 2 : Résultats comparés des analyses de quelques métaux dans les sédiments standards suivants : HISS-1, MESS-3, PACS-2

Les résultats présentés dans le tableau 2 ci-dessus montrent en général une bonne corrélation avec la teneur totale en métal certifiée.

Annexe 2 : Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...). La méthode utilisée dans notre cas est la méthode des poudres. Cependant, la présence les nombreux pics de forte intensité des minéraux majeurs, qui peuvent masquer les pics moins intenses, rend

l'identification des phases mineures difficile. Dans le cas des fractions inférieures à 2 μm , un traitement thermique (chauffage à 500°C) ou chimique (saturation à l'éthylène glycol) donne des informations complémentaires (Holtzapffel, 1985).

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X qui est diffusé selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions ; on parle de phénomène de « diffraction ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ (« deux thêtas ») du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme »

Chauffage à 500°C : Les minéraux argileux fortement hydroxylés tels que la kaolinite sont sensibles à l'augmentation de la température, tandis que les illites et les smectites qui sont moins hydroxylées sont par contre insensible au chauffage à 500°C. Ce traitement est en général utilisé pour distinguer la chlorite de la kaolinite lorsque ces deux minéraux se trouvent présents dans le matériau à analyser.

Saturation à l'éthylène-glycol : Ce traitement permet de différencier les vermiculites des smectites. En effet, la raie à 1.4 nm des vermiculites passe de 1.8 nm après traitement à l'éthylène-glycol. Par contre les illites et les smectites dont les feuillets sont solidement liés par des cations inter-feuillets sont insensibles à ce traitement. Il en est de même pour la kaolinite dont l'espace interfoliaire ne favorise pas l'insertion de cette molécule de grosse dimension.

Les analyses par diffraction X ont été réalisées, à l'aide d'un diffractomètre « BRUKER B 4 » (vitesse de balayage de 0.5° par minute avec un pas de 002° en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre (1.5418 Å) et un filtre Nickel sur les particules de brique pilée, (temps d'acquisition 30 minutes pour la brique pilée et 8 heures pour identification de la ferrihydrite).

Les données ont été traitées au moyen du logiciel MacDiff version 4.2.5 afin d'obtenir des données semi-quantitatives et qualitatives.

Annexe 3 : Analyse Thermique-Gravimétrique et l'Analyse Thermique Différentielle

Les analyses thermogravimétriques (TGA) et thermiques différentielles (ATD) de la brique modifiée ont été réalisées à des températures comprises entre la température ambiante et 1400°C en utilisant soit un appareil TGA-ATD modèle Setaram Setsys Evolution soit avec un appareil Setaram modèle TGA-92 couplé avec un spectromètre de masse Pfeiffer.

Annexe 4 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) a été réalisée sur un spectromètre BRUCKER 22 équipé d'un système GOLDENGATE avec diamant permettant l'analyse directe par réflexion totale atténuée (ATR) d'échantillons liquides ou solides.

Annexe 5 : Spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)

« Dans les liquides, les mouvements browniens entraînent des réorientations très rapides de molécules, de sorte que seule la moyenne des interactions prise sur l'ensemble des orientations est mesurée. Dans les solides, ce n'est pas le cas puisque les mouvements des molécules sont souvent beaucoup plus lents que la mesure du signal RMN. Les spectres de poudres sont parfois très larges si le milieu est très anisotrope; les spectres se superposent et la séparation d'espèces chimiques différentes en fonction de leur déplacement chimique par exemple n'est donc pas aussi facile que dans les liquides.

Dans les années 1960, Andrew a montré cependant qu'il était possible d'obtenir des spectres correspondant à la moyenne isotrope des interactions en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de $\theta = 54.74^\circ$ par rapport au champ magnétique. Cet angle est appelé, *l'angle magique*, et la technique de rotation à l'angle magique est en général désignée par son acronyme anglais: *MAS* (pour *magic angle spinning*)

Une condition essentielle pour que cette technique MAS soit réellement efficace est que la vitesse de rotation soit au moins de l'ordre de grandeur de l'amplitude de l'anisotropie. Ainsi pour moyenniser efficacement l'interaction dipolaire entre un atome de ^{13}C et un proton, la vitesse ou plutôt la fréquence de rotation doit être très importante qui ne peut être obtenue qu'en plaçant l'échantillon dans de petits conteneurs cylindriques (le rotor) placés en rotation dans une turbine à coussins d'air. Les vitesses actuellement atteintes avec ces systèmes avoisinent les 90 kHz (Wikipédia)

Les spectres RMN pour l'aluminium et le silicium ont été réalisés avec un spectromètre multinoyaux Bruker Avance 800 (18.8T) équipé d'une sonde 3.2 mm, et d'un rotor de 3.2-mm en zircon à la vitesse de 24KHz et pour le proton avec un spectromètre Bruker Avance 400 (9.4T) équipé avec une sonde Bruker CP-MAS 4 mm et d'un rotor de 4mm en zircon à la vitesse de 14KHz.

Annexe 6 : Mesures texturales (Méthode BET)

Dans le cadre de notre travail, deux porosimètres, ASAP 2000 Micromeritics, ont été utilisés, l'un localisé à l'Ecole Centrale de Lille, l'autre dans le laboratoire « Recherche et Développement » de la Société « Lhoist » localisée à Nivelles (Belgique). Les résultats ne sont pas présentés de manière identique, dans le premier cas la distribution de la taille est donnée en portant dans la figure 10 (page 36) $dV/dr = f(\text{rayon moyen des pores})$ et dans la figure 12 (page 40) le volume des pores = $f(\text{diamètre des pores})$. Cependant les résultats sont concordants

La surface spécifique d'un corps est le rapport entre l'aire de sa surface développée et sa masse. Elle est exprimée en m^2/g . Elle peut être déterminée à partir de l'analyse de

l'isotherme d'adsorption d'un gaz par le solide en utilisant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Pour ce faire, les hypothèses suivantes doivent être vérifiées (Soro, 2003) :

- la surface, énergiquement homogène, peut être recouverte de plusieurs couches de molécules adsorbées pour une même pression d'équilibre ;
- dans la couche d'adsorption, les liaisons qui régissent l'adsorption sont du type van der Waals-London et les liaisons latérales sont négligeables ;
- une couche supplémentaire ne peut se former avant que les couches précédentes ne soient complètes ;

Dans ces conditions, la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad (a)$$

Où

P est la pression du gaz au-dessus de la surface ;

Po est la pression de référence, prise égale à la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température de l'adsorption ;

V est le volume du gaz adsorbé par gramme d'échantillon à la pression relative $x=P/P_o$, ramené aux conditions normales de température et de pression ;

Vm est le volume de gaz, ramené aux conditions normales de température et de pression, nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire toute la surface développée par gramme d'échantillon;

C est une constante, fonction de l'énergie molaire d'adsorption de la première couche et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'adsorbat.

La relation (a) peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} x \quad (b)$$

C'est l'équation de pente $(C-1)/V_m C$ et d'ordonnée à l'origine $1/V_m C$ dans le repère $(x, x/V(1-x))$

Dans la pratique, cette loi n'est vérifiée que pour les faibles pressions relatives ($0.05 < x < 0.3$).

La surface spécifique est alors déduite de la valeur de Vm et de la connaissance de l'encombrement superficiel d'une molécule adsorbée à la température de l'isotherme. Si l'isotherme d'adsorption est réalisée, à 77K, avec de l'azote, cet encombrement est pris égal à 0.162 nm². La surface spécifique de l'échantillon, calculée par la méthode BET, est alors :

$$S_{BET} = 4.35 V_m$$

avec S_{BET} exprimée en m²/g et V_m en cm³/g.

Les mesures ont été effectuées soit au laboratoire de l'Ecole Centrale de Lille soit au laboratoire Recherche Développement de la Société Lhoist (Nivelles Belgique) à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Quantasorb.

Condition de mesures

Les échantillons (200 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($<10^{-4}$ Torr), à une température comprise entre 160 et 210°C, (généralement à 200°C) pendant une durée de 5 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit -195°C.

Analyse structurale par la méthode BJH

La méthode BJH (Barett, Joyner, et Halenda) a été utilisée pour calculer la répartition poreuse en supposant l'existence de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités. Suivant les appareils utilisés, nous avons eu accès aux graphiques $dV/dR = f(\text{rayon des pores})$ ou $dV = f(\text{diamètre des pores})$.

Les isothermes seront identifiés selon les classifications BDDT et de De Boer. Le volume poreux total, la surface spécifique et le diamètre moyen des pores seront ensuite déterminés, en utilisant respectivement l'isotherme et la théorie BET. Enfin, la distribution des pores sont étudiée par l'analyse totale selon la méthode BJH (Claude et Teboul, 2010).

Théorie de l'adsorption

L'adsorption par un solide peut être définie comme un phénomène de concentration des molécules d'une phase gaz sur la surface du solide. Cette dernière correspond en fait à la surface géométrique pour un solide en grain non poreux et la surface interne engendrée par les fissures et les pores. Ici, il s'agit d'une adsorption physique, encore appelée physisorption. Elle est due à des forces d'interaction physique (Van der Waals, liaisons hydrogène) entre les atomes ou groupements d'atomes, constituant la couche superficielle du solide, et les molécules de la phase gazeuse au contact de la surface du solide.

Classifications

D'après Brunauer, Deming L., Deming W. et Teller, les isothermes d'adsorption physique d'une vapeur sur un solide appartiennent à cinq types principaux numérotés de I à V. Cette classification est connue sous le nom de «classification BDDT» du nom de ses auteurs. Les différentes formes d'isothermes sont caractéristiques des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant et par conséquent dépendent de la texture du solide examiné.

Caractéristiques d'adsorption

Volume poreux total

Le volume poreux total est une caractéristique importante de l'adsorption physique. Il correspond au volume total adsorbé par le solide, et reflète donc la capacité d'adsorption du

solide concerné. Il s'agit en fait du volume à saturation, c'est-à-dire à P/P_0 tends vers 1. Seulement, l'appareil utilisé donne des résultats en volume de gaz, et le résultat n'est parlant qu'en volume de liquide, d'où la nécessité d'une conversion selon l'équation 1 :

Equation 1 : conversion d'un volume gazeux en volume liquide

$$V_{\text{liquide}} = M(N_2) \times V_{\text{gazeux}} / \rho(N_2) \times V_m$$

Avec :

V_{gazeux} = volume gazeux de N_2 adsorbé à saturation, déterminé grâce à l'isotherme

$M(N_2)$ = masse molaire de l'adsorbat, donc ici N_2

$\rho(N_2)$ = masse volumique de l'azote liquéfié à sa pression de vapeur saturante = 0.808 g/cm^3

V_m = volume molaire de l'azote pris dans l'état standard = $22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$

V_{liquide} = volume liquide de N_2 adsorbé à saturation

Diamètre moyen des pores

Enfin, en supposant que les pores sont cylindriques, il est possible de calculer le diamètre moyen des pores en utilisant l'équation 2

Equation 2 : diamètre moyen des pores

$$d_{\text{moyen}} = 4 (V/S)$$

Où V correspond au volume poreux total déjà déterminé et S à la surface spécifique calculée.

Annexe 7 : Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDS)

Les analyses morphologiques et élémentaires des grains de brique ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de modèle ESEM, Quanta 200, FEI équipé avec un spectromètre RX à dispersion d'énergie (EDS Xflash 3001, Quan Tax QX2, ROENTEC). Les analyses EDS sont réalisées avec une tension de 20 kV soit sous une pression de 0.98 Torr en mode environnemental soit sous un vide poussé. Pour les observations ESEM et les microanalyses EDS, les particules sont recouvertes de carbone dans le mode vide poussé.

Références

(Claude et Teboul, 2010) Evolution des propriétés physico-chimiques d'une brique lors de son élaboration thermique. Rapport troisième cycle ingénieur, option Matériaux, (E.N.S.C.L)

(T. Holtzapffel, 1985) Les minéraux argileux. Préparation, Analyse diffractométrique et détermination. Société Géologique du Nord. Publication n°12 ; I.S.S.N 0291-3062

Site internet : Wikipédia

(Soro, 2003) Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Thèse de l'université de Limoges, (France)

Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur supports naturels (brique) : « Application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine »

Si la République Centrafricaine, ne manque pas d'eau, de nombreux forages sont abandonnés, en raison de teneurs en fer trop élevées. Parmi les techniques d'élimination des polluants métalliques utilisables en vue de rendre l'eau propre à la consommation humaine, l'adsorption par l'hydroxyde de fer déposé sur un support semble être une méthode bien adaptée, en raison de son faible coût d'utilisation et de la non génération d'autres polluants. En vue d'optimiser cette technique et de la rendre exploitable dans les pays en voie de développement, nous avons remplacé le support sable par un matériau naturel présent dans la plupart des pays, la brique, et nous avons choisi parmi les oxyhydroxydes de fer, la ferrihydrite qui possède l'aire spécifique la plus élevée. Deux méthodes d'activation du support constitué par des grains de brique ont été optimisées : HCl 1M durant 24h et HCl 6M 6h à 90°C. La composition de la brique et son état de surface ont été étudiés par les techniques FTIR, ESEM/EDS, RX, RMN du solide (^{27}Al et ^{28}Si), ATG /MS, ATG/ATD, mesure d'aire spécifique, ICP-AES. Des études cinétiques sur l'adsorption des ions ferreux ont été réalisées sur la ferrihydrite déposée sur la brique modifiée par les deux traitements chimiques. Le traitement des données cinétiques expérimentales nous a permis d'estimer l'énergie d'activation des systèmes étudiés et les paramètres thermodynamiques résultants.

La gamme optimale du pH des eaux à traiter a été établie par la mesure du point de charge nulle (PZNPC). Une approche théorique des phénomènes mis en jeu a été abordée par des expériences sur colonne. La possibilité de régénérer l'adsorbant par l'utilisation d'eau de Javel, comme éluant, a été examinée, en vue de rendre le système opérationnel sur le terrain

Mots clés : *brique, sable, métakaolinite, ions ferreux, traitements des eaux, activation acide, adsorption, eaux souterraines, ferrihydrite*

Adsorption characteristics of iron oxyhydroxide deposited on brick: Application to water treatment for iron removal from ground waters in Central African Republic

In developing countries, freshwaters contain frequently undesirable and naturally occurring inorganic, microbial contaminants. Thus, ground waters in Bangui regions (Central Africa Republic) _ that serve as sole source of drinking water in the rural communities of the country _ are known to contain elevated amounts of soluble iron (up to 10 mg/liter). This metal precipitates easily in the presence of air oxygen, this becoming undrinkable and even inappropriate to be used for washing / doing the laundry. To eliminate this pollutant, there is evidence in the literature that sand coated with iron oxides / hydroxides can be used as an adsorbent for cations / anions removal from waters. In the present work, we are poured our attention on the use of a new low-cost material, brick _ that is commonly made by local craftsmen in Central African Republic_ which is mainly composed of sand and metakaolinite. To enhance the efficiency of water purification process with the brick, this adsorbent had however to be improved in its chemical nature, crystalline surface properties and preparation methods thermal and acid treatments by using several techniques: FTIR, ESEM/EDS, RX, Solid- RMN (^{27}Al et ^{28}Si), ATG /MS, ATG/ATD, Specific surface, ICP-AES. In this thesis, we have poured our attention on the determination of the chemical composition and crystalline / morphological characteristics of the raw brick and its various modified forms obtained by acid activation. Some kinetic aspects of Fe (II) adsorption onto FeOOH coated brick were further ... in this work and activated energy and thermodynamic parameters were evaluated and discussed. Finally, the adsorption of iron (II) onto brick pellets from aqueous solutions was investigate by using a glass column and performances when filling of the various composites prepared in this work were compared each other : Thomas model was applied to our experimental data to assess the characteristic parameters of the column. Furthermore the possibility to regenerate the adsorbent by the use of bleach as an elute and to use it directly in the field was raised.

Key words: *brick, sand, métakaolinite, ferrous ion, water treatment, acid activation, adsorption, ground waters, ferrihydrite*