

**Revue Congolaise des Sciences & Technologies**

ISSN: 2959-202X (Online); 2960-2629 (Print)

<http://www.csnrdc.net/>**OPEN ACCESS****REVUE
CONGOLAISE
DES SCIENCES
ET TECHNOLOGIES**Éditée par le Conseil Scientifique National
Ministère de la Recherche Scientifique et Innovation
Technologique**Effet de l'activation chimique acide sur les propriétés d'adsorption de quelques matériaux argileux du Sud-Est de la République Démocratique du Congo**
[Effect of acid activation on adsorption properties of some clay materials from South-East of the Democratic Republic of Congo]**Bahwa Kushi Christian^{1,5}, Manene Francine^{1,2,5}, Tshiyuka Sony^{1,5}, Zeka Léon^{1,4,5,*}, Ilunga Ndala Augustin¹, & Frenay Jean³**¹Université de Lubumbashi, Faculté Polytechnique, Département de Chimie Industrielle, Lubumbashi, République Démocratique du Congo²Institut Supérieur des Techniques Appliquées, Section de Chimie et Métallurgie Appliquées, Kolwezi, République Démocratique du Congo³Université de Liège, Unité de traitement des minerais et recyclage (GeMMe), Liège, Belgique⁴Bureau d'Etudes Métallurgiques Gécamines, Lubumbashi, République Démocratique du Congo⁵Centre de Recherche et d'Expertise Zèbre (CreZ), Kolwezi, République Démocratique du Congo**Résumé**

L'effet de l'activation chimique acide de quelques matériaux argileux dans le Sud-Est de la République Démocratique du Congo a été étudié, et ce, dans l'intérêt d'envisager la substitution des argiles importées comme adsorbants. Selon l'abondance, le type de sol porteur et l'accessibilité dans cette région, six matériaux argileux ont été choisis dont deux prélevés dans les sols riches en montmorillonite (Malambwe et Kasenga), un dans le sol riche en kaolinite (Kazembe) et trois autres (Lufira, Kalubwe, et Kyowelo) prélevés dans les sols avec des proportions équivalentes en montmorillonite et en kaolinite. La concentration en acide, le temps, la température et le ratio d'imprégnation ont été étudiés lors de l'activation pour laquelle l'effet a été évalué par la capacité d'échange cationique (CEC) après mise en contact avec une solution de bleu de méthylène comme adsorbant. Les résultats ont montré que l'activation n'a significativement pas amélioré le pouvoir adsorbant avec des accroissements en CEC qui n'ont guère dépassé 30 % à l'exception de l'échantillon de Kazembe ayant donné un accroissement de 50 %. Les matériaux argileux peuvent donc être utilisés sans activation préalable et rester compétitifs en l'occurrence les échantillons riches en montmorillonite qui ont donné les meilleures valeurs en CEC de 110 mmol/100g pour Malambwe et 82 mmol/100g pour Kasenga, les autres ayant des valeurs inférieures à 73 mmol/100g. Ces performances restent toutefois légèrement inférieures à celles des argiles importées qui ont donné respectivement 143 et 119 mmol/100g pour la Bentonite et le Tonsil.

Mots clés : activation chimique, matériaux argileux, bleu de méthylène, adsorption, montmorillonite, kaolinite.

Abstract

The effect of acid activation of some clay materials in the South-East of the Democratic Republic of Congo was studied, in the interest of considering the substitution of imported clays as adsorbents. Depending on abundance, type of supporting soil and accessibility in this region, six clay materials were chosen including two taken from the montmorillonite-rich soils (Malambwe and Kasenga), one from the kaolinite-rich soil (Kazembe) and three others (Lufira, Kalubwe, and Kyowelo) taken from soils with equivalent proportions of montmorillonite and kaolinite. Acid concentration, time, temperature and impregnation ratio were studied during activation for which the effect was evaluated by the cation exchange capacity (CEC) after contact with a solution of methylene blue as adsorbate. The results showed that activation did not significantly improve the adsorbent power with increases in CEC which barely exceeded 30% with the exception of the Kazembe sample which gave an increase of 50%. Clay materials can therefore be used without prior activation and remain competitive in this case the samples rich in montmorillonite which gave the best CEC values of 110 mmol/100g for Malambwe and 82 mmol/100g for Kasenga, the others having values less than 73 mmol/100g. However, these performances remain slightly lower than those of imported clays which gave 143 and 119 mmol/100g respectively for Bentonite and Tonsil

Keywords: acid activation, clay materials, methylene blue, adsorption, montmorillonite, kaolinite.

*Auteur correspondant: Zeka Léon, (zekamujinga@yahoo.fr). Tél. : (+243) 810 426 024

Reçu le 29/10/2023; Révisé le 19/11/2023 ; Accepté le 24/12/2023

<https://doi.org/10.59228/rcst.023.v2.i4.52>

Copyright: ©2023 Bahwa et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

1. Introduction

Les minéraux argileux sont constitués par un empilement de plusieurs couches tétraédriques (à base de silice) et octaédriques (à base d'aluminium) sous forme des feuillets. Dans les industries, leurs applications sont nombreuses et variées et dépendent de leurs propriétés qui sont dictées par la structure interne et la composition chimique des minéraux contenus (Mukherjee & Ghosh, 2013). Dans certaines applications, on recourt à la propriété d'adsorption qui est un processus par lequel des atomes, molécules et ions (des adsorbats) se fixent sur une surface solide (l'adsorbant) depuis une phase liquide ou gazeuse.

Cette propriété d'adsorption tient du fait de la présence de certains groupements attractifs, appelés sites actifs en l'occurrence l'aluminol, le silanol, le siloxane, le cation interfoliaire, l'acide de Lewis et Bronsted (Hussin et al., 2011). En effet, l'espace entre les feuillets est souvent occupé par des cations qui viennent compenser les déficits électroniques créés par des substitutions des atomes au sein des tétraèdres et octaèdres (Wypych & de Freitas, 2022). Les matériaux argileux les plus valorisés par cette propriété d'adsorption sont généralement à base de la montmorillonite dont la capacité d'adsorption est meilleure que celles des autres minéraux argileux comme la kaolinite et l'illite.

Pour accroître davantage le nombre de sites actifs et augmenter leur capacité d'adsorption, la littérature renseigne que les matériaux argileux sont généralement soumis à un traitement préalable appelé « activation » (Babaki, 2008; Srasra, 2002; Valenzuela, 2001). Les deux méthodes d'activation les plus courantes sont le traitement thermique et l'activation chimique à l'acide. Le traitement thermique implique une altération de la composition chimique et de la structure cristalline par l'effet de haute température tandis que le traitement à l'acide consiste à mettre l'argile en contact avec une solution acidulée.

En général, c'est l'activation acide qui augmente considérablement la capacité d'adsorption (España et al., 2019; Hussin et al., 2011). Le processus mis en place se compose de deux étapes : la substitution des cations échangeables par les protons et la dissolution des ions métalliques à partir de la structure argileuse, en dépeuplant la couche octaédrique comme indiqué à la figure 1 (Hussin et al., 2011 ; Fernandes et al., 2007 ; Kaviratna et

Pinnavaia, 1994). Une description similaire a été donnée par Madejová et al. (1998) dans laquelle les cations interfoliaires sont remplacés par des protons et les cations octaédriques (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) sont dissous. Les produits obtenus sont de haute teneur en SiO_2 et présentent une surface spécifique élevée ainsi qu'une abondance des micro- et méso pores.

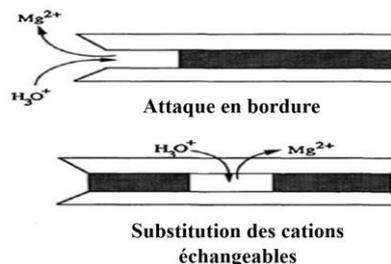


Figure 1. Mécanisme d'activation acide d'une argile
Source: Hussin et al. (2011)

L'adsorption par les argiles est exploitée depuis plusieurs années dans de nombreuses applications, notamment la décoloration des huiles végétales et minérales (Amari et al., 2018; Khan et al., 2022), la dépollution des effluents industriels (Al Kausor et al., 2022; España et al., 2019), la clarification du vin (Vernhet, 2019), la pétrochimie (Adams & McCabe, 2006) et plus récemment dans l'hydrométallurgie du cuivre à l'étape d'extraction par solvant (Dudley et al., 2006; Hutzler et al., 2015).

En République Démocratique du Congo (RDC), quelques usines recourent aux matériaux argileux pour leurs propriétés d'adsorption. C'est le cas des usines de raffinage de l'huile de palme de PALMCO et de MARSAVCO à l'Ouest du pays et plusieurs usines hydrométallurgiques du cuivre dans le Sud-Est (Crundwell et al., 2020; Kabumana et al., 2020; Shengo et al., 2019; Sole, 2016). Mais jusqu'à présent, tous les matériaux argileux sont importés pendant que le sol congolais regorge de l'argile (Ngongo et al., 2009a, 2009b). Bien que la littérature ne soit pas abondante à ce sujet, la majorité des applications des argiles de la RDC sont tournées vers l'élaboration de matériaux de construction (Wetshondo, 2012).

La présente étude a pour objectif de mettre en exergue les propriétés d'adsorption de quelques matériaux de la région du Sud-Est pour leur valorisation. L'étude se penche également sur la question de l'augmentation de la capacité d'adsorption après une activation chimique à l'aide

de l'acide sulfurique. C'est une contribution à la connaissance des matériaux argileux locaux dans l'intérêt d'envisager la substitution des matériaux importés dans ce domaine d'application.

2. Matériel et Méthodes

Echantillonnage et préparation

En absence d'études détaillées sur les gisements argileux de la région, les matériaux argileux étudiés ont été choisis en fonction du type de sol porteur car il est un fait que chaque type de sol contient en général une famille d'argile particulière en forte proportion par rapport aux autres.

Selon l'accessibilité et l'abondance, six échantillons (tableau 1) ont été prélevés dans le Sud-Est de la RDC dont quatre dans la province du Haut-Katanga et deux dans la province du Lualaba (figure 2). Les types de sol ont été identifiés en se basant sur les travaux de Ngongo et al. (2009a).

Tableau 1. Types de sol porteur de matériaux argileux étudiés

Matériau argileux	Coordonnées	Type de sol
Kasenga (KAS)	10,46 LS - 28,52 LE	Cambisol
Malambwe (MAL)	11,26 LS - 27,85 LE	Vertisol
Kalubwe (KAL)	11,64 LS - 27,47 LE	Ferralsol
Lufira (LUF)	11,13 LS - 27,14 LE	Fluvisol
Kazembe (KAZ)	10,79 LS - 25,61 LE	Ferralsol
Kyowelo (KYO)	10,64 LS - 25,55 LE	Ferralsol

Avec *LE : Longitude Est *LS : Latitude Ouest

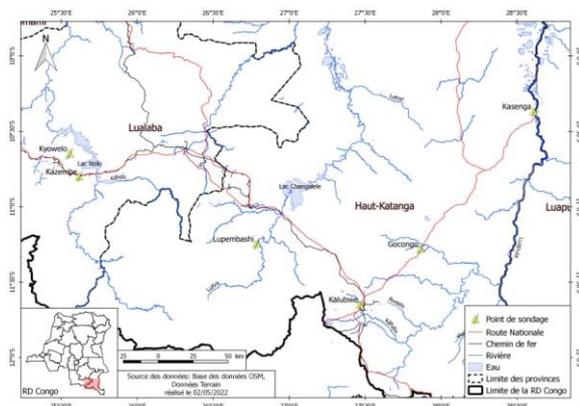


Figure 2. Localisation des sites d'échantillonnage de différentes argiles étudiées (Haut-Katanga : KAS, MAL, KAL et LUF ; Lualaba : KAZ et KYO)

Source: Bahwa et Zeka (2023)

Lorsque les matériaux argileux sont prélevés, en plus de contenir les impuretés comme les grosses particules et les débris de racines, les grains fins

d'argile sont liés sous forme d'agrégat. Ainsi, les échantillons ont été trempés dans l'eau pendant 72 heures et ramollis pour en séparer les grains. La suspension homogène obtenue a été tamisée sur un tamis de 500 μm . Les refus ont constitué les impuretés tandis que les passants ont été ramenés par broyage à des dimensions inférieures à 63 μm . Ces grains fins obtenus ont été séchés à l'étuve pendant 24 heures afin d'éliminer l'eau et obtenir l'échantillon dit argile non activée « ANA » ou tout simplement l'argile brute.

Activation chimique acide

L'activation chimique acide a consisté à mélanger sous agitation mécanique à 700 tr/min dans un réacteur thermostaté double enveloppe à reflux l'ANA (argile brute) avec une solution d'acide pendant un temps donné et une température donnée. Les solides ont été séparés par filtration et le gâteau a été lavé à l'eau pour éliminer tout l'acide résiduel, séché et enfin rebroyé pour séparer les grains et obtenir l'échantillon d'argile activée (AA).

Analyse chimique et minéralogique

La détermination de la teneur en élément a été obtenue par fluorescence des rayons X à l'aide d'un appareil de marque Minipal 2 PANalytical. Quant à la teneur en oxyde, elle a été déduite stœchiométriquement à partir de celle de l'élément associé.

L'analyse minéralogique a été effectuée par DRX à l'Université Libre de Bruxelles sur un diffractomètre de marque Bruker AXS GmbH D8 Advance ECO équipé d'un détecteur SSD 160 et d'un tube de radiation Cu-Kalpha. Les phases minérales ont été identifiées à partir de la base des données ICDD à l'aide du Logiciel EVA.

Caractérisation physicochimique

Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC a été mesurée à l'aide des tests d'adsorption du bleu méthylène (Konrad & Gabezas, 2008). Elle est une expression de la quantité de bleu de méthylène (BM) adsorbée sous agitation mécanique à 700 tr/min pendant 45 minutes par 25 mg d'échantillon au départ de 50 mL d'une solution à 300 g/L en BM. La concentration en BM après adsorption a été déterminée à l'aide du spectrophotomètre UV-Vis de marque JENWAY 7310 à la longueur d'onde d'adsorption maximale (664 nm) sur la solution surnageante après centrifugation.

La CEC a été calculée par la formule 1 :

$$CEC = (C_i - C_f) \frac{V}{m \cdot Mm} * 100 \quad (1)$$

Où CEC : quantité en millimole (mmol) de BM adsorbée par 100 g d'argile ; C_i : concentration initiale en BM ; C_f : concentration finale en BM ; V : volume de la solution de BM ; m : masse d'argile utilisée ; Mm : Masse molaire de BM.

Après activation, l'amélioration du pouvoir adsorbant de l'argile a été évaluée en déterminant l'accroissement en CEC qui a été calculé sur base des valeurs de CEC de l'ANA et l'AA suivant la formule 2 :

$$\Delta CEC = \frac{CEC_{AA} - CEC_{ANA}}{CEC_{ANA}} * 100 \quad (2)$$

Surface spécifique

La surface spécifique (Ss) est calculée à partir de CEC selon la formule 3 :

$$Ss = CEC * Am * N \quad (3)$$

Avec Ss : surface spécifique (m^2/g) ; Am : surface occupée par une molécule de BM de 135 \AA^2 (Berez, 2015) ; N : nombre d'Avogadro.

Densité en vrac

La densité en vrac (d) a été déterminée en mesurant le volume déplacé (V_d) par 50 g d'échantillon plongé dans un verre à pied gradué contenant au préalable 100 mL d'eau selon la formule 4 :

$$d = \frac{50}{V_d} \quad (4)$$

Détermination du pH

La mesure du pH a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA H 2211 en plongeant l'électrode dans la solution surnageante obtenue en laissant au repos un mélange de 10 g d'argile dans 100 mL d'eau pendant 4 heures.

3. Résultats et Discussion

Les paramètres suivants ont été étudiés :

- La concentration en acide sulfurique : 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 et 5 N ;
- Le temps d'activation : 5, 15, 20, 30, 60, 90, 120 et 150 min ;
- La température : 60, 70, 80, 90 et 100°C ;
- Le ratio d'imprégnation: 4, 6, 8,10 et 12 mL d'acide par gramme d'argile.

Les paramètres temps et concentration en acide ont été étudiés ensemble compte tenu de leur grande interaction.

Influence des paramètres d'activation

Influence de la concentration et du temps

En étudiant l'influence de la concentration, des augmentations significatives de la CEC ont été obtenues uniquement aux concentrations de 0,5 et 3

N. L'influence du temps a donc été étudiée uniquement à ces valeurs de concentration.

Pour la concentration de 0,5 N (figure 3), l'augmentation du temps induit une augmentation de la CEC jusqu'à un palier. Elle diminue cependant après 90 minutes pour KAS et KAL. Par contre, pour la concentration de 3 N (figure 4), pour presque toutes les argiles, il y a baisse des performances au-delà de 60 minutes.

En comparant les allures des courbes aux figures 3 et 4, les résultats montrent une amélioration des performances lorsque la concentration est élevée sauf pour KAS et MAL.

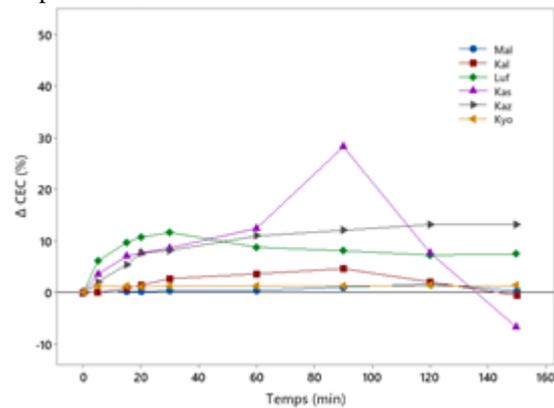


Figure 3. Influence du temps lors de l'activation à la concentration de 0,5 N en acide

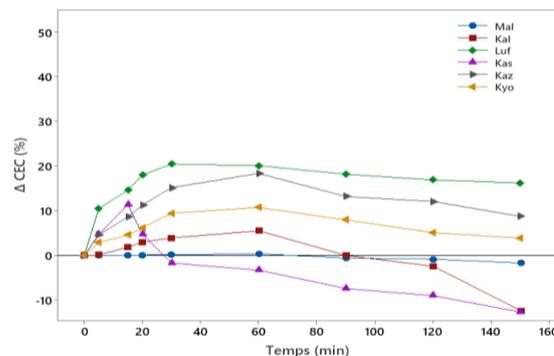


Figure 3. Influence du temps lors de l'activation à la concentration de 3N en acide

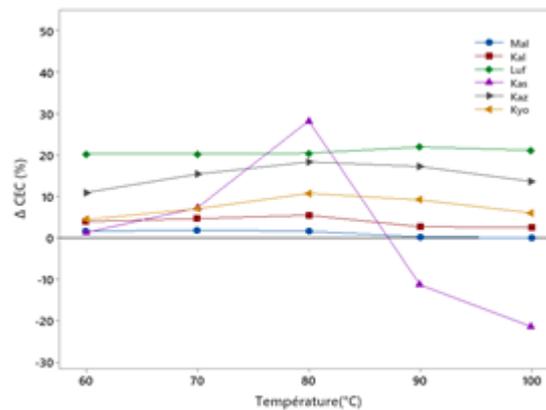


Figure 5. Influence de la température lors de l'activation

Les résultats montrent une faible influence de la température sauf pour KAS qui a une allure particulière (figure 5). En général, le pouvoir adsorbant augmente jusqu'à atteindre un pic et diminue ensuite. Cela peut être rattaché aux énergies d'activation des réactions qui se passent lors du processus d'activation nécessitant une étude cinétique et thermodynamique pour soutenir cette hypothèse.

Influence du ratio

Les résultats montrent une faible influence du ratio pour KYO, KAL et MAL (figure 6). Par contre, pour KAZ et KAS, l'augmentation du ratio conduit respectivement à une augmentation et une diminution du CEC. En effet, l'augmentation du ratio favorise le contact intime entre les particules argileuses et l'acide. Mais ce contact peut conduire à deux effets: soit la formation des sites actifs ou soit la destruction de la structure argileuse.

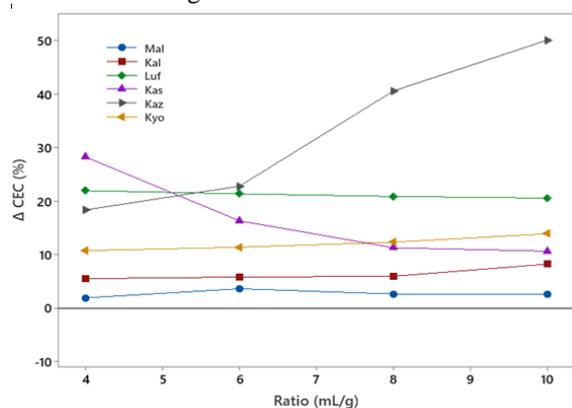


Figure 4. Influence du ratio lors de l'activation

D'une manière générale, les paramètres étudiés ont conduit à quatre types d'allures des courbes:

- Les courbes qui n'ont pas montré une quelconque influence du paramètre ;
- Les courbes continuellement ascendantes qui montrent que l'impact positif de l'activation due à l'augmentation du nombre des sites actifs;
- Les courbes descendantes montrant la dégradation des propriétés d'adsorption des matériaux argileux qui survient lorsque la formation des sites actifs est moins prépondérante face à la dissolution et la destruction la structure de l'argile ;
- Les courbes présentant un pic qui montrent l'effet négatif de l'activation au-delà d'une certaine valeur.

Les meilleures conditions d'activation sont rassemblées dans le tableau 2. Elles changent selon l'origine de l'argile ou le type de sol porteur. Les

échantillons supposés contenir en majorité la kaolinite (KAL, KYO et KAZ) provenant des ferrasols ont exigé des conditions agressives (concentration élevée et temps long) pour leur activation tandis que les échantillons de MAL et KAS, riche en montmorillonite et provenant des vertisol et cambisol, ont exigé des conditions moins agressives (faible concentration et temps court). Cette différence pourrait être expliquée par la nature des liaisons caractéristiques des minéraux argileux contenus dans chaque échantillon. L'échantillon de LUF provenant de fluvisol a exigé des conditions également sévères.

Des résultats obtenus dans les meilleures conditions ci-dessus (tableau 2), il est fort de constater que les échantillons contenant plus de la montmorillonite se prêtent mieux à l'adsorption que ceux qui contiennent plus de la kaolinite (tableau 3). Les résultats montrent également que Δ CEC n'a guère dépassé 30 % à l'exception de KAZ. En plus des valeurs négatives, Δ CEC est jugé relativement faible. L'activation n'est donc pas une étape nécessaire et suffisante pour améliorer le pouvoir adsorbant. Les matériaux argileux peuvent être utilisés sans activation préalable et demeurer compétitifs. Les meilleurs valeurs en CEC ont été obtenues avec MAL et KAS qui ont donné respectivement 110 et 82 mmol/100g.

Ces résultats sont en adéquation avec la littérature qui avance que la CEC de la montmorillonite est comprise entre 80 à 150 mmol/100 g, celle de l'illite est comprise entre 10 et 40 mmol/100 g et celle de la kaolinite est inférieure à 15 mmol/100 g (Clauer, 2005).

Bien que la montmorillonite ait montré de meilleures performances, le recours aux autres matériaux n'est pas à exclure, les comportements et les quantités des substances à adsorber étant des paramètres à intégrer dans le choix de matériaux argileux.

Sur base des formules 1 à 3, la surface spécifique (Ss) conduit aux mêmes conclusions que celles de la CEC (tableau 3).

En comparaison d'avec les argiles importées (tableau 4), les valeurs de CEC des argiles locales sont inférieures mais la différence qui en résulte reste relativement faible.

Tableau 2. Meilleures conditions opératoires d'activation des matériaux argileux étudiés

Type Argile	Concentration (N)	Temps (min)	Température (°C)	Ratio d'imprégnation
KAL	3	60	80	10
LUF	3	30	90	4
KAS	0,5	90	80	4
MAL	0,5	120	70	6
KYO	3	60	80	10
KAZ	3	60	80	10

Tableau 3. Accroissement de la CEC et de surface spécifique après l'activation dans les meilleures

Type Argile	CEC (ANA)	CEC (AA)	Δ CEC (%)	Ss (ANA)	Ss (AA)
KAL	59,9	63,2	8,2	486,9	528,3
LUF	72,5	88,4	21,9	589,2	718,4
KAS	82,0	105,2	28,2	666,7	854,8
MAL	110,0	114,0	3,7	893,9	926,6
KYO	31,9	36,3	13,9	259,3	295,0
KAZ	12,5	18,8	50,0	101,7	152,5

Tableau 4. Valeurs de la CEC et de la surface spécifique pour les argiles importées

Argile importée	CEC	Ss
Bentonite (BEN)	142,8	1160,5
Tonsil (TON)	118,8	956,0

Influence de l'activation sur la composition chimique

L'analyse chimique a été effectuée à la fois sur les ANA et sur les AA. Elle a montré la présence de la silice et de l'alumine comme les constituants majoritaires (tableau 5) confirmant qu'il s'agit bien des argiles car celles-ci sont par définition des aluminosilicates. Elle a montré également la présence des oxydes de Fe, Ca, Mg et K.

Le rapport silice/alumine est une indication sur la qualité des argiles. Un rapport très élevé peut indiquer la présence substantielle de quartz et conférer à l'argile un pouvoir adsorbant plus important (Koller, 2010). D'autres auteurs rapportent également que ce rapport est d'environ 1 dans les argiles de type 1-1 et 2,3 dans les argiles de type 2-1 (Gannouni et Bellagi, 2001). Pour les échantillons étudiés, ce rapport a pris différentes valeurs. A l'exception de la valeur élevée pour KYO qui serait due à plus de quartz sur base des discussions précédentes, MAL et KAS ayant des valeurs supérieures à 2,3 contiendraient des minéraux argileux de type 2-1 comme la montmorillonite.

Tableau 5. Composition chimique des matériaux argileux étudiés

Type argile	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
KAL (ANA)	45,3	31,8	9,0	1,8	2,9	1,6	1,4
KAL (AA)	70,9	18,2	8,0	1,3	-	-	3,9
LUF (ANA)	55,2	34,3	3,8	-	3,3	3,7	1,6
LUF (AA)	69,9	20,8	21,8	-	-	0,7	3,4
KAS (ANA)	50,6	19,1	2,4	-	5,8	0,7	2,6
KAS (AA)	70,3	24,0	1,4	-	4,4	0,8	2,9
MAL(ANA)	63,8	20,0	8,7	2,1	-	2,4	3,2
MAL (AA)	73,2	15,1	3,4	1,4	-	0,3	4,8

KYO (ANA)	65,7	19,3	13,3	2,4	-	2,5	3,4
KYO (AA)	81,5	16,2	7,5	1,4	-	0,5	5,0
KAZ (ANA)	45,7	34,3	3,2	1,9	4,4	1,3	1,3
KAZ (AA)	57,0	20,9	2,9	1,2	3,4	0,5	2,7

Après activation dans les meilleures conditions décrites dans le tableau 2, les teneurs en SiO₂ ont augmenté alors que celles oxydes de Al, Fe, Mg, K et Ca ont diminué conduisant à l'augmentation du rapport silice/alumine. Ce constat est en accord avec les travaux de Amari et al. (2018) qui ont expliqué ce phénomène par le fait de la destruction partielle (dissolution) des couches octaédriques (couches Al, Fe, Mg-O) plus prononcée que dans les couches à base de silice (tétraédriques).

L'analyse chimique des argiles importées a montré qu'elles sont à base de la montmorillonite car les valeurs de rapport silice/alumine sont nettement supérieures à 2,3. Elles sont respectivement de 4,9 et 4,1 pour BEN et TON.

Composition minéralogique des ANA

La caractérisation minéralogique a été effectuée uniquement sur les ANA (figures 7 à 12). Elle a montré la présence du quartz en proportion élevée dans tous les échantillons. Elle a montré également la présence de la kaolinite sauf dans KAS et de l'illite sauf dans KYO. Quant à la montmorillonite, elle est présente uniquement dans KAS, MAL et KAZ. Cette caractérisation est en adéquation avec les discussions ci-dessus.

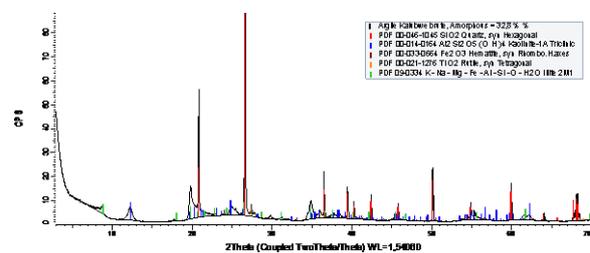


Figure 7. Diffractogramme DRX de Kalubwe (ANA)

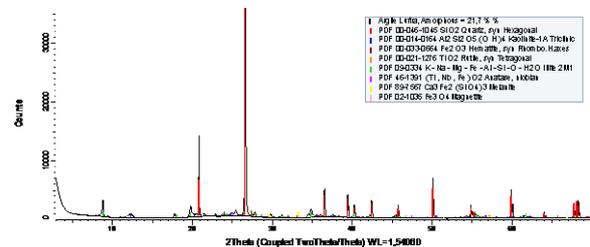


Figure 8. Diffractogramme DRX de Lufira (ANA)

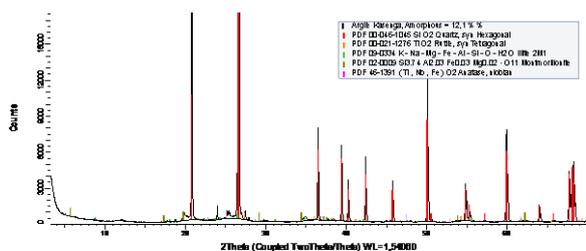


Figure 9. Diffractogramme DRX de Kasenga (ANA)

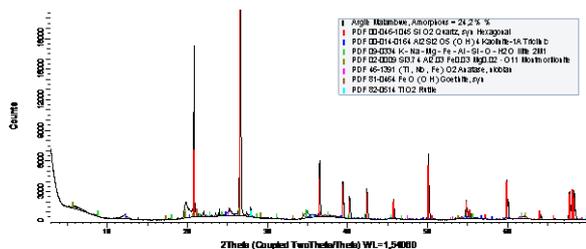


Figure 10. Diffractogramme DRX de Malambwe (ANA)

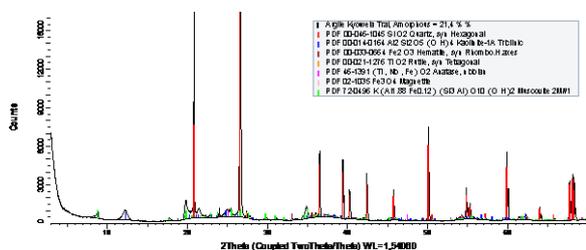


Figure 11. Diffractogramme DRX de Kyowelo (ANA)

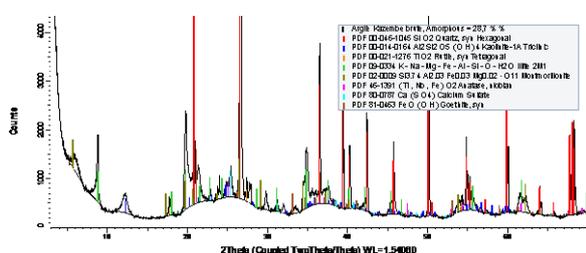


Figure 12. Diffractogramme DRX de Kazembe (ANA)

Influence de l'activation sur le pH et la densité

Les valeurs de pH dépendent de la proportion entre les minéraux acides et basiques dans les argiles. Seuls KAS et KYO ont des pH < 7, les autres argiles ont des pH > 7 (tableau 6). Le pH a diminué après activation. Cette diminution serait due d'une part à la dissolution des oxydes basiques présents dans les argiles brutes et d'autre part à l'adsorption d'une partie de l'acide résiduel sur la surface des argiles.

La densité diminue également après l'activation. Sa diminution serait due au départ des composés lourds et à la substitution des cations inter foliaires par les protons H⁺.

Quant aux argiles importées, BEN a présenté un pH basique et TON un pH presque neutre.

Tableau 6. Caractéristiques physicochimiques des matériaux argileux étudiés

Type Argile	Densité	pH
KAL (ANA)	1,90	7,3
KAL (AA)	1,78	3,6
LUF (ANA)	2,30	8,0
LUF (AA)	2,20	3,1
KAS (ANA)	2,00	5,8
KAS (AA)	1,40	3,3
MAL (ANA)	2,08	7,7
MAL (AA)	2,05	3,3
KYO (ANA)	2,50	6,0
KYO (AA)	2,27	3,4
KAZ (ANA)	2,50	8,0
KAZ (AA)	2,00	3,2

4. Conclusion et Suggestions

Cette étude a porté sur l'effet de l'activation chimique acide de quelques matériaux argileux dans le Sud-Est de la République Démocratique du Congo dans l'intérêt d'envisager la substitution des argiles importées comme adsorbants.

En étudiant la concentration en acide, le temps, la température et le ratio d'imprégnation lors des tests d'activation, il s'est dégagé quatre allures des courbes. La première allure linéaire n'a dénoté aucune influence sur le processus d'activation. La seconde allure ascendante a indiqué l'impact positif de l'activation due à l'augmentation du nombre des sites actifs. La troisième allure descendante a montré la dégradation des propriétés d'adsorption lors de l'activation qui serait expliquée par le fait que la formation des sites actifs devient moins prépondérante face à la dissolution ou la destruction de la structure de l'argile. Enfin, les courbes présentant un pic ont montré l'effet négatif de l'activation au-delà d'une certaine valeur.

Les résultats ont montré une forte dépendance par rapport au type de sol par le fait de la nature des liaisons caractéristiques des minéraux argileux contenus dans chaque échantillon. Les échantillons supposés contenir en majorité la kaolinite (KAL, KYO et KAZ) provenant des ferrasols ont exigé des conditions agressives (concentration élevée et temps long) pour leur activation tandis que les échantillons de MAL et KAS, riche en montmorillonite et provenant des vertisol et cambisol, ont exigé des conditions moins agressives (faible concentration et

temps court). Par ailleurs, l'activation chimique a conduit à une diminution de la densité et du pH témoignant quelques modifications structurales.

A l'exception de KAZ, l'accroissement en CEC n'a guère dépassé 30 % et a été jugé faible. Cela conduit à affirmer que l'activation n'est donc pas une étape nécessaire et suffisante pour améliorer le pouvoir adsorbant, les matériaux argileux pouvant être utilisés sans activation préalable et demeurer compétitifs. Toutefois, la nécessité d'activation reste discutable. Des tests d'utilisation des argiles comme adsorbants dans différentes applications comme la décoloration des huiles végétales, le collage du vin et la régénération de la phase organique dégradée sont nécessaires afin de mieux établir l'importance de l'activation.

Les meilleures valeurs en CEC ont été obtenues avec MAL et KAS qui ont donné respectivement 110 et 82 mmol/100g. Toutefois, ces valeurs de CEC trouvées sont légèrement inférieures à celles obtenues avec les argiles importées de 143 et 119 mmol/100g respectivement pour BEN et TON.

L'analyse de l'ensemble des résultats a montré que les échantillons contenant plus de la montmorillonite se prêtent mieux à l'adsorption que ceux qui contiennent plus de la kaolinite grâce à la grande capacité d'échange cationique de la montmorillonite. Bien que la montmorillonite ait montré de meilleures performances, le recours des autres matériaux n'est pas à exclure, les comportements et les quantités des substances à adsorber étant des paramètres à intégrer dans le choix de matériaux argileux.

Remerciements

Nous remercions le laboratoire d'Etudes métallurgiques (EMT) de Gécamines et celui de Chimie Physique de la Faculté Polytechnique de l'Université de Lubumbashi (UNILU) pour avoir accompagné la réalisation des travaux. Nous remercions également le Professeur Guy Nkulu Wa Ngoie et le Chef de Travaux Patrick Tshibanda Ntakamutshi pour avoir encadré l'idée de recourir aux argiles locales en vue de substituer les argiles importées utilisées à l'extraction par solvant dans les usines hydrométallurgiques du cuivre et du cobalt.

Références bibliographiques

Adams, J. M., & McCabe, R. W. (2006). Clay Minerals as Catalysts. In F. Bergaya, B.K.G. Theng, & G. Lagaly (Eds.), *Developments in*

Clay Science, (pp. 541- 581). Amsterdam, Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01017-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01017-2)

- Al Kausor, M., Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K. G., & Chakraborty, D. (2022). Montmorillonite and modified montmorillonite as adsorbents for removal of water soluble organic dyes: A review on current status of the art. *Inorganic Chemistry Communications*, 143, 109686. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109686>
- Amari, A., Gannouni, H., Khan, M., Almesfer, M., Elkhaleefa, A., & Gannouni, A. (2018). Effect of Structure and Chemical Activation on the Adsorption Properties of Green Clay Minerals for the Removal of Cationic Dye. *Applied Sciences*, 8(11), 2302. <https://doi.org/10.3390/app8112302>
- Bahwa, C. & Zeka, L. (2023). *Localisation des sites d'échantillonnage de différentes argiles étudiées (Haut-Katanga: KAS, MAL, KAL et LUF ; Lualaba : KAZ et KYO)* [Carte].
- Babaki H., Salem A., Jafarizad A. (2008). Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid. *Mater. Chem. Phys.*, 108, 263–268.
- Berez, A. (2015). *Dépollution par l'argile naturelle d'effluents teinturiers : Étude expérimentale et modélisation du processus d'adsorption / désorption en réacteur fermé et colonne de percolation* [Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg].
- Clauer, N. (2005, avril). Les minéraux argileux : Leur rôle et importance dans un site de stockage de déchets radioactifs en couche argileuse profonde. *L'actualité chimique*, 285.
- Crundwell, F. K., du Preez, N. B., & Knights, B. D. H. (2020). Production of cobalt from copper-cobalt ores on the African Copperbelt – An overview. *Minerals Engineering*, 156, 106450. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106450>
- Dudley, K., Virnig, M., Crane, P., & Hein, H. (2006). *Clay Treatment for Copper Solvent Extraction Circuits* [Communication]. Alta Conference, Australie.
- España, V. A. A., Sarkar, B., Biswas, B., Rusmin, R., & Naidu, R. (2019). Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. *Environmental Technology & Innovation*, 13, 383- 397.
- Fernandes, C., Catrinescu C., Castilho P., Russo P.A., Carrott M.R., Breen C., (2007). Catalytic conversion of limonene over acid activated Serra de Dentro (SD) bentonite, *Appl. Catalysis A: Gen.* 318, 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.11.005>

- Gannouni, A. & Bellagi, A. (2001). Activation acide de quelques argiles du sud tunisien I. Préparation de terres décolorantes pour huiles végétales. *Journal de la société chimique de Tunisie*, 4(10) 1357-1368.
- Hussin, F., Aroua, M. K., & Daud, W. M. A. W. (2011). Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth : A review. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 90- 106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.065>
- Hutzler, B., Cole, P., Thomas, L., Bednarski, T., & Zambra, R. (2015). *Clay Treatment Improvements Using ACORGA® CB1000 Clay Binder* [Communication]. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Copper Cobalt Africa 8th Base Metal Conference, Johannesburg.
- Kabumana, D. T., Twite, E., Twite, P., Kanyembo, A., & Lubamba, J. (2020). Evaluation of the performance of a local acid activated clay on the decontamination of solvent extraction plant organic. *Journal of Applied Chemistry*, 13(5), 43- 53.
- Kaviratna, H., & Pinnavaia, T.J. (1994). Acid hydrolysis of octahedral Mg²⁺ sites in 2:1 layered silicates: an assessment of edge attack and gallery access mechanisms. *Clays Clay Miner.*, 42, 717–723.
- Khan, W. S., Asmatulu, E., Uddin, Md. N., & Asmatulu, R. (2022). Recycling and reusing of used lubricating oils. In W.S. Khan, E. Asmatulu, M. Uddin & R. Asmatulu (Eds.), *Recycling and Reusing of Engineering Materials* (p. 213- 232). Amsterdam, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822461-8.00010-3>
- Koller, E. (2010). *Aide-mémoire Génie chimique (3^e éd)*. Paris, Dunod.
- Konrad, J.-M., & Gabezas, F. A. V. (2008). *Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène* [Rapport de recherche, Université Laval].
- Madejová J., Bujdák J., Janek M., Komadel P. (1998). Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochim. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54, 1397-1406. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00040-7)
- Mukherjee, S., & Ghosh, B. (2013). *The science of clays: Applications in industry, engineering and environment*. Dordrecht, Springer.
- Ngongo, M. L., Van Ranst, Baert, G., Kasongo, E., Verdoodt, A., Mujinya, B., & Mukalay, J. (2009a). *Guide des sols en République Démocratique du Congo. Tome I: étude et gestion (Vol. 1)*. Lubumbashi, Don Bosco.
- Ngongo, M. L., Van Ranst, Baert, G., Kasongo, E., Verdoodt, A., Mujinya, B., & Mukalay, J. (2009b). *Guide des sols en République Démocratique du Congo. Tome II: description et données physicochimiques (Vol. 1)*. Lubumbashi, Don Bosco
- Shengo, M. L., Kime, M.-B., Mambwe, M. P., & Nyembo, T. K. (2019). A review of the beneficiation of copper-cobalt-bearing minerals in the Democratic Republic of Congo. *Journal of Sustainable Mining*, 18(4), 226- 246. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.08.001>
- Srasra, E. (2002). *Argile et acidité. Mécanisme de l'activation acide et propriétés résultantes* [Thèse de Doctorat, Univesrité de Tunis].
- Sole, K. C. (2016). Copper solvent extraction : Status, operating practices, and challenges in the African Copperbelt. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 116(6), 553- 560. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2016/v116n6a10>
- Valenzuela-Diaz F.R., Souza-Santos P. (2001). Studies on the acid activation of Brazilian smectite clays. *Quim. Nova.*, 24,345–353.
- Vernhet, A. (2019). Red Wine Clarification and Stabilization. In A. Morata (Ed), *Red Wine Technology* (p.237- 251). Amsterdam, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814399-5.00016-5>
- Wetshondo, D. (2012). *Caractérisation et valorisation des matériaux argileux de la Province de Kinshasa (RD Congo)* [Thèse de Doctorat, Université de liège].
- Wypych, F., & de Freitas, R. A. (2022). Clay minerals : Classification, structure, and properties. In F. Wypych & R. A. de Freitas (Éds.), *Developments in Clay Science* (Vol. 10, p. 3- 35). Amsterdam, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91858-9.00004-5>