



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Biotechnologie et Environnement

MEMOIRE

En vue de l'obtention du Diplôme

de Magister

en Génie de l'Environnement

Thème

**Adsorption du zinc
par
la bentonite brute et activée**

Présenté par
M^{me} Fouzia BENCHEIKH

Dirigé par
M. Hakim LOUNICI

Devant le jury composé de :

Président
Examineur
Examineur
Invité

M. M.DROUCHE
M^{me} N.ABDI
M. A.CHAOUCHI
M.S.CHEGROUCHE

Professeur à l'ENP
Professeur à l'ENP
Professeur UMMTO
Docteur CRND

Remerciements

Au terme de ce travail effectué au CRND (centre de recherches nucléaire de Draria), je voudrais remercier les personnes qui ont eu la gentillesse de m'aider et de me soutenir.

Ainsi, qu'il me soit permis de remercier vivement Monsieur Hakim Lounici professeur à l'université de Bouira et chercheur responsable au sein de l'unité de recherche URJE de l'école Nationale Polytechnique d'Alger pour avoir encadré et dirigé ce travail de mémoire et pour la confiance qu'il m'a accordé pour mener à terme mon travail.

Mes vifs remerciements vont aussi à Monsieur Salah Chegrouche, Directeur de recherche au centre national de recherches de Draria pour m'avoir permis d'accéder aux laboratoires du centre afin de réaliser mon travail ainsi que pour son aide si précieuse .

Je tiens également à remercier Monsieur M.Drouiche professeur à l'ENP d'Alger pour l'honneur qu'il m'a fait de bien vouloir présider le jury ainsi que Madame : N.Abdi professeur à l'ENP d'alger et M.A.Chaouchi professeur à l'UMM Tizi -Ouzou qui ont bien voulu examiner ce travail et l'enrichir par leurs remarques.

Je n'oublie pas dans mes remerciements M.Zeghouane, M.Bessis, Mme Khmaïssiya et tout le personnel de leurs laboratoires respectifs du CNRD, pour m'avoir aidé à la réalisation de ce travail..

Je remercie chaleureusement ma fleur, mon amie Nadia Ouicher ainsi que mon ami Nour pour leur aide et leur soutien .

Je tiens également à remercier particulièrement Mme Hamida, secrétaire du Département environnement ainsi que mes amis (es) pour leur soutien amical et moral.

Que mes proches trouvent ici mille pensées très affectueuses en reconnaissance de leur encouragement et de leur réconfort qu'ils n'ont jamais cessé de me prodiguer.

DEDICACE

*A la mémoire de
la femme exceptionnelle
que fut ma chère et inoubliable mère*

الهدف من هذه الدراسة هو تجربة عوامل مؤثرة جديدة ادمصاص الزنك Zn^{2+} من عينات من مياه تحتوى على كميات هذا المعدن و ذلك باستعمال مادة " البنتونيت " طبيعية و معالجة بالصوديوم Na و هذا لغرض اقتصادي لتحسين مردود عملية الادمصاص و طبيعي محافظ للبيئة دون استعمال مواد كيميائية ملوثة.

- قمنا بتجارب وتطرقنا من خلالها إلى العوامل المؤثرة على عملية ادمصاص الزنك و هي كتلة " البنتونيت " ، التركيز الابتدائي لهذا المعدن، درجة حموضة المحلول، الحرارة،
- كما تم استعمال نموذجين رياضيين للوصول إلى المعايير المثالية
-
- كلمات مفاتيح : ادمصاص، بنتونيت، بنتونيت معالجة، مردود، نموذج، معايير مثلى.

Le but de ce travail est l'expérimentation de nouvelles conditions opératoires de sorption du cation métallique Zn^{2+} par la bentonite naturelle et purifiée au sodium Na afin d'améliorer le rendement d'adsorption sans l'usage de produit chimique susceptible de polluer l'environnement et de générer des surcoûts de dépollution.

Des expériences ont été entreprises avec une étude des paramètres influents à savoir la masse de l'adsorbant, concentration initiale en zinc, le pH et la température.

Deux modèles mathématiques ont été introduits pour la mesure des paramètres optimaux

Mots clés : adsorption, bentonite, bentonite purifiée, rendement, modèle mathématique, paramètres optimaux

The purpose of this work is prospect new conditions of operating in order to improve the result of process . batch experiments were carried out to study the zinc adsorption over the prepared adsorbants and parameters have been investigated such as: mass of bentonite (Clay), metal concentration, pH and the temperature.

The experiments results have been modeled and simplified according two models first and second order and optimal parameters have been applied.

Key words : adsorption, bentonite clay, bentonite clay purified, efficiency, mathematical model, optimal parameters.

SOMMAIRE

N° CHAPITRE	INTITULE	PAGE
	LISTE DES FIGURES	
	LISTE DES TABLEAUX	
	INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I	LES METAUX LOURDS	
I.1/	Généralités sur les métaux lourds	5
I.2 /	Origine.....	6
	I.2.1 /Fond géochimique.....	6
	I.2.2/ Activité humaine	7
I.3 /	Propriétés des métaux lourds	7
I.4 /	Spéciation et solubilité des métaux lourds.....	8
I.5 /	Effets des métaux lourds sur l'environnement	9
I.6 /	Effets des métaux lourds sur la santé de l'homme	9
I.7/	Zinc.....	10
	I.7.1/ Spéciation du zinc.....	11
	I.7.2/ Précipitation, adsorption et complexation du zinc.....	11
	I.7. 3/ Utilisation.....	12
	I.7.4/ Effets du zinc sur l'environnement.....	12
	I.7.5/ Effets du zinc sur la santé humaine.....	12
CHAPITRE II	LA BENTONITE	
II.1	Généralités	14
II.2	Formule chimique de la bentonite	14
II.3	Structure de la bentonite	15
	II.3.1/Structure selon Hofman.....	16

II.3.2/Structure selon Edelman.....	18
II.3.3/Structure selon Mc Conald	18
II.4/ Microstructure de la bentonite	1 8
II.5/ Propriétés de la bentonite	21
II.5.1/Distribution	21
II.5.2/ Hydratation et gonflement.....	22
II.5.3/ Rôle des cations échangeables compensateurs.....	25
II.5.4/Densité de charge spécifique	26
II.5.4.1/ Surface spécifique	27
II.5.4.2/ Capacités d'échange cationique CEC.....	31
II.6 / Différents types de bentonite	33
II.7/ Domaines d'utilisation de la bentonite	34
II.8/ Techniques d'élimination des métaux lourds	35
II.9/ Procédés de transfert liquide-solide	36

CHAPITRE III

L'ADSORPTION

III.1/ Généralités.....	37
III.2/ Descriptions du phénomène d'adsorption à l'interface solide /liquide	37
III.3/ Caractéristiques de l'adsorption.....	38
III.3.1/Adsorption physique	38
III.3.2/Adsorption chimique	38
III.4/ Cinétique d'adsorption du contaminant	39
III.5/ Sélectivité	40
III.6/ Influence du pH.....	41
III.7/ Modélisation de l'adsorption	42
III.7.1/Modèles empiriques	42
III.7.1.1/Isotherme de Freundlich.....	45
III.7.1.2/Isotherme de Langmuir	46
III.7.1.3/Isotherme de Temkin	47
III.7.2/Modèles mécanistes.....	48
III.7.2.1/Modèle de complexation de surface	49

V.2.10/Composition chimique.....	76
V.2.11/Composition minéralogique	76
V.3/ Etude expérimentale de la rétention du Zinc par la bentonite brute et activée.....	81
V.4/ Etude paramétrique de la rétention du zinc par la bentonite	82
V.5/ Méthode de dosage.....	82
V.6/ Détermination des quantités du Zinc adsorbé par les différentes bentonites	83
V.7/ Modélisation des isothermes d'adsorption	84
V.8/ Modélisation de l'adsorption par les plans d'expérience	85

CHAPITRE VI

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

VI.1/ Caractérisation de la bentonite	86
VI.1.1/Granulométrie.....	86
VI.1.2/Analyse morphologique de la surface de la bentonite par le MEB.....	87
VI.1.2.1/Analyse par le MEB de la bentonite brute	88
VI.1.2.2/ Analyse par le MEB de la bentonite activée	89
VI.1.3/ Humidité, pH, colloïdalité et Indice de gonflement	89
VI.1.4/ Capacité d'échange cationique	89
VI.1.5/ Analyse de la surface spécifique.....	89
VI.1.6/ Composition chimique.....	93
VI.1.7/ Structure minéralogique des bentonites étudiées	94
VI.1.7.1/structure par DRX	96
VI.1.7.2/ structure par Spectroscopie infrarouge FTIR.....	96
VI.2/ Etude paramétriques de la rétention du zinc par les bentonites	97
VI.2.1/Effet de la variation du pH sur l'adsorption du zinc.....	98
VI.2.2/ Effet de la concentration initiale du zinc.....	100
VI.2.3/ Effet de la variation de la température	101
VI.2.4/ effet de la variation de la masse de l'adsorbant	103
VI.3 / Résultats de Modélisation des isothermes l'adsorption	105
VI.3.1/Etablissement des isothermes d'adsorption.....	106
VI.4/ Modélisation par les plans d'expérience	110
VI.4.1/Plan factoriel 2 ³	111
VI.4.2/ Plan Box-Behnken	116
Conclusion générale	121
ANNEXES	123
REFERNECES BIBLIOGRAPHIQUES	125

LISTES DES FIGURES

Figure N°	Intitulé	Page
Figure II.1	Structure de la Montmorillonite	15
Figure II.2	Les deux structures élémentaires du feuillet d'argile	16
Figure II.3	Structure de la Montmorillonite d'après Hoffman	17
Figure II.4	Structure multi-échelle de la Montmorillonite	19
Figure II.5	Organisation et types des espaces poreux dans les minéraux argileux	20
Figure II.6	Modes d'associations supposés des feuillets de Montmorillonite en suspension	22
Figure II.7	Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés	23
Figure II.8	Influence de la forme de la particule sur la surface spécifique	29
Figure II.9	Les différents états de surfaces de grain	29
Figure II.10	Bentonite sodifiée	33
Figure III.1	Phénomène d'adsorption	38
Figure III.2	Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbant au sein du grain	39
Figure III.3	Tendance de l'hydrolyse des ETM	40
Figure III.4	Classification des isothermes	43
Figure III.5	Représentation des complexes sphères internes et sphères externes	49
Figure IV.1	Espace expérimental défini entre deux facteurs	53
Figure IV.2	Représentation d'un point dans un espace expérimental à deux dimensions	54
Figure IV.3	Surface de réponse	60
Figure V.1	Type de mortier utilisé	63
Figure V.2	Opération d'échantillonnage de la bentonite	64
Figure V.3	Opération de tamisage de la bentonite	66
Figure V.4	Valeurs au bleu de Méthylène	72
Figure V.5	Procédé d'analyse par la SAA des solutions adsorbants/adsorbats	83
Figure VI.1	Distribution granulométrique de la bentonite naturelle	86
Figure VI.2	Vue d'ensemble des particules de la bentonite naturelle	87

Figure VI.3	Vue en détail de la bentonite naturelle	87
Figure VI.4	Vue d'ensemble des particules de la bentonite modifiée	88
Figure VI.5	Vue en détail de la bentonite modifiée	88
Figure VI.6	Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite naturelle	90
Figure VI.7	Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite modifiée	91
Figure VI.8	Représentation de la transformée de BET de la bentonite activée	92
Figure VI.9	Spectre de rayon X de la bentonite naturelle A	94
Figure VI.10	Spectre de rayon X de la bentonite activée B	95
Figure VI.11	Spectre infra-rouge de la bentonite naturelle	97
Figure VI.12	Spectre infra rouge de la bentonite purifiée	97
Figure VI.13	Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite naturelle en fonction du pH initial	99
Figure VI.14	Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite purifiée en fonction du pH initial	100
Figure VI.15	Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite naturelle en fonction de la concentration du zinc	101
Figure VI.16	Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite purifiée en fonction de la concentration du zinc	101
Figure VI.17	Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite naturelle en fonction de la température	102
Figure VI.18	Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite purifiée en fonction de la température	103
Figure VI.19	Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite naturelle en fonction de la masse de la bentonite	104
Figure VI.20	Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite purifiée en fonction de la masse de la bentonite	104
Figure VI.21	Isotherme d'adsorption du zinc sur la bentonite naturelle	106
Figure VI.22	Isotherme d'adsorption du zinc sur la bentonite naturelle selon le modèle de Langmuir à T° 20°C	107
Figure VI.23	Isotherme d'adsorption du zinc sur la bentonite naturelle selon le modèle de Freundlich	108
Figure VI.24	Isotherme d'adsorption du zinc sur la bentonite naturelle selon le modèle de Temkin	109
Figure VI.25	Surface de réponse du rendement en fonction du pH	120
Figure VI.26	Surface de réponse du rendement en fonction du pH et de la masse m de la bentonite	120
Figure VI.27	Surface de réponse du rendement en fonction de la concentration en Zinc et de la masse m de la bentonite pour un pH fixé à 3.5	120

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°	Intitulé	Page
Tableau I.1	Principaux produits à base de métaux	7
Tableau I.2	Principaux effets des métaux lourds	10
Tableau I.3	Propriétés du zinc	11
Tableau III.1	Affinité relative des ETM pour les constituants du sol	41
Tableau IV.1	Matrice des points expérimentaux	56
Tableau IV.2	Matrice d'expérience pour trois facteurs et à deux niveaux	57
Tableau V.1	Valeurs des capacités d'échange de cations et surfaces spécifique De quelques argiles	72
Tableau V.2	Conditions opératoires	81
Tableau VI.1	Propriétés de la bentonite naturelle A	89
Tableau VI.2	Capacité d'échange cationique des bentonites étudiées	89
Tableau VI.3	Propriétés texturales des deux bentonites	92
Tableau VI.4	Composition chimique des échantillons de la bentonite	93
Tableau VI.5	Compositions chimiques de quelques bentonites	93
Tableau VI.6	Angle de diffraction et distance réticulaire des phases argileuses de la Montmorillonite naturelle	94
Tableau VI.7	Angle de diffraction et distance inter-réticulaire des impuretés de la Montmorillonite	95
Tableau VI.8	Angle de diffraction et distance réticulaire des phases argileuses de la Montmorillonite purifiée	96
Tableau VI.9	Rendement d'adsorption par une bentonite naturelle A en fonction de la variation du pH	98
Tableau VI.10	Rendement d'adsorption par une bentonite naturelle B en fonction de la variation du pH	98
Tableau VI.11	Rendement d'adsorption par une bentonite naturelle A en fonction de la variation de la concentration en Zinc	101
Tableau VI.12	Rendement d'adsorption par une purifiée B en fonction de la variation de la concentration en Zinc	101
Tableau VI.13	Rendement d'adsorption par une bentonite naturelle A en fonction de la variation de la température	102
Tableau VI.14	Rendement d'adsorption par une purifiée B en fonction de la variation de la température	102
Tableau VI.15	Rendement d'adsorption par une bentonite naturelle A en fonction de la variation de la masse de la bentonite	103
Tableau VI.16	Rendement d'adsorption par une bentonite purifiée B en fonction de la variation de la masse de la bentonite	103

Tableau VI.17	Valeurs des paramètres des modèles d'adsorption de Zn sur la Bentonite naturelle	109
Tableau VI.18	Domaine de variation des paramètres d'études	111
Tableau VI.19	Bases de calculs des fonctions de polynômes de simulation	113
Tableau VI.20	Résultat des rendements d'adsorption du zinc dans le domaine étudié par le plan factoriel complet	113
Tableau VI.21	Signification des termes du modèle de plan factoriel complet 2^3	115
Tableau VI.22	Vérification de la validité du modèle de plan factoriel complet 2^3	116
Tableau VI.23	Résultat de rendements d'adsorption du zinc dans le domaine étudié par le plan de Box-Behnken	117
Tableau VI.24	Signification des termes de Box-Behnken par le test de Student	118
Tableau VI.25	Vérification de la validation du Modèle de Box Behnken	119

INTRODUCTION

Par leurs propriétés physiques intéressantes, les métaux lourds sont largement utilisés dans différents domaines. Cette utilisation intensive dans la production de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques, génère des effluents aqueux chargés en éléments métalliques à des concentrations variables, et rejetés souvent sans tenir compte des normes acquises.

La grande variété des métaux et le grand nombre de combinaisons chimiques auxquelles ils peuvent participer engendrent des effets toxiques sur l'être vivant. Leur toxicité est due essentiellement à leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, à se concentrer le long des chaînes trophiques et à leur non dégradabilité. Cette pollution générée représente une menace de plus en plus inquiétante sur la santé de l'homme et sur les écosystèmes.

Ainsi, la pollution par les métaux lourds suscite actuellement une grande préoccupation quant à la qualité de l'environnement. Il est donc important de rechercher des moyens d'élimination et/ou d'épuration adéquats de ces rejets industriels afin de réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour le milieu naturel récepteur.

Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métaux lourds et qui sont associés aux notions de pollution et de toxicité, on retrouve : le chrome, le nickel, le cuivre, le zinc, l'arsenic, l'étain, le plomb, le cadmium, le mercure, le manganèse.

Pour le traitement des effluents chargés en ions métalliques, les procédés conventionnels, généralement employés peuvent être classés sous trois grands types :

- Transfert liquide-solide (précipitation, échange d'ions, adsorption, électrolyse),
- Transfert membranaire (osmose inverse, électrodialyse),
- Biologique (par l'utilisation de bactéries, d'algues, de champignons et de levures).

Parmi ces nombreux procédés développés et adoptés pour le traitement des effluents industriels, l'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée aux divers effluents en vue d'y réduire la concentration des ions métalliques et

apporter ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement.

Diverses recherches scientifiques ont montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes de métaux lourds. Parmi ces matériaux, les argiles, elles ont été considérées comme étant de nouveaux adsorbants, développés et testés dans le domaine de la protection de l'environnement et de ce fait, elles ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées.

Ces adsorbants sont bon marché de par leur abondance dans la nature, de leur bon potentiel d'adsorption et de leurs propriétés spécifiques qui les caractérisent (hydratation, gonflement, "piégeage" des polluants).

En Algérie, les réserves de bentonite se trouvent dans l'Ouest algérien où on relève en particulier la carrière de "Roussel" à (Maghnia) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celles de M'Zila (Mostaganem) à deux million de tonnes.[1]

Ce modeste travail de mémoire de magistère aspire d'une part à la mise en valeur des ressources minières algériennes, particulièrement celles des gisements bentonitiques situés dans la région de Maghnia et d'autre part à l'expérimentation des nouvelles conditions de sorption du zinc (Zn) sur la bentonite activée par le sodium.

Nous avons étudié la possibilité de la revalorisation au mieux de cette importante ressource argileuse par traitement physico-chimique pour une éventuelle amélioration de ses capacités d'élimination et/ou la récupération du polluant métallique le zinc dans des conditions considérées. Nous avons étudié par des plans d'expérience le contrôle des facteurs et des paramètres d'entrées susceptibles d'améliorer les capacités d'adsorption de la bentonite activée pour une économie sur les moyens utilisés en dépollution et une pollution moindre.

Ce mémoire est organisé en trois parties subdivisées en chapitres :

La première partie est consacrée à l'étude bibliographique. Nous avons dressé un état des lieux sur les métaux lourds en général et le zinc en particulier,

sur les adsorbants en général et sur la bentonite en particulier ainsi que les diverses techniques de sa caractérisation.

La deuxième partie est dédiée à l'étude expérimentale dans laquelle nous exposons le mode opératoire pour la préparation des adsorbants et les méthodes utilisées pour la caractérisation de la bentonite naturelle, activée et enfin le calcul de leurs capacités respectives d'adsorption.

La troisième partie est consacrée à la présentation des résultats de caractérisation, à l'étude des effets des paramètres ayant des influences sur l'adsorption et l'optimisation du rendement d'adsorption par des plans d'expériences.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale .

Partie bibliographique

CHAPITRE I

LES METAUX LOURDS

I.1/ Généralités sur les métaux lourds

L'encyclopédia of chemical science 1964 définissait les métaux lourds comme des éléments métalliques naturels dont la densité est supérieure à 4 et dont le numéro atomique élevé en général supérieur à celui du sodium $Z=11$ [2].

De point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant les cations sont des métaux.

Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement mais en faibles quantités sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital **d** insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc **d** et **f**) à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium ; on classe aussi parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc **p** parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [3].

La toxicologie des métaux de densité élevée ne cessant de se développer , de nombreux auteurs ont pris l'habitude de désigner sous le terme de métaux lourds tous les éléments susceptibles de présenter une certaine toxicité . Ce terme encore fréquemment utilisé est remplacé par le terme " éléments de traces métalliques ou ETM " c'est l'une des conclusions du congrès sur la biogéochimie des éléments traces qui s'est déroulée en 1995 à Paris . [4]

De point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologique et toxiques :

-Les métaux toxiques : ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration, ils n'ont aucun effet bénéfique pour la cellule comme c'est le cas du plomb(Pb), du mercure Hg et du cadmium.

-Les éléments essentiels : sont des éléments indispensables à l'état de traces pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faibles dans les tissus biologiques (Loué 1993). Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil c'est le cas du cuivre (Cu), du Nickel (Ni), du zinc (Zn) et du fer(Fe).

Par exemple le Zinc (Zn) à la concentration du millimolaire est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatique : déshydrogénase, protéinase, peptidase, et joue un rôle important dans le

métabolisme de protéine, des glucides et des lipides [5] mais peut devenir toxique dans les rejets au delà de 3mg/l selon les normes algériennes.

Nieboer et Richardson 1980 ont proposé une nouvelle classification des éléments, basée sur des propriétés de complexation, ils distinguent trois classes d'éléments illustrés [4] :

Classe A : regroupe des éléments qui ont une affinité pour les ligands contenant des atomes d'oxygène.

Classe B : regroupe des éléments qui ont une affinité pour les ligands contenant des atomes d'azote et du soufre.

Classe C : (intermédiaire) : regroupe de éléments ayant une affinité à la fois pour l'oxygène, l'azote et le soufre. Ils peuvent interagir avec tous les groupements fonctionnels

Les métaux les plus souvent impliqués dans la pollution, appartiennent aux classes **B** et intermédiaire **C** comme : cadmium Cd^{2+} , cuivre Cu^{2+} , plomb Pb^{2+} , mercure Hg^{2+} , nickel Ni^{2+} , argent Ag^{2+} et le zinc Zn^{2+} .

Cette classification permet de prévoir les sites potentiels de fixation des métaux au sein de l'adsorbant.

I.2/ Origine

- I.2.1/ Fond géochimique

Le fond géochimique est par définition "*la teneur naturelle ou originelle en éléments traces dans un sol en absence de tout processus d'apport ou d'exportation vers ou hors d'un site considéré*" [6].

Cette teneur dépend aussi bien de la teneur de la roche originelle constituant le sol (roche dite primaire) que des processus, intervenus lors des périodes géologiques de formation du sol, qui ont pu lessiver ou concentrer l'élément en question : le fond géochimique est défini par une valeur moyenne et une variabilité dépendant de l'échelle spatiale considérée (région donnée, horizon de référence...).

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques (ETM). Ainsi, leur seule présence n'est pas indicatrice d'une pollution. La concentration en métaux lourds dans une zone non contaminée par l'activité humaine est essentiellement liée à la géologie du matériau parent à partir duquel le sol s'est formé. Ainsi, seule l'analyse directe des sols non contaminés peut indiquer les niveaux du fond géochimique. [7]

- I.2.2/ Activité humaine

Les activités humaines sont à l'origine d'une augmentation des éléments traces métalliques dans l'environnement. Les industries métallurgiques et chimiques ainsi que des pratiques aussi variées que la combustion d'énergies fossiles ou l'épandage d'engrais, de pesticides et de boues de stations d'épuration dans les champs apportent dans la biosphère des quantités importantes de métaux. [8,9]

Les sources anthropogènes sont les suivantes :

- Activités pétrochimiques
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment)
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- Incinération de déchets
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents)
- Déchets agricoles et urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères)

Les principaux métaux rejetés par l'industrie des traitements de surfaces sont : le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le fer et le chrome.

Nous rappelons dans le tableau I.1 les différentes utilisations des métaux lourds :

Tableau I.1 : Principaux produits à base de métaux présents dans l'environnement [10]

Sources	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et Cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I.3/ Propriétés des métaux lourds [11, 12]

- Dans les sciences environnementales, les métaux lourds sont associés aux notions de pollution et de toxicité.

- En chimie, les métaux lourds sont, en général, définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...).
- En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés naturels présents à de très faibles concentrations.
- En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants.
- En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme [13]. Néanmoins certains éléments peuvent changer leurs degrés d'oxydation, provoquant la réduction ou l'augmentation de leur mobilité et/ou de leur toxicité [14].

Des changements des conditions du sol pH, potentiel d'oxydo-réduction ou de la composition géochimique de l'eau peuvent affecter la mobilité des métaux et des métalloïdes [15]. Ceci implique que l'évaluation propre de la mobilité du métal dans l'environnement doit considérer les changements possibles de composition d'eau, de dissolution/précipitation de phases solides, des changements de propriétés.

En raison de leurs propriétés physico-chimiques et biologiques, leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent, de ce fait ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques, à concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte car les métaux lourds s'accumulent et ne sont pas biodégradables. [16]

I.4/ Spéciation et solubilité des métaux lourds

Lorsqu'un ion libre métallique (Mn^+) se retrouve dans le milieu naturel aqueux, il est souvent hydraté et en quête d'un ligand pour former des complexes plus ou moins stables, ceci est fonction de la nature de liaisons (des réactions de compétitions entre le métal et les différents ligands et elles sont complexes dans le milieu marin).

La spéciation chimique d'un élément métallique est la distinction entre les différentes formes de liaisons possibles ou les espèces de cet élément dans un environnement donné.

Les différentes formes chimiques sont en évolution continue au sein des écosystèmes avec des cinétiques de transformation très différentes.

Les principaux processus qui régissent la spéciation des métaux lourds sont : [17]

- ✓ La précipitation : passage d'un métal de l'état dissous à l'état solide.
- ✓ L'adsorption : phénomène par lequel des métaux se fixent sur la surface solide d'un substrat.
- ✓ La désorption : est le processus inverse de l'adsorption, par lequel les métaux adsorbés se détachent du substrat.
- ✓ La complexation : lorsque le métal adhère à la surface des particules par liaisons ioniques ou covalentes.

Les métaux présents dans l'eau peuvent donc exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et température).

La spéciation en solution joue un rôle important puisque la toxicité des métaux traces dépend de leur forme chimique.

I.5/ Effet des métaux lourds sur l'environnement

La concentration en métaux lourds augmente dans la nature et ce par les rejets chargés en éléments métalliques qui contaminent durablement le sol et les différentes sources d'eau. Ces risques dépendent principalement de la spéciation, du degré d'oxydation, du mode de complexation avec les macromolécules organiques et des constituants minéraux du milieu récepteur des rejets métallifères) [18].

I.6/ Effets des métaux lourds sur la santé de l'homme

Les êtres humains sont exposés aux inhalations des polluants aériens, à la consommation d'eau polluée, à des sols contaminés par des déchets industriels.

En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds qui polluent les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols et

dépend également de la forme chimique de ces métaux, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant.

Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants mais ont des effets toxiques quand les organismes y sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme le plomb Pb, le Mercure Hg et le cadmium Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques ; Nous récapitulons dans le tableau I.2, les principaux effets des métaux lourds :

Tableau I.2: Principaux effets des métaux lourds [19].

Eléments	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aigue
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faibles doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique à fortes teneurs

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes, ces métaux sont très largement utilisés par l'homme. Cette utilisation modifie très significativement leur répartition et leurs formes chimiques sous lesquelles ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement.

Ils présentent des risques continus sur l'environnement et sur la santé humaine à cause de leur toxicité .

I.7. Le Zinc

Le zinc est assez abondant dans la croûte terrestre, on ne le trouve pas à l'état libre dans la nature, mais sous forme d'oxyde de zinc (ZnO) dans la zincite, sous forme de silicate de zinc ($Zn_4Si_2O_7(HO)_2 \cdot (H_2O)$) dans l'hémimorphite, dans le carbonate de zinc ($ZnCO_3$) dans la smithsonite d'oxyde mixte de zinc et de fer ($Zn(FeO_2)O_2$) dans la franklinite (zinc, manganèse, oxyde de fer), et dans le sulfure de Zinc (ZnS) et dans la blende.

Le zinc pur est un métal cristallin, insoluble dans l'eau (chaude ou froide) et soluble dans l'alcool, dans les acides et les bases. Il est réducteur et amphotère

(il a un comportement acide ou basique selon la nature du milieu dans lequel il se trouve). Il est extrêmement cassant aux températures ordinaires, mais devient malléable et ductile entre 100 °C et 150 °C, et peut être laminé en feuilles.

Le zinc ne réagit pas à l'air sec ; il se corrode à l'air humide, lorsque le pH est compris entre 5 et 13, en se recouvrant d'un film de carbonate basique qui le protège d'une corrosion ultérieure (phénomène de passivation).

En absence d'oxydant, le zinc est attaqué par les acides à une vitesse qui dépend de sa pureté. [20,21].

Tableau I.3 : Propriétés du Zinc [22].

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,5
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	420°C
Température d'ébullition	907 °C
Rayon atomique	0,138 nm
Rayon ionique	0,074 nm
Isotope	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Energie de première ionisation	904,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1723 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,763 V

La teneur moyenne en zinc de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg.

La plus grande proportion de zinc dans des sols et sédiments contaminés était associée aux oxydes de fer et de manganèse. [23]

I.7.1/Spéciation du Zinc

En milieu aqueux, le zinc existe seulement à l'état d'oxydation divalent Zn(II).

En milieu acide le zinc se trouve sous forme libre Zn²⁺, ZnH₂PO₄⁺ et Zn(CH₃CO₂)⁺ et à partir du pH=7 il apparait majoritairement sous la forme ZnHPO₄, Zn(OH)₂. Les autres complexes Zn(OH)⁺, Zn(OH)⁻₃, Zn(OH)²⁻₄, Zn₂(OH)³⁺, Zn(CH₃CO₂), Zn(CH₃CO₂)⁻₃ sont négligeables .

I.7.2/Précipitation, Adsorption et Complexation du zinc

Dans les eaux naturelles, le zinc peut précipiter sous forme de carbonates, d'oxydes, d'hydroxydes et dans une moindre mesure de phosphates et de silicates. Les réactions de précipitation dépendent beaucoup du pH mais aussi de la température et des conditions d'oxydoréduction.

La précipitation n'est pas un mécanisme majeur de rétention de Zn dans les sols à cause de la solubilité élevée des composés de Zn.

En tant que métal cationique, l'adsorption de Zn augmente avec le pH. Le zinc s'hydrolyse à $\text{pH} > 7,7$ et les espèces hydrolysées sont fortement adsorbées sur les surfaces du sol. Le zinc est facilement adsorbé par les minéraux argileux, les carbonates ou hydroxydes. Cependant, le zinc peut également former des complexes avec les ligands organiques et inorganiques ce qui diminue les réactions d'adsorption.

I.7.3/Utilisations

Dès les premiers siècles, le zinc était utilisé dans les alliages en combinaisons avec le cuivre, tels que le bronze et le laiton transformés en statuettes, bijoux, outils, armes et ultérieurement en pièces de monnaies. Actuellement, on trouve du zinc dans le bâtiment, les industries automobiles et l'aéronautique [24]. Il est essentiellement utilisé dans la protection du fer et de l'acier (galvanisation), comme revêtement (35%) de la consommation globale et dans les alliages (25%) et dans la production du cuivre (20%).

L'Algérie est un pays riche en minerais et en ressources énergétiques. Il compte dans son potentiel minier 50 million de tonnes de zinc. L'usine de Ghazaouet (Tlemcen) est connue pour sa grande production en zinc à partir du sulfure de zinc (ZnS). Du fait de sa mauvaise conception, cette usine a engendré une pollution et d'importants dégâts sur la santé de la population environnante, sur l'environnement et enfin sur l'économie de la région par l'atteinte aux ressources halieutiques.

I.7.4/Effet du zinc sur l'environnement

Le zinc provoque sur les plantes la diminution de la production cellulaire, perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien. Il provoque sur les invertébrés la diminution progressive de la capacité de la régulation osmotique.

I.7.5/ Effet du zinc sur l'être humain

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal.

Le zinc est un élément essentiel à la santé de l'être humain. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures se cicatrisent lentement. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances [25].

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac, des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie, endommager le pancréas, perturber le métabolisme des protéines et altérer le fonctionnement du foie [25].

Sur le lieu de travail, une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires qui peuvent mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur.

Chapitre II

LA BENTONITE

II.1 /Généralités

De nombreux travaux scientifiques récents relatifs à la purification des eaux usées par adsorption sur de nouveaux supports solides ont vu le jour [26]. C'est ainsi qu'une grande variété de matrices adsorbantes notamment la bentonite ont été utilisées principalement dans plusieurs essais d'adsorption, aussi bien pour l'élimination des polluants organiques hydrosolubles qu'inorganiques comme les métaux lourds susceptibles de contaminer les eaux.

La bentonite est un minerai découvert en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique) ; il est friable et à grains fins. C'est une roche tendre friable très onctueuse au toucher de teinte blanche, grise ou légèrement bleue son principal constituant est un minéral argileux appelé montmorillonite schématisé par la figure II.1.

II.2/Formule chimique de la bentonite

Connue aussi sous le terme de terre à foulon, le nom de Bentonite lui fût donné par Knight qui en a publié une étude très complète [27].

La bentonite est le terme commercial de montmorillonite. Cette dernière représente plus de 82% de la totalité du minerai. Le reste ce sont des impuretés sous forme de quartz et de carbone [28].

La composition chimique générale de la montmorillonite, tenant compte de la présence des cations compensateurs et de l'eau est:



Où: $0.25 < X < 0.5$ et

M : représente les cations échangeables

VI : désigne la couche octaédrique

IV : désigne la couche tétraédrique

X : nombre de cations compensateurs

II.3/Structure de la montmorillonite

La montmorillonite, le composant principal de la bentonite, est un minéral de silicate en couches qui appartient au groupe de la montmorillonite/smectite des minéraux argileux constituée d'un empilement de feuillets unitaires [29].

Ces feuillets sont constitués d'une couche octaédrique d'aluminium emprisonnée entre deux couches tétraédriques de silicium (structure : T.O.T. ou 2:1) selon la représentation schématique suivante :

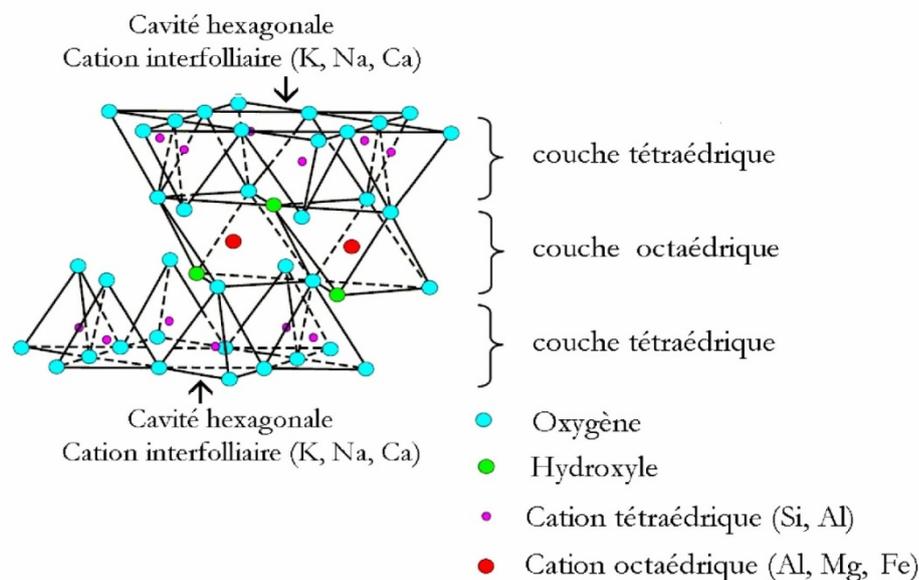
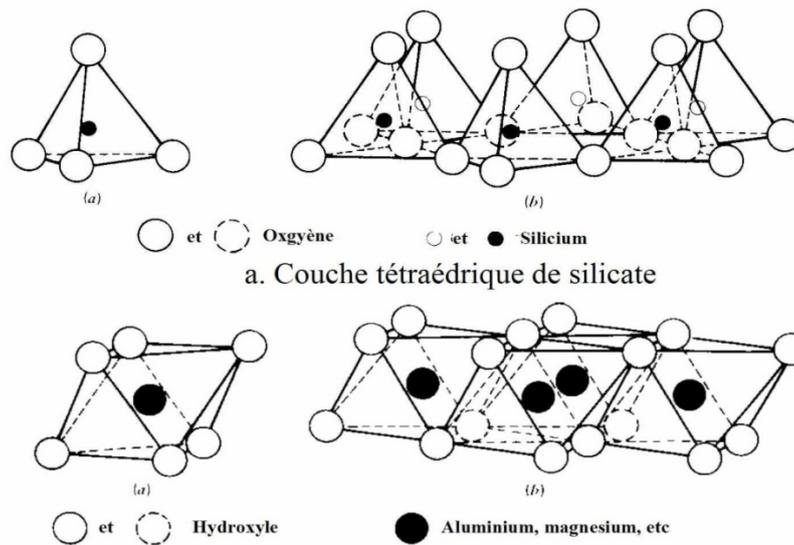


Figure II.1 : Structure de la Montmorillonite [30]

Le feuillet structure de base, est une plaquette très mince (environ 10\AA [1 nm] d'épaisseur et de 0,1 à 1 ppm de large). Cette plaquette présente une configuration géométrique où un plan de cation Al^{+3} est compris entre deux plans de cations Si^{+4} .

Le cation Al^{+3} se situant dans un octaèdre formé de 4 atomes d'oxygène et de deux groupements hydroxyles et le cation Si^{+4} se situant dans un tétraèdre formé de 4 atomes d'oxygène.



b. Arrangement octaédrique de la couche d'hydroxyde d'aluminium ou de magnésium

Figure II.2 : Les deux structures élémentaires des feuillets d'argiles [31]

Etant donné que les liaisons entre les différents groupements sont faibles, il peut exister des substitutions isomorphiques cela signifie que:

Dans les couches tétraédriques les ions Si^{4+} seront remplacés par Al^{3+} ou Fe^{3+}

Dans les couches octaédriques, les ions Al^{3+} seront remplacés par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^+ .

Ces substitutions entraînent un déficit de charge donc charge négative sur les deux grandes surfaces. Cette charge négative est neutralisée à **l'extérieur** du feuillet par une couche intermédiaire de cations compensateurs (par exemple, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) qui sépare des couches adjacentes de plaquettes. Cette structure permet à la montmorillonite d'être chimiquement stable.

Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler aussi dans l'espace interfoliaire dont le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative.

L'établissement de la structure de la montmorillonite a fait l'objet de nombreuses études et la plus connue est celle de Hofmann, d'Edelman et de Mc Conald.

II.3.1/ Structure selon Hofmann

D'après Hoffman et al. [32] la montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique.

Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes.

Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux hydroxyles de la couche octaédrique placée directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique. Les molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter ; ainsi les particules de la montmorillonite se dispersent en suspension colloïdales, le cristal anhydre qu'il la constitue présente une épaisseur de l'ordre de 9.6 \AA .

Il est à noter que les ions Al^{3+} de la couche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions Fe^{3+} sans autant changer la structure du feuillet ; par contre la substitution des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} aux ions Al^{3+} entraîne un déficit de charge négative. Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs Na^+ , Ca^{2+} se placent dans les intervalles entre les feuillets. Les bentonites diffèrent les unes des autres par la teneur en impuretés formées, généralement de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn, Si.

On parle ainsi de bentonite-Na, bentonite-Ca, bentonite-Mn ...etc. d'autres substitutions peuvent avoir lieu dans les couches d'octaèdres c'est le cas du groupe hydroxyle OH qui prend la place des atomes d'oxygènes et inversement.

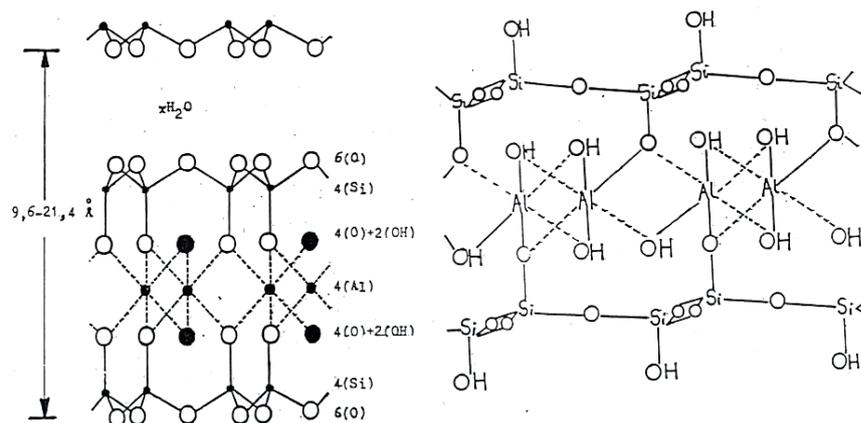


Figure II.3 : Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann . [32]

II.3.2/ Structure selon Edelman

Une autre structure proposée en 1940 par Edelman et ses collaborateurs diffère surtout par le fait qu'un tétraèdre de silicium sur deux est inversé dans les deux couches tétraédriques de sorte que les sommets se trouvent orientés dans la direction opposée. Chaque sommet réorienté peut ensuite être occupé par un hydroxyle OH au lieu d'un atome d'oxygène.

On obtient par conséquent, une couche externe de laquelle émergent des hydroxyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide.

II.3.3/ Structure selon Mc Conald

Mc Conald a proposé, en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'atomes d'oxygènes de la couche silicique sont remplacés par des groupements OH qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion Si^{4+} ou Al^{3+} .

II.4/ Microstructure de la bentonite

Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. La figure II.3 présente les différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation proposée par Le Pluart .[33]

o Le feuillet

C'est l'unité structurale de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique.

Le feuillet est l'empilement répétitif horizontal de la demi-maille dans la direction X et Y. Il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètres de longueur et de dix Angström d'épaisseur.

Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau, donc elles sont déformables. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0.2 à 0.6 électrons par maille, selon le taux d'occupation des couches octaédriques, et à partir de la localisation des substitutions.

Les cations compensateurs à la surface du feuillet de la montmorillonite sont en général des cations de calcium ou bien de sodium.

○ La particule primaire

C'est le premier niveau d'organisation ; Elle se compose au maximum de dix feuillets identiques empilés parallèlement à leur plan de base grâce à des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets.

La montmorillonite est constituée par l'association de plusieurs particules primaires.

La particule primaire (ou le plus petit volume cohérent) évaluée à une dizaine de feuillets maintenue par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets a une épaisseur d'environ de 8 à 10 nanomètres. La taille des particules est à peu près constante et on peut constater que lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté, à ce moment il y a moins de feuillets dans une particule.

D'autre part la montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer.

○ L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Sa taille est environ de 0,1 à 10 μ . L'arrangement de ces particules est gouverné par le type de forces résultantes des interactions entre particules [34]. Grâce à l'agrégat, on peut voir différents niveaux de porosité à partir de formation ou d'empilement structurale multi-échelle de la montmorillonite ce qui explique leur aptitude au gonflement.

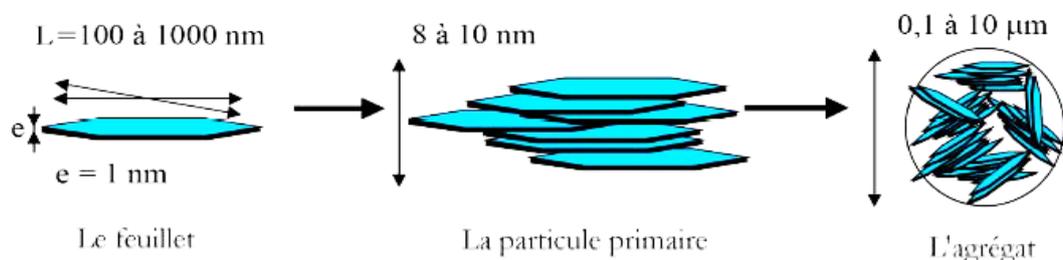


Figure II.4 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [33]

L'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégat) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération.

La dimension, la forme et la distribution des espaces poreux dépendent de la granulométrie de l'argile de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. On décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans les argiles : figure II.5.

- L'espace interfoliaire qui sépare deux feuillets dans un empilement il est généralement occupé par des couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables d'une épaisseur moyenne comprise entre 1,5 et 2,5 nm
- L'espace inter-particulaire séparant les particules argileuses qui forment les agrégats, il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules à l'échelle de quelque nanomètre.
- L'espace inter-agrégat a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche.

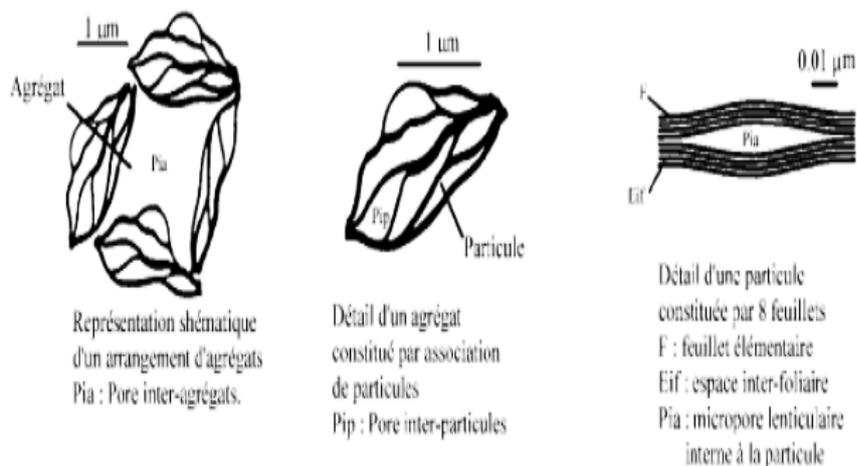


Figure II.5: Organisation et types des espaces poreux dans les minéraux argileux [35]

II.5/Propriétés de la Bentonite

La montmorillonite se caractérise par plusieurs propriétés dont les principales sont : la forme, la taille et distribution de ses grains, sa capacité d'hydratation ou gonflement, sa densité de charge, sa surface spécifique, sa capacité d'échange cationique.

Ces propriétés sont directement liées à la configuration des feuillets de silicates et à leur surface de contact particulièrement importante.

II.5.1/Distribution des grains

En terme de concentration d'argile et lorsque cette dernière est faible (suspension très diluée), les particules de bentonite ne se présentent pas associées mais dispersées.

-(a)La dispersion stable de la montmorillonite sous forme de feuillets individuels ou de très fines particules primaires est liée à l'absence d'interactions entre les différentes entités dont les doubles couches électriques se repoussent mutuellement. On obtient cette **dispersion** pour des suspensions très diluées.

-Pour une plus forte concentration en montmorillonite, trois différentes formes d'association des particules pouvant prendre place lors de la floculation de la suspension ont été décrites :

b)-L'organisation face à face

Elle est due aux interactions des doubles couches électriques de deux feuillets. Elle peut entraîner l'agrégation des feuillets lorsque les deux doubles couches coalescent et que les feuillets ne sont plus séparés que par une couche médiane de cations positifs. Ce type d'association peut conduire à l'obtention d'agrégats de feuillets parallèles distants de moins de 20 Angströms.

(c) et (d) -Les organisations bord/face et bord/bord

Les bords des feuillets de montmorillonite sont des liaisons rompues de silice et d'alumine. Ils présentent un caractère amphotère, c'est à dire que selon le pH de la solution, ils peuvent être chargés positivement ou négativement. Sous certaines conditions de pH, les bords des feuillets et les faces présentent des polarités opposées et développent des forces électrostatiques attractives. Elles permettraient la construction d'organisations de type "château de cartes", organisation proposée par Hofmann.

Ces différentes organisations sont décrites et représentées schématiquement sur la Figure II.6

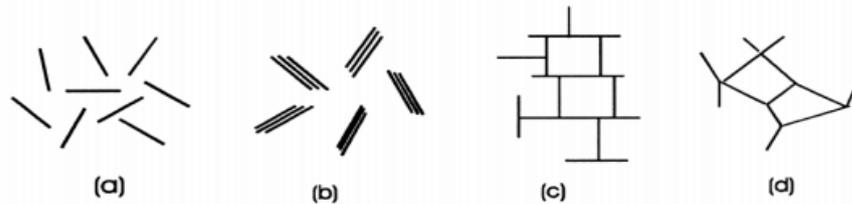


Figure II.6 : Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord [36]

II.5.2/Hydratation et gonflement

La grande diversité des argiles provient des divers modes de distribution et du degré d'abondance de ces défauts. Les déficits de charge électrique, qui en résultent, entraînent un affaiblissement des forces ioniques de liaison entre les feuillets, mais aussi une interaction des feuillets, d'une part, avec les modules d'eau (dipôles) et, d'autre part, avec les ions contenus dans l'eau.

Ainsi, au sein du couple eau-argile, des forces électriques s'établissent entre la surface des minéraux argileux chargée négativement, l'eau et les ions en solution dans l'eau chargés positivement et accompagnés de molécules d'eau d'hydratation.

Enfin, les particules argileuses jouent le rôle de membrane semi-perméable, devenant ainsi le siège de phénomènes d'osmose. Ces interactions au sein même des particules d'argile constituent la base du phénomène de gonflement. Cette interprétation relève de la théorie de la double couche.

En présence d'eau, une bentonite peut former un **solide hydraté**, un **gel** et/ou une **suspension** plus ou moins stable.

Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å. [35]

Des études par Diffraction des Rayons X (DRX) de phyllosilicates hydratés sous pression relative contrôlée ont montré l'existence, pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydratation successives à 1, 2, 3 et 4 couches d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,5; 15,5; 18,5; 21,5 Å respectivement. A ce stade et à des faibles états d'hydratation, entre 1 et 4 couches d'eau interfoliaires, le minerai de montmorillonite reste dans un état qu'on qualifie de **solide hydraté**.

L'insertion de l'eau se poursuit au-delà de 4 couches par un deuxième processus, continu cette fois, qui est le **gonflement** proprement dit [37]. Il est principalement dû à la formation, entre feuillets adjacents, d'une "double couche diffuse". La puissance de la liaison entre la surface et la charge négative des cations situés entre les couches de montmorillonite est inférieure à l'énergie d'interaction entre les cations des couches (feuillets) et les molécules d'eau Figure II.7. Par conséquent, l'écart entre les couches est élargi et les cations entre les couches attirent les molécules d'eau.

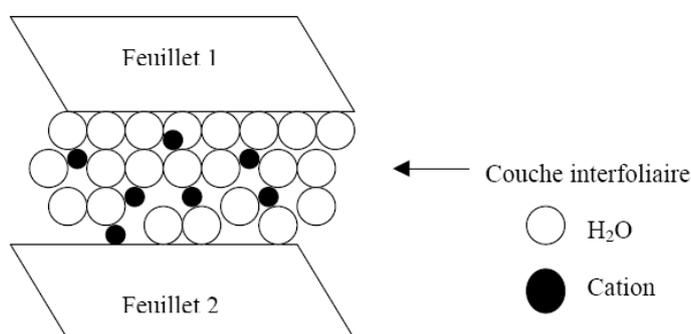


Figure II.7 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés. [38]

Les distances interfoliaires passent brusquement de 21,6 Å (hydrate à 4 couches d'eau) à 30Å et au-delà, sans que l'on puisse mettre en évidence de distances comprises entre ces deux valeurs

Lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement des particules, on désigne l'état de la bentonite hydratée sous le terme de **gel**. Ces types de gels sont caractérisés par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5), voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'Å. L'ensemble forme un réseau très souple, aux propriétés importantes de viscosité et de thixotropie.

Lorsque l'interaction entre les cations et les molécules d'eau atteint sa limite, le gonflement s'arrête.

Pour des teneurs en eau plus importantes, on parle plus souvent de **dispersion** ou de **suspension** de montmorillonite dans l'eau que de gonflement aqueux de la montmorillonite.

Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. Lorsque la cohésion est élevée, l'hydratation se limite à quelques couches d'eau.

Dans les systèmes où la cohésion interfeuille devient très faible devant l'énergie attractive, le nombre de couches d'eau insérées peut devenir très élevé comme dans le cas de la montmorillonite-Na. [39]

Le phénomène de gonflement au niveau de l'organisation structurale de la bentonite, s'opère sur deux échelles différentes :

-Un gonflement inter feuille ou **intra particulaire** où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les feuillets qui constituent une particule ; L'eau qui pénètre les particules s'organise alors en couche monomoléculaire.

-Un gonflement inter **particulaires** ou dispersion où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les particules élémentaires dite eau capillaire et ne pénètre pas à l'intérieur des particules elle coexiste avec l'air.

Dans la littérature, on trouve une nomenclature bien spécifique à ces deux modes de gonflement qui se distinguent par leur aptitude gonflements "cristallin" et "osmotique". [40] d'hydratation. Il s'agit de :

- Gonflement **cristallin** de la montmorillonite ou, également, du gonflement en présence d'eau vapeur. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9.6 à 20 Å. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets.

Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs.

- Gonflement **osmotique**, appelé également gonflement "macroscopique" ou gonflement "libre". Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de **l'eau libre**. Si la concentration de l'eau libre est inférieure à la concentration de l'eau de la double couche, il en résulte alors une migration des molécules d'eau des pores larges vers les particules argileuses entraînant l'augmentation de la distance inter feuillet.

Dans le cas de montmorillonite-Na, on parle du gonflement cristallin mais aussi du phénomène de gonflement osmotique. Ce dernier résulte de la formation d'une couche diffuse. L'épaisseur de celle-ci, qui dépend de l'ion considéré et des caractéristiques de la solution, peut atteindre 100 nm. La raison du gonflement osmotique est la différence de concentration entre la solution interne (Na^+ dans l'espace interfeuille) et externe, avec une concentration inférieure en Na^+ . [41] Cette différence ne peut être compensée que par une quantité supplémentaire d'eau entrant dans l'espace inter-feuille.

A l'échelle macroscopique, l'adsorption d'eau par les minéraux argileux composant un sol ou une roche produit un gonflement. Celui-ci est d'autant plus fort que la surface spécifique de l'argile est grande, que la concentration en sel dans l'eau interstitielle est faible et que la valence des cations échangeables est faible. Il est influencé par la nature de l'argile, l'arrangement des particules et la présence de toute matière susceptible de cimenter les particules entre elles.

Le gonflement de la montmorillonite est un processus réversible. Autrement dit, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée. [42]

Donc l'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux, qui sont les suivants :

- ✓ Par hydratation des cations compensateurs.
- ✓ par capillarité au sein des galeries
- ✓ Par porosités inter-particulaires.
- ✓ Par porosités inter-agrégats.

Les propriétés mécaniques et d'hydratation conduisent à classer les argiles en deux grandes catégories :

- **Argiles gonflante** : Les smectites sodiques ont les propriétés les plus utiles, les particules constituées de feuillets de grande extension latérale qui peuvent "glisser" les uns sur les autres, sont flexibles. Lorsqu'une smectite sodique subit une contrainte hydrique ou mécanique, les particules se déforment et tendent à se placer parallèlement les unes aux autres. Il en résulte que la porosité diminue dans les mêmes proportions que la teneur en eau et la taille des pores est très faible par rapport à celle des particules. Ces caractéristiques d'ordre textural et les propriétés de gonflement expliquent la faible perméabilité de smectites sodiques. Les smectites calciques présentent des propriétés d'hydratation et de gonflement ainsi que des perméabilités intermédiaires entre celles des smectites sodiques et celles des argiles non gonflantes.

- **Argiles non gonflantes** : Illite et Kaolinite. Les propriétés de rétention d'eau de ces argiles sont très nettement inférieures à celles de smectites. Dans les deux cas, les particules argileuses, constituées de feuillets fortement associés les uns aux autres, sont peu déformables.

II.5.3/Rôle des cations échangeables compensateurs

Hendricks et al. (1940) se sont intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation.

Il ressort des nombreuses études ultérieures qu'il existe deux groupes de cations compensateurs:

- Ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation : Na^+ , Li^+ , H^+ et Ag^+ ;
- Ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau suivant le minéral: Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}

Un certain nombre de travaux ont montré que la présence de certains métaux comme cations échangeables pouvait diminuer le gonflement interfoliaire. Certains essais réalisés avec des cations d'un grand rayon ionique tels que le plomb ou le césium ont montré le rôle des "grands cations" à la diminution de la capacité d'hydratation interfoliaire .

Pour la série des alcalins les cations compensateurs ont été classé par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$

Différents auteurs ont rapporté aussi des résultats sur le fait que lorsque des solutions chimiques étaient en contact d'une barrière argileuse, le matériau subissait des effets significatifs sur sa conductivité hydraulique finale. Les composés organiques et inorganiques affectent la perméabilité des argiles par modification de leur texture. Parmi les plus agressifs :

- Les acides provoquent la floculation et attaquent la structure cristalline, spécialement la couche octaédrique
- Les bases provoquent une dispersion et attaquent la couche tétraédrique.

II.5.4/Densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique renseigne sur le pouvoir de la particule à repousser les autres et cette capacité nous renseigne sur la capacité de gonflement de la montmorillonite.

La densité de charge spécifique σ en (meq/m^2) est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique S de la particule argileuse.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui provoque une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur.

Deux types de charges existent :

-Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique,

-Une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface de la montmorillonite.

L'augmentation de la charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement de la Montmorillonite. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions.

Enfin les montmorillonites ont des surfaces spécifiques très importantes couplées à une grande anisotropie.

II.5.4.1/ Surface spécifique

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase liquide sur la surface de l'adsorbant. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide surface externe et interne engendrée par les pores et les fissures.

Par conséquent pour caractériser l'adsorption d'un composé sur un adsorbant, il est nécessaire de connaître la surface spécifique qui représente la surface accessible par l'adsorbat par gramme d'adsorbant.

Par définition, la surface spécifique (S_s) appelée aussi « Aire massique » représente la surface totale (A_s) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g :

$$S_s = A_s / M \text{ (m}^2\text{/g)}$$

On peut éventuellement l'exprimer en surface par unité de volume, soit en ($m^2/m^3 = m^{-1}$) (Hillel, 1992), mais ceci est assez rare.

La surface spécifique est une des caractéristiques les plus importantes des sols et des sédiments. Elle a été liée au type et à la quantité d'argile [43] à la teneur en eau [44], à la minéralogie des argiles et à la capacité d'échange cationique [45], à la limite de liquidité [46] et à l'angle de friction interne des sols . [47]

Également, la surface spécifique a été utilisée pour interpréter des caractéristiques physiques telles que les potentiels de rétrécissement - gonflement . [48]

La surface spécifique déterminée à partir de méthodes d'adsorption peut aussi être utilisée pour évaluer les propriétés chimiques de surface telles que l'adsorption des éléments chimiques, des métaux et phosphates dans les sols et la capacité de rétention d'eau. [49]

Facteurs influençant la valeur de la surface spécifique (S_s)

Plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur les valeurs mesurées de S_s :

La **taille**, la **forme**, la **composition minéralogique** et l'**état de surface** des grains sont identifiés dans la littérature comme les plus importantes. [50]

-La taille : Si on suppose que les grains sont sphériques et possèdent tous le même rayon (r), ils ont tous la même masse volumique ou densité (ρ).

$$S_s (\text{sphériques}) = \frac{A_s}{M} = \frac{A_s}{V * \rho} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 * \rho} = \frac{3}{\rho * r}$$

Avec

S_s : surface spécifique

A_s : surface totale

M : unité de masse

V : volume

ρ : densité

r : rayon de particule

Cependant, ce modèle est bien entendu simpliste puisque les grains sont en général ni sphériques, ni de même taille. Mais, en pratique, il doit être clair qu'un matériau composé de petites particules a en moyenne une surface spécifique (S_s) plus grande que celle d'un même matériau composé de grosses particules.

La forme :

La figure II.8 montre également que la surface spécifique (S_s) dépend de la forme de la particule. On peut remarquer que celle-ci a tendance à s'aplatir quand la surface spécifique (S_s) augmente.

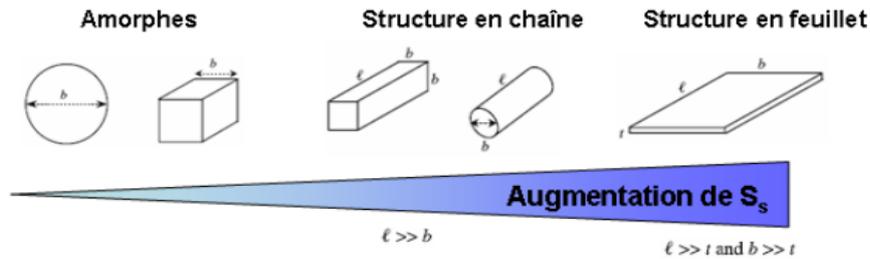


Figure II.8 : Influence de la forme de la particule sur la surface spécifique [51]

La composition minéralogique : la montmorillonite possède les valeurs les plus importantes de surface spécifique en comparaison avec tous les autres minéraux.

L'état de surface: L'inspection microscopique a montré des irrégularités de surface en particulier dues aux pores et autres imperfections. Ces irrégularités donnent une surface réelle toujours supérieure à la surface idéale sans imperfections. Les analyses sur les fractions de graviers comprises entre 2 mm et 6 mm, ont montré que la rétention d'eau est fonction de l'état de surface et de la porosité intragranulaire [52].

La figure II.8 montre les différents états de surface d'un grain . On peut voir sur celle ci que la représentation la plus simple correspond au grain de surface lisse pour lequel la porosité intragranulaire est négligeable. D'autres possibilités incluent des grains à surfaces rugueuses avec une porosité interne importante, ainsi que des altérations superficielles causées par les agents atmosphériques.

Il est donc évident que la surface spécifique comprend des effets combinés des facteurs mentionnés ci-dessus. De plus, comme il existe diverses méthodes pour déterminer la surface spécifique, la procédure de mesure peut aussi avoir une influence importante sur les valeurs mesurées.

Surface externe	Lisse	a.	b.	c.
	Rugueuse	d.	e.	f.
		Faible	Important	Importante distribués radialement
Réseau de pores intragranulaires				

Figure II.9 : Les différents états de surface de grain [52]

Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d'un sol donné est dépendante de la méthode de mesure. Les méthodes de mesure de la surface spécifique peuvent être groupées dans deux catégories principales, [53] à savoir:

1. L'adsorption de gaz, qui mesure la surface spécifique externe des particules par l'adsorption des molécules simples, telles que l'azote (N_2) à basse température ou la vapeur d'eau.

2. L'adsorption des molécules, qui mesure la surface spécifique totale des particules par l'adsorption des liquides polaires, tels que l'éthylène glycol (EG), l'éthylène glycol mono éthylique éther (EGME) [54] le bleu de méthylène [51] et plusieurs autres.

Dans les méthodes d'adsorption de gaz, la surface spécifique est déterminée à partir de relations entre la pression appliquée et le volume d'un gaz forcé à pénétrer à travers l'échantillon, selon la théorie d'adsorption de gaz de Brunauer, Emmett, and Teller (BET). Cette technique est développée sur un échantillon sec. Cependant, l'azote (N_2) qui est un gaz neutre, ne peut pas pénétrer entre les couches des argiles gonflantes [55] C'est la raison pour laquelle la valeur de la surface spécifique obtenue par cette méthode se réfère seulement à la surface externe de la particule, Toutefois, pour estimer la surface spécifique externe et interne des silicates gonflants, on utilise la rétention des liquides chargés. De plus, cette technique s'applique en suspension d'eau, ainsi les minéraux gonflants peuvent manifester toute leur surface spécifique disponible.

Ainsi, si des minéraux gonflants (type montmorillonites) sont présents dans le sol, les méthodes utilisant l'adsorption de gaz sous-estiment la valeur de la surface spécifique et la méthode des liquides polaires doit être utilisée. Il apparaît donc également que la surface spécifique est influencée par la méthode de mesure.

Finalement, la plupart de ces méthodes de détermination de la surface spécifique sont complexes, requièrent beaucoup de temps, nécessitent des équipements sophistiqués et sont très coûteuses. Tous ces obstacles seront franchis si l'on utilise la méthode d'adsorption de bleu de méthylène. De plus, cette dernière donne des résultats en accord avec ceux issus d'autres méthodes de détermination de la surface spécifique. [56]

Le bleu de méthylène

Le colorant de bleu de méthylène a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies.

A l'état aqueux, le bleu de méthylène est un colorant cationique, $C_{16}H_{18}C_1N_3S^+$, lequel est adsorbé par les surfaces des argiles qui sont chargées négativement.

La molécule de bleu de méthylène peut être considérée comme un volume prismatique de dimensions $17,0 \text{ \AA} \times 7,6 \text{ \AA} \times 3,25 \text{ \AA}$.

La surface projetée de la molécule, c'est-à-dire lorsque la molécule de bleu de méthylène se trouve à plat sur sa plus grande face a donné 130 \AA^2 . En général, on admet que la surface couverte par une molécule de bleu de méthylène (ABM) est 130 \AA^2 . [57]

Principe d'essai

Il consiste à déterminer la capacité d'adsorption ionique d'un sol en mesurant la quantité de colorant de bleu de méthylène nécessaire pour recouvrir la surface totale, externe et interne, de toutes les particules argileuses présentes dans la solution à étudier par une monocouche de bleu de méthylène.

Le principe de cet essai repose sur la base d'échanges ioniques ayant lieu entre les cations d'argile facilement échangeables et les cations de bleu de méthylène libérés lors de sa dissolution dans l'eau. Les particules argileuses ayant une grande surface spécifique ainsi qu'une capacité d'échange ionique importante, la présence de minéraux argileux pourra être mise en évidence par l'emploi de bleu de méthylène.

Sur la base de ce principe, plusieurs méthodes d'essais ont été développées. En général, la méthode conventionnelle, aussi appelée « test de la tâche » ou « méthode du papier-filtre » est la méthode la plus ancienne et la plus utilisée. Le test de la tâche a été employé pour déterminer la surface spécifique depuis 1957. [58]

II.5.4.2/ Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est son pouvoir d'échanger des cations par d'autres présents dans la même solution.

La bentonite a la capacité de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes.

En effet, si la bentonite est placée dans une solution d'un électrolyte donné, un échange se produit entre les ions de l'argile (X^+) et ceux de l'électrolyte (Y^+) :



La capacité d'échange cationique CEC correspond donc au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations.

Les capacités d'échange cationique est la somme du nombre d'ions adsorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe. Elle s'exprime en centimoles par kg ce qui se traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100 g de produit (med/100g) et 1meq vaut 96.5.

L'échange des cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zones interfoliaires des cristaux). [59] .La force de liaison entre la charge négative sur les surfaces et les cations entre les couches de montmorillonite est faible. Par conséquent, lorsque la montmorillonite est en contact avec une solution contenant un autre ion, les cations inter couches et les cations en solution sont échangés.

En mesurant la quantité de cations rejetés dans l'eau, la quantité de charges liées à réaction (capacité d'échange de cations [CCE]) de montmorillonite peut être déterminée. La CEC dépend du pH et de la densité de la solution. Pour une valeur de CEC élevée la Montmorillonite a tendance à peu gonfler. La montmorillonite compte deux principales capacités d'échange cationique, l'une interne et l'autre externe.

- **Capacité d'Echange Cationique externe ou phénomènes de bordure :**

Aux borures d'un feuillet les valences du silicium et de l'oxygène d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences des molécules d'eau s'hydrolysent et il ya apparition de groupe Silanol Si-OH ou Aluminol Al-OH qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent êtres échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges seront directement liés au pH. Langmuir 1997 a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. [60]

- **Capacité d'Echange Cationique interne ou présence de substitutions isomorphiques :** elle reflète le déficit de charges permanent. La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique, c'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite.

Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, les cations organiques et quelques hydrocarbures. Marshall en 1935 a montré l'importance de la structure réticulaire. Les cations échangeables les plus communs sont Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ et NH_4^+ .

Toutes ces caractéristiques et propriétés citées rendent l'utilisation des bentonites intéressante et importante.

II.6/ Les différents types de bentonite

Pour améliorer leurs capacités d'adsorption et leurs propriétés, les argiles subissent des traitements ou activation thermique et/ou chimique. Les bentonites traitées ou activées peuvent être employées comme adsorbants.

Dans cette étude, la bentonite que nous avons utilisée est traitée chimiquement. Les propriétés de la bentonite ainsi traitée sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent du traitement et des taux de magnésium, calcium et sodium, d'acide.

o Bentonites calciques (Mont-Ca)

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca^{2+}) en position interfoliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial. [61]

o Bentonites sodiques (Mont-Na)

Ce sont des argiles rares. Leur ion interfoliaire ou échangeable est Na^+ figure II.9. Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois). [62]

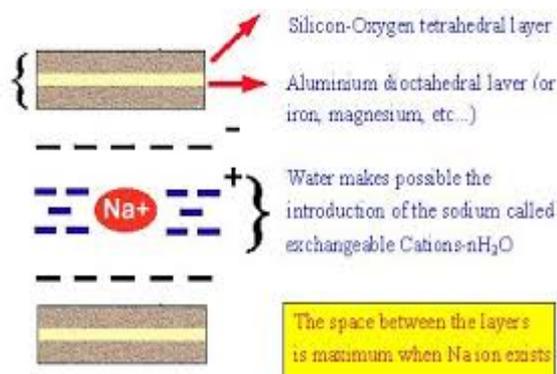


Figure II.9 : Bentonite sodifiée [63]

○ **Bentonite acidifiée**

Quand la bentonite est traitée par un acide, les ions échangeables sont remplacés par des ions H^+ . Pendant ce processus, la structure cristalline de la bentonite est changée par le départ des ions Al^{3+} , Fe^{2+} et Mg^{2+} ; par conséquent, la surface spécifique et la porosité augmentent.

Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

II.7/ Domaines d'utilisation de la bentonite.

L'intérêt qu'on accorde aujourd'hui à l'étude des argiles et à leurs applications dans le domaine de dépollution des eaux, se justifie surtout par leurs propriétés hydrophobiques et organophyliques très importantes.

Les propriétés spéciales de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau, viscosité, thixotropie) font d'elle un matériel valable pour un éventail d'utilisations et applications.

La société française de minéralogie et de cristallographie, Paris.

- La bentonite dans le génie civil, est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs.
- La propriété de gonflement permet également à la bentonite de sodium d'être utile en tant que produit d'étanchéité, en particulier pour l'étanchéité des systèmes d'évacuation sous-sol pour combustible nucléaire usé et pour la mise en quarantaine de polluants métalliques des eaux souterraines.
- Des usages similaires incluent : faisant parois moulées, l'imperméabilisation des murs en sous-sol, et formant d'autres barrières imperméables, par exemple, pour isoler l'annulaire d'un puits d'eau, de brancher les anciens puits, ou à la ligne de la base de décharges pour empêcher la migration du lixiviat . Il est également utilisé pour former une barrière autour des arbres nouvellement plantés pour limiter la croissance des racines afin d'éviter d'endommager les tuyaux à proximité, sentiers et autres infrastructures.
- La bentonite de sodium peut également être en "sandwich" entre les matériaux synthétiques pour créer des doublures d'argile géo-synthétiques (GCL) pour les fins susmentionnées. Cette technique permet un transport plus pratique de l'installation, et réduit considérablement le volume de bentonite de sodium nécessaire.

- Les propriétés d'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usée.
- Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et de réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants.
- Une autre utilisation conventionnelle de la bentonite, comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole.
- En médecine, la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement de métal lourd. La bentonite est aussi prescrite comme laxatif, de même elle peut être utilisée comme une base pour de nombreuses formules dermatologiques.
- Les catalyseurs chimiques modifiés d'argile trouvent des applications dans une gamme diverse des fonctions où la catalyse acide est un mécanisme principal ; de plus et en particulier, ils sont utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant.
- Diverses modifications de la surface de la bentonite de sodium améliorent certaines performances rhéologiques ou d'étanchéité dans des applications géo-environnementales, par exemple, l'ajout de polymères.
- La bentonite peut également être utilisée comme un agent desséchant en raison de ses propriétés d'adsorption. Déshydratant, la bentonite a été utilisée avec succès pour protéger les produits pharmaceutiques de la dégradation due à l'humidité et pour prolonger la durée de vie.
- Bentsquatam est un médicament à base de bentonite topique destinée à agir comme un bouclier contre l'exposition à l'urushiol, le pétrole trouvé dans les plantes telles que le sumac vénéneux .
- Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs Ce qui nous mène à l'une des principales applications : la rétention des gaz à effet de serre, en particulier le CO₂.

II.8/Techniques d'élimination des métaux lourds

Parmi les types de déchets métallifères, les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux, vu que l'eau entre dans la composition de toute entité vivante ou non et constitue ainsi une matrice pouvant transporter ces polluants.

Dès les années 70, les techniques de récupération des métaux en solution ont pris un essor important par suite de la parution des premiers textes réglementaires. Ces techniques peuvent être regroupées en quatre grands domaines [64] :

- Les procédés de transfert liquide-solide
- Les procédés de transfert liquide –liquide
- Les procédés de transfert membranaires
- Les procédés biologiques

II.9/Les procédés de transfert liquide-solide : ces procédés sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme solubilisée vers une phase solide, nous citons :

- **La coagulation /floculation** : utilisé afin de piéger les matières en suspension
- **La cémentation** : ou dépôt oxydo-réduction ; un corps métallique oxydé et dissous est réduit par un autre corps métallique ajouté à la solution sous forme de suspension .
- **L'électrolyse** : sert à récupérer un métal à partir de sa solution ionique
- **La précipitation** : engendre l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral. Elle résulte d'une rupture de sursaturation, après nucléation hétérogène ;
- **L'absorption** : correspond à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide ;
- **L'adsorption et désorption** : dépôt ou accumulation d'atome à l'interface solide /liquide
- **L'échange ionique ou substitution** : correspond au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (ex : interfoliaire), par un ion présent à l'état dissous.

L'échangeur d'ions est un sel, un acide ou une base, solide et insoluble dans l'eau, mais hydraté.

Chapitre III

L'ADSORPTION

III.1/Généralités

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des atomes ou des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz (surface de séparation de deux phases) ; il s'agit donc du passage de l'état de dissout à celui d'adsorbé et l'inverse est la désorption. [65]

L'adsorption requiert donc la mise en contact d'un matériau adsorbant avec des ions en solution ou adsorbat.

Cette adsorption à l'interface solide liquide peut être vue de deux façons différentes :

- L'adsorption est essentiellement confinée à une monocouche au-dessous de la surface et la chaleur d'adsorption des corps dissous est faible
- L'adsorption se fait aussi en multicouche et dans ce cas là la couche interfaciale est formée de 20 à 25 monocouches empilées.

L'adsorption est donc une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant. Cette rétention est assurée par différents mécanismes selon la nature du matériau : échange ionique, complexation ou encore précipitation à la surface mais ces processus sont limités par la surface spécifique du solide disponible.

Très souvent l'adsorption de molécules organiques ou inorganique est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en " batch " qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption.

III.2/Description du phénomène d'adsorption à l'interface solide /liquide

Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants tels que les métaux lourds. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne

des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases.

Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores comme le montre la Figure III.1 [66].

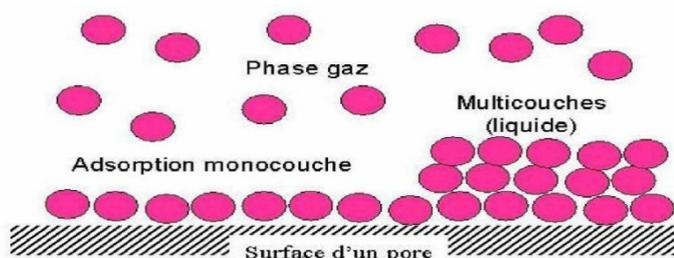


Figure III.1 : Phénomène d'adsorption [67]

III.3/ Caractéristiques de l'adsorption

III.3.1/ Adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique [68] lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals.

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères. La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole et la vitesse d'adsorption est grande (processus très rapide).

La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température. L'adsorption physique est complètement réversible.

III.3.2/ Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat [69]. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

III.4/Cinétique d'adsorption du contaminant

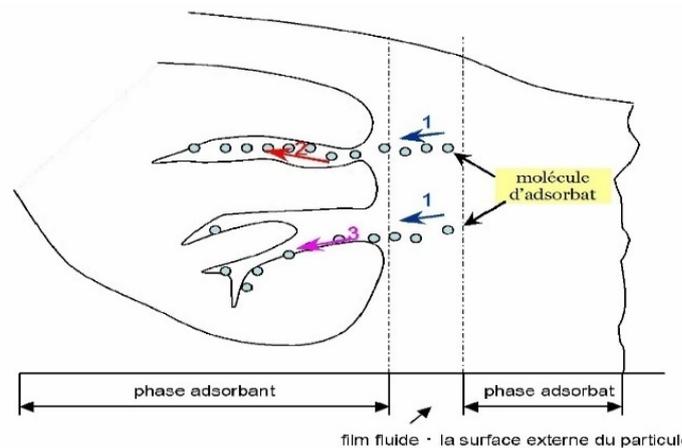
L'adsorption des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption [70].

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en deux phases voire Figure III.2 [71]:

-La première phase rapide : c'est une adsorption sur la surface extérieure de l'adsorbant où le transfert de masse est externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) au sein de la solution à la surface externe des particules.

-La deuxième phase : beaucoup plus lente, où le Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant (diffusion de surface).



**Figure III.2 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :
1-diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3-diffusion de surface [72]**

La cinétique d'adsorption d'un matériau est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps et peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren, modèle du premier ordre et le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra particulaire. La grande majorité des travaux consultés au niveau de la littérature évalue le potentiel cinétique des sorbants par le modèle cinétique d'ordre deux. Les expériences de fixation étant effectuées à surface constante et pour un rapport Liquide/solide déterminé (masses de bentonite et de solution fixées), il est possible de rechercher assez simplement la dépendance de la vitesse par rapport à la concentration en métal dissous.

III.5/Sélectivité

La sélectivité d'adsorption exercée par une surface vis-à-vis de différentes espèces dissoutes dépend des affinités relatives des solutés mais également de leurs concentrations relatives. Le Zinc est un élément relativement mobile.

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'adsorption des métaux tels que le plomb, l'arsenic, le fer, l'aluminium, le cadmium, le cuivre, le zinc et le mercure par les argiles.

Plusieurs variables affectent l'étendue de l'adsorption des éléments traces métalliques. La variable la plus étudiée dans les analyses d'adsorption est le pH.

Par conséquent, la tendance d'un élément donné à être adsorbé sur une surface dépend dans une certaine mesure de sa tendance à être hydrolysé. La tendance à l'hydrolyse des ETM varie comme le montre la Figure III. 3

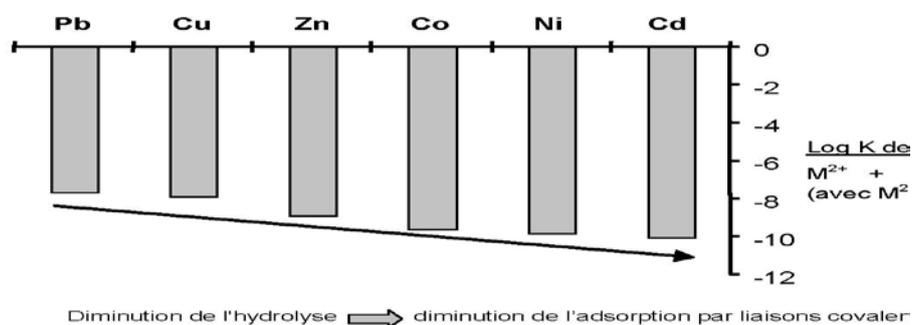


Figure III. 3 : Tendance à l'Hydrolyse des ETM [73]

Tableau III.1 : Affinité relative des ETM pour les constituants du sol [73]

Sol ou constituant	Ordre d'adsorption relatif
Matériau contenant des oxydes et des silicates. Adsorption par liaisons covalentes	
Goethite	Cu>Pb>Zn>Co>Cd
Oxyde de Fer	Pb>Cu>Zn>Cd
Sols	Zn>Ni>Cd
Sols minéraux	Pb>Cu>Zn>Cd
Sols organiques	Pb>Cu>Cd>Zn
Sol	Pb>Cu>Zn>Ni
Matériau à base de phyllosilicates (argiles) adsorption par échange d'ions	
Kaolinite	Cd>Zn>Ni
Montmorillonite	Cd=Zn>Ni

III.6/Influence du pH

Dans la plupart des cas, l'adsorption des métaux traces augmente avec le pH. Cette constatation n'est pas nécessairement vérifiée dans des systèmes compétitifs où les métaux traces coexistent avec certains agents complexant comme la matière organique dissoute. En dehors de ces cas de figure particuliers et de façon générale, en milieu acide, l'échange de cations prédomine alors que l'adsorption de sphère interne est prépondérante à pH neutre ou alcalin. Deux facteurs expliquent ce phénomène :

Lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît et des nouveaux sites réactionnels peuvent se déprotoner et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu.

Il est à rajouter que la description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études cinétiques
- La quantité adsorbée à l'équilibre formalisée par les isothermes d'adsorption
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution (désorption).

III.7/Modélisation de l'adsorption

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être approchée par des essais en mode statique. Ce sont des essais discontinus, se déroulant dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide est mis en contact avec le solide. Ces essais permettent de juger l'efficacité des différents adsorbants et de mettre en évidence l'influence des principaux paramètres physicochimiques sur ce phénomène d'adsorption.

Différents types de modèles ont été développés dans le but de simuler ce phénomène d'adsorption, à savoir :

-Modèles empiriques, - Modèles mécanistes, -Modèles par les plans d'expérience .

III.7.1/Modèles empiriques

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide.

Pour décrire l'adsorption sur les smectites ou la relation qui existe entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu l'adsorption, nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques basés sur les isothermes d'adsorption et plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes.

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant.[74]

Ces modèles ont l'avantage d'être simples à mettre en œuvre sous forme de programmes informatiques, leur principal inconvénient étant que l'adsorption est supposée constante sur toute la gamme des conditions géochimiques.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales selon **Giles et collaborateurs [75]**. nommées : (S, L, H et C), selon la pente de la partie initiale de la courbe, subdivisés à leurs tour en Cinq groupes (1,2,3,4,5) selon la pente de la partie finale de la courbe .

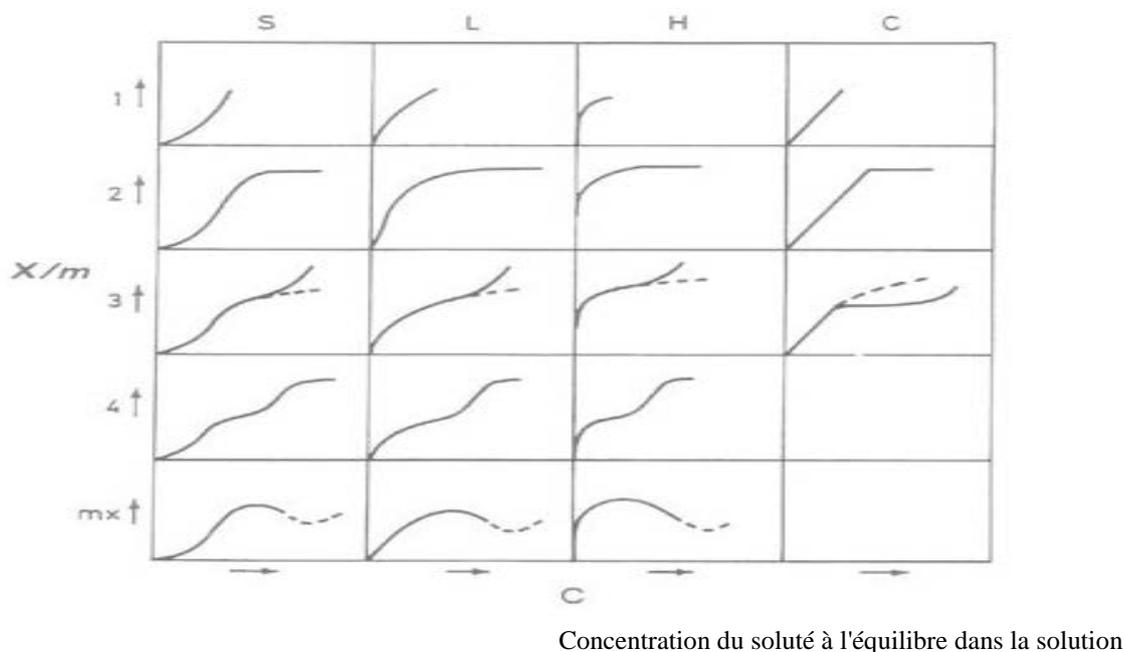


Figure III.4: classification des isothermes [75]

-Les courbes du type S (sigmoïde): Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel (les molécules du soluté se fixent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement) et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant pour l'occupation des sites d'adsorption. L'isotherme de S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée.

-Les courbes du type L (Langmuir): Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

- **Les courbes du type H (haute affinité) :** Les isothermes de classe H s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions et dans l'adsorption des macromolécules. La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

-**Les courbes du type C (partition constante) :** Les isothermes de classe C se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire.

Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

La modélisation simplifiée du phénomène d'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluant. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentants des combinaisons d'isothermes de type classique. [76]

Les modélisations mathématiques des isothermes les plus connues (classiques) sont celles de Freundlich, de Langmuir, de BET (Brunauer, Emmett et Teller) et de Temkin.

Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre ceux de BET et Temkin sont mieux adaptés à l'adsorption en multicouches.

III.7.1.1/Isotherme de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation donnée par l'équation de Freundlich sous la forme :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad \text{(III.1)}$$

Avec

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g).

K_F : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

1/n : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

Les coefficients *K_F* et *1/n* sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme généralement représentée sous la forme :

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_F + 1/n \text{ log } C_e \quad \text{(III.2)}$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de *1/n* et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Les allures des isothermes qui ont été définies auparavant diffèrent et ce selon la valeur de *1/n*. Ainsi on distingue:

- *1/n* = 1 l'isotherme linéaire de type C ;
- *1/n* > 1 l'isotherme concave de type S;
- *1/n* < 1 l'isotherme convexe de type L
- *1/n* << 1 l'isotherme de type H.

Plus *1/n* est important plus le soluté a plus d'affinité pour l'adsorbant. L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie.[77]

Les argiles ayant un déficit de charge fini (exprimé par la valeur de la CEC), ce modèle ne peut théoriquement pas s'appliquer à une description complète de l'adsorption sur les minéraux argileux.

III.7.1.2/ Isotherme de Langmuir [78]

L'isotherme de Langmuir, élaborée en 1918, rend compte de l'équilibre thermodynamique entre la quantité de soluté adsorbée et celle qui subsiste dans la phase liquide ; il est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche.

Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes:

- il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du sorbant,
- chacun des sites peut adsorber une seule molécule ou qu'une seule espèce adsorbée, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire,
- chaque site a la même affinité pour les solutés,
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins ;
- l'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

Sa théorie permet de rendre compte d'isotherme de type L des isothermes d'adsorption. Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant.

Dans la pratique il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées.

L'isotherme de Langmuir est décrite par l'expression suivante :

$$Q_e = Q_m [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \quad \text{(III.3)}$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption le terme $K_L C_e$ tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra :

$$Q_e = Q_m \cdot K_L C_e \quad \text{(III.4)}$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1 ce qui implique que Q tend vers Q_m avec :

K_L la constante d'équilibre de Langmuir qui se déduit à partir de $1/K_L Q_m$ et la capacité maximale d'adsorption Q_m .

Contrairement à l'isotherme de Freundlich, l'existence d'une valeur de plateau implique un nombre fini de sites d'adsorption et explique la plus large utilisation de l'isotherme de Langmuir (ou d'équations dérivées) pour l'étude de l'adsorption de métaux (Al, Pb, Zn, Cd, Cu, Hg) par exemple sur des argiles. La linéarisation de l'équation donne :

$$Q_e = [1/ Q_m] \cdot C_e + 1/ (K_L \cdot Q_m) \quad (III.5)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(K_L \cdot Q_m)$ (constante d'affinité).

La capacité d'adsorption à l'équilibre (Q_e) détermine la quantité de soluté retenu par gramme d'adsorbant sec. Le calcul de (Q_m) est réalisé à partir du coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine. La linéarisation de l'isotherme expérimentale permet de calculer la valeur de (Q_e) qui n'est autre que l'inverse de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue.

La faiblesse des modèles de Langmuir et de Freundlich tient au fait qu'elles ne prennent pas en compte une éventuelle compétition entre deux ou plusieurs éléments pour un même site et que leur utilisation implique l'existence d'une seule valeur de coefficient de distribution sur toute la gamme de concentration.

III.7.1.3/Isotherme de Temkin [79]

Les auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celles émises par Langmuir. La principale différence résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés.

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et à faible taux de recouvrement ;

Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\xi = Q_e / Q_m = (RT) / (Q_a) \cdot \ln K_0 \cdot C_e \quad (\text{III.6})$$

Avec

ξ : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

K_0 : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$Q_e = [Q_m (RT/ Q_a)].\ln C_e + [Q_m (RT/ Q_a)] \ln K_0 \quad (\text{III.7})$$

En traçant $Q_e = f(\ln C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption Q_a et la constante d'équilibre K_0 .

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamique sur les paramètres qui influent sur l'adsorption.

III.7.2/ Modèles mécanistes (ou mécanistiques),

Les interactions solides/solution sont à la base des phénomènes de sorption des métaux lourds par des solides minéraux.

Deux types de modélisation mécaniste des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature.

-Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de **complexation de surface** entre les ions et la surface chargée du matériau. Ce type met en jeu des sites acides localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution.

-Le deuxième type rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la **théorie des échangeurs d'ions** qui fait intervenir la charge structurale des smectites dont les cations compensateurs.

III.7.2.1/ Modèle de complexation de surface

Les modèles de complexation de surface se sont construits sur la base de la théorie de la double couche électrique en intégrant plusieurs paramètres importants tels que l'influence de la force ionique, la variation de pH, la spéciation des éléments dissous et la complexation de sites de surface.

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et de constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories : [80]

- **Sphère interne** : Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule où l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne
- **Sphère externe** Si la molécule d'eau s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe voir Figure III.5

De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voire covalentes. [81]

L'importance relative des deux mécanismes de sorption, dépend de la composition chimique de la solution.

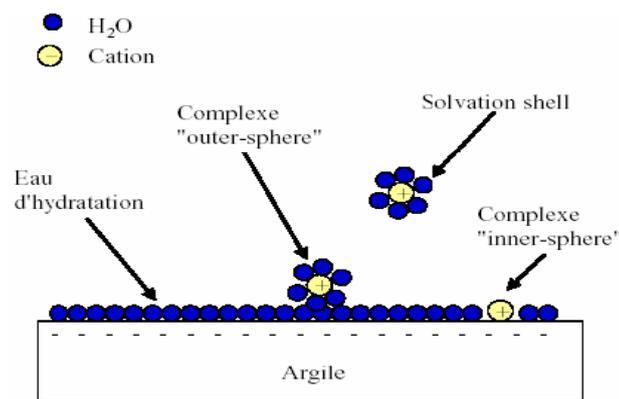


Figure III.5 : Représentation des complexes sphères internes et sphère externe [81]

III.7.2.2/ Modèle d'échange ionique

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles. C'est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations)

sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les charges portées par le solide sont localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argiles, ou bien localisées dans la charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés.

L'échangeur d'ions est un sel, un acide ou une base, solide et insoluble dans l'eau, mais hydraté, c'est-à-dire gonflé d'eau comme une éponge. La teneur en eau d'un matériau apparemment sec peut être de plus de 50 % de sa masse totale et les réactions d'échange se déroulent dans cette eau, dite eau de gonflement ou d'hydratation, à l'intérieur de l'échangeur.

L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales : substitution, séparation et élimination.

On considère que les zones de surface de la bentonite où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions et que lors de l'interaction smectites-cations trois types de sites d'adsorption pour les cations sont possibles : La surface externe des particules des argiles qui se compose de la **surface basale** négativement chargée et les **bordures de feuillets des particules**, constituées de sites acido-basiques. Un troisième site est accessible aux cations il s'agit de **l'espace interfoliaire** sous réserve que la distance entre feuillet soit suffisante.

Réaction cations-sites acides en bordures des feuillets

Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux, ce sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH en bordures de feuillets argileux. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique d'autre part, ne sont pas saturées.

Pour compenser ses valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes Si-OH ou aluminol Al-OH qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations.

Echange d'ions dans l'inter-feuillet

Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les inter-feuillets, et résulte de l'interaction électrostatique entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile.

La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Lorsque le pH augmente, les cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation siloxane qui est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium.

Si des substitutions suffisamment nombreuses d' Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} se produisent dans les feuillets octaédriques, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires.

Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Conclusion

La granulométrie confère aux argiles des propriétés analogues à celles des substances colloïdales. La structure des argiles, organisées en feuillets et espaces inter-folliaires de dimensions variables, conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- Très grande surface spécifique (somme des surfaces externes et internes) ; les argiles développant les plus grandes surfaces spécifiques auront des propriétés de sorption importantes, d'où leur implication fréquente dans les études dans divers domaines.
- La Possibilité d'insertion dans les espaces interfolliaires d'ions métalliques, de molécules organiques et d'eau en quantité parfois importante.
- La présence de charges électriques va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables).

Les minéraux argileux peuvent fixer puis relarguer des cations métalliques. Leur capacité d'échange cationique dépend du type d'argile. Elle est importante pour les smectites.

Chapitre IV

MODELISATION MATHEMATIQUE DU PHENOMENE D'ADSORPTION PAR LES PLANS D'EXPERIENCES

IV.1/Généralités

Les plans d'expérience sont apparus en 1925 avec les travaux de Fisher. D'après Fisher, le plan d'expériences est un essai technologique d'utilisation maximale de données réalisé avec une stratégie planifiée d'expériences dont l'objectif est l'obtention des conclusions solides de manière efficace et économique.

Le terme plan d'expériences est la traduction du *Design of Experiments* ou DOE ; c'est une suite d'essais rigoureusement organisés, qui permet d'obtenir avec un minimum d'essais et un maximum de précision, une réponse représentant le mieux le phénomène en utilisant un modèle postulé et de déterminer alors l'influence respective des différents paramètres de conception ou de fabrication d'un produit, afin d'en optimiser les performances et le coût.

Cette méthode englobe aussi bien la définition de la séquence d'essais à réaliser pour étudier un problème donné que l'analyse algébrique et statistique des résultats de ces essais.

Experimentique [82] est la discipline qui regroupe l'ensemble de toutes les techniques utilisées dans ce domaine : analyse du problème, choix des facteurs à étudier, emploi des plans d'expériences optimaux, acquisition progressive des connaissances, examens critiques des réponses et des conditions d'expérimentation, interprétation des résultats, modélisation pratique des phénomènes, explication théoriques des processus étudiés.

L'efficacité d'un plan d'expérience en termes d'information et de fiabilité de ses informations est supérieure à celle de toute autre séquence d'essais non structurée. Les premières applications ont été pour l'agriculture dont l'importance était de réduire le nombre d'expériences (simulations) pour connaître l'influence de différents paramètres.

Taguchi dans les années 70 a su rendre les plans d'expériences plus lisibles et exploitables pour l'industrie où l'on peut les retrouver aujourd'hui à tous les niveaux. Les plans d'expériences sont donc un outil faisant partie de l'arsenal utilisé pour la maîtrise de la qualité. Les plans d'expériences permettent aujourd'hui d'organiser au mieux les essais qui accompagnent tout aussi bien des études industrielles qu'une recherche scientifique. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines.

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles :

- Celle de l'emplacement des points expérimentaux ou d'espace expérimental
- Celle de la modélisation mathématique ou le choix du polynôme qui représente la fonction $f(x_1, x_2, \dots)$.

Soit la grandeur d'intérêt « y » qui dépend de plusieurs variables « x_i » ; cette dépendance s'exprime par la relation mathématique $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$. Cette fonction algébrique peut être représentée dans un espace géométrique. Nous choisirons un repère cartésien nous attribuerons le premier axe à la variable x_1 le second axe à la variable x_2 etc le nième axe à la variable x_n . L'espace ainsi défini est appelé l'**espace expérimental** . figure IV.1

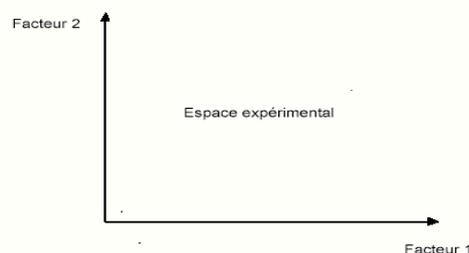


Figure IV.1 : Espace expérimental défini entre deux facteurs

Chaque **point expérimental** peut être représenté soit géométriquement dans l'espace expérimental soit dans un tableau regroupant les coordonnées de ce point indiquant les niveaux des facteurs qu'on appelle **matrice**. Cette dernière est généralement constituée de N lignes correspondant aux N expériences et de K colonnes correspondant au K facteurs étudiés.

Les **facteurs** sont les actions qui provoquent le phénomène, ils peuvent être quantitatifs, qualitatifs, continus, discontinus, discrets.

Le terme facteur sera utilisé au moment de l'établissement et de l'utilisation des plans d'expériences et le terme **variable** sera utilisé lors de la modélisation mathématique.

La variable n'est autre que la représentation mathématique des facteurs physiques, chimiques, biologiques ou autre pris en compte dans la réflexion et l'analyse du phénomène étudié. Il est à préciser que l'on emploie le plus souvent, et dans ce présent travail, les variables centrées réduites plutôt que les variables mesurées en unité d'origine ; l'intérêt réside dans le fait que la représentation géométrique et matricielle sont plus générales et que la modélisation est plus simple. Soit x une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes : x^- et x^+ . On fera correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites -1 et +1 . Cela revient à faire un changement d'origine et un changement d'unité.

La nouvelle origine correspond à $\frac{x^+ + x^-}{2}$ et La nouvelle unité est $\frac{x^+ - x^-}{2}$

Pour réaliser une expérience, il faut fixer chacune des variables à une valeur précise.

Dans une étude comportant deux facteurs, le point expérimental A aura deux coordonnées **a** sur l'axe Ox_1 et la coordonnée **b** sur l'axe Ox_2 . La figure IV.2 indique la position d'un point expérimental dans un espace à deux dimensions.

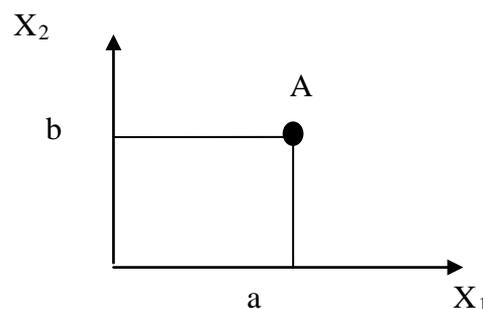


Figure IV.2 : Représentation d'un point dans un espace expérimental à deux dimensions

Pour l'interprétation l'expérimentateur introduit une grandeur supplémentaire : **la réponse**.

Il est alors amené à travailler dans un espace possédant une dimension de plus que l'espace expérimental.

Pour un espace à n dimensions, un point expérimental sera défini par n coordonnées. L'ensemble de ces coordonnées est réuni dans la matrice des essais ou d'expériences.

Supposons qu'un expérimentateur réalise plusieurs essais pour des points expérimentaux différents. Il a donc une série de réponse qui lui permet d'écrire un système d'équations :

$$Y_1 = f(a_1, b_1, \dots)$$

$$Y_2 = f(a_2, b_2, \dots)$$

$$Y_n = f(a_n, b_n, \dots)$$

Connaissant les niveaux des variables a, b et les réponses y_i , le problème consiste à trouver la fonction $f(x_1, x_2, \dots)$ qui satisfait toutes ces équations en même temps. À cause des erreurs expérimentales et de la méconnaissance de la fonction $f(x_1, x_2, \dots)$ il est en général impossible d'obtenir la solution rigoureuse.

La démarche habituellement suivie est la suivante : on développe $f(x_1, x_2, \dots)$ en série de Taylor-mac Laurin et l'on ne retient que les premiers termes en général terme constant, termes du premier degré et ou termes du deuxième degré de chaque variable. La fonction $f(x_1, x_2, \dots)$ est alors représentée par un polynôme :

$$Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + e \quad (\text{IV.1})$$

Y est la réponse obtenue par l'expérimentation, les paramètres x_i et x_j sont respectivement les niveaux des facteurs i et j, les paramètres a_0 , a_i , a_{ij} , et a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique et e correspond au terme d'erreur. Cette représentation est plus commode à traiter mathématiquement mais reste une approximation de $f(x_1, x_2, \dots)$.

Nous associons donc à chaque plan un modèle mathématique et ses variables seront continues ; non discrètes c'est-à-dire qu'elles pourront prendre toutes les valeurs possibles dans le domaine de validité

Pour un nombre plus élevé de dimensions, le principe reste le même, le tableau IV.1 donne les coordonnées de quatre points expérimentaux dans un espace expérimental à sept dimensions.

La traduction de ce tableau en expériences à réaliser est simple.

Pour l'essai n°1, l'expérimentateur règlera le facteur x_1 au niveau a_1 , le facteur x_2 au niveau b_1 , le facteur x_3 au niveau c_1 et le facteur x_7 au niveau g_1

Les matrices d'expériences représentent donc la disposition des points expérimentaux dans l'espace expérimental.

Tableau IV.1 : Matrice des points expérimentaux

N° d'essai	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7
1	a_1	b_1	C_1	d_1	e_1	f_1	g_1
2	a_2	b_2	C_2	d_2	e_2	f_2	g_2
3	a_3	b_3	C_3	d_3	e_3	f_3	g_3
4	a_4	b_4	C_4	d_4	e_4	f_4	g_4

Les plans d'expériences peuvent être classés en trois catégories :

- Les plans de criblage : plan factoriel fractionnaires, plans factoriels complets, plans sursaturés.
- Les plans de modélisation : plans factoriels complets, plans non conventionnels, plans composites, plans de Doehlert, plan de Box-behnken, plan de Roquemore, D-optimaux
- Les plans de mélanges .

Les deux premières catégories de plans couvrent les facteurs indépendants et la troisième catégorie est réservée aux facteurs qui ne sont pas indépendants (exemple pourcentage).

Parmi ces nombreux plans d'expériences rencontrés dans la littérature, nous nous limiterons pour notre présent travail au plan factoriel et au plan pour surface de réponse Box-Behnken.

IV.2/ Les plans factoriels complets

Ces plans sont issus des travaux de R.A Fisher [83] chaque facteur prend deux valeurs :

Une valeur inférieure et une valeur supérieure.

Chaque facteur est fixé à deux niveaux un niveau bas noté par le signe (-) et un niveau haut noté par le signe plus (+).

Les plans factoriels 2^k à K facteurs et à deux niveaux permettent l'étude de 2 à 5 paramètres au maximum ayant chacun deux niveaux qui correspondent aux limites du domaine de variation de celui-ci. On aura donc 2^k expériences au total.

La construction de la matrice correspondante réalisée par l'algorithme de Yates est représentée par k variables ou facteurs, et comporte k colonnes et 2^k lignes. On alterne les (-1) et les (+1) toutes les lignes pour la deuxième colonne, toutes les quatre lignes pour la troisième colonne etc...

Pour le cas de trois facteurs les points expérimentaux seront au sommet d'un cube et la matrice sera une matrice traduisant l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables centrées réduites. Les points expérimentaux sont numérotés de telle manière que la matrice d'expériences se présente selon une disposition particulière dite « disposition classique ».

Plus généralement : toutes les colonnes commencent par (-1) .On alterne les (-1) et les (+1) toutes les 2^{j-1} lignes pour le $j^{\text{ème}}$ colonne

Si on se limite à 3 facteurs (3 colonnes), la matrice d'expérience complète est formée de 8 combinaisons. Le tableau IV.2 présente une matrice d'expériences pour trois(3) facteurs à deux niveaux.

Tableau IV.2 : matrice d'expériences pour trois(3) facteurs à deux niveaux.

N° d'expérience	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Réponses
1	-	-	-	Y_1
2	+	-	-	Y_2
3	-	+	-	Y_3
4	+	+	-	Y_4
5	-	-	+	Y_5
6	+	-	+	Y_6
7	-	+	+	Y_7
8	+	+	+	Y_8

On dit qu'il y a interaction entre deux facteurs si l'effet moyen de l'un n'est pas le même suivant que l'on se place au niveau bas ou au niveau haut de l'autre. L'interaction entre deux facteurs x_1 et x_2 , par exemple, sera considérée comme un nouveau facteur que l'on notera x_1x_2 et sera qualifiée d'interaction d'ordre 2.

Dans la matrice d'expériences, on ajoute alors une colonne que l'on nomme x_1x_2 et que l'on obtient en faisant le produit « ligne à ligne » des colonnes des variables x_1 et x_2 . Un plan factoriel complet 2^3 , par exemple, comprendra 3 facteurs, 3 interactions d'ordre 2 (x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3) et une interaction d'ordre 3 ($x_1x_2x_3$).

Le calcul des effets moyens se fait à l'aide de la méthode de régression. De nombreux logiciels exécutent ce calcul et donnent directement les valeurs des coefficients. On citera à titre d'exemple : Nemrod, Minitab, JMP.

Les plans factoriels complets sont basés sur le principe que dans bien des cas, on peut admettre que la réponse est linéaire quand un facteur passe d'un niveau 1 à un niveau 2.

Les plans factoriels complets sont faciles à construire, chaque facteur ne prend que deux niveaux, les essais sont faciles et les risques d'erreurs sont minimes, le calcul des effets et des interactions est très simple et ne demande pas d'outils informatiques évolués.

L'interprétation des résultats est à la portée de tout expérimentateur et ne demande pas de connaissances approfondies en statistique et enfin la modélisation est immédiate mais l'inconvénient majeur est que ce plan conduit souvent à un nombre d'essais trop important à réaliser, surtout si les essais en question sont onéreux et de plus on s'aperçoit souvent au moment de l'interprétation que beaucoup d'essais ont été réalisés pour rien. Pour pallier à cet inconvénient des plans factoriels fractionnaires ont vu le jour.

IV.3/ Les plans factoriels fractionnaires

Le principe de ces plans consiste à réduire le nombre d'expérience de manière significative sans diminuer le nombre de facteurs. Par exemple pour une expérience avec trois (3) facteurs c'est-à-dire $2^3 = 16$ essais, ce nombre peut être réduit de moitié par la formule 2^{3-1}

Il est possible de diviser par deux le nombre d'essais par 4, 8 2^n mais alors il est nécessaire de connaître la théorie des alias pour interpréter correctement les résultats des expériences et pour éviter toute interaction qui risque de fausser les effets principaux de moitié permettent l'étude de plusieurs facteurs avec un minimum d'essais ;

Les avantages des plans factoriels fractionnaires sont les mêmes que ceux des plans factoriels complets mais en plus ils permettent d'échapper au principal inconvénient de ces dernières : le grand nombre d'essais

L'inconvénient du plan factoriel fractionnaire réside dans le fait qu'il permet de déterminer les effets principaux des facteurs sans pouvoir évaluer les interactions et les 1 effets principaux ainsi calculés pourront être entachés d'une forte erreur et le risque de fausser les effets principaux s'accroît au fur à mesure que l'on diminue le nombre d'essais. Cet état de fait impose à l'expérimentateur une bonne maîtrise de la théorie des alias qui lui permet de maîtriser l'emploi de ces plans.

Ces deux plans ont l'inconvénient de prendre en compte le niveau 1 du polynôme de l'équation (IV.1) c'est-à-dire les effets principaux et les interactions entre les facteurs. Pour l'obtention des modèles du second degré et prendre en compte les effets quadratiques on utilise un plan pour surface de réponse ayant une précision voisine, tout en étant plus économe, il conduit à des matrices d'expériences optimisées.

IV.4/Plans pour surface de réponse

Les plans d'expérience pour surfaces de réponses constituent une méthodologie puissante qui permet d'aller plus loin dans la modélisation des phénomènes que les plans factoriels en fournissant à l'expérimentateur les lois de variation précises des paramètres de l'étude.

Ces plans font intervenir les coefficients principaux des paramètres, les interactions et les effets quadratiques, ce sont des plans de second degré.

Nombreux sont les plans d'expérience pour surfaces nous en avons choisis les plans de Box-Behnken pour cette présente étude.

IV.4.1/Plans de Box-Behnken

Box et Behnken ont proposé en 1960 les plans qui permettent d'établir des modèles du second degré. Ils sont faciles à mettre en œuvre et permettent d'optimiser les réponses. Ils décrivent l'évolution de cette réponse pour un nombre limité de facteurs qui doivent tous quantitatifs et continus.

A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure IV. 3). On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

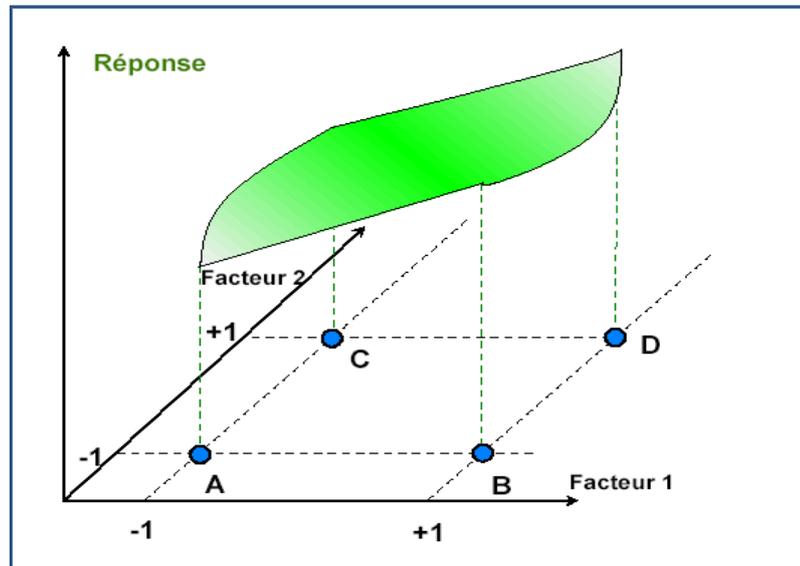


Figure IV. 3 : surface de réponse [84]

Pour le cas d'une expérience à trois (3) facteurs le plan est construit sur un cube et les points expérimentaux sont placés au milieu des arêtes au centre des faces (carrée) ou au centre du cube cette disposition à pour conséquence de placer tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude. Ce plan conduit à la réalisation de 15 essais : 12 points sur la zone médiane des arêtes et 3 essais sont réalisés au point central.

Les plans de Box Behnken permettent d'attribuer trois niveaux à chaque facteur : -1, 0, +1, il est donc possible d'utiliser un modèle postulé du second degré.

IV.4.2/ Signification et Validation des résultats

On fait souvent appel, dans le cas des plans d'expériences, aux calculs et aux tests statistiques :

pour vérifier les erreurs transmises aux coefficients du model et la qualité du model on calcule la prédictivité q^2 et du coefficient de détermination R^2 . Par ailleurs la signification des termes du model et sa validation sont vérifiés par analyse du coefficient du test de Student et de la variance. Tous ces paramètres sont donnés par le logiciel JMP8.

Conclusion

De la revue bibliographique que nous avons effectuée, nous pouvons conclure que cette étude montre le grand intérêt que présente l'argile (Montmorillonite) de part ses propriétés intrinsèques, ce qui a encouragé un grand nombre de chercheurs, ces dernières années à entamer des études approfondies sur le sujet en vue de son utilisation dans l'épuration des rejets pollués par différents méthode de rétention de polluants.

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamiques sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption.

L'application du plan d'expériences à notre étude permet avec précision et à partir d'un nombre minimal d'essais d'obtenir une réponse représentant le mieux le phénomène d'adsorption et ce en utilisant un modèle postulé en vue d'optimiser les performances et le coût d'adsorption.

La disponibilité de la documentation en question, nous a permis de nous familiariser avec les travaux de certains chercheurs en matière de protocoles expérimentaux.

Partie Expérimentale

Chapitre V

MATERIEL ET METHODES

V.1/ Préparation de la bentonite brute et purifiée

La bentonite brute est préparée de manière à ce qu'elle s'adapte à l'utilisation prévue. La bentonite utilisée dans ce travail de mémoire est une bentonite de couleur blanche pâle, prélevée au niveau du gisement bentonitique de la carrière de " **Roussel** " de Maghnia et livrée par la compagnie de la bentonite d'Algérie " BENTAL ». La fiche technique est jointe en annexe.

V.1.1/Opérations préliminaires

L'échantillon retenu le long de cette étude a subi les opérations préliminaires suivantes :

- Concassage et broyage
- Echantillonnage
- Lavage
- Homogénéisation ou purification de la bentonite

a) Concassage et broyage

Le concassage des roches bentonitiques naturelles s'est réalisé par un mortier et est illustré par la figure V.1. Cette étape importante vise à optimiser le contact entre la surface spécifique de l'adsorbant et le polluant .

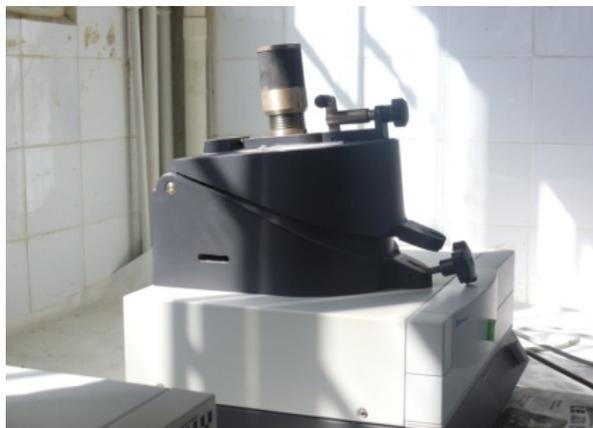


Figure V.1 : Type de mortier utilisé pour le concassage de la bentonite

b) Echantillonnage

Le but de cet échantillonnage est de réduire la masse d'un lot de matière à analyser afin d'obtenir un échantillon représentatif.

Pour ce faire, nous avons procédé par utilisation d'un diviseur rotatif figure V.2 où nous avons introduit 500 grammes de bentonite broyée dans l'échantillonneur et nous avons procédé par la suite, par sélection délibérée de l'échantillon représentatif.



Figure V.2 : Opération de l'échantillonnage de la bentonite

Quel que soit le type de traitement appliqué au matériau le but est d'observer les effets engendrés par ce traitement sur la structure et les propriétés d'adsorption de la bentonite et ce en vue d'optimiser ses capacités épuratoires ainsi que sa tenue mécanique. Pour ce faire plusieurs traitements ont été appliqués à la bentonite :

- Lavage
- Activation de la bentonite

c) Lavage et séchage

Du point de vue pratique, cette étape consiste dans un premier temps à disperser une masse de 200 g de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans 3L d'eau distillée, que nous soumettons à une bonne agitation mécanique pendant 1heure jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension. Ce lavage permet en fait d'éliminer les résidus du broyage et d'évaluer la fraction soluble.

Après décantation d'une journée et filtration, nous récupérons le surnageant pour la mesure du pH et le gâteau pour une utilisation ultérieure après séchage par passage du matériau en question dans une étuve à 60° pendant une heure puis toute une nuit à température ambiante.

d) activation de la bentonite

L'activation de la bentonite naturelle ou homoionisation sodique consiste, non seulement, à débarrasser la bentonite déjà lavée de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium Na^+ tous identiques. Cette purification permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies qui correspondent à la montmorillonite homologique sodique. Nous symboliserons cette bentonite homoionisée (purifiée ou activée) dans la suite de notre travail par **Bent-Na**.

Mode opératoire :

Nous avons mélangé 50g de bentonite naturelle lavée à 1L d'une solution de NaCl (1M), sous agitation de 4 heures, puis laisser décanter pendant une nuit. Cette opération sera répétée cinq fois (cinq traitements successifs avec une solution NaCl afin d'obtenir de la bentonite homoionique sodique (bentonite-Na) avec décantation pendant plusieurs jours.

Cette opération est suivie par plusieurs lavages avec l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures prouvée par le test au nitrate d'argent négatif.

- La solution NaCl est obtenue par mélange de 58,8g de sel NaCl 99% à 1L d'eau distillée.
- La solution de nitrate d'argent préparée par dissolution de 0.425 g d' AgNO_3 dans 100 ml d'eau distillée (solution opaque implique présence de chlorure).

La bentonite ainsi purifiée sera séchée dans une étuve à 65°C pendant 8 heures et broyée de nouveau et conservée pour une utilisation ultérieure.

V.2/ Caractérisation de la bentonite

Le matériel argileux (support adsorbant) présente différentes caractéristiques qui lui confèrent des propriétés bien déterminées nous en définissons quelques-unes : la taille de ses grains, l'aspect morphologique, l'humidité, la colloïdalité, le pH, le gonflement, la surface spécifique, la capacité d'échange cationique, les compositions chimique et minéralogique.

Ces caractéristiques des minéraux argileux peuvent être étudiées à différentes échelles avec des méthodes physico-chimiques appropriées le but est de mieux comprendre le processus de rétention des cations métalliques.

V.2.1/Taille des grains

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'un solide divisé. Elle permet l'obtention de différentes fractions, pour choisir la ou les gammes de dimensions granulaires optimales. Nous citons deux méthodes de mesure :

a) Tamisage :

C'est la méthode granulométrique largement employée et peu coûteuse à sec grâce à une colonne de tamis dont la taille des pores varient entre 75 et 300 μm .

Mode opératoire :

La technique consiste à emboîter les tamis les uns sur les autres dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante de bas en haut ; en partie inférieure on dispose un fond étanche. Un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'éviter toute perte des particules fines, figure V.3. Peser une quantité de poids (P_0) de bentonite broyée et séchée à l'étuve à 65°, la verser en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique.



Figure V.3 : Opération du tamisage de la bentonite

a) Granulométrie Laser :

La **granulométrie laser** est une technique créée dans les années 1970, elle basée sur la diffraction de la lumière et la granulométrie permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs rayons dont les tailles sont comprises entre 0,05 et 900 μm , ce qui est bien plus précis qu'avec la technique par tamis. Elle convient donc particulièrement aux suspensions de polymères, à tout type de poudre (minérale ou non)

Mode opératoire :

La technique utilise un appareil de mesure ou un granulomètre à laser de type MALVERN (Mastersizer®), sa plage granulométrique varie entre 0.31 et 301 μm avec une précision de $\pm 2\%$ sur le diamètre médian. Un rayon laser, focalisé au micron, traverse le liquide et les particules présentes dans la zone sensible créent une **extinction** et une **rétrodiffusion** caractéristiques de leur taille et leur nombre. Cet appareil permet d'analyser un échantillon mouillé comme il est également possible de faire des mesures en voie sèche où une plus grande quantité de particules est mesurée. La mesure en continu et en ligne donne une réponse instantanée.

D'après la théorie de Fraunhofer :

- *On considère des particules sphériques non poreuses et opaques*
- *Ces particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde*
- *Les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres*
- *Les particules sont animées d'un mouvement aléatoire*
- *Les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille*

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand.

La théorie de Mie complète et remplace la théorie de Fraunhofer pour les particules inférieures à 100 μm

V.2.2/ Analyse de la morphologie des adsorbants

L'agencement des particules argileuses s'étudie via la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Mode opératoire :

Le MEB ou *SEM Scanning Electron Microscopy* est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images) et de déduire la rugosité de la surface. Elle est basée sur le principe des interactions de faisceaux d'électrons et de la matière (matrice cristalline ou non). Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse, réémet certaines particules.

Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de construire une image de la surface avec une résolution de 0.01 micron. Les morphologies de nos bentonites étudiées seront observées avec un microscope électronique à balayage PHILIPSESEM XL 30® équipé d'un analyseur EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) à l'université de Tizi Ouzou.

V.2. 3/Taux d'humidité de l'adsorbant

En contact permanent avec l'air ou par leur stockage, les solides se chargent d'une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau dans la structure et sur la surface du solide. L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative sur le caractère hydrophile de ce solide.

Mode opératoire :

Nous mettons 3g de chaque adsorbant dans un creuset, nous mettons l'échantillon dans une étuve à 105 °C pendant une heure. Ensuite, on le laisse refroidir dans un dessiccateur pendant 30 minutes et on pèse l'échantillon une seconde fois. Nous répétons cette opération jusqu'à obtention d'un poids constant.

La relation permettant l'obtention du taux d'humidité relatif pour l'échantillon de bentonite est exprimée par :

$$H \% = [(P_1 - P_2) / P_1] 100 \quad (V.1)$$

Avec

P_1 : Le poids du creuset rempli, avant séchage, en grammes.

P_2 : Le poids du creuset rempli, après séchage, en grammes.

V.2.4/Détermination du pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution.

Mode opératoire :

On mélange 3 g de bentonite à 50 ml d'eau distillée qu'on mélange sous agitation pendant 30 mn puis on laisse décanter 24 h. Le pH de la bentonite est le pH du filtrat récupéré après lavage de la bentonite, la mesure est réalisée à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante. L'opération est répétée trois fois.

V.2.5/Analyse du gonflement

Une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuse et gélatineuse. Le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et les écarte les uns des autres. La détermination du type d'une argile est basée sur les propriétés de gonflement.

Dans la littérature, plusieurs test ont été cités pour cet effet à savoir tests en particulier au KCl, l'éthylène glycol et le test de Hoffman Klemen, pour ce présent travail nous retiendrons le test d' Hoffman Klemen.

Test de Hoffman Klemen

Ce test quant à lui permet de distinguer parmi les smectites un minéral dioctaédrique d'un minéral trioctaédrique.

Mode opératoire : Le procédé consiste à saturer l'argile par du lithium à l'aide de 3 traitements de 2 heures au chlorure de lithium (1N). Un lavage de cette argile traitée est suivi par un séchage puis une calcination à 300°C. Le matériau obtenu est ensuite traité par l'éthylène glycol.

V.2.5.1/Indice de gonflement (IG)

Le gonflement est lié à l'action des phénomènes physico-chimiques liés à la nature minéralogique d'un sol ou d'une roche par absorption d'eau et à la nature chimique de l'eau.

L'indice de gonflement traduit la déformabilité d'un échantillon en deçà de la contrainte de consolidation à laquelle il a été soumis.

Mode opératoire : remplir une éprouvette graduée avec 50ml d' eau distillée et ajouter 0,50 g de bentonite. Après deux heures, on note le volume de gonflement.

$$(IG) \% = \text{volume de gonflement} \times 50 / (50\text{-humidité}) \quad (V.2)$$

V.2.6/Colloïdalité :

Un colloïde est la suspension d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases séparées. Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification par les argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile .

Le caractère colloïdal se traduit par un recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

Mode opératoire :

Une quantité de bentonite est mise en suspension dans 100 ml d'eau distillée à laquelle, nous rajoutons 0,2 g de MgO pour permettre la défloculation. Après une agitation de 10 mn, le mélange est placé dans une éprouvette graduée pour décantation pendant 48 heures.

Nous mesurons le Volume V(ml) occupé par le surnageant. La colloïdalité C% est mesurée par la formule :

$$C\% = 100 - V \quad (V.3)$$

V.2.7/Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de S^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence de cations compensateurs.

Les liaisons sont faibles entre les feuillets et encore plus faibles en présence des molécules d'eau ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile ; les cations sont appelés « cations échangeables ».

On caractérise ainsi les phyllosilicates par leur capacité d'échange cationique qui est défini comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs de charge pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile calcinée (C.E.C. en meq/100 g d'argile calcinée). Dans le cas des smectites, les cations compensateurs sont échangeables en quasi-totalité.

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous citons :

a) Méthode de déplacement des cations échangeables par l'ion cobaltihexamine [(Co[NH₃]₆)³⁺]:

Cette méthode est simple et rapide et l'ion cobaltihexamine a un pouvoir de déplacement très élevé de l'ensemble des cations échangeables. La méthode a été initialement décrite par **Morel (1957)**.

Mode opératoire :

On introduit 2 g d'argile broyée et séchée à 100°C dans 100 ml de solution titrée à 0,045 N de sel de chlorure de cobaltihexamine (Cl₃[Co(NH₃)₆]). Après un temps de contact de 2 heures sous agitation intermittente, la solution est filtrée et l'excès de sel est dosé par spectroscopie UV-Visible à une longueur d'onde de 470nm.

$$\text{CEC} = Q_{\text{fixée}} \times 50 \text{ en meq / 100g d'argile} \quad (\text{V.4})$$

Avec :

$$Q_{\text{fixée}} = \text{quantité d'ions introduite} - \text{quantité trouvée}$$

b) Méthode au bleu de méthylène

Ce procédé utilisé dans notre étude, consiste à échanger le sodium de l'argile par le cation de bleu de méthylène .

La capacité d'échange cationique est déterminée à partir de la saturation de la courbe d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile, et connaissant la surface occupée par une molécule de réactif on peut estimer la surface spécifique de l'adsorbant.

Cette méthode est plus précise pour la montmorillonite que pour d'autres phyllosilicates. En effet, dans le cas de la bentonite, la surface du feuillet par charge déficitaire est du même ordre de grandeur que la surface couverte par un ion de bleu de méthylène.

Le pouvoir d'adsorption de la bentonite est mesuré par sa capacité à adsorber du bleu de méthylène.

Mode opératoire

- 0,3 grammes de bentonite sont mélangés dans 25 ml d'eau distillée le tout est agité puis, titré avec une solution de bleu de méthylène à 3 g/l.

On verse, chaque minute, 2 ml de bleu de méthylène dans la suspension mise en agitation. Une goutte de la suspension est alors déposée sur du papier filtre. Si la tache de cette goutte présente une auréole bleue qui persiste pendant 2 minutes, le dosage est alors considéré comme terminé. Voir figure V.3

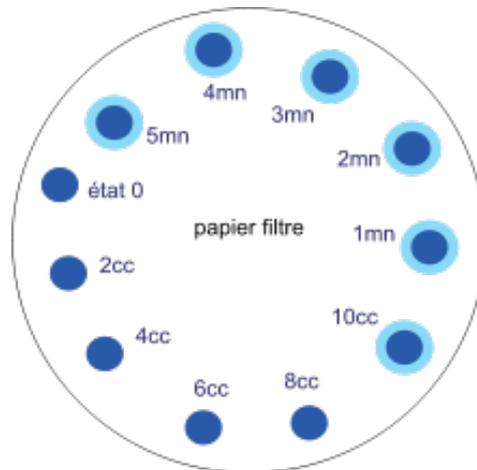


Figure V.4: valeurs au bleu de Méthylène [85]

Le pouvoir d'adsorption est exprimée par :

$$A = C \cdot V / m \quad (V.5)$$

C : Concentration de la solution de bleu de méthylène (mg/l)

V : Volume de la solution de bleu de méthylène utilisé au cours du titrage

m : masse de la bentonite utilisée.

Dans le tableau V.1 figurent les valeurs des CEC pour les principales espèces minéralogiques couramment rencontrées

Tableau V.1 : Valeurs des capacités d'échange de cations CEC et surface spécifique de quelques argiles [86]

Argile	CEC meq/100g	Surface spécifique m ² /g
Montmorillonite Ca	80	300
Montmorillonite Na	150	800
Illite	10-40	40-60
Kaolinite	3-15	5-20
Éléments non argileux impurifiés		1-3

V.2.8/Surface spécifique :

L'aire spécifique de surface d'un échantillon de matériau de m kg est la somme des aires de toutes les particules contenues dans cet échantillon. En conséquence l'aire spécifique de surface dépend évidemment de la forme des particules mais surtout de leurs dimensions. L'aire spécifique de surface est d'autant plus grande que les particules sont petites.

La connaissance de l'aire spécifique de la surface, appelée aussi aire massique est d'une grande importance dans la caractérisation du matériau argileux. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence avec d'autres matériaux. Il existe plusieurs méthodes de mesure de la surface spécifique nous retiendrons la **Méthode des isothermes de Brunauer, Emmet & Teller(BET) :**

C'est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux.

Mode opératoire :

Brunauer , Emmet et Teller (BET) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote. Les surfaces mesurées par adsorption d'azote correspondent aux surfaces externes car l'azote (N_2) est un gaz neutre qui ne peut pénétrer entre les couches des argiles gonflantes et donc n'a pas accès aux espaces interfoliaires (Dyal et Hendrick 1950). La surface accessible à l'azote va dépendre de la texture et de la taille des particules des matériaux.

La théorie de BET permet de calculer la surface spécifique du matériau analysé en se basant sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement ; Cette technique consiste à injecter un volume V_1 d'azote gazeux jusqu'à une pression P_0 dans une enceinte maintenue à $-196^\circ C$ et contenant l'échantillon à étudier. Comme la température du milieu est proche de la température de condensation de l'azote, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface du matériau en poudre. La pression d'azote dans l'enceinte va alors diminuer jusqu'à une pression d'équilibre P_1 . Une fois cet équilibre atteint on injecte dans l'enceinte un volume V_2 d'azote, jusqu'à obtenir de nouveau la pression P_0 . Lorsque l'équilibre en pression est atteint après adsorption du gaz sur l'échantillon, on a la pression P_2 . On poursuit sur ce principe jusqu'à ce que la pression d'équilibre après adsorption soit égale à la pression P_0 elle-même.

La détermination de l'aire spécifique repose sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis calculer l'aire de cette couche donc la surface spécifique du matériel argileux .

La courbe représentant les rapports P_1/P_0 et P_2/P_0 en fonction des volumes d'azote injectés V_1, V_2 permet par son exploitation à l'aide de la théorie de BET, de déterminer la surface spécifique et la distribution des pores de l'échantillon.

L'équation de l'isotherme est établit en tenant compte de la formation de multicouches dès le début de l'adsorption. Il est supposé qu'à l'équilibre, la vitesse de formation des couches est égale à leur vitesse de disparition, ce qui permet de formuler l'équation de BET :

$$P/V (P_0-P) = 1/(V_m C) + [(C-1)/V_m C] \cdot P/P_0 \quad (V.6)$$

Avec :

P : pression d'équilibre

P₀ : pression saturante

V : volume adsorbé à la pression d'équilibre ;

V_m : volume de gaz correspondant à une monocouche

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié ;

P/P₀ : pression relative

En rapportant les valeurs **P/V (P₀-P)** en fonction de la pression relative **P/P₀**, on obtient une droite de pente **C-1/V_mC** et d'ordonnée à l'origine **1/V_mC**, pour les valeurs de ce rapport P/P₀ comprise entre 0.02 et 0.35 (domaine de validité de la transformée linéaire de BET), on déduit la valeur de **V_m**, le volume de gaz correspondant à une monocouche à partir de la pente et la valeur de l'ordonnée à l'origine et par conséquent la surface spécifique du solide.

La surface spécifique de l'échantillon est donnée par l'équation :

$$S_{BET} = n \cdot S_m / m = n_a V_m \times a_m / m V_L \quad (V.7)$$

Où

S_{BET} : surface spécifique de l'échantillon m² g

n : nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouches

S_m : surface occupée par chaque molécule de gaz d'azote (0.162 nm²)

m : masse de l'échantillon g

V_L : volume molaire du gaz d'azote (22414 cm³)

n_a : constante d'Avogadro

a_m : l'aire de la section transversale occupée par chaque molécule de l'azote (0.162 nm²), la surface de la molécule d'azote est 16,2 Å²

La méthode BET, utilisant l'adsorption d'azote, ne met pas en jeu d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surface spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates.

V.9./Évaluation de la microporosité

Afin de mettre en évidence la microporosité, on fait appel à la méthode t-plot qui consiste à décrire l'épaisseur statistique, t , des couches adsorbées en fonction de la pression relative P/P_0 .

La méthode t-plot est basée sur la courbe t , qui est un tracé de la quantité d'azote adsorbée sur le solide non poreux en fonction de t , l'épaisseur statistique de la couche adsorbée, t , est calculée à partir de l'expression $t = \frac{n\sigma}{nm}$

Où

N : quantité d'azote adsorbée

nm : quantité de la monocouche

σ : Épaisseur d'une seule couche moléculaire, habituellement prise égale à 0.354nm

Pour que cette extrapolation soit exacte, t-plot doit être linéaire sur un domaine raisonnable de t . Le volume des micropores a été calculé à partir de l'intercepte sur la courbe $V=f(t)$.

La surface des micropores a été obtenue à partir de la différence entre la surface spécifique BET et la surface spécifique externe, en utilisant la formule suivante :

$$\text{Volume de micropores}(\text{cm}^3/\text{g})=0.00155 \times \text{Intercepte}(\text{cm}^3/\text{g}) \quad (\text{V.8})$$

La pente t-plot est proportionnelle à la surface de l'échantillon en dehors des micropores, souvent appelée surface externe. La portion de l'aire de la surface calculée assignée

aux micropores est calculée comme étant la différence entre la surface totale, habituellement déterminée par la méthode de B.E.T et la surface externe.

La surface spécifique externe est la surface relative aux mésopores et macropores, elle est donnée par la pente de la droite de la région linéaire de la courbe $V=f(t)$ multiplié par un facteur de conversion pour avoir un résultat exprimé en m^2/g .

Ce facteur de conversion est égal à 15.47 il est calculé comme suit :

$$S(\text{m}^2/\text{g})=X \times 10^4/t \quad (\text{V.9})$$

Avec

X : volume d'azote liquide adsorbé (cm^3/g)

t : épaisseur de la couche adsorbée

On exprime X en fonction du volume adsorbé à l'aide de la relation suivante à T.P.N :

$$X = M \cdot V_{sp} \cdot V_{ads} / 22400 \quad (\text{V.10})$$

avec

M : masse molaire d'azote (28g/mole)

V_{sp} : volume spécifique de l'azote (1.2376cm³/g)

V_{ads} : volume adsorbé à T.P.N (cm³/g)

On obtient alors

$$S(\text{m}^2/\text{g}) = X \times 10^4 / t = M \cdot V_{sp} \cdot V_{ads} \times 10^4 / 22400 \times t \quad (\text{V.11})$$

V.2.10 /Composition chimique

La composition chimique est déterminée par plusieurs méthodes, parmi lesquelles on cite l'analyse par la fluorescence X. Les rayons X utilisés sont de longueur d'ondes comprises entre quelques dixièmes et quelques dizaines d'angström.

Mode opératoire :

Cette technique est basée sur l'interaction du rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes. Ces interactions conduisent à la réorganisation interne des électrons, responsables de l'émission d'un rayonnement caractéristique, qui va permettre de déterminer les atomes étudiés (aspect qualitatif).

La mesure de l'intensité des raies caractéristiques va quant à elle permettre de déterminer la composition centésimale de l'échantillon analysée (aspect quantitatif). La composition chimique des deux bentonites naturelle et activée est obtenue à l'aide d'un appareil à fluorescence X de marque *Phillips analytical*® selon la norme NFP15-467 à l'université de Tizi-Ouzou.

V.2.11/ Composition minéralogique

La composition minéralogique des assemblages peut être déduite par la diffraction des rayons X (DRX) ou par la transformée de fourrier (FTIR).

a) La diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse radiocristallographie permet l'identification des espèces cristallines comme les minéraux argileux.

La diffraction des rayons X est particulièrement adaptée à l'étude de la structure des argiles.

Mode opératoire :

Cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ donnée et les atomes ou groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un réseau cristallin. Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

Le faisceau de rayon X et de longueur d'onde λ de la raie **K α** du cuivre 1,546Å arrive sur l'échantillon et sera diffracté par des plans désignés par des indices de Miller (hkl) qui sont associés aussi aux pics de diffraction.

Après diffraction, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction. Dans ce spectre, on peut convertir les valeurs angulaires en espace basal d (en angström) en appliquant la loi de Bragg (V.12) et en utilisant la longueur d'onde λ de l'anode utilisée pour produire le rayonnement incident.

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \quad (\text{V.12})$$

Avec :

d : Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs

λ : Longueur d'onde des rayons X

θ : L'angle de diffraction

n : l'ordre de diffraction

Cette loi permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou minéral considéré.

Les distances sont mesurées sur les réflexions avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit. On peut obtenir des diffractions par les plans. Cette réflexion est d'autant plus intense que le plan est dense c'est-à-dire riche en atomes.

Ce faisceau diffracté sera détecté par un compteur à scintillation et enregistré en fonction de sa position angulaire ainsi on obtient un diagramme $I(2\theta)$ constitué de pics correspondants aux diffractions de Bragg par les plans d'indice hkl .

Dans une première étape l'interprétation qualitative des diagrammes de DRX permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature.

L'analyse des deux bentonites fut effectuée à l'université de Tizi-Ouzou par un diffractomètre X'pert Pro avec un tube radiogène céramique à anticathode de cuivre dont K_{α} [Å°]=1,5418

L'exploitation des résultats réalisé par :

-logiciel d'acquisition des data analytiq= data collector de P.analytical

-logiciel pour le traitement des données = High Score Plus de P.analytical

b) La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)

L'étude de l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR). Cette méthode d'analyse est considérée comme une technique complémentaire de la diffraction des rayons X.

Mode opératoire :

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle ne requiert que les mouvements de vibration.

Les vibrations peuvent être classées en deux catégories : les vibrations d'élongation et les vibrations de déformation.

Elle peut fournir des renseignements très précieux sur l'identification des liaisons internes de la structure, sur l'arrangement des groupements fonctionnels de surface et donc sur les substitutions susceptibles d'exister dans notre argile. L'étude des vibrations du réseau permet la connaissance de la position des bandes des groupements caractéristiques, comme elle permet aussi de différencier un matériau dioctaédrique d'un autre trioctaédrique.

Les spectres IRTF relatifs aux deux bentonites étudiées ont été réalisés à l'université de Tizi-Ouzou à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de fourrier Modèle SHIMADZU dans un domaine d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

V.3/Etude expérimentale de la rétention du zinc par la bentonite brute et activée

Ce travail basé sur l'interaction argile-polluant, a pour objectif d'étudier la fixation du zinc par les différentes bentonites (naturelle et activée au sodium Na) et de voir l'impact de l'activation de la bentonite sur la fixation des polluants et ce par l'étude de l'évolution de la rétention du zinc avec les propriétés structurales de ces différentes bentonites ainsi que les conditions opératoires dans lesquelles se déroule l'adsorption.

Rappel :

-La bentonite (montmorillonite) est un minéral phyllosilicates extensible de faible charge dans lequel des couches tétraédriques –Si et les couches octaédriques –Al sont combinées dans un rapport 2:1.

-Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge :

- (1) Une charge permanente ou structurelle de signe négatif liée aux substitutions ioniques Al^{3+} pour Si_4^+ dans T, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans O).
- (2) Une charge de surface de signe positif ou négatif variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux .

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces ;

A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique : H^+ se lie d'avantage par rapport à OH^- , une charge positive alors se développe.

A fort pH, une capacité d'échange cationique se développe. Les OH^- se lient d'avantage que H^+ et une charge négative se développe. A l'équilibre ou au point de charge zéro (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange.

L'adsorption à l'équilibre est schématisée par l'échange ionique suivant :

A un pH faible on aura la relation suivante : $MOH + H^+ = MOH_2^+$

A un pH élevé, on obtient : $MOH + OH^- = MO^- + H_2O$

La substitution isomorphique de Mg(II) ou de fer (II) pour Al(III) dans le site octaédrique provoque principalement une insuffisance de charge qui est compensée par la fixation des cations avec des quantités variables de l'eau d'hydratation à l'espace de couche intercalaire ; par conséquent la montmorillonite est caractérisée par une surface spécifique importante disponible pour l'adsorption d'un métal et une valeur de CCE élevée.

Cette charge structurale induite par la substitution isomorphe dans le treillis est généralement considérée comme étant une charge permanente par conséquent elle est indépendante du pH de la solution aqueuse.

Nous pouvons donc supposer que l'adsorption des cations métalliques par ce mécanisme d'échange ionique est indépendante du pH.

L'adsorption du cation métallique sur un site de surface hydroxyle est couplée à un dégagement de H^+ dans la solution, elle dépend fortement du pH et elle est favorisée par des valeurs élevées de pH. Par conséquent, ce mécanisme d'adsorption dépendant du pH peut correctement être interprété en le considérant comme une liaison forte à un site hydroxyle de surface hydrolysable sur les surfaces externes des particules de la montmorillonite.

Les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en polluants d'origine naturelle et artificielle dont la faible biodégradabilité rend le traitement biologique difficilement applicable, l'adsorption est le procédé le plus adéquat pour l'épuration des eaux usées industrielle.

L'adsorption est utilisée dans nombreux procédés tels que l'épuration et la dépollution ; nos expériences consistent à étudier les paramètres qui influent sur l'adsorption par l'argile à partir d'une solution artificielle de Zn.

La méthode de dosage choisit est la SAA, l'élément est dosé en mesurant l'intensité des raies émises. Afin d'effectuer une étude d'adsorption avec un contrôle des différents paramètres expérimentaux, les essais d'adsorption sont réalisés en batch (en discontinu) sur deux bentonites :

1/Echantillon de bentonite brute = échantillon A = Bent A

2/Echantillon de bentonite-Na = échantillon B = Bent B

Les expériences d'adsorption sont réalisées dans une série de fioles de 250 ml où nous mélangeons différentes masses connues des deux échantillons adsorbants à des solutions métallifères (Zn).

Les solutions mères de zinc sont préparées dans le but de les utiliser dans les dilutions successives nécessaires pour la préparation des solutions synthétiques utilisées dans les essais de sorption.

La solution synthétique mère de zinc a été obtenue en faisant dissoudre 4 g de sel de nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) dont $M = 261,44g/mol$ à 98% dans 1 litre d'eau distillée.

L'eau distillée que nous avons utilisée au cours de nos essais pour la préparation des solutions synthétiques de zinc est caractérisée par un pH variant entre 6,3 et 6,8.

Le pH des solutions métallifères est ajusté, avant l'adsorption, aux valeurs désirées par ajout de l'acide HCl 0,1N et de la soude NaOH (0,1N) ou de l'eau distillée.

V.4/Etude paramétrique de la rétention du zinc par la bentonite brute et activée

Plusieurs paramètres sont retenus pour cette étude d'adsorption du zinc par la bentonite dont la concentration en zinc, le pH, la masse de l'adsorbant et la température. Le temps de contact de l'adsorbant avec l'adsorbat n'a pas été retenu car d'après la littérature la cinétique de fixation du zinc sur l'argile naturelle ou activée n'est pas lente et le temps d'équilibre est estimé à 20mn. Ce temps correspond au maximum d'efficacité de l'adsorption du Zinc et donc au minimum des teneurs en zinc résiduel. La mesure de la teneur résiduelle en zinc pour chaque échantillon traité a été effectuée bien au-delà de 20 minutes de contact avec la bentonite.

Les conditions opératoires sont rapportées dans le tableau V.2 :

Tableau V.2 : Conditions opératoires

Echantillon, N°	pH	Masse de l'adsorbant (bentonite) (g)	Concentration en zinc l'adsorbat (mg/l)	Température °C
EXPERIENCE 1	variation du pH			
1		0,5	50	20
2	3	0,5	50	20
3	4	0,5	50	20
4	5	0,5	50	20
EXPERIENCE 2	Variation de la concentration en Zn			
5		0,5	50	
6	4	0,5	100	20
7	4	0,5	150	20
8	4	0,5	200	20
EXPERIENCE 3	Variation de la température			
9		0,5	50	20
10	4	0,5	50	40
11	4	0,5	50	60
12	4	0,5	50	80
EXPERIENCE 4	Variation de la masse de la bentonite			
13	4	0,5	50	20
14	4	1	50	20
15	4	1,5	50	20
16	4	2	50	20

Nous soumettons les différents mélanges obtenus à des agitations par une table d'agitation horizontale de marque IKAWERK HS 500 pendant 3 heures et à 200trs/mn.

Nous centrifugeons ces mélanges à l'aide d'une centrifugeuse de marque *Labofuge III Heraeus christ* pour la séparation des deux phases solide et liquide que nous filtrons par la suite sur papier filtre conçu à cet effet.

V.5/Méthode de Dosage

Le filtrat récupéré (une solution de nitrate de zinc après adsorption) est analysé ou dosé par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

La SAA ou spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques. Un apport d'énergie très important à l'aide d'une flamme conduit à une décomposition de l'échantillon à analyser.

Mode Opératoire :

La solution est pulvérisée dans une flamme où elle est transformée en vapeurs atomiques. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée, en général, la lampe à cathode creuse. La cathode est constituée par un échantillon de l'élément à doser (Cu, Zn, Mg, Pb ...); bombardée par des atomes d'un gaz (argon ou hélium), émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme.

L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément. Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence F bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence F . Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré.

La fraction absorbée du rayonnement incident est liée à la concentration de l'élément considéré par la loi Beer-Lambert formulée pour des concentrations C faibles par la forme:

$$A = k C L$$

Avec :

A : absorbance

K : est une constante de proportionnalité ou coefficient spécifique d'absorbance massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($l \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$)

C : concentration massique de l'élément dosé (mg/l)

L : longueur du chemin optique

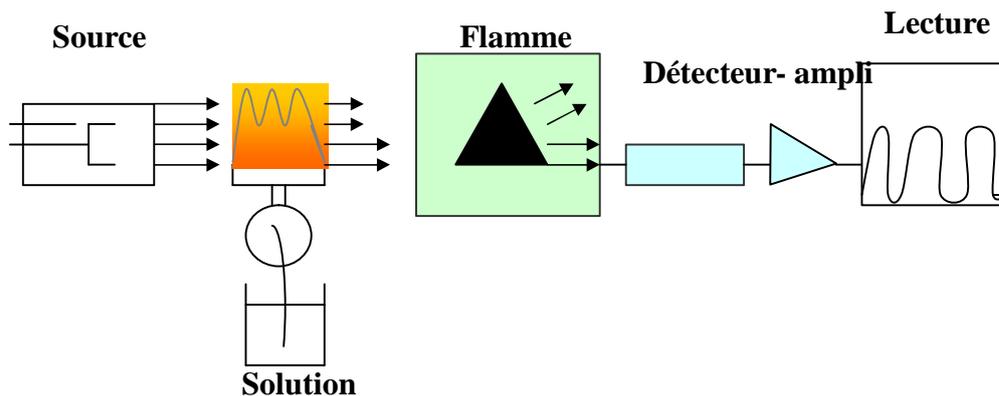


Figure V.4 : Schéma du procédé de la SAA d'analyse des solutions adsorbants/adsorbat

V.6/Détermination des quantités du Zinc adsorbé par les différentes bentonites

Si une masse m exprimée en grammes du solide adsorbant est en contact avec un volume V (cm^3) d'une solution de concentration initiale C_i en métal et de concentration C_e à l'équilibre, la quantité du métal adsorbé ou quantité de zinc fixée (Q) exprimée en (mg/g) est donnée par la méthode du reste suivant la formule suivante :

$$Q = \frac{(C_i - C_e) V}{m} \quad (\text{V.13})$$

Avec

C_i : Concentration dans les solutions initiales en mg de zinc /litre de solution de Nitrate de zinc

C_e : Concentration à l'équilibre ou finale en mg de zinc /litre de solution de Nitrate de zinc

V : Volume de solution expérimentale (ml)

m : Masse sèche de la prise d'essai d'argile (mg) adsorbant,

Mode Opératoire : On ajoute 50 ml de solution de Zn^{2+} à 50 mg /l ; 100 mg/l ; 50 mg/l ; 200 mg/l. Le mélange est agité à une vitesse de 200 tr/min et maintenu à une température de 20°C.

Le rendement d'adsorption est donné par :

$$R\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (V.14)$$

V.6/ Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par une masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption.

Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples : outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet son allure est représentative de

certaines phénomènes mis en jeu : adsorption monocouches ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

L'isotherme d'adsorption s'obtient à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant est Q_e exprimée en $\mu\text{moles/g}$.

L'isotherme d'adsorption du zinc est obtenue en traçant la courbe $Q_e = (C_e)$

Les modélisations mathématiques des isothermes les plus connues (classiques) sont celles de Freundlich, de Langmuir, de BET (Brunauer, Emmett et Teller) et de Temkin.

Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre ceux de BET et Temkin sont mieux adaptés à l'adsorption en multicouches.

V.7/ Modélisation par les plans d'expériences

Il est possible d'aboutir à des résultats optimaux en se basant sur les plans d'expériences.

Ceci présente de nombreux avantages :

- diminution du nombre d'essais
- nombre de facteurs étudiés suffisant
- détection des interactions entre facteurs
- Meilleures précisions sur les résultats
- Modélisation et optimisation des résultats

C'est dans cette optique que nous avons jugé utile d'introduire le plan d'expérience dans notre étude. Nous avons alors modélisé mathématiquement le phénomène par simulation de l'adsorption du zinc par la bentonite en utilisant le plan factoriel complet et le plan Box-Behnken pour une optimisation des résultats.

Chapitre VI

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

VI.1/Caractérisation de la bentonite

La bentonite naturelle utilisée est de couleur blanche pale, fine et légère au toucher

VI.1.1/Granulométrie

On constate d'après les résultats de mesure par granulomètre à laser que la distribution granulométrique de la bentonite naturelle est monomodale (figure VI.1 Distribution granulométrique de la bentonite naturelle..) avec un diamètre moyen de particules égal à 78,223 μm .

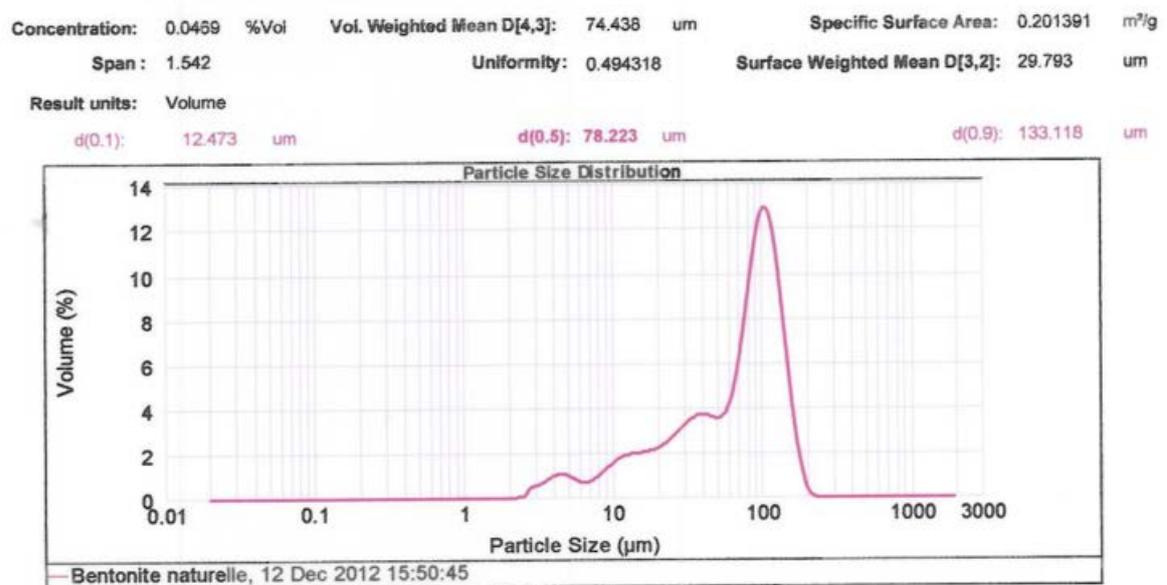


Figure VI.1: Distribution granulométrique de la bentonite naturelle

VI.1.2/Analyse morphologique de la surface de la bentonite

Le Microscopie électronique à balayage (MEB), nous permet d'obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de l'ordre de 0,01micron. Nous obtenons par cette méthode des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. Pour compléter cette analyse, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi quantitative sur la composition chimique de l'échantillon analysé.

VI.1.2.1/Analyse de la bentonite brute par le MEB

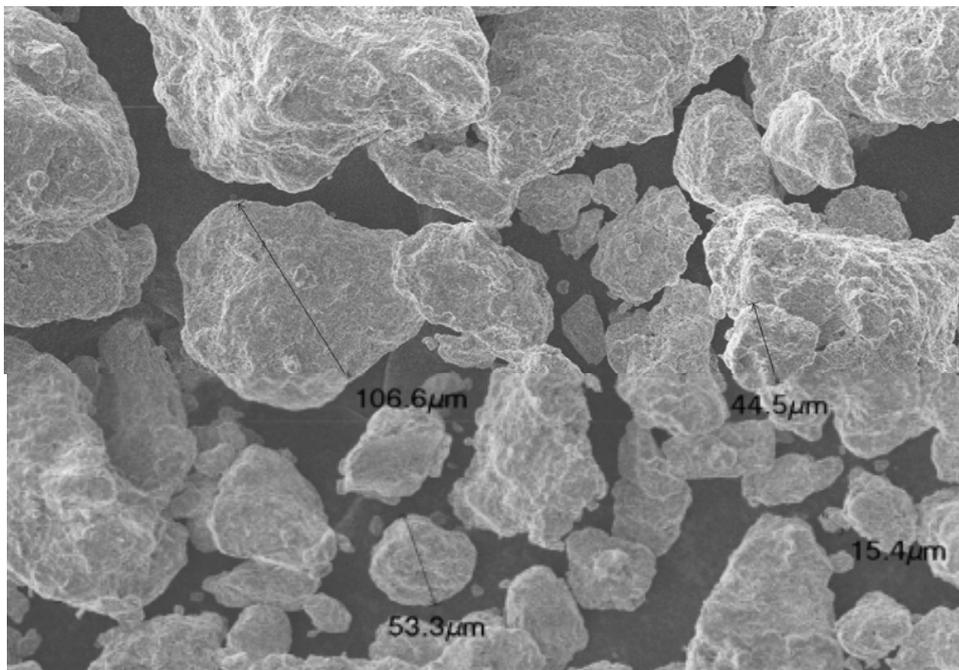


Figure VI.2: Vue d'ensemble des particules de bentonite Naturelle

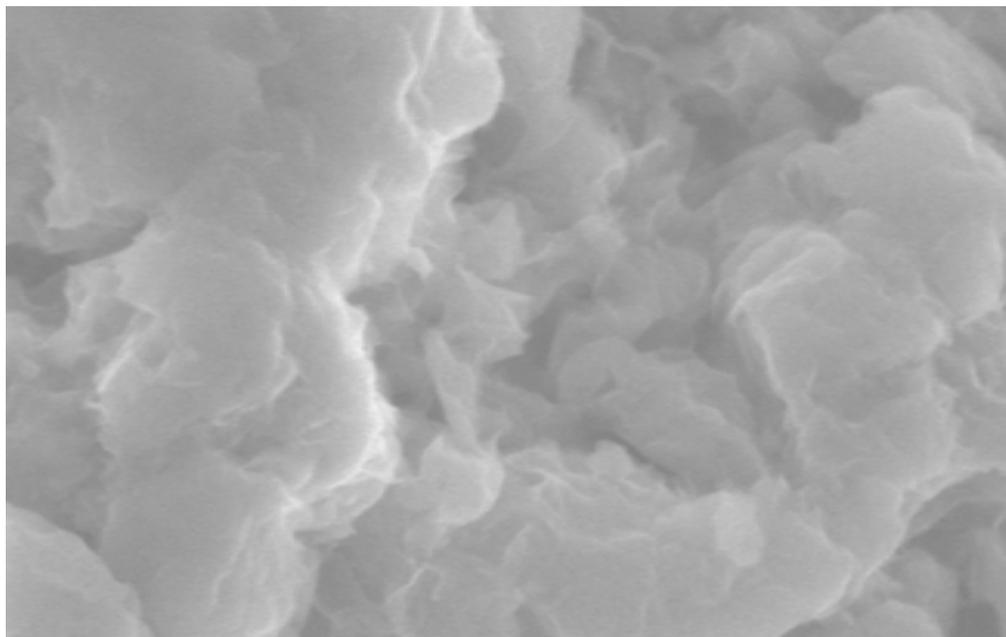


Figure VI.3: vue en détail d'une particule de la bentonite naturelle

D'après ces deux figures, il ressort que la bentonite brute présente une large distribution des tailles de grains allant de 15 à 107 μm .

VI.1.2.2/Analyse de la bentonite activée Bent-Na par le MEB

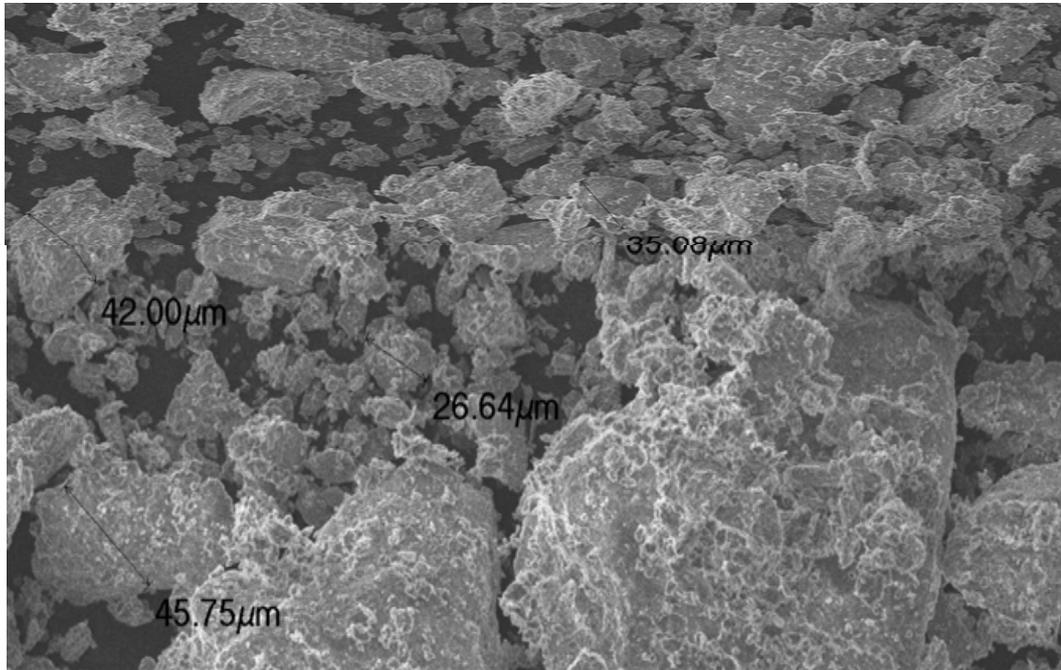


Figure VI.4: vue d'ensemble de l'échantillon de Bent-Na

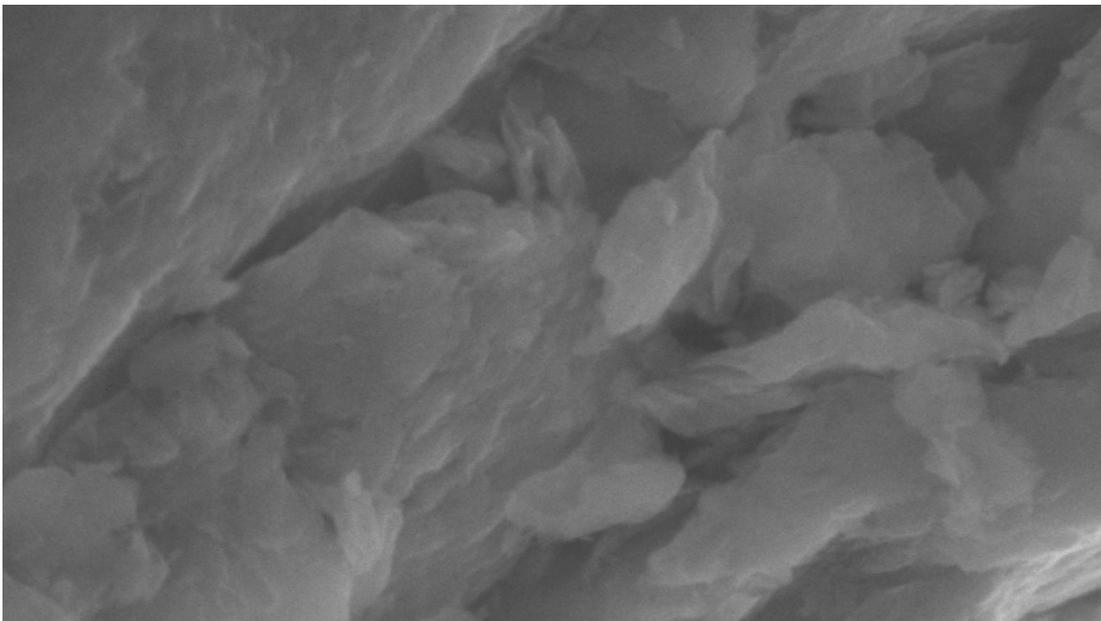


Figure VI.5: vue en détail de l'échantillon de bent-Na

Les figures ont révélé la présence d'une proportion plus importante de grains à faibles diamètres comparativement aux grains observées dans

l'échantillon de bentonite brute ceci est dû aux cassures générées lors la purification.

VI.1.3/ Humidité, pH, Colloïdalité et Indice de gonflement IG

Ces caractéristiques de la bentonite naturelle étudiée sont mentionnées dans le tableau VI.1 qui suit :

Tableau VI.1: propriétés de la bentonite naturelle Bent A

Paramètres	Humidité H%	Ph	Colloïdalité C%	Indice de gonflement IG
Valeurs	22,48	7,50	58	7,45

Le taux d'humidité assez élevé relevé peut être imputé à la présence de molécules d'eau qui s'intercalent entre les feuillets de la montmorillonite.

La grande valeur de colloïdalité indique que les particules constituantes de la bentonite sont fines.

VI.1.4/Capacité d'échange cationique CEC

Tableau VI.2 : Capacités d'échange cationiques des bentonites étudiées

Echantillon	Bentonite naturelle A	Bentonite sodique B
CEC (méq/100g)	69,99	82,68

La capacité d'échange cationique de la bentonite activée (B) au sodium est supérieure à celle de l'échantillon naturel ; cet état de fait peut être expliqué par l'impureté de la bentonite naturelle (A) qui présente un degré élevé de sel (impuretés) qui empêchent la saturation complète de ses sites d'échange cationique.

Le sodium est facilement échangeable d'où la plus grande capacité d'échange chez la bentonite (B).

VI.1.5/Analyse de la surface spécifique, du volume et de la taille des Pores

La surface spécifique, le volume et la taille des pores sont des paramètres importants dans la caractérisation des argiles, ils montrent les changements qui se produisent dans les structures des échantillons pendant les processus d'activation. La théorie de BET permet de déterminer la surface spécifique de la bentonite analysée et ce par traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement.

Afin de mettre en évidence la microporosité, on fait appel à la méthode **t-plot** qui décrit l'épaisseur statique t des couches adsorbées en fonction de la pression relative P/P_0 (Figures VI.6 et VI.7).

Le volume des micropores est déterminé à partir de l'intercepte sur la courbe $V=f(t)$ et la surface des micropores est obtenue à partir de la différence entre la surface de BET et la surface spécifique externe.

La surface externe est la surface relative aux méso et aux macropores, elle est donnée par la pente de la droite de la région linéaire de la courbe $V=f(t)$ Les expériences d'adsorption d'azote sur les échantillons des deux bentonites ont donné les représentations suivantes :

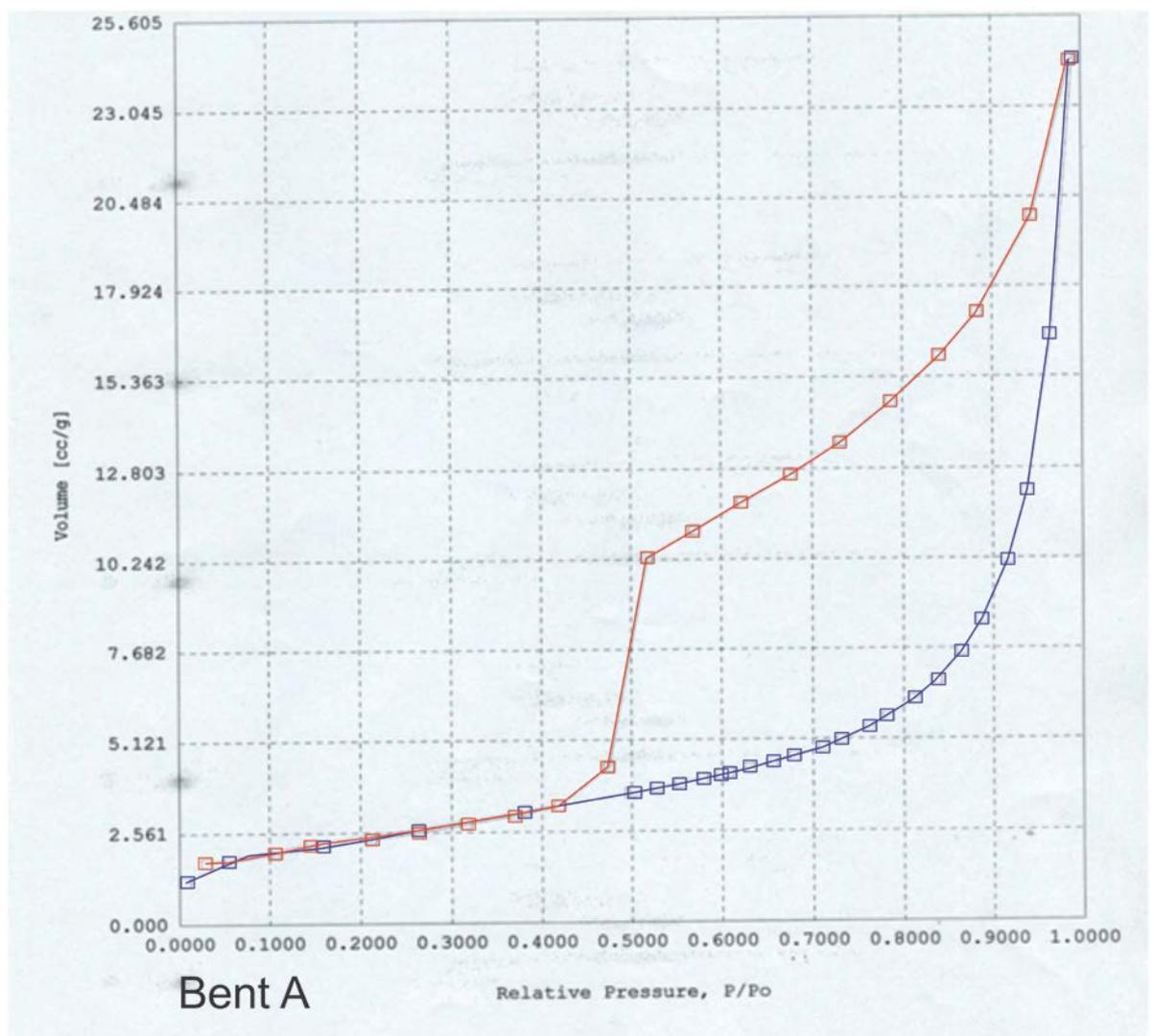


Figure VI.6 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite naturelle

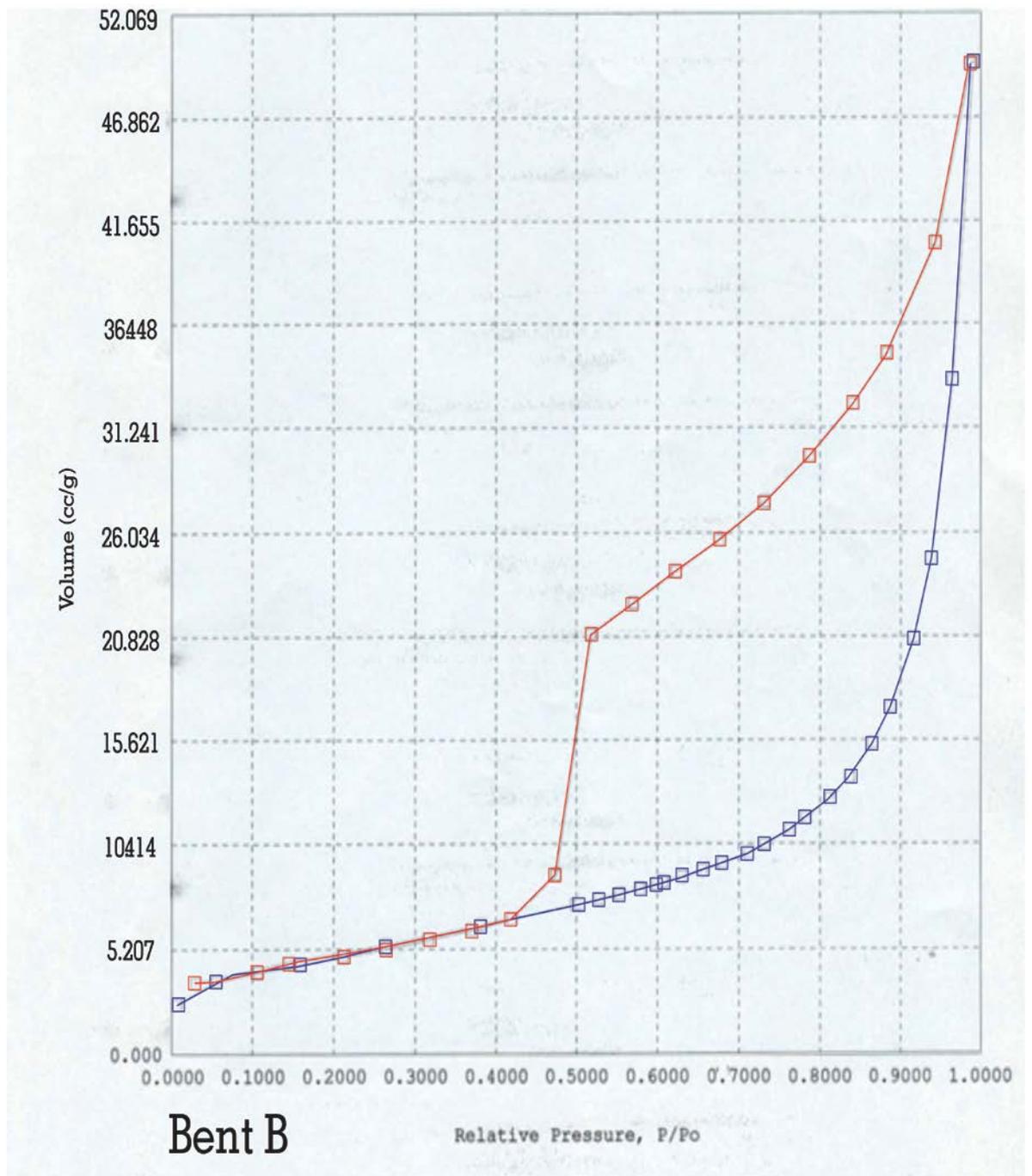


Figure VI.7 : isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite Bent-Na

Les isothermes des deux échantillons de bentonite étudiée ainsi obtenues sont du type 4 caractéristique des solides mésoporeux avec une boucle importante d'hystérésis du type H3 qui correspond à la condensation capillaire de l'azote liquide dans les mésopores.

On remarque aussi que les boucles d'hystérésis demeurent inchangées avec le traitement ; on peut conclure que le traitement de purification ne modifie pas de manière significative la porosité des particules d'argiles.

Les valeurs des surfaces spécifiques sont données par les résultats de l'étude de la transformée de BET de la figure VI.8

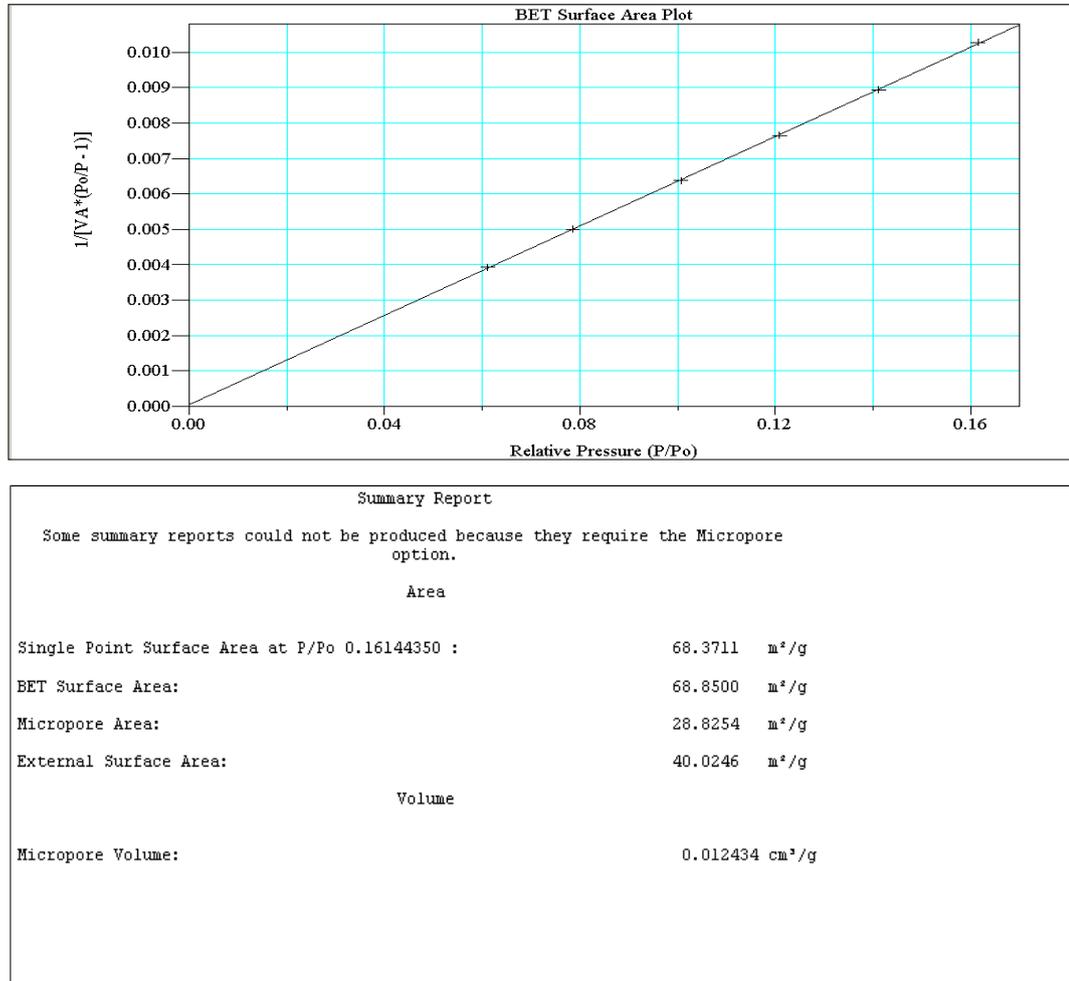


Figure VI.8: Représentation de la transformée de BET de la bentonite Bent-Na

Les propriétés texturales déduites des isothermes sont données dans le tableau VI.3 :

Tableau VI.3 : propriétés texturales des deux bentonites

Caractéristiques	Grandeurs	Bentonite naturelle	Bentonite activée
Surface en m ² /g	Surface spécifique BET	29.40	68.85
	Surface spécifique externe	26.61	40.0245
	Surface des micropores	2.77	28.8245
10 ³ Volume cm ³ /g	Volume du micro pores	1.35	0.012434

On constate que la bentonite activée (B) présente une surface spécifique plus importante que celle de la bentonite brute cette différence observée après traitement sodique est provoquée par l'échange cationique.

VI.1.6/Composition chimique

L'analyse des échantillons de bentonites étudiées (A et B) par spectroscopie de fluorescence X a donné les résultats suivants rapportés dans le tableau VI.4

Tableau VI.4 : Composition chimique des échantillons de bentonite

Composés	Composition chimique (%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
% massique Bent-brut=A	65,20	14,10	2,20	1,15	1,35	0,80	2,30
% massique Bent-Na =B	68,80	15 ,70	2,08	2,13	0,58	1,09	2,21

Tableau VI.5 : Composition chimique élémentaire (Haouzi .A 1997, Khalaf et al., 1997).

Composition En (%)	Bentonite de wyoming	Bentonite de Mzila de Mostaganem	Bentonite de Maghnia de Telemcen
SiO ₂	57.35	57.33	65.2
Al ₂ O ₃	20.02	15.39	14.10
Fe ₂ O ₃	3.93	2.21	2.30
Na ₂ O	1.27	0.17	1.15
K ₂ O	0.22	2.22	0.80
CaO	0.07	2.23	1.35
MgO	2.49	1.90	2.20
Σ %	85.65	81.66	87.10
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.86	3.73	4.60

Il est constaté :

- Une forte présence de silice et d'alumine ; Il est souvent rapporté dans des études sur les argiles que la valeur de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ représente le degré de pureté de bentonite en son contenu en montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5.

L'échantillon est de type bentonite relativement pauvre en Fe_2O_3 (2.30 %), contient plus de 65 % de SiO_2 et a une teneur en Al_2O_3 14.10%. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.60$. Il s'agit de matières silico-alumineuses avec prédominance de SiO_2 .

-Une diminution de la teneur en calcium dans la bentonite B qu'on peut expliquer par l'échange cationique du calcium par le sodium.

VI.1.7/Structure minéralogique des bentonites étudiées

VI.1.7.1/Structure minéralogique par la DRX

L'analyse de la bentonite brute (échantillon A ou Bent A) par la DRX a donné le résultat présenté dans la figure VI.9

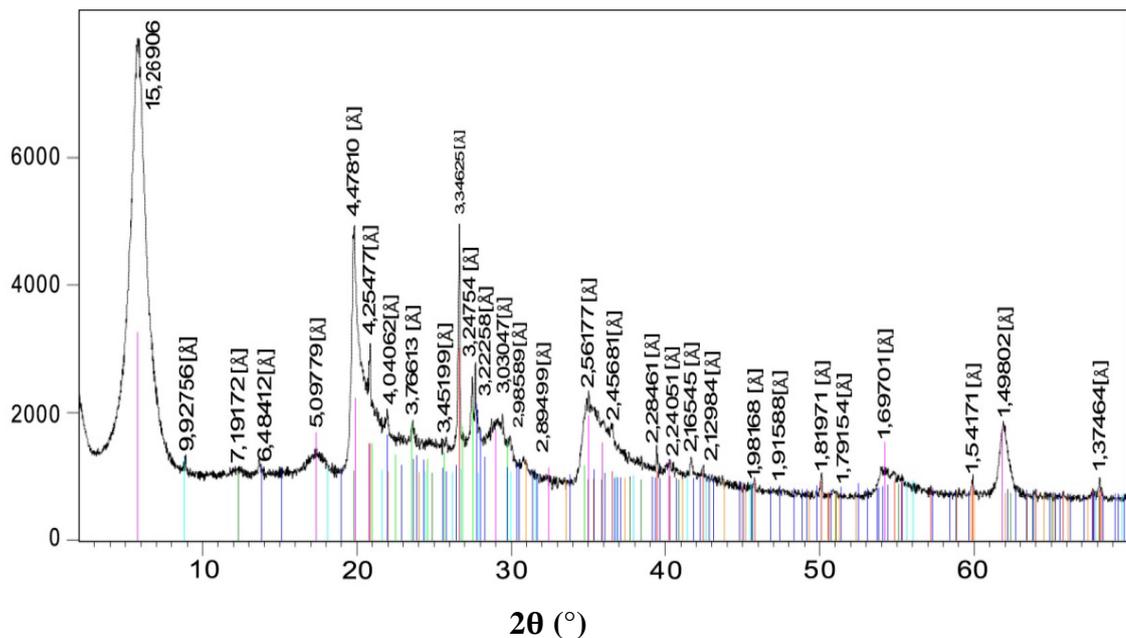


Figure VI.9 : Spectre RX de la bentonite brute échantillon A ou BentA

Tableau VI.6 : Angle de diffraction et distance inter-réticulaires de la phase argileuse

	Montmorillonite							Illite	
2θ (°)	19.81	23.60	25.78	27.65	34.99	41.67	61.88	34.99	53.99
d (Å)	4.47	3.76	3.45	3.22	2.56	2.16	1.49	25.9	1.69
Plan hkl	110.020	200	005	114	006	007	060	100	133

Tableau VI.7 : Angle de diffraction et distance inter-réticulaires des impuretés

Quartz							
2θ (°)	20.86	26.61	36.54	40.21	45.47	59.95	68.16
d (Å)	4.25	3.34	2.45	2.24	1.98	1.54	1.37
Plan hkl	320.221	101	117	111	201	211	203
Dolomite							
2θ (°)	21.98	30.90	59.95				
d (Å)	4.04	2.89	1.54				
Plan hkl	320.221	104	122.027				
Calcite							
2θ (°)	29.45	39.41					
d (Å)	3.03	2.28					
Plan hkl	104	113					

L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite A et l'utilisation des normes ASTM(voir en annexe) ont révélé la présence des minéraux suivants : Montmorillonite M, Illite I, Quartz Q, Dolomite D et Calcite C. Les distances réticulaires du diffractogramme de la bentonite brute correspondent à celles rapportées par les normes ASTM relatif à une bentonite montmorillonitique.

L'analyse de la bentonite activée au sodium Na (échantillon B ou Bentpur B) par la DRX a donné le résultat présenté dans la figure VI.10.

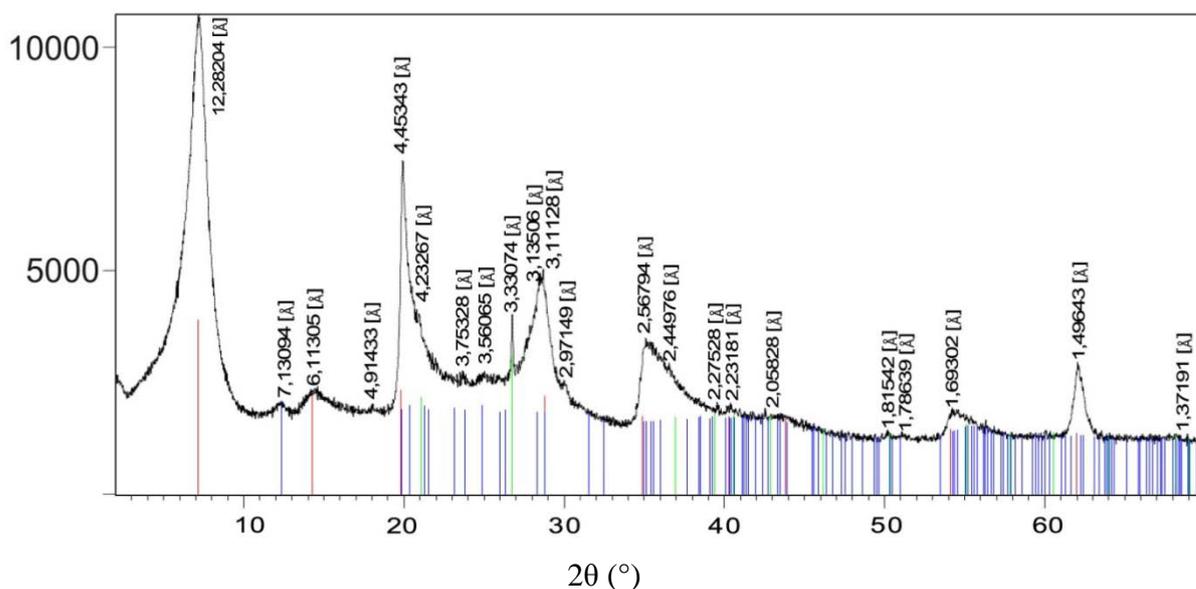


Figure VI.10 : Spectre RX de la bentonite Bent-Na

Tableau VI.8 : Angle de diffraction et distance inter-réticulaires de la phase montmorillonite de Bent-Na

2θ (°)	19.92	23.68	28.44	34.91	61.96
d (Å°)	4.45	3.75	3.14	2.57	1.49
Plan hkl	110.020	200	114	006	060

Le diagramme de la DRX de la bentonite activée (B) présente les mêmes pics que la bentonite brute (A). On constate que le minéral principal de l'argile demeure toujours la montmorillonite, le minéral non argileux (impureté), constituant l'échantillon purifié est principalement le quartz et ce en présence de la calcite et de la dolomite.

La diminution de l'intensité des raies correspondant au quartz ($d= 4.23 \text{ \AA}$, $\theta=20.86^\circ$), ($d= 3.34 \text{ \AA}$, $\theta=20.86^\circ$) est visible cela montre la diminution des proportions du quartz par la procédure de purification appliquée.

D'après les résultats, nous pouvons dire que le minéral prépondérant de la bentonite de Maghnia est un phyllosilicate mis en évidence par les réflexions caractéristiques des plans hkl

VI.1.7.2/structure minéralogique par Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des groupements fonctionnels y sont situés. Cette technique permet l'identification des minéraux argileux. Les spectres relatifs à la bentonite brute et purifiée sont donnés par les figures VI.11 et VI.12

Les bandes d'absorption observées confirment la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites ; parmi ces bandes nous citons celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al, Si-O-Mg, Al-Al-OH et Al-Mg-OH.

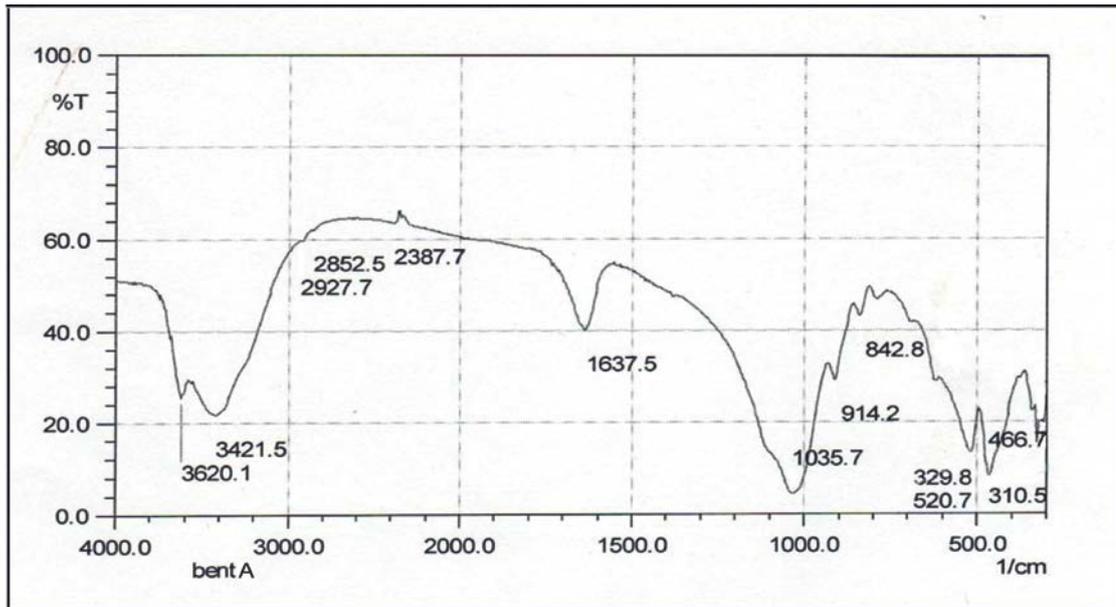


Figure VI.11 : Spectre infrarouge de la bentonite naturelle A

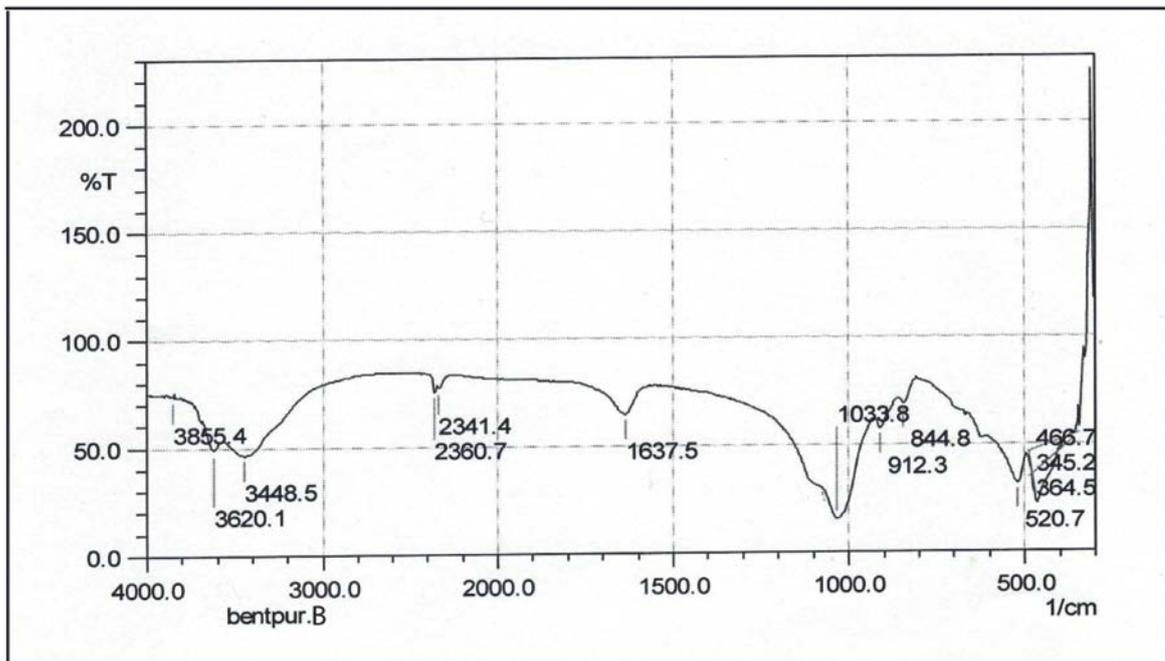


Figure VI.12: Spectre infrarouge de la Bent-Na

Les analyses physico-chimiques effectuées sur les échantillons montrent qu'il s'agit bien d'une montmorillonite.

VI.2/Etude paramétrique et représentation graphique de la rétention du Zinc par les deux bentonites

Le but de cette étude est de tester le pouvoir de sorption du Zinc par les deux bentonites :

Les paramètres retenus : le pH, la masse de la bentonite, les concentrations initiales en cations métalliques du zinc et la température.

Le calcul par la méthode du reste du rendement R , résultat de l'adsorption du zinc sur les différentes bentonites, est donné sous forme de tableaux dans les différentes conditions opératoires précitées.

VI.2.1/Effet de la variation du pH sur la rétention du zinc

Expérience 1 : Variation du pH

Tableau VI.9: Rendement d'adsorption par la bentonite naturelle A

ECHANT	pH	M	T°C	C _i mg/l	C _f mg/l	R% = [(C _i - C _f)/C _i]*100
A1	2	0.5	20	50,00	25,38	49.24
A2	3	0.5	20	50,00	5,51	88,98
A3	4	0.5	20	50,00	3,28	93,44
A4	5	0.5	20	50,00	3.22	93.56

Tableau VI.10: Rendement d'adsorption par la bent-Na B

ECHANT	pH	m	T°C	C _i mg/l	C _f mg/l	R%=(C _i - C _f)/C _i *100
B1	2	0.5	20	50,00	2.70	94.56
B2	3	0.5	20	50,00	0.07	95.02
B3	4	0.5	20	50,00	1.29	97.43
B4	5	0.5	20	50,00	1.321	97.37

L'adsorption du zinc est influencée de manière importante par le pH initial de la solution aqueuse. Avec l'augmentation de pH le mécanisme principal passe de l'échange ionique à la complexation de surface sur les sites de charge.

Lorsque le pH augmente, l'espèce aqueuse dominante de Zn²⁺ change en faible charge ; ces espèces sont d'une compétitivité plus faible pour l'échange ionique.

Pour l'échantillon de bentonite naturelle A, la fixation de zinc a atteint un maximum à un pH proche de 4, puis on constate une légère diminution pour les valeurs de pH supérieures à 4 ; cette légère diminution est due probablement à la précipitation du Zinc.

Le rendement d'adsorption du zinc sur la bentonite purifiée (échangée) Na est proche mais reste supérieur à celui de la bentonite brute pour une même valeur de pH ceci s'expliquerait par l'existence d'un échange entre les ions Na et le Zinc.

Le pH de la phase aqueuse semble être un facteur de contrôle dans l'adsorption du zinc sur les échantillons étudiés. Cela est dû aux groupes hydroxyles Si-OH et Al-OH situés le long des bords des minéraux argileux qui sont des sites significatifs d'adsorption.

Les représentations graphiques des résultats d'analyse d'adsorption sur l'échantillon naturel A et l'échantillon naturel B sont données par les graphes de ci-dessous :

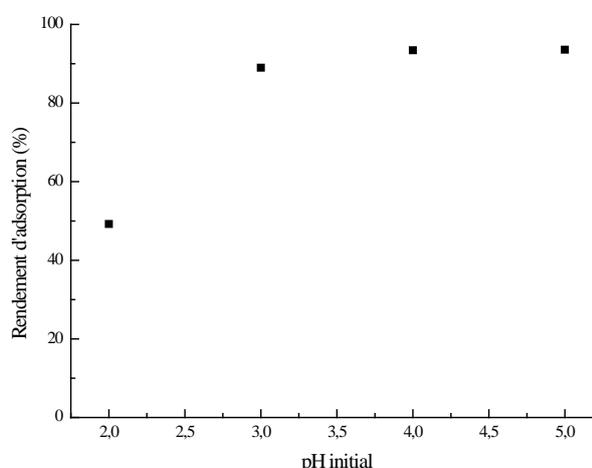


Figure VI.13: Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite naturelle en fonction de pH initial.

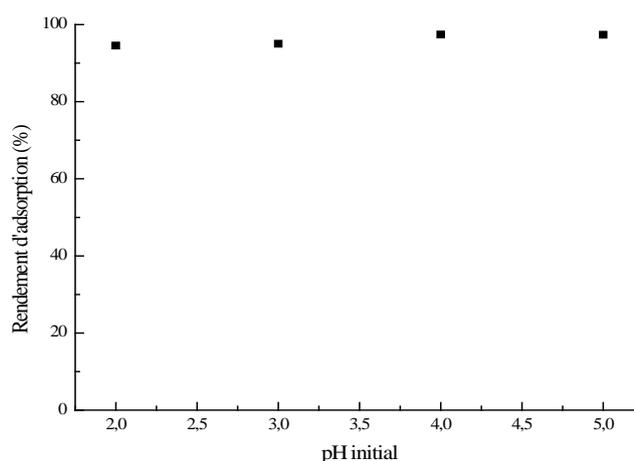


Figure VI.14 : Rendement d'adsorption du zinc par la Bent-Na en fonction du pH initial.

VI.2.2/Effet de la variation de la concentration du zinc sur la rétention du zinc

Expérience 2 : Variation de la concentration initiale C_i en Zn

Tableau VI.11: Rendement d'adsorption par la bentonite naturelle A en fonction de [Zn]

ECHANT	pH	m	T°	C_i mg/l	C_f mg/l	$R\% = C_i - C_f / C_i$
A5	4	0.5	20	50,00	3,28	93,44
A6	4	0.5	20	100,00	12,04	87,96
A7	4	0.5	20	150,00	19,43	87,05
A8	4	0.5	20	200,00	47,00	76,5

Tableau VI.12 : Rendement d'adsorption par la Bent-Na B en fonction de [Zn]

ECHANT	pH	m	T°	C_i mg/l	C_f mg/l	$R\% = (C_i - C_f) / C_i$
B5	4	0.5	20	50,00	1.29	97.43
B6	4	0.5	20	100,00	2.63	97.27
B7	4	0.5	20	150,00	1.18	96.81
B8	4	0.5	20	200,00	6.66	96.67

L'effet de charge est l'un des paramètres usuels les plus étudiés dans le cas de l'étude de la rétention d'un polluant par un adsorbant, souvent le comportement de l'adsorbant vis-à-vis du polluant diffère dans le cas de faible charge comparativement à des moyennes charges ou à des charges élevées.

Dans le cas de l'étude des deux bentonites, on observe que les échantillons de bentonite présentent les mêmes profils d'adsorption dans les essais ou la charge initiale en Zn étant de (50mg/l).

Néanmoins, le rendement d'adsorption diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale de Zn, ceci s'explique par le fait que dans les solutions diluées la mobilité des ions Zn^{2+} est grande; ainsi l'interaction de cet ion avec l'adsorbant augmente, plus l'effet de saturation

Les représentations graphiques des résultats d'analyse d'adsorption sur l'échantillon naturel A et l'échantillon naturel B sont données par les graphes de ci-dessous :

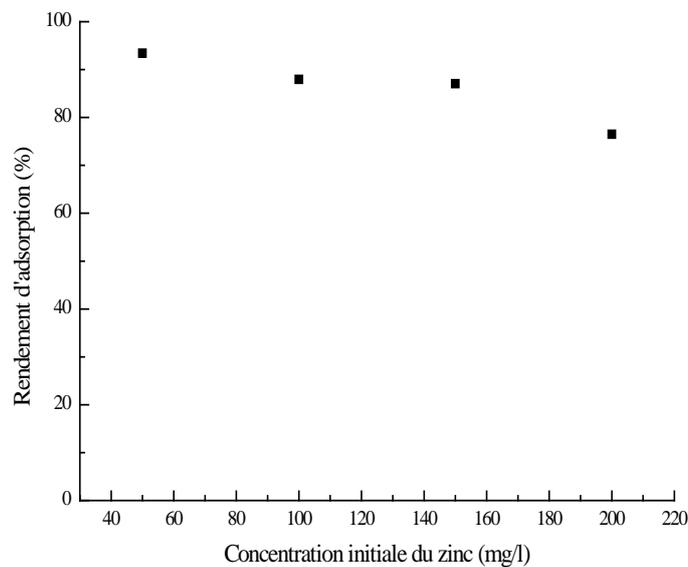


Figure VI.15 : Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite naturelle en fonction de la concentration initiale du zinc.

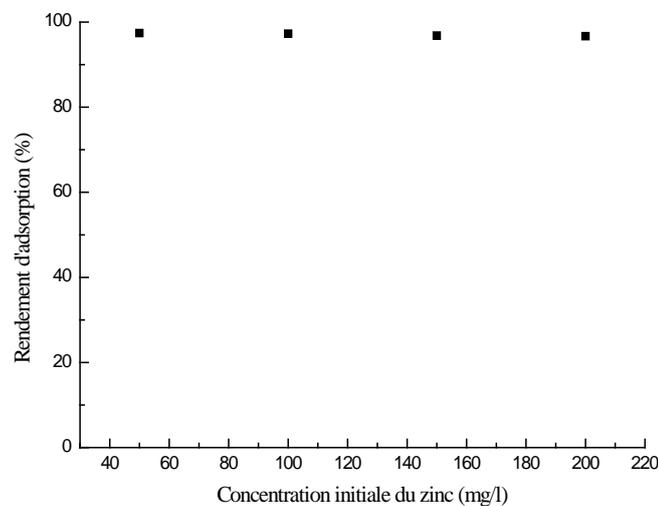


Figure VI.16: Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite activée B en fonction de la concentration initiale C_i du zinc.

VI.2. 3/Effet de la variation de la température sur la rétention du zinc

Expérience 3 : Variation de la Température T°

Tableau VI.13 : Rendement d'adsorption par la bentonite naturelle A en fonction de T°

ECHANT	pH	m	T°C	C _i mg/l	C _f mg/l	R%= (C _i - C _f) / C _i *100
A9	4	0.5	20	50,00	3,28	93,44
A10	4	0.5	40	50,00	3,37	93,26
A11	4	0.5	60	50,00	7.39	85.22
A12	4	0.5	80	50,00	10,12	79,76

Tableau VI.14: Rendement d'adsorption par la Bent-Na = échantillon B en fonction de T°

ECHANT	Ph	m	T°C	C _i mg/l	C _f mg/l	R%= (C _i - C _f) / C _i *100
B9	4	0.5	20	50,00	1.29	97.43
B10	4	0.5	40	50,00	1.25	97.65
B11	4	0.5	60	50,00	2.72	94.56
B12	4	0.5	80	50,00	7.39	85.22

Les représentations graphiques des résultats d'analyse d'adsorption sur l'échantillon naturel A et l'échantillon activé B sont données par les graphes de ci-dessous :

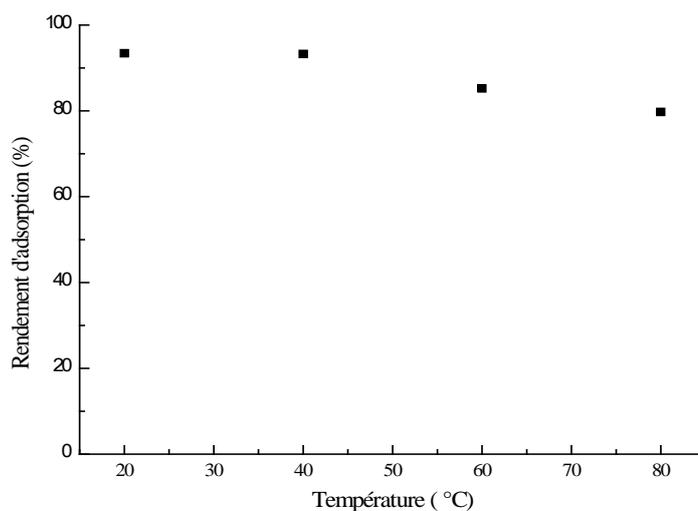


Figure VI.17 : Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite naturelle en fonction de la température.

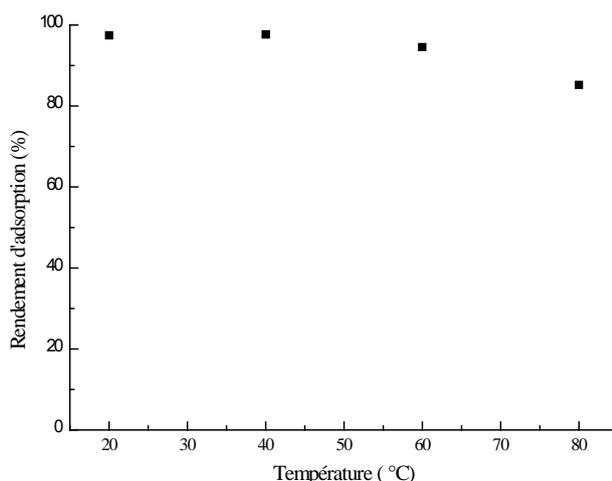


Figure VI.18: Rendement d'adsorption du zinc par la Bent-Na en fonction de la température.

La température influe sur le phénomène d'adsorption, selon la valeur de la température la rétention est réalisée en physisorption ou en chimisorption.

VI.2.4/Effet de la variation de la masse du sorbant sur la rétention du zinc

Expérience 4 : Variation de la masse m de l'adsorbant

Tableau VI.15 : Rendement d'adsorption par la bentonite naturelle A en fonction de m

ECHANT	pH	M	T°	C _i mg/l	C _f mg/l	$R\% = (C_i - C_f) / C_i * 100$
A13	4	0.5	20	50,00	3,28	93,44
A14	4	1	20	50,00	4,53	95.06
A15	4	1.5	20	50,00	2,47	95.62
A16	4	2	20	50,00	1,68	96,64

Tableau VI.16 : Rendement d'adsorption par la Bent-Na B en fonction de m

ECHANT	pH	M	T°	C _i mg/l	C _f mg/l	$R\% = (C_i - C_f) / C_i * 100$
B13	4	0.5	20	50,00	1.29	97.43
B14	4	1	20	50,00	2.28	98.75
B15	4	1.5	20	50,00	3.46	98.02
B16	4	2	20	50,00	2.14	98.12

Les représentations graphiques des résultats d'analyse d'adsorption sur l'échantillon naturel A et l'échantillon Bent-Na ou échantillon B sont données par les graphes de ci-dessous :

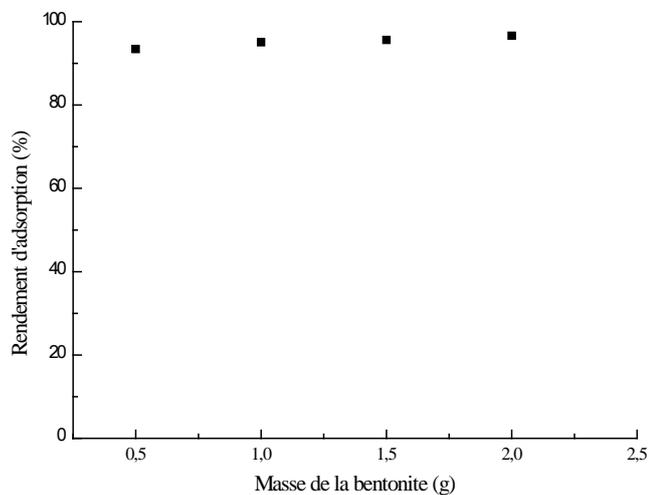


Figure VI.19 : Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite naturelle en fonction de la masse de la bentonite naturelle.

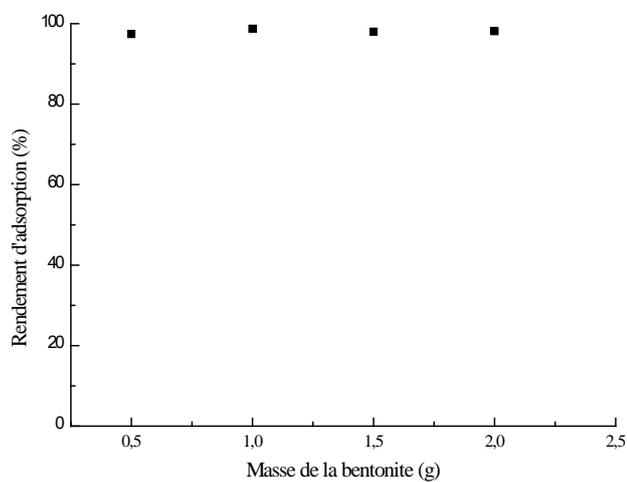


Figure VI.20 : Rendement d'adsorption du zinc par la bentonite activée en fonction de la masse de la Bent-Na.

L'effet de la masse de l'adsorbant m sur l'adsorption de Zn a été vérifié. Le volume de la solution (50 ml) a été maintenu constant, et les valeurs des masses des adsorbants utilisés variées de 0,5 à 2 g ; l'effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption est visible : plus la quantité de la bentonite est grande plus le rendement d'adsorption est grand, donc la quantité Zn adsorbée augmente avec la quantité de bentonite dans les solutions de nitrates de Zinc , car on aura davantage de sites d'adsorption susceptibles de fixer les ions Zn^{2+} . Un rapport m/v supérieur ou égal à 2 est nécessaire, d'après les résultats expérimentaux, pour avoir une meilleure adsorption.

Les courbes représentatives de l'évolution du rendement d'adsorption du zinc par les différentes bentonites étudiées et pour les différents paramètres retenus montrent l'augmentation du rendement R avec le pH initial de la solution aqueuse et la masse de l'adsorbant ; elles illustrent aussi les faibles variations du rendement avec l'augmentation de la concentration initiale du zinc et la température par un faible décroissement de faible importance ; les paramètres opératoires les plus influents sont la masse d'adsorbant et le pH initial de la solution.

Ayant observé des rendements proches pour l'adsorption du zinc par les différents échantillons de bentonites et pour une dépollution écologique et plus économique nous avons retenu la bentonite naturelle pour l'étude paramétrique et l'optimisation de l'adsorption.

VI.3/ Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles d'adsorption sont représentés par des équations mathématiques proposées par plusieurs auteurs pour la description des équilibres d'adsorption des systèmes adsorbant-adsorbât donnés dans des conditions bien déterminées.

Des modèles tels que les isothermes de Freundlich ou de Langmuir sont souvent employées pour décrire l'adsorption de contaminants (métaux ou produits organiques).

Nous avons modélisé selon l'équation de Langmuir, de Freundlich et de Temkin les données de l'adsorption de Zn dans le domaine de concentration utilisées.

VI.3.1/Etablissement des isothermes d'adsorption

Les isothermes sont représentées sur un diagramme donnant la quantité de soluté adsorbée (mg /g) en fonction de la concentration de solution à l'équilibre (mg/l) à une température donnée. L'équilibre est atteint quand la concentration de la solution reste constante au cours du temps. L'isotherme d'adsorption est donnée par la courbe $Q_e = f(C_e)$

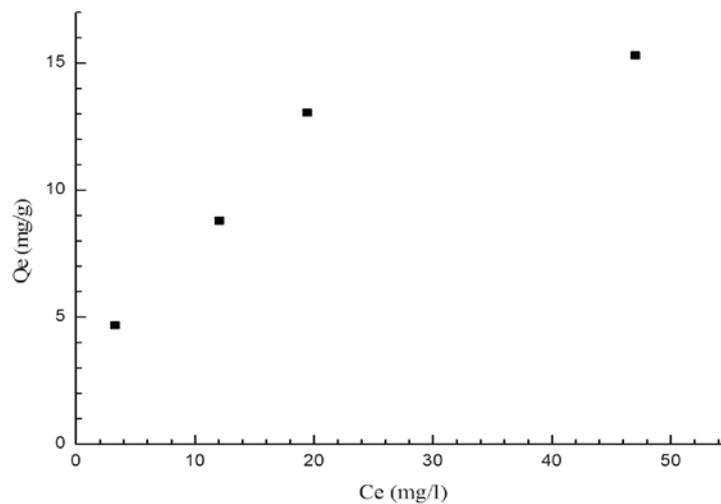


Figure VI.21: Isotherme d'adsorption du zinc sur la bentonite naturelle A.

a) Linéarisation par modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left[\frac{1}{Q_m} \right] \cdot C_e + \frac{1}{(K_L \cdot Q_m)} \quad \text{(VI.1)}$$

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l) ;

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre, exprimée en (mg/g) ;

Q_m : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, exprimée en (mg/g) ;

K_L : Paramètre de Langmuir.

On trace la droite $C_e / Q_e = f(C_e)$ et à l'aide de la pente, on détermine les valeurs de la capacité de la monocouche Q_m et du paramètre de Langmuir K_L par le logiciel Origin .

La courbe (la figure VI.22) est une droite de la forme $y = A x + B$, avec Le facteur de détermination R^2 .

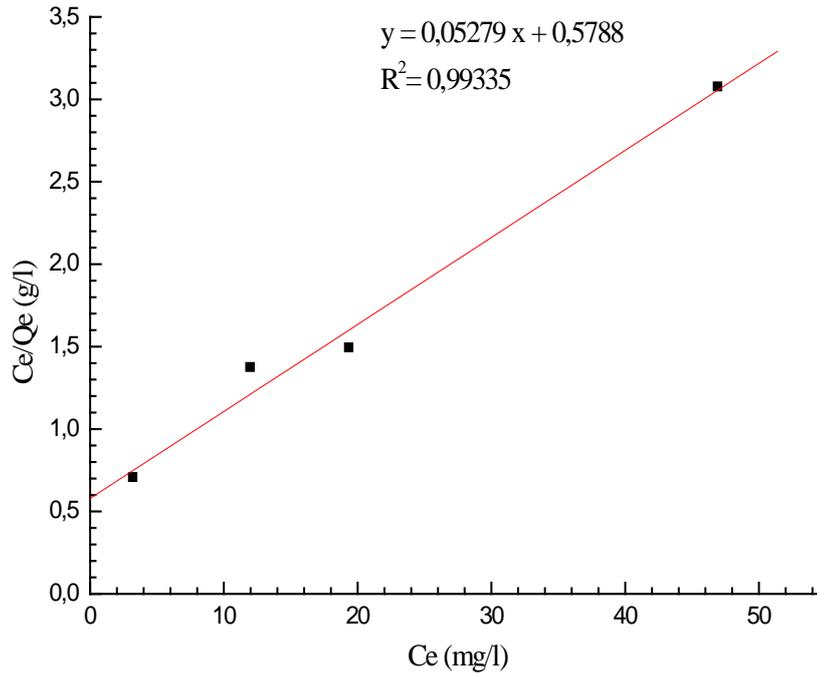


Figure VI.22 : Isotherme d'adsorption du zinc sur la bentonite naturelle à 20°C selon le modèle de Langmuir.

Avec

$$Y = 0,5279 X + 0,5788 \quad \text{Avec} \quad \begin{cases} R^2 = 0,99335 \\ A = 0,05279 \text{ et} \\ B = 0,5788 \end{cases}$$

$$= \left[\frac{1}{Q_m} \right] \cdot C_e + \frac{1}{(K_L \cdot Q_m)} \quad \text{Avec} \quad \begin{cases} \frac{1}{Q_m} = 0,05279 \Rightarrow Q_m = 18,3356 \text{ mg/g} \\ \frac{1}{K_L \cdot Q_m} = 0,5788 \Rightarrow K_L = 0,0912 \end{cases}$$

b) Linéarisation par modèle de Freundlich

$$\ln Q_e = \left(\frac{1}{n} \right) \ln C_e + \ln K_F \quad (\text{VI.2})$$

En utilisant l'équation (VI.2) de ci-dessus, on peut déterminer les paramètres de Freundlich K_F et $1/n$.

K_F : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide, et $1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

On trace la courbe $\ln Q_e = f(\ln C_e)$, on obtient une droite de la forme $y = A x + B$

(Figure VI.23) , où $1/n$ est la pente de la droite et K_F est l'ordonnée à l'origine.

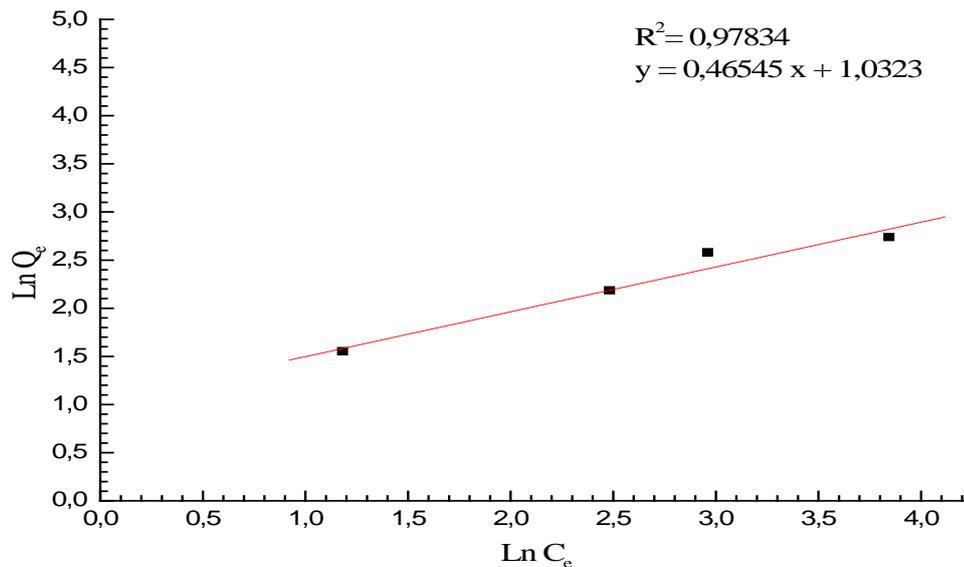


Figure VI.23 : Isotherme d'adsorption du zinc sur la bentonite naturelle à 20°C selon le modèle de Freundlich.

$$Y = 0,46545 x + 1,0323 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} R^2 = 0.97834 \\ A = 0,46545 \\ B = 1,0323 \end{cases}$$

$$\ln Q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e + \ln K_F \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \frac{1}{n} = 0,46545 \Rightarrow \frac{1}{n} = 0,46545 \\ \ln K_F = 1,0323 \Rightarrow K_F = 2,8075 \end{cases}$$

c) Linéarisation par modèle de Temkin

L'équation de linéarisation du modèle de Temkin est :

$$Q_e = \left[Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \cdot \ln C_e + \left[Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \cdot \ln K_0 \quad (\text{VI.3})$$

On trace la droite $Q_e = f(\ln C_e)$ (figure VI.24), puis, on détermine les valeurs de ΔQ et K_0 .

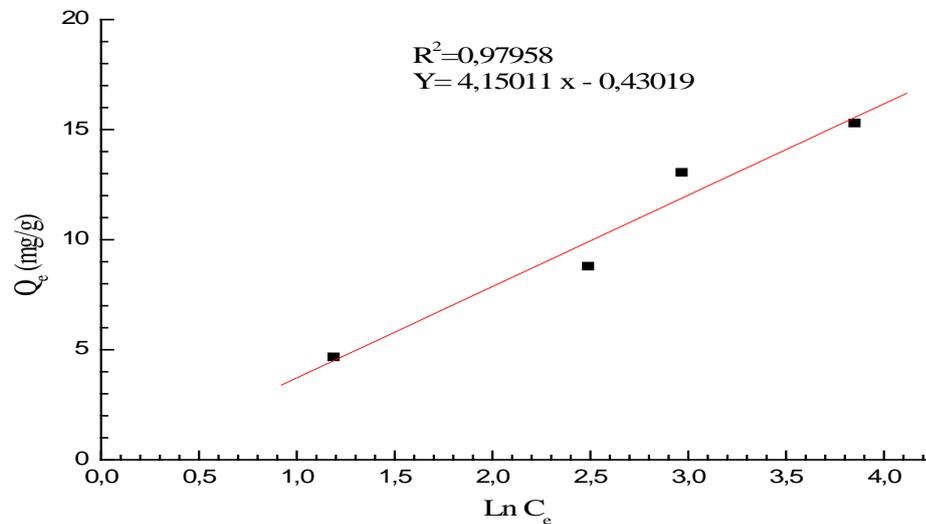


Figure VI.24: Isotherme d'adsorption du zinc sur la bentonite naturelle à 20°C selon le modèle de Temkin.

$$Y = 4,15011 x - 0,43019 \text{ avec } \begin{cases} R^2 = 0,9758 \\ A = 4,15011 \\ B = -0,43019 \end{cases} ,$$

Sachant que :

$$T = 293^\circ\text{K}, R = 8,314 \text{ J/mol } ^\circ\text{K}, \quad Q_m = 18,3356 \text{ mg/g (à partir du modèle de Langmuir)}$$

$$\Delta Q = 10,762 \text{ kJ/mol}$$

$$\left[Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] = 4,15011 \Rightarrow \ln K_0 = -0,103657 \Rightarrow K_0 = 0,90153$$

Tableau VI.17 : Valeurs des paramètres des modèles d'adsorption de Zn par la bentonite naturelle à 20°C.

T (°C)	Modèle de Langmuir		Modèle de Freundlich		Modèle de Temkin	
	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	1/n	K_F	ΔQ	K_0
20°C	18,3356	0,0912	0,46545	2,8075	10,762	0,90153

Les figures VI.22, VI.23, VI.24 montrent les courbes linéarisées de la transformée de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du Zinc sur l'échantillon de bentonite naturelle dont les résultats de rendement d'adsorption sont les plus satisfaisants.

Les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ainsi tracées, permettent d'obtenir par régression linéaire les valeurs des constantes (K , Q_{\max} , K_f et $1/n$, K_0 , ΔQ); Ces valeurs sont données dans le tableau de ci-dessus.

La modélisation des isothermes d'adsorption de Zn sur les échantillons de bentonites étudiées a donné des résultats qui concordent beaucoup mieux avec le modèle de Temkin.

L'isotherme d'adsorption pour les deux bentonites étudiées est non linéaire. L'adsorption non linéaire est caractéristique d'une affinité décroissante adsorbant / adsorbat.

Le fait que l'adsorption du Zn par les deux bentonites ne soit pas linéaire dans les conditions opératoires de cette étude est une indication de l'existence de différents sites d'adsorption ou de complexes. Cependant on remarque malgré l'homogénéisation de la bentonite par les Na^+ , l'échange ionique n'est pas le seul mécanisme contrôlant la fixation du Zn dans les conditions opératoires considérées ; le pH élevé de la solution aqueuse peut favoriser la formation de complexes de sphère interne avec les groupes silanol et aluminol de surface .

VI.4/Résultats de Modélisation par plans d'expériences

Par soucis d'économie et par souci de préservation de l'environnement, nous avons voulu éviter l'utilisation des produits chers et contaminants nécessaire à l'activation de la bentonite et à l'amélioration du rendement de l'adsorption. Nous avons alors pensé à optimiser l'adsorption du Zn par la bentonite naturelle et ce par l'étude de l'influence des paramètres d'entrées. A cet effet le plan d'expérience nous a paru la méthode la plus adéquate.

La méthodologie consiste à fabriquer un modèle approximatif qui apportera plus d'éléments d'informations avec moins d'expériences à l'expérimentateur.

Les expériences sont planifiées dans cette étude selon deux modèles :

- 1- un plan factoriel complet à deux niveaux du premier degré
- 2- un plan d'expérience de surface de réponse de Box-Behnken qui est du deuxième degré. Ces modèles permettent de planifier l'étude avec un minimum d'expérience.

VI.4.1/Plan factoriel complet 2³

Dans ce cas le plan d'expérience considérée est égal à 2³ donc à 8 essais ; D'après les résultats de notre étude expérimentale, les paramètres influençant le rendement d'adsorption du zinc sur l'échantillon A sont le pH initial de la solution, la concentration initiale C_i en Zn de la solution nitrate de zinc et la Masse m de l'adsorbant.

Le modèle mathématique adopté pour établir la relation du rendement avec les paramètres cités est donné par le polynôme suivant :

Le rendement d'adsorption peut être développé suivant une fonction polynomiale du type :

$$R(\%) = a_0 + a_1m + a_2pH + a_3C_0 + a_{12}mpH + a_{13}m.C_0 + a_{23}pH.C_0 + a_{123}m.C_0.pH$$

Les variations du rendement peuvent être exprimées également en fonction des variables réduites (adimensionnelle) X₁, X₂, X₃ par l'expression suivante :

$$R = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{23}A_2A_3 + A_{123}X_1X_2X_3$$

Où A₀, A₁, A₂, A₃, A₁₂, A₁₃, A₂₃, A₁₂₃ sont des constantes à déterminer

a) Domaine expérimental (D)

Les niveaux hauts et bas de chaque paramètre sont définis comme l'indique le tableau VI.18.

Tableau VI.18 : Domaine de variation des paramètres d'étude.

Paramètres	Valeurs réduites	Données expérimentales	
		Valeurs inférieures (Min)	Valeurs supérieures (Max)
pH initial de la phase aqueuse	X ₁	2	5
Concentration initiale C _i du zinc (mg/l)	X ₂	50	200
Masse de la bentonite m (g)	X ₃	0,5	2

Il faut rappeler que le temps d'agitation, la température ont été fixés à 1 heure, 20°C respectivement et que les valeurs des paramètres réduits X_i varient entre (-1) et (+1)

Les résultats des rendements d'adsorption du zinc en fonction des paramètres considérés sont illustrés dans le tableau VI.19.

b) Paramètres réduits

Le plus souvent on utilise pour tous les plans des variables centrées réduites plutôt que les variables mesurées en unité d'origine ; cela revient à faire un changement d'origine et un changement d'unité avec

$$X_1 = \frac{pH - \frac{pH_{max} + pH_{min}}{2}}{\frac{pH_{max} - pH_{min}}{2}} ; \quad X_2 = \frac{C_{Zn} - \frac{C_{max} + C_{Zn_{min}}}{2}}{\frac{C_{Zn_{max}} - C_{Zn_{min}}}{2}} ;$$

$$X_3 = \frac{m_{Bent} - \frac{m_{Bent_{max}} + m_{Bent_{min}}}{2}}{\frac{m_{Bent_{max}} - m_{Bent_{min}}}{2}}$$

Les expressions des paramètres réduits sont :

$$X_1 = \frac{pH - \frac{5 + 2}{2}}{\frac{5 - 2}{2}} ; \quad X_2 = \frac{C_{Zn} - \frac{50 + 200}{2}}{\frac{200 - 50}{2}} ;$$

$$X_3 = \frac{m_{Bent} - \frac{2 + 0,5}{2}}{\frac{2 - 0,5}{2}}$$

Tableau VI.19 :Bases de calcul des fonctions du polynôme de simulation

Exp N°	Conditions opératoires			Expression des valeurs réduites			R
	pH _i	C _i	m _i	X _{1i}	X _{2i}	X _{3i}	R _i
1	pH _{Min}	C _{min}	m _{min}	-1	-1	-1	R ₁
2	pH _{max}	C _{min}	m _{min}	+1	-1	-1	R ₂
3	pH _{min}	C _{max}	m _{min}	-1	+1	-1	R ₃
4	pH _{max}	C _{max}	m _{min}	+1	+1	-1	R ₄
5	pH _{min}	C _{min}	m _{max}	-1	-1	+1	R ₅
6	pH _{max}	C _{min}	m _{max}	+1	-1	+1	R ₆
7	pH _{min}	C _{max}	m _{max}	-1	+1	+1	R ₇
8	pH _{max}	C _{max}	m _{max}	+1	+1	+1	R ₈

Le logiciel utilisé pour modéliser les résultats expérimentaux est un logiciel de statistiques « JMP8 »

Tableau VI.20: Résultats des rendements d'adsorption du zinc dans le domaine étudié par le plan factoriel complet 2³.

N° exp	Variables réduites			Paramètres			R _{exp} (%)	R _{prédits} (%)	E (%) Ecart
	x ₁	x ₂	x ₃	pH	Concentration (mg/L)	Masse de Bentonite (g)			
1	-1	-1	-1	2	50	0,5	49,240	73,953	24,793
2	+1	-1	-1	5	50	0,5	99,756	73,740	26,100
3	-1	+1	-1	2	200	0,5	44,650	53,922	9,301
4	+1	+1	-1	5	200	0,5	75,600	92,547	17,002
5	-1	-1	+1	2	50	2	87,800	60,325	27,564
6	+1	-1	+1	5	50	2	99,932	94,738	5,211
7	-1	+1	+1	2	200	2	88,190	88,449	0,260
8	+1	+1	+1	5	200	2	96,860	92,449	4,425

C) Les écarts :

Les écarts des résultats expérimentaux par rapport aux valeurs calculées à partir du modèle sont déterminés par l'erreur relative E qui est donnée par la relation:

$$E (\%) = \frac{|R_{prédit}-R_{exp}|}{R_{max}} \quad (VI. 4)$$

Où R_{max} représente le rendement maximum entre la valeur expérimentale et prédite. Pour établir le modèle qui décrit le processus expérimental on considère une fonction polynomiale du premier degré dont l'intervalle de confiance est fixé à 95%.

Les coefficients déterminés par le logiciel mathématique JMP 8 sont donnés par :

$$\begin{aligned} A_0 &= \sum_{i=1}^8 Ri/8 = 80,2535 & A_1 &= \sum_{i=1}^8 X1i Ri/8 = 12,7835 \\ A_2 &= \sum_{i=1}^8 X2i Ri/8 = -3,9285 & A_3 &= \sum_{i=1}^8 X3i Ri/8 = 12,942 \\ A_{12} &= \sum_{i=1}^8 X1i X2i Ri/8 = -2,8785 & A_{13} &= \sum_{i=1}^8 X1i X3i Ri/8 = -7,583 \\ A_{23} &= \sum_{i=1}^8 X2i X3i Ri/8 = 3,25 & A_{123} &= \sum_{i=1}^8 X1i X2i X3i Ri/8 = 0 \end{aligned}$$

Les corrélations de simulations déterminées par cette méthode de calcul dans le domaine choisit D s'écrit :

$$R = 80,2535 + 12,7835X_1 - 3,9285X_2 + 12,942X_3 - 2,8785X_1X_2 - 7,583X_1X_3 + 3,258X_2X_3 \quad (VI. 5)$$

Les valeurs des variables réduites nous renseignent sur l'intensité de l'effet de chaque paramètre et de leurs effets combinés ; les valeurs des coefficients des variables réduites X_1 et X_3 sont positifs, ce qui montre que le rendement d'adsorption augmente avec le pH initial et la masse de la bentonite par contre le coefficient de la variable réduite X_2 est négatif donc le rendement d'adsorption diminue avec la concentration initiale du zinc.

L'influence du pH, de la masse de la bentonite ainsi que l'effet combiné de ces deux paramètres sont les effets les plus importants, l'effet de la masse est légèrement supérieur par rapport à celui du pH ; l'effet de la concentration initiale en zinc ainsi que l'effet combiné des autres paramètres sont peu importants. Le rendement maximal est de 99,932% il est obtenu pour $X_1 = +1$, $X_2 = -1$, $X_3 = +1$

d) analyse du modèle :

L'analyse du modèle montre que le coefficient de corrélation $R^2 = 0,999$ et la prédictivité $q^2 = 0,392$ donc l'intervalle de confiance dépasse largement les prévisions 95%.

e) Signification des termes du modèle

Pour évaluer l'importance d'un coefficient, la théorie des statistiques compare ce coefficient à son écart type en faisant le rapport coefficient/écart type. Ce rapport est appelé le t-student. L'application du test de **Student t** permet de donner les résultats du tableau VI.21

A partir du *t*-student, on peut évaluer la probabilité que le coefficient soit nul ou autrement dit sans importance ou peu significatif, cette probabilité est la *p*-value.

La *p*-value est utilisée comme un outil pour déterminer l'importance et la significativité de chaque coefficient, plus la *p*-value est faible, plus le coefficient correspondant est important. Une grande valeur de *t* et une faible valeur de *p* indiquent que l'effet du paramètre correspondant est important.

Tableau VI.21: Signification des termes du modèle de plan factoriel complet 2^3 par le test de Student.

Termes	Coefficients	Effets	Ecart-type	t Student	p-value	Signification
Constante	80,2535	-	2,013	39,87	0,015965*	Significatif
x_1	12,7835	25,567	2,013	6,35	0,0994311*	Significatif
x_2	-3,9285	-7,857	2,013	-1,95	0,301456	Non significatif
x_3	12,942	25,884	2,013	6,43	0,0982328*	Significatif
x_1x_2	-2,8785	-5,757	2,013	-1,43	0,38851	Non significatif
x_1x_3	-7,58299	-15,166	2,013	-3,77	0,165189	Non significatif
x_2x_3	3,258	6,516	2,013	1,62	0,352338	Non significatif

En négligeant les termes non significatifs, un modèle réduit de l'équation de ci-dessus a été obtenu:

$$R = 80,2535 + 12,7835x_1 + 12,942x_3 \quad (\text{VI.6})$$

Dans l'équation (VI.6), le signe positif des coefficients de pH et de la masse de la bentonite indique que leurs effets favorisent l'augmentation du rendement d'adsorption.

f) Validation du modèle

Le modèle du premier degré permet de calculer la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude. Il est facile de comparer cette valeur calculée à la mesure réelle effectuée en ce point.

Si ces deux valeurs diffèrent peu, on peut considérer le modèle du premier degré comme valide ; si elles diffèrent trop, il faut adopter un modèle du second degré.

Afin de vérifier la validité du modèle, nous avons effectué trois essais d'adsorption au centre du domaine étudié ; dans les mêmes conditions opératoires : $\text{pH}=3,5 \pm 0,1$; $[\text{Zn}^{2+}] = 125 \text{ mg/L}$; $m_{\text{Bent}} = 1,25 \text{ g}$.

Tableau VI.22 : Vérification de la validité du modèle du plan factoriel complet 2³.

Essais	R _{exp} (%)	R _{prédit} (%)	E (%)
1	99,328	80,2535	19,136
2	98,798	-	18,605
3	98,782	-	18,588

D'après le tableau VI.22, nous constatons que le modèle du premier degré étudié n'est pas valide donc il faut passer à un modèle de degré plus élevé. Pour cela, nous avons choisi le modèle de Box-Behnken.

VI.4.2/Plan Box-Behnken

Une équation de surface de réponse se différencie de l'équation d'un plan factoriel par l'ajout de termes au carré (ou de termes quadratiques) qui permet de modéliser une courbure dans la réponse et qui s'avère utiles de plusieurs manières

- Pour comprendre ou mapper une zone d'une surface de réponse et modéliser l'influence des changements de variables d'entrée sur une réponse présentant un intérêt ;
- Pour rechercher les niveaux de variables d'entrée qui optimisent une réponse ;
- Pour sélectionner les conditions d'utilisation conformément aux spécifications.

Pour Le modèle plan d'expérience de Box-Behnken nous avons retenus aussi trois paramètres :

- le pH initial de la phase aqueuse, - la concentration initiale du zinc et - la masse de la bentonite.

Ce plan contient 15 essais : 12 points sur la zone médiane des arêtes et 3 essais sont réalisés au point central.

Les résultats des rendements d'adsorption du zinc en fonction des paramètres considérés sont illustrés par la matrice ou le tableau VI.23 .

Tableau VI.23: Résultats des rendements d'adsorption du zinc dans le domaine étudié par le Plan de Box-Behnken.

N° exp	Variables réduites			Paramètres			R _{exp} (%)	R _{prédits} (%)	E (%)
	x ₁	x ₂	x ₃	Ph	Concentration	Masse de Bentonite			
1	-1	1	0	2	50	1,25	73,74	73,9528	0,213
2	1		0	5	50	1,25	99,82	73,74	26,164
3	-1	1	0	2	200	1,25	92,88	53,9215	39,084
4	1	1	0	5	200	1,25	92,76	92,547	0,214
5	-1	0	-1	2	125	0,5	53,56	60,325	6,787
6	1	0	-1	5	125	0,5	87,76	94,738	7,001
7	-1	0	1	2	125	2	95,428	88,449	7,002
8	1	0	1	5	125	2	99,2152	92,449	6,788
9	0	-1	-1	3,5	50	0,5	99,24	92,261	7,002
10	0	1	-1	3,5	200	0,5	75,625	68,859	6,788
11	0	-1	1	3,5	50	2	99,678	82,39	17,344
12	0	1	1	3,5	200	2	97,59	104,568	7,001
13	0	0	0	3,5	125	1,25	99,328	98,969	0,360
14	0	0	0	3,5	125	1,25	98,7984	98,969	0,171
15	0	0	0	3,5	125	1,25	98,7824	98,969	0,187

Pour établir le modèle qui décrit le processus expérimental on considère une fonction polynomiale du deuxième degré dont l'intervalle de confiance est fixé à 95%.

Les coefficients déterminés par le logiciel mathématique JMP 8 sont donnés par le modèle postulé suivant :

$$R = ,969 + 7,993x_1 - 1,703x_2 + 9,465x_3 - 9,106x_1^2 - 0,063x_2^2 - 5,87277x_3^2 - 6,550x_1x_2 - 7,603x_1x_3 + 5,381x_2x_3 \quad (\text{VI.7})$$

a) Analyse du modèle :

L'analyse du modèle montre que le coefficient de corrélation $R^2 = 0,873$ et la prédictivité $q^2 = 0,293$.

b) Signification des termes du modèle

L'application du test de Student t permet de donner les résultats du tableau VI.24.

Tableau VI.24 Signification des termes du modèle de Box-Behnken par le test de Student.

Termes	Coefficients	Effets	Ecart-type	t Student	p-value	Signification
Constante	98,9696	-	4,59149	21,55	3,98656e-006	Significatif
x_1	7,9934	15,9868	2,8117	2,84	0,036123*	Significatif
x_2	-1,70287	-3,40573	2,8117	-0,61	0,571194	Non significatif
x_3	9,46577	18,9315	2,8117	3,37	0,0199644*	Significatif
x_1^2	-9,10603	-18,2121	4,13871	-2,20	0,079073	Non significatif
x_2^2	-0,0635843	-0,127169	4,13871	-0,02	0,988336	Non significatif
x_3^2	-5,87277	-11,7455	4,13871	-1,42	0,215121	Non significatif
x_1x_2	-6,55001	-13,1	3,97635	-1,65	0,160425	Non significatif
x_1x_3	-7,6032	-15,2064	3,97635	-1,91	0,114077	Non significatif
x_2x_3	5,38175	10,7635	3,97635	1,35	0,233882	Non significatif

En négligeant les termes non significatifs, un modèle réduit de l'équation (VI.7) a été obtenu:

$$R = 98,969 + 7,993x_1 + 9,465 x_3 \quad (\text{VI.8})$$

Dans l'équation 9, le signe positif des coefficients de pH et de la masse de la bentonite indique que leurs effets favorisent l'augmentation du rendement d'adsorption.

c) Validation du modèle

Afin de vérifier la validité du modèle, nous avons effectué trois essais d'extraction au centre du domaine étudié, dans les mêmes conditions opératoires : $\text{pH}=3,5 \pm 0,1$; $[\text{Zn}^{2+}] = 125 \text{ mg/L}$; $m_{\text{Bent}} = 1,25 \text{ g}$.

Tableau VI.25: Vérification de la validité du modèle de Box-Behnken.

Essais	R_{exp} (%)	$R_{\text{prédit}}$ (%)	E (%)
1	99,328	98,969	0,360
2	98,798	-	0,171
3	98,782	-	0,187

D'après le tableau VI.25, nous constatons que le modèle du deuxième degré étudié est le plus valide.

Les graphes tridimensionnels des surfaces de réponse servent à comprendre l'interaction entre les variables et à localiser le niveau de chaque variable pour une réponse maximale.

Les illustrations ci-dessous montrent des diagrammes de surfaces 3D qui représentent l'impact des différents paramètres sur le rendements d'adsorption.

X_1 : pH initial de la phase aqueuse

X_2 : Concentration initiale du zinc (mg/L)

X_3 : Masse de la bentonite (g)

La figure VI.25 montre que le meilleur rendement est obtenu à des niveaux faibles de concentration du zinc et à des niveaux élevés du pH.

La figure VI.26 montre que le meilleur rendement est obtenu à des niveaux moyens du pH et de masse de la bentonite. La plus faible valeur du rendement correspond à des valeurs faibles du pH.

La figure VI.27 montre que le meilleur rendement est obtenu à des niveaux importants de concentration du zinc et de masse de bentonite.

Y en fonction de X₁ et X₂

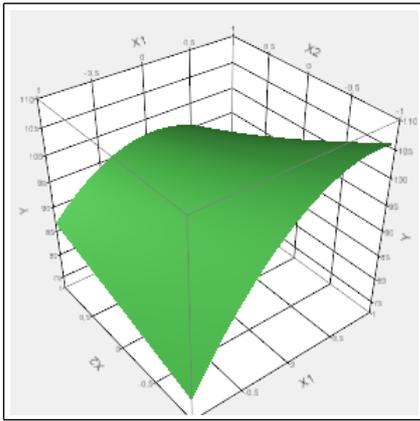


Figure VI.25: Surface de réponse illustrant le rendement d'adsorption en fonction du pH initial de la phase aqueuse et de la concentration initiale du zinc pour une masse de la bentonite de 1.25g

Y en fonction de X₁ et X₃

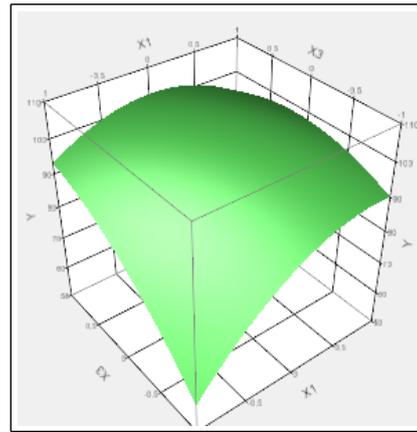
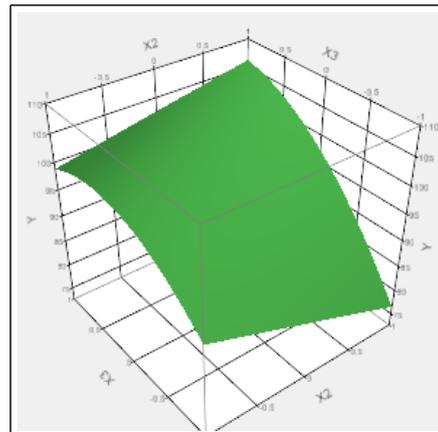


Figure VI.26: Surface de réponse illustrant le rendement d'adsorption en fonction du pH initial de la phase aqueuse et de la masse de la bentonite pour une concentration initiale du zinc de 125 (mg/L)

Y en fonction de X₂ et X₃

Figure VI.27: Surface de réponse illustrant le rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale du zinc et de la masse de la bentonite pour un pH initial de la phase aqueuse de 3.5



Conclusion Générale

Par leurs propriétés physiques intéressantes, les métaux lourds sont largement utilisés dans différents domaines. Cette utilisation intensive, génère des effluents aqueux chargés en éléments métalliques à des concentrations variables, et rejetés souvent sans tenir compte des normes acquises.

La grande variété des métaux et le grand nombre de combinaisons chimiques auxquelles ils peuvent participer engendrent des effets toxiques sur l'être vivant. La toxicité est due essentiellement à leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, à se concentrer le long des chaînes trophiques et à leur non dégradabilité. Cette pollution générée, représente une menace de plus en plus inquiétante sur la santé de l'homme et sur les écosystèmes.

Ainsi, la pollution par les métaux lourds suscite actuellement une grande préoccupation quant à la qualité de l'environnement. Il est donc important de rechercher des moyens d'élimination et/ou d'épuration adéquats de ces rejets industriels afin de réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour le milieu naturel récepteur.

L'adsorption des ions Zn^{2+} sur la bentonite naturelle et modifiée, a été étudiée afin de tester la capacité de rétention de ces dernières vis-à-vis de ce métal. En premier lieu, les échantillons solides ont été caractérisés par différentes méthodes.

L'analyse granulométrique a montré que le diamètre moyen des particules est de $78,223 \mu m$ pour la bentonite naturelle.

Les isothermes d'adsorption de ions Zn^{2+} sur les différentes bentonites sont de type H caractéristiques des solides mésoporeux à grande affinité avec l'adsorbat. Les deux solides adsorbent mieux pour des petites concentrations de polluant.

La modélisation des isothermes d'adsorption de Zn sur l'échantillon de bentonite naturelle étudiée a donné des résultats qui concordent beaucoup mieux avec le modèle de Temkin.

La cinétique de fixation de l'ion métallique pour les adsorbants étudiés est très rapide. L'étude de l'adsorption des ions Zn^{2+} par les bentonites, en mode statique réalisée sous différentes conditions opératoires et l'influence de quelques

paramètres étudiés ont permis de montrer que la variation du pH a une importante influence sur la quantité des ions métalliques adsorbés.

Dans la partie application de cette étude, nous avons examiné les possibilités offertes par la bentonite activée pour être utilisée comme adsorbant dans le traitement des effluents métallifères. La modélisation mathématique par les plans d'expérience de l'adsorption du Zn (II) sur les différents matériaux étudiés a montré que le rendement d'adsorption du Zn sur la bentonite naturelle peut être amélioré grâce à une utilisation optimale des paramètres (pH, mBent, Concentration en Zn) influençant le phénomène d'adsorption.

Annexes

Résultats de la transformée de BET

BET Surface Area Report		
BET Surface Area:	68.8500 ± 0.4040	m ² /g
Slope:	0.063185 ± 0.000368	
Y-Intercept:	0.000042 ± 0.000043	
C:	1489.964250	
VM:	15.815957	cm ³ /g STP
Correlation Coefficient:	9.999320e-01	
Molecular Cross-section:	0.1620	nm ²
Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.061044372	16.5387	0.003931
0.078525693	17.0363	0.005002
0.100632485	17.5548	0.006374
0.120867158	17.9692	0.007651
0.141100488	18.3601	0.008948
0.161443500	18.7297	0.010279

Classification granulométrique ASTM

Granulat	Argiles fines	Limons et argiles	Sable fins	Sable moyen	Sable grossier	Gravier fins
Diamètre (mm)	0-0.053	0.053-0.063	0.075-0.5	0.5-2	2-15	15-20

Différents minéraux argileux constituant la bentonite naturelle d'après ASTM

N° Pic	2θ (°)	d _{hkl} exp.	d _{hkl} ASTM	Plans hkl	Nature des phases
1	19,81	4,47	4,50	110, 020	M
			4,46	110, 020	I-M
2	20,8611	4,25	4,23	320, 221	Q
3	21,9802	4,04	4,00	420, 403	Q
			4,03	101	D
4	23,6044	3,76	3,77	200	M
5	25,7878	3,44	3,33	431, 333	Q
			3,33	005	I-M
6	26,6174	3,34	3,34	101	Q
			3,35	066	I
7	27,6588	3,22	3,21	114	M
8	29,4505	3,03	3,02	005	M
			3,03	104	C
9	30,8623	2,89	2,90	113	I
			2,89	104	D
10	34,9981	2,56	2,58	006	M
			2,58	100	I
11	36,5449	2,45	2,45	117	Q
12	39,409	2,28	2,27	040	I
			2,28	113	C
13	40,2178	2,24	2,23	111	Q
14	41,6755	2,16	2,15	007	M
15	42,4056	2,12	2,127	200	Q
			2,14	202	I
16	45,7485	1,98	1,97	201	Q
17	50,0872	1,81	1,81	112	Q
			1,80	018	D
18	50,9306	1,79	1,78	116	D
19	53,9904	1,69	1,70	009	M
			1,69	133	I
20	59,9521	1,54	1,54	211	Q
			1,54	122, 027	D
21	61,8894	1,49	1,493	060	M
			1,50	119	C
			1,48	426	I
22	68,1621	1,37	1,37	203	Q

Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C), exp.: expérimentale

Formules chimiques et distances inter-réticulaires des montmorillonites de référence.

Type de Montmorillonite	Formule chimique	Distances réticulaires
Mont. 14 Å	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	13,6 ; 4,47 ; 3,34 ; 3,23
Mont. 15 Å	$\text{Ca}_{0,2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	15,0 ; 5,01 ; 4,50 ; 3,02
Mont. 15 Å	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	13,6 ; 4,46 ; 3,13 ; 2,56
Mont. 18 Å	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	17,6 ; 9,00 ; 4,49 ; 1,50
Mont. 21 Å	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	21,5 ; 4,45 ; 3,15 ; 2,56

Références Bibliographiques

- [1] Abdelouhab C. Elimination sur quelques argiles bentonitiques algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd (II) et Zn (II). Thèse de Magister, U.S.T.H.B. Alger. 1987. p 217.
- [2] Di Benedetto M. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation. Dossier SAM, les métaux lourds. Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne. 1997. p 49.
- [3] Fourest. E. étude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble. France. 1993.
- [4] [F.O.DENAYER « mise au point d'un bryocapteur des retombés atmosphériques à l'aide de ceratodon purpureus » thèse doctorat toxicologie de l'environnement université de Metz janvier 2008 p17-21 .
- [5] M.Demaiway « étude comparative des produits d'hydrolyse enzymatique et catalytique du lactoserum déprotéiné sur résines échangeuses d'ions » laboratoire de chimie-biochimie alimentaire école nationale d'ingénieurs des techniques des industries agro-alimentaires ; la géruadière Nante cedex.
- [6] Académie des sciences , contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestions . Rapport 42 (1998).
- [7] D.Darmendrail ; D.Baize,J.Barbier,C.KMouvet,I.Salpeteur,P.Wavrer, Fonds géochimique naturel : état des connaissances à l'échelle nationale BRGM/RP-50518-FR, (2000) p93.
- [8] J.M.Brignon ; L.Malherbe ;S.Soleille, « les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau–fiches de données technico-économiques, rapport final, INERIS DRC MECO 2004-59520 (2005).
- [9] Madi,G.ABAKER , Transfert de contaminant en zone côtière influence d'une grande agglomération méditerranéenne. Master1 : Chimie et Matériaux, Université du Sud Toulon-Var. 2010. P39.
- [10] Brignon, J.M. ; Malherbe, L. ; Soleille, S. Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau – Fiches de données technico-économiques. Rapport final, INERIS DRC-MECO-2004-59520. 2005.
- [12] Holmstrom H, Ljungberg J et Ohmänder B. The character of the suspend and dissolved in the water cover of flooded mine tailings and stenkjokk, northern Sweden. Sciences of the total Environment 247 N°1.20002000 p 15-31.
- [13] M.Stoeppler, "cadmium in metal and theirs compounds in the environnement" , edité par E.Merian,VCH Weinheim, Germany, 1991 p803-852.
- [14] J-Baptiste Sirven, Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma par laser. Thèse de Doctorat, Université Sciences et Technologies. Bordeaux. France. 2006. p 252.
- [15] L.Lesven, « Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment . un compartiment clé de l'environnement aquatique » . Thèse de Doctorat . Université des sciences et de la Technologie de Lille. 2008 p247.
- [16] Commission Européenne,. Document de référence sur les meilleurs techniques disponibles Gestion des résidus et stériles des activités minières .2009, 632 p.
- [17] Flemming C. and Trevors T. Copper toxicity and chemistry in the environment: A review. *Water Air and Soil Pollution* 44:(1989). p143-158.
- [18] P.Gossart, Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds, étude structurale et analytique de molécule modèle.thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie de Lille, 2000.

- [19] Tarras wahlberg, NH ; flachier, ; Lane, SN ; environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining *SCI total environment* 278 239 61 (2001).
- [20] Iddir F, Contribution à l'étude de bentonite de Mostaganem et échange des cations CuII et ZnII. Thèse magister ENP Alger (1983).
- [21] Gras A et Arribet G, initiation à la chimie moderne. Edition Eugène Belin 1966
- [22] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90^e éd. Relié, 2804 p.
- [23] GERSOL, Sol et eaux souterraines, A.Galvez cloutier, P.J.Lefrancois « les sols contaminés par des métaux lourds », Technisol et environnement université Laval vol 38 n°3 mai 2005.
- [24] Bibliane. L, production en masse du champignon filamenteux *Rhizopus arrhizus* et études des capacités de biosorption du mycelium à l'égard du cadmium. Thèse doctorat de l'université Joseph Fourier Grenoble 1990.
- [25] Keck&Vernus « Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine, european Commission DG ENV E3,2002.
- [26] Dakiky. M., Khamis.M., Manassra.A., Mereb.M., Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low cost abundantly available adsorbents, *Adv. Environ Res* 6 :533-540 2002 .
- [27] N.Jozja études des matériaux argileux albanais thèse Doctorat de l'université d'orléan 2003.
- [28] H.Viallis Terrisse, Interaction des silicates de calcium hydratés analogie avec les argiles thèse Doctorat de l'université de Bourgogne.
- [29] S.Caillère,S.Henin, M.Rautureau Minéralogie des argiles, 1^{ère} edition Masson,Paris 1963.
- [30] Luckham,P.F and S .Rassi, "Collidal and Rheological properties of bentonite suspensions" *adv.colloid interface sci* 1999 82, p43-92.
- [31] Brindley G. W, Brown G., Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical society (1980).
- [32] G.Edelman et J.C.L Favejee, on the cristal structure of monmorillonite and hallosite, Ed Kriste, 1940.
- [33] Lepluart, L J Duchet,H.Sauterau P.Halley and J F Gerard Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors *app.clay sci* (2004),25 p207-219.
- [34] S.Kawwi et coll. Silica bonded.K10 monmorillonite SBM a high surface area catalytic clay *Material microporous and mesoporous materials* 1999, 28, p25-34.
- [35] O.Touret et,C.H Pons, D.Tessier and Y.Tardy, « étude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau » *clay minerals* 1990, 25, p217-233.
- [36] Chabane.A, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles polymères, thèse Doctorat, mécanique des fluides, université Louis Pasteur, Strasbourg 1, 2006.
- [37] Berend .I, Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic Montmorillonite, *Clay and clay minerals* vol 45 N°1,8-22,1997.
- [38] Berend. I, « Mecanismes d'hydratation des monmorillonites homoionique pour des pressions relatives inférieures à 0.95 » thèse Doctorat, Geosciences, Institut National polytechnique de lorraine(2006).
- [39] Pons, C.H. Mise en evidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-sectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans 1980.
- [40] Kozaki.T,N.Saito,S.Sato,H.Ohashi, "effects of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite" *engineering Geology* 81, 246-254 (2005).
- [41] [A.Besq, « écoulement laminaires de suspensions de bentonite industrielles caractérisation rhéométrique –écoulement en conduites axisymétrique .applications aux activités du génie civil » thèse doctorat de l'université de Poitier, (2000).
- [42] Belova, H.Mohwad and G.Dmitry, *Phys.chem* 113 (2009) 6751.

- [43] Tiller et Smith, 1990 Tiller, K.G., Smith, L.H. 1990. Limitations of EGME retention to estimate the surface area of soils. *Aust. J. Soil Res*, 28: 1-26.).
- [44] Newman, Newman, A.C.D. 1983. The specific surface of soils determined by water sorption. *J. Soil Sci*,34 1983 23-32.
- [45] Petersen et al., 1996 Petersen, L.W., Moldrup, P., Jacobsen, O.H., Rolston, D.E. 1996. Relations between specific surface area and soil physical and chemical properties. *Soil Sci*. 161(1): 9-21.).
- [46] (Farrar Farrar, D.M., Coleman, J. 1967. The correlation of surface area with other properties of nineteen British clay soils. *J. Soil. Sci.*, 18(1): 118-124.
- [47] (Moore, R.. The chemical and mineralogical controls upon the residual strength of pure and natural clays. *Geotechnique*, 41(1)1991: 35-47.
- [48] Fityus et al., 2000 Fityus, S.G., Smith, D.W., Jennar, A.M. 2000. Surface Area Using Methylene Blue Adsorption As A Measure Of Soil Expansivity. *Proc. Int. Conf. on Geotechnical & geological Engineering*.
- [49] Peter, C.J., Weber, J.B.. Adsorption, mobility and efficacy of metribuzin as influenced by soil properties. *Weed Sci*. 33 1985 : 868-873.
- [50] (Feller, C., Schouller. E, Thomas. F, Rouller. J, Herbillon A.J, N₂-BET specific surface areas of some Low Activity Clay soils and their relationships with secondary constituents and organic matter contents. *Soil Sci*. 153 1992 : 293-299.
- [51] Santamarin.,J.C, Klein. Y.H, Prencke. E. Specific Surface: Determination and Relevance. *Canadian Geotechnical Journal*, 39 2002.: 233-241.).
- [52] Tokunaga, T.K., Olson, K.R., Wan, J.. Moisture Characteristics of Hanford Gravels: Bulk, Grain-Surface, and Intragranular Components. *Vadose Zone Journal*, 2 2003 :322-329.
- [53] Yukselen, Y., Kaya, A.2006. Comparison of Methods for Determining Specific Surface Area of soils. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. 132(7): 931-936.
- [54] Churchman. G.J., Burke C.M., Parfitt R. L. "Comparison of various methods for the determination of specific surfaces of subsoils". *J. Soil Sci*.1991, 42: 449-461.
- [55] (Dyal, R.S., Hendricks, S.B.. Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index.*Soil Sci.*, 49 1950: 421-432.).
- [56] (Yukselen, Y., Kaya, A.. Comparison of Methods for Determining Specific Surface Area of soils. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. 132(7)2006: 931-936).[
- [57] Hang, P.T., Brindley, G.W. Methylene Blue Adsorption by Clay Minerals. Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities (Clay-Organic Studies XVII). *Clays and Clay Minerals*, 18: 203-212 1970..
- [58] Johnson. C.E. Jr. Methylene blue adsorption and surface area measurements. Paper presented at the 131st National Meeting of the American Chemical Society, April 1957 7-12.).
- [59] Alain meunier , argiles edition scientifique GB 2002 .
- [60] Caillères S, Henin S. , Rantureau M., minéralogie des argiles . edition Masson, 1982.
- [61] Koch.D. bentonite as a basic material for technical baseliners and site encapsulation cutoff walls, *applied clay Sci* 2002 21, 1-11.
- [62] Berend, I. Mecanismes d'hydratation des monmorillonites homoionique pour des pressions relatives inférieures à 0.95 thèse université (Institut National polytechnique de lorraine(1991).
- [63] Sigg.,Sturmm W, Beha P., Chimie des milieu aquatiques , chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement , édition Masson , (1992) 391 P
- [64] F.Stoeckli, A.Lavanchy, D.Hugi-Cleary ;In :Meunier F Editor Fundamentals of Adsorption FOA-6 Paris :Elsevier,75-80 (1998).
- [65] Zabat N., étude de l'adsorption de composés organiques aromatique sur les alumino-silicates naturelles traités. Thèse de Magister université d'Annaba .

- [66] Laurette S. utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O⁺ et N⁺ glycosylation application à la synthèse d'analogues de saponine et de nucléosides thèse Doctorat université de Limoges (2004) .
- [68] Statterfield.C.N.Heterogenous catalys in practice, cours dispensé au Massachussetts institut of technology (1978).
- [69] greang M.procédé AD-OX d'élimination des polluants organiques non biodégradables (2004).
- [70] BR Coughlin, A.T.Stone, non réversible adsorption of divalent metal ion :Sci technology 1995,29, 2445-2455.
- [71] Greanga M. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable.2004.
- [72] INERIS A.Brno1,L.Duro,M.Grive, rapport d'étude N°INERIS-DRC6066246/DESP-R01a du 28/08/2006/ p61-62 .
- [73] R. Desjardins, Le traitement des eaux, 2eme édition Revue améliorée. Ing/professeur à l'école polytechnique de Montréal.
- [74] Giles. C. H, Macewan. T. H, Smith. D, Journal of Chimical Society, Part XI, pp 3973-3993.1960.
- [75] Brunauer S., et al : J. Am. Chem. Soc.;Vol. 62. (1940).
- [76] V. Lenoble. Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de Doctorat, université de Limoges, (2003).
- [77] M. Bouvet. Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia, 2005.
- [78] A. Slygin ; A. Frumkin. Acta. phys. Chim. URSS ; 3, 791, (1935).
- [79] Evans L.J.chemistry of metals retention by soils environmental sciences and technology.vol239 1989 p1046-1056.
- [80] S.S.Kim, sorption mechanism of U VI on a reference montmorillonite : binding to the internal and external surface journal of nuclear chemistry vol 250 (1) 55-62.
- [81] Evan L.J chemistry of metals retention by soils environmental sciences and technology. 1989 vol239 p1046-1056 .
- [82] DUNOD, J.L.Goupy , introduction aux plans d'expérience, 5ème édition , 2005.
- [83] J.L.Goupy Etude comparative de divers plans d'expériences , revue de statistiques appliqués tome 38, n°4 (1990) p5-44.
- [84] J.L.Goupy, plan d'expérience pour surface de réponse , technique et ingénierie.
- [85] GREIG, J.M Konrad, caractérisation des particules fines du matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène, Département Génie civil , faculté des sciences et de la génie , Rapport GCT 2008-01 p22-38
- [86] R.MOREL ., Les sols cultivés, Ed. Lavoisier, 2^{ème} édition Paris, (1996)