

5771

M0043/83A

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

1265



THESE DE MAGISTER

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA
 BENTONITE DE MOSTAGANEM
 ET ECHANGE DES CATIONS
 Cu^{++} ET Zn^{++}

Par

Mme MOHELLEBI née IDDIR Faroudja

Ingénieur Génie - chimique

---oOo---

Soutenue le 25 janvier 1983 devant le jury :

Président	Madame	KERMICHE	Professeur
Rapporteurs	Messieurs	T.OBRETENOV	Professeur
		S.E.CHITOUR	Professeur
Examineurs	Messieurs	R.BELABES	Professeur
		N.K.SANDLE	Professeur

11004383
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

--oOo--

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

THESE DE MAGISTER

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA
BENTONITE DE MOSTAGANEM
ET ECHANGE DES CATIONS
 Cu^{++} ET Zn^{++}

Par

Mme MOHELLEBI née IDDIR Faroudja

Ingénieur Génie - chimique

--oOo--

Soutenue le 25 janvier 1983 devant le jury:

Président	Madame	KERMICHE	Professeur
Rapporteurs	Messieurs	T. OBRETOV S.E. CHITOUR	Professeur Professeur
Examineurs	Messieurs	R. BELABES N.K. SANDLE	Professeur Professeur

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA PETITE FILLE CHERIE

A MON MARI

A MON FRERE AINE

A MA MERE

A MES PARENTS ET BEAUX PARENTS

JE DEDIE CE MODESTE TRAVAIL.

Ce travail a été réalisé au Département
de GENIE-CHIMIQUE de l'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE d'ALGER.

Je tiens à exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à Messieurs
T. O B R E T . E N O V , Professeur et S . E . C H I T O U R , Professeur
qui ont dirigé cette étude en me faisant bénéficier de leur expérience
et de leur compétence.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame K E R M I C H E , Professeur ,
pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de
cette thèse.

Que Monsieur R . B E L L A B E S , Professeur et Monsieur N . K . S A N D L E ,
Professeur soient remerciés pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur C . A B D E L O U A H A B
Ingénieur au Laboratoire Central de la SONAREM et à tout le personnel de
ce Laboratoire pour leur collaboration et pour les moyens de travail
qu'ils ont mis à ma disposition.

Que mon jeune frère trouve ici un témoignage de ma profonde gratitude
pour l'aide qu'il m'a prodiguée lors de la mise en forme de ce polycopié.
Enfin, que tous ceux qui m'ont aidée et soutenue trouvent ici un
témoignage de ma reconnaissance.

TABLE DES MATIERES



	PAGES
INTRODUCTION	1
PARTIE THEORIQUE	
CHAPITRE I: NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES ARGILES	4
I.1. INTRODUCTION	4
I.2. GENERALITES SUR LES ARGILES	4
I.3. CLASSIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX	4
I.3.1. La famille des minéraux à 7Å ou famille de la kaolinite	5
I.3.2. La famille des minéraux à 10Å	9
I.3.3. La famille des minéraux à 14Å ou famille des chlorites	11
CHAPITRE II: LES ARGILES MONTMORILLONITIQUES:	
LA BENTONITE	12
II.1. HISTORIQUE	12
II.2. FORME NATURELLE	12
II.3. APPLICATIONS	12
II.4. PROPRIETES	14
II.4.1. Le cristal de Montmorillonite anhydre	14
II.4.1.1. Structure de la Montmorillonite ..	14
a. Hypothèse d' HOFMANN-HENDRICKS-MARSHALL	15
b. Hypothèse d' EDELMAN-FAVEJEE	20
c. Discussion des deux hypothèses	23
II.4.1.2. Cations échangeables	24
II.4.2. Le cristal de Montmorillonite en suspension aqueuse	24
II.4.2.1. Hydratation	25
II.4.2.2. Ionisation	28
II.4.2.3. Granulométrie	28
II.4.2.4. Adsorption	30
II.4.2.5. Echange chimique	31
II.5. CONCLUSION	32

CHAPITRE III: METHODES D'INVESTIGATION	33
III.1. ANALYSE DES ARGILES	33
III.1.1. Methodes préliminaires	33
III.1.1.1. Tests de coloration	33
III.1.2. Analyse thermique	33
III.1.3. Diffraction aux rayons X	34
III.1.4. Spectrographie infra-rouge	34
III.2. DOSAGE DU CUIVRE ET DU ZINC	35
III.2.1. Choix de la méthode	35
III.2.2. Principe de la méthode	35
III.2.3. Description de l'appareil	36
III.2.3.1. Principe de fonctionnement de l'appareil	36
III.2.4. Possibilité de la méthode	38
III.2.4.1. Sensibilité	38
III.2.4.2. Limite de détection	38
III.2.4.3. Précision des dosages	38
PARTIE EXPERIMENTALE	
INTRODUCTION	40
CHAPITRE IV: DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA BENTONITE	41
IV.1. NATURE ET ORIGINE DE L'ECHANTILLON ETUDIE	41
IV.1.1. Gisement de M'ZILA	41
IV.2. ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ECHANTILLON D'ARGILE ..	41
IV.2.1. Granulométrie	42
IV.2.2. Colloïdalité	47
IV.2.3. Pouvoir d'absorption	50
IV.2.4. Masse volumique	51
IV.2.5. Mesure de l'acidité	52
IV.2.6. Teneur en sable	53
IV.2.7. Détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange total	54
IV.2.7.1. Principe de la méthode de mesure	54
IV.2.8. Mesure de la surface spécifique	60
IV.2.8.1. Choix de la méthode	60
IV.2.8.2. Description de l'appareil	60
IV.2.8.3. Principe de la méthode	60
IV.3: CONCLUSION	66

CHAPITRE V: ETUDE CHIMIQUE ET STRUCTURALE DE L'ARGILE	67
V.1. ANALYSE CHIMIQUE	67
V.2. ETUDE STRUCTURALE	71
V.2.1. Etude radiocristallographique	71
V.2.2. Etude par analyse thermique	75
V.2.3. Analyse par spectroscopie infra-rouge	79
CHAPITRE VI: ACTIVATION DE LA BENTONITE	85
VI.1. TECHNIQUES D'ACTIVATION	85
VI.1.1. Activation acide	85
VI.1.2. Activation thermique	86
VI.1.3. Autres modes d'activation	88
VI.2. CHOIX DES FACTEURS DE VARIATION	88
VI.3. ACTIVATION DE L'ECHANTILLON M EN LABORATOIRE	89
VI.3.1. Préparation de l'échantillon	89
VI.3.2. Appareil d'activation et mode opératoire	89
VI.3.3. Activation thermique	91
VI.4. DETERMINATION DES PARAMETRES OPTIMA D'ACTIVATION	91
VI.5. ETUDE DE LA BENTONITE ACTIVEE	92
VI.5.1. Composition chimique	92
VI.5.2. Analyse thermique	94
VI.5.3. Analyse par spectroscopie infra-rouge	97
VI.5.4. Surface spécifique	100
VI.5.5. Conclusion	100
CHAPITRE VII: ETUDE DE LA FIXATION DU CUIVRE ET DU ZINC SUR LA BENTONITE DE MOSTAGANEM NATURELLE ET ACTIVEE	104
VII.1. TECHNIQUES DE LA FIXATION DU CUIVRE ET DU ZINC SUR LA BENTONITE	104
VII.2. APERÇU SUR LA DIFFUSION	104
VII.3. ETUDE DE LA FIXATION DU ZINC	107
VII.3.1. Généralités sur le zinc	107
VII.3.2. Fixation du zinc en fonction des paramètres d'activation	108
VII.3.2.1. Activation par attaque acide	108
VII.3.2.2. Activation thermique	116
VII.3.3. Fixation du zinc en fonction du temps de contact	119

VII.3.4. Fixation du zinc en fonction du rapport bentonite/solution	128
VII.3.5. Fixation du zinc en fonction du pH	132
VII.4. ETUDE DE LA FIXATION DU CUIVRE	136
VII.4.1. Généralités sur le cuivre	136
VII.4.2. Fixation du cuivre en fonction des paramètres d'activation	137
VII.4.2.1. Activation par attaque acide	137
VII.4.2.2. Activation thermique	143
VII.4.3. Fixation du cuivre en fonction du temps de contact	146
VII.4.4. Fixation du cuivre en fonction du rapport bentonite/solution	151
VII.4.5. Fixation du cuivre en fonction du pH	157
VII.5. FIXATION DU MELANGE DE ZINC ET DE CUIVRE	157
VII.6. ESSAIS DE SORPTION DU CUIVRE ET DU ZINC SUR LA BENTONITE DE MOSTAGANEM A L'ECHELLE SEMI-PILOTE ET PROPOSITION D'UN SCHEMA D'UNE UNITE INDUSTRIELLE DE PURIFICATION	160
CONCLUSION	164
BIBLIOGRAPHIE	168

I N T R O D U C T I O N

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes s'accompagne d'une pollution de l'atmosphère et des eaux.

Cette civilisation industrielle galopante modifie considérablement l'environnement et altère la santé des hommes.

A la suite d'incidents de pollution par des éléments toxiques tels le cuivre et le zinc, on s'est attaché à une recherche rigoureuse de moyens d'épuration des eaux usées industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel.

Actuellement, des méthodes utilisant les résines synthétiques échangeuses d'ions ou le charbon activé sont étudiées (1).

L'efficacité et la selectivité de ces types de sorbants sont très remarquables mais leur prix de revient élevé est un inconvénient qu'on ne peut négliger.

Il serait donc intéressant de trouver un autre moyen aussi efficace mais plus économique pour traiter les eaux polluées par le cuivre et le zinc.

Pour répondre à ces différentes contraintes de la lutte contre la pollution, nous avons entrepris l'étude de la fixation du cuivre et du zinc sur la Bentonite.

Le choix de cette argile nous a été fixé par sa propriété particulière de fixer de nombreuses substances ainsi que par sa disponibilité en ALGERIE (Gisements de M'ZILA à MOSTAGANEM et de MAGHNIA).

Notons qu'actuellement, l'utilisation de ces terres argileuses dans certains secteurs industriels n'est plus à démontrer:

- Matériaux de construction, matériaux de céramique
- Industrie des pétroles (boues de forage)
- Industrie des huiles, des élastomères, de la cellulose

...

Notre première tâche a consisté d'abord en la réunion de tous les documents susceptibles de nous renseigner sur ce matériau.

A bien des égards, les problèmes que posent la nature et les propriétés de la Montmorillonite, constituant prédominant des Bentonites, ne sont pas résolus et il ne faudra pas s'étonner des divergences

et parfois même des contradictions que l'on rencontrera dans la littérature.

Cependant, il ne fait aucun doute que la capacité d'échange de cations est une réalité chimique, une constante caractéristique d'un type d'argile et que l'on possède parfaitement les techniques d'échange de cations.

Des études élaborées par plusieurs chercheurs ont montré que la Montmorillonite est le minéral argileux qui possède la plus grande capacité d'échange (65 à 120 milliéquivalent, par 100g de produit) (2). Sa structure feuilletée offre aux molécules organiques et aux ions minéraux une surface adsorbante extrêmement grande.

Il est important d'ajouter que les recherches fondamentales sur les argiles montrent que les propriétés des minéraux argileux qui déterminent leur emploi, sont étroitement liées à leur structure atomique, texture cristalline et composition (3).

De ce fait, on est conduit à procéder à des modifications des propriétés physico-chimiques de ces substances pour obtenir une adaptation bien particulière à un emploi bien défini.

Dans le but d'améliorer la capacité sorptionnelle des Bentonites et ce, afin d'étendre leur emploi, de nombreux chercheurs (4,5,6) ont étudié le phénomène d'activation acide et thermique ainsi que les effets de tels traitements sur les propriétés sorptionnelles de ces argiles.

En tenant compte de toutes les constatations bibliographiques, nous avons étudié la fixation du cuivre et du zinc sur la Bentonite de MOSTAGANEM naturelle et activée par suite de deux traitements:

- Traitement aux acides sulfurique et chlorhydrique
- Traitement thermique

Ce présent mémoire peut être partagé en deux parties:

- La première partie essentiellement théorique traite des thèmes suivants:
 - * Notions fondamentales sur les argiles
 - * La Montmorillonite, sa structure et son comportement vis à vis des ions et des molécules
 - * Les techniques expérimentales employées
- La partie expérimentale constituant la deuxième étape

de ce travail, comporte trois études distinctes:

* La première traite des caractéristiques physico-chimiques, structurales et chimiques de l'échantillon de Bentonite naturelle prélevé sur le site dénommé bloc 3 du gisement de M'ZILA à MOSTAGANEM.

* La deuxième est relative d'une part à l'activation de cette argile par suite:

- Du traitement aux acides sulfurique et chlorhydrique

- Du traitement thermique

et d'autre part à l'influence de ces types d'activation sur certaines propriétés physique, chimique et structurale de la Bentonite de MOSTAGANEM.

* Enfin, la dernière étude a porté sur la fixation de chacun des deux cations Cu^{++} et Zn^{++} sur la bentonite naturelle et activée. De ce fait, il nous a fallu déterminer:

- Le traitement à faire subir à cette argile.

- Le temps optimal de contact argile/solution à traiter.

- La quantité de sorbant mise en jeu.

- Le pH.

Et ce, pour obtenir une fixation maximale en cuivre et en zinc sur l'argile.

Les conditions optimales trouvées, nous avons alors fixé le mélange de ces deux cations sur la Bentonite.

Pour mener ce travail, nous avons effectué un essai de fixation de ces cations à l'échelle semi-pilote.

Les résultats de tels travaux peuvent constituer une base de calcul d'une unité industrielle de purification des eaux polluées dont un schéma a été proposé.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES ARGILES.

I.1. INTRODUCTION.

Les argiles présentent comme de nombreuses autres substances (Charbon de bois, noir animal, résines, gels colloïdaux ...) des propriétés de sorption.

C'est ainsi que, dans différents domaines de l'industrie, les sorbants d'origine végétale, animale, synthétique, de prix de revient élevé, sont délaissés pour les sorbants d'origine minérale, qui sont moins coûteux, généralement plus efficaces et de technologie plus simple.

I.2. GENERALITES SUR LES ARGILES.

Les roches argileuses sont formées de mélanges de minéraux argileux auxquels viennent s'ajouter des minéraux allogènes (quartz, feldspath, micas, minéraux lourds : oxydes de tungstène, sulfate de Baryum ...).

Il existe une certaine ambiguïté dans la définition du terme argile. Les céramistes nomment Argiles, des roches dont la propriété essentielle est la plasticité. Celle-ci est d'autant plus élevée que la finesse des grains est plus grande. Cette finesse confère aux argiles leurs propriétés colloïdales.

Du point de vue chimique, les argiles sont des silicates d'Aluminium contenant en outre des cations Alcalins, Alcalino-terreux et du fer... Actuellement, par les progrès techniques des méthodes physiques d'analyse (analyse thermique, radiocristallographie), on s'accorde à considérer les argiles comme des silicates de structure cristalline bidimensionnelle (phylliteux : en feuillets) ou monodimensionnelle (fibreux) existant à l'état extrêmement divisé et ayant des propriétés colloïdales.

I.3. CLASSIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX.

Les critères de classification des minéraux argileux sont basés essentiellement sur des notions structurales. La classification actuellement retenue est celle adoptée successivement par ERINDLEY (7), BROWN (8), CAILLERE et HENIN (9) et MILLOT (10).

Les silicates sont constitués d'un empilement généralement hexagonal compact d'oxygène faisant apparaître :

- Des sites tétraédriques dont le centre est occupé par Si.
- Des sites octaédriques généralement occupés par Al ou Mg.

Dans le cas des minéraux argileux, les tétraèdres sont reliés à trois autres tétraèdres voisins par trois atomes d'oxygène formant ainsi des feuillet à assemblage bidimensionnel (Figure N° 1).

Deux arrangements fondamentaux entrent dans la constitution des feuillets :

- Le premier feuillet constitué de tétraèdres (SiO_4)⁴⁻ est désigné par "couche tétraédrique"; la projection sur le plan XOY de cette couche fait apparaître les motifs hexagonaux de l'empilement des oxygènes dont les centres sont occupés par des ions OH^- .
- Le second feuillet ou couche octaédrique (Figure N° 2) est constitué d'octaèdres formés par deux ions O^{2-} et quatre ions OH^- . Leurs centres sont occupés par un métal trivalent (Al ou Fe), divalent (Mg, Fe^{II} , Zn ...) ou même monovalent (Li ...).

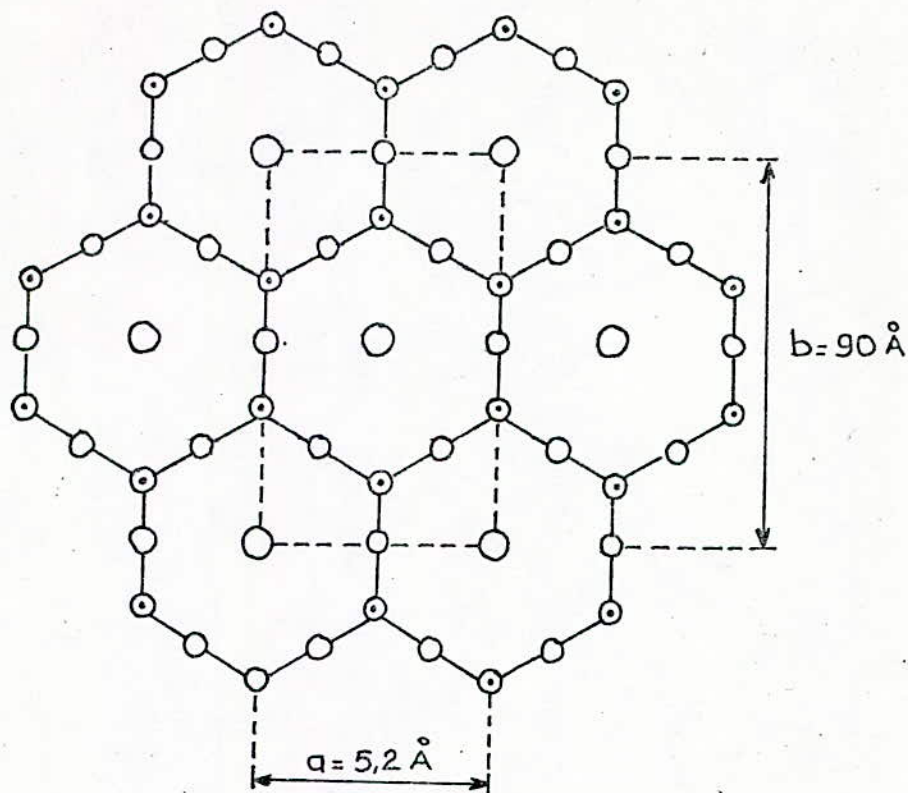
Les phyllosilicates résulteraient de la mise en commun des couches octaédriques et tétraédriques ayant en commun le plan ($4\text{O}^{2-} + 2\text{OH}^-$). Les positions respectives de ces couches et leur nombre permettent de distinguer essentiellement trois grandes familles de minéraux phylliteux auxquels viennent s'ajouter les minéraux fibreux.

La Figure N° 3 représente les principaux types de minéraux phylliteux (7). Dans une même famille, les minéraux se distinguent par les substitutions pouvant avoir lieu. La principale d'entre elles met en oeuvre le Magnésium et l'Aluminium.

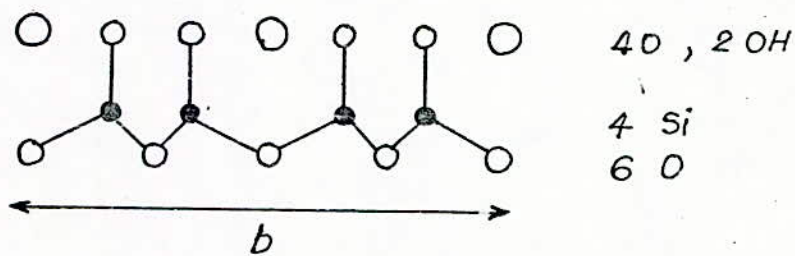
Les notions de dioctaèdrie et de trioctaèdrie introduites par STEVENS (11) ont conduit à une classification plus détaillée des minéraux phylliteux. On dira qu'un minéral est dioctaédrique si deux sites octaédriques sur trois sont occupés par Al^{3+} ou autre métal trivalent. Il sera trioctaédrique si trois sites octaédriques sur trois sont occupés par Mg^{2+} ou autre métal divalent.

I.3.1. La famille des minéraux à 7 Å ou famille de la kaolinite.

Chaque feuillet est constitué d'une couche de tétraèdres et d'une couche d'octaèdres.



Projection sur le Plan xy

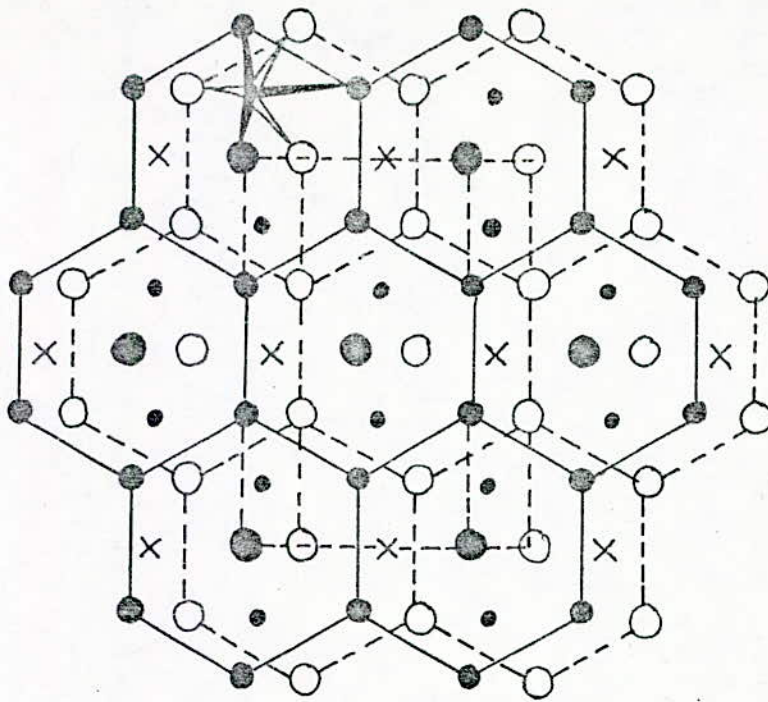


Projection sur le plan yz

- Si
- Oxygène
- OH⁻

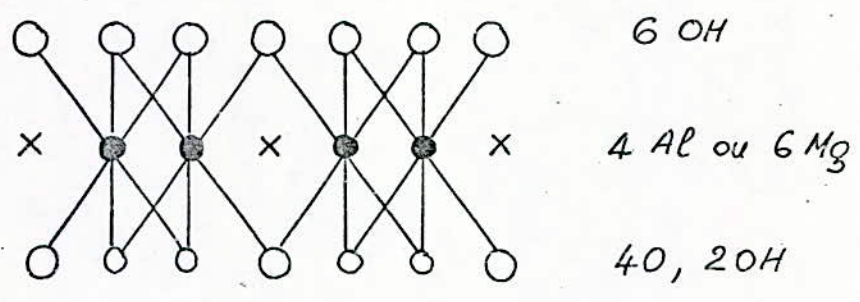
Figure N° 1 :

Représentation de la couche tétraédrique $[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{2-}$



- OH
- O
- Al
- × Site Vide

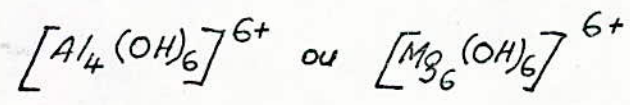
Projection sur le plan xoy.



Projection sur le plan yoz.

Figure N°2 :

Représentation de la couche octaédrique



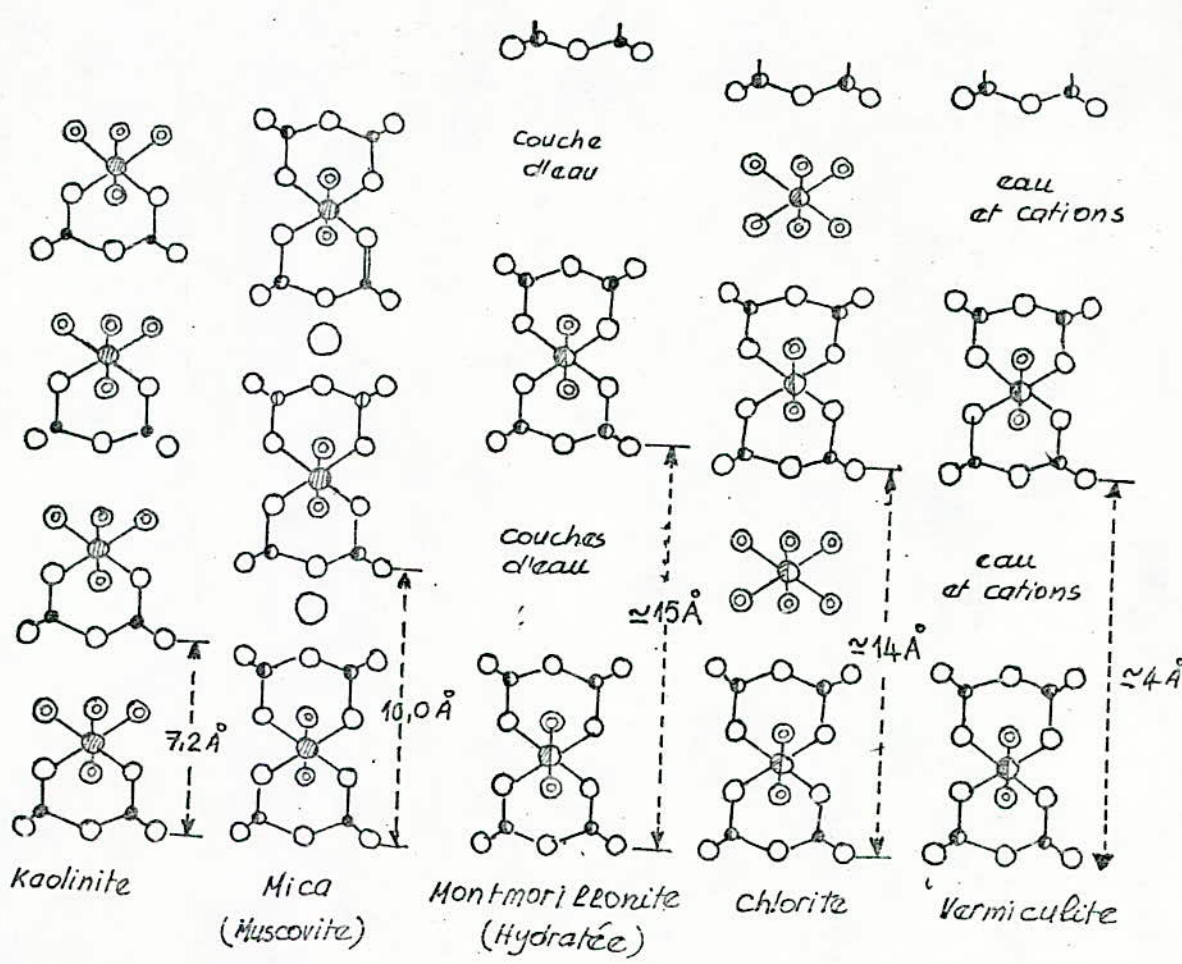
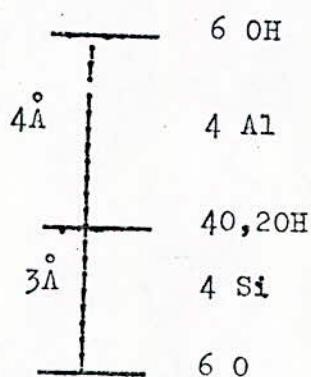
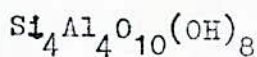


Figure N° 3 :
 Représentation schématique de la structure
 des principaux minéraux phylliteux
 d'après BRINDLEY [7].

Pour la kaolinite et la serpentine, en adoptant une écriture verticale correspondant à l'axe Z, nous aurons la disposition suivante dans une maille.

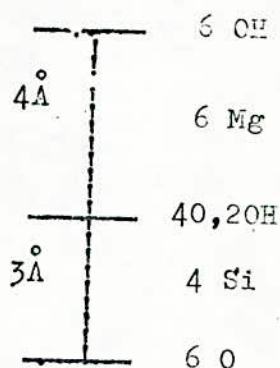


KAOLINITE

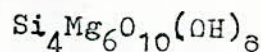


Couche octaédrique

Couche tétraédrique



SERPENTINE



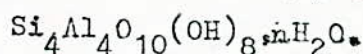
La serpentine est trioctaédrique. Tous les sites octaédriques sont occupés (6Mg par maille).

La kaolinite est dioctaédrique. Les deux tiers des sites tétraédriques sont occupés par l'Aluminium.

Des substitutions pouvant avoir lieu dans les sites tétraédriques et octaédriques, plusieurs variétés d'espèces minérales peuvent exister dans cette famille.

- La Donbassite ($\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x$) ($\text{Al}_{4+x/3}$) $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

- L'Halloysite est une variété hydratée de la kaolinite. Elle a pour formule:



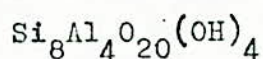
I.3.2. La famille des minéraux à 10 Å.

Ici, chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure N°3).

L'écriture verticale nous donnerait pour la pyrophyllite :

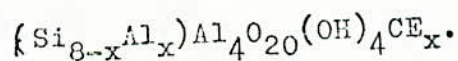
-----	6 O
Te	4 Si
-----	4 O, 2OH
Oc	4 Al
-----	4 O, 2OH
Te	4 Si
-----	6 O

Formule :

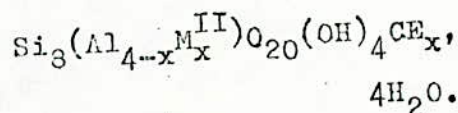


Dans cette famille, nous pouvons rencontrer un grand nombre de minéraux qui se distinguent par le type de substitution et la nature du métal substitué en site octaédrique, ou tétraédrique, ainsi que par la variation ou la stabilité de l'équidistance entre les feuillets. Lorsque, en site tétraédrique, le Silicium est substitué par de l'aluminium, l'équilibre des charges n'est pas atteint. La neutralité électrique sera alors assurée par la présence dans les cavités hexagonales vides formées par les oxygènes de la base des tétraèdres, de cations de compensation qui servent de lien entre les feuillets. Ces cations compensateurs peuvent être des cations échangeables. Par suite de l'augmentation de l'équidistance, les liaisons entre les feuillets deviennent faibles. Les molécules d'eau accompagnant ces cations, peuvent également se glisser entre les feuillets. Leur nombre est fonction de la coordinence du cation échangeable. A chaque fois, qu'une couche monomoléculaire d'eau est absorbée, on assiste à une augmentation de la distance interfoliaire de l'ordre de 3 Å. On peut citer comme minéraux appartenant à cette famille :

- La Beidellite : dioctaédrique avec remplacement en couche tétraédrique.



- La Montmorillonite : dioctaédrique avec remplacement en site octaédrique.

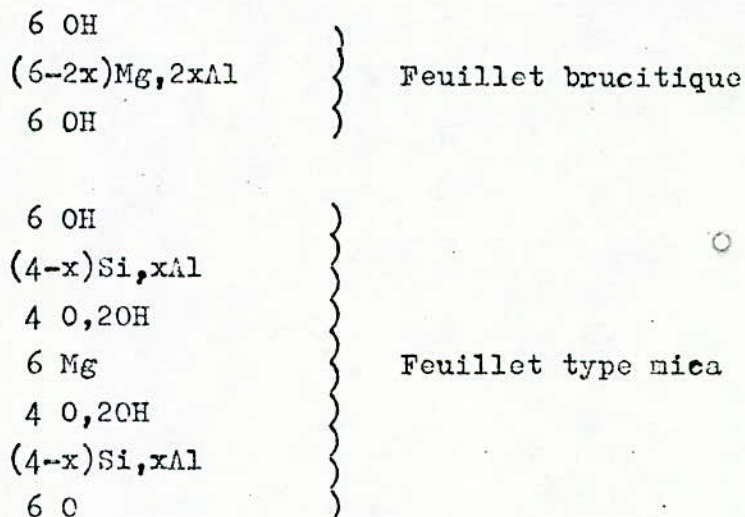


M^{II} = Mg, Fe^{II}

CE = Cations échangeables.

1.3.3. La famille des minéraux à 14 Å ou famille des chlorites

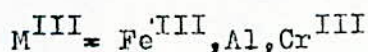
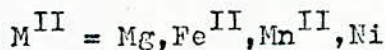
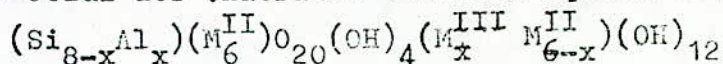
Leur structure consiste en couches de mica liées entre-elles par des couches de type brucite. L'écriture verticale suivant l'axe Z donne la succession suivante:



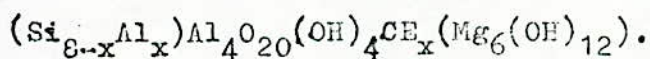
Lorsque ces minéraux présentent un déficit de charges, celui-ci est compensé par la présence des cations échangeables hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflantes.

On distinguera donc deux sous-groupes:

- Celui des chlorites vraies à équidistance stable



- Celui des chlorites gonflantes ou pseudo-chlorites à équidistance variable:



CHAPITRE II

LES ARGILES MONTMORILLONITIQUES: LA BENTONITE.

II.1. HISTORIQUE.

La bentonite est une dénomination de la MONTMORILLONITE. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés près de MONTMORILLON dans la VIENNE (12). Elle se rencontre dans la nature sous forme de mélanges très hétérogènes et en particulier dans les BENTONITES auxquelles elle confère des propriétés particulières.

Les BENTONITES découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de MONTMORILLONITE (13,14).

La MONTMORILLONITE provient en fait de la transformation naturelle de cendres volcaniques dont l'altération s'est produite il y a des millions d'années par lessivage acide ou alcalin. (15,16,17,18).

II.2. FORME NATURELLE.

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin c'est à dire friable, onctueuse au toucher et happant fortement à la langue. Sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée de jaune.

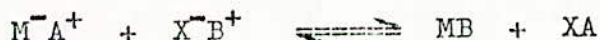
Son grain est extrêmement fin. La forme et l'exigüité des particules joueront d'ailleurs un rôle de base dans les applications.

II.3 APPLICATIONS.

L'intérêt porté à la MONTMORILLONITE s'explique par les propriétés suivantes:

- Une capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau, lui permettant de fixer dix à quinze fois son volume d'eau (19).
- Une capacité de fixation de cations comparable à celle de tous les échangeurs d'ions naturels.

On symbolise la réaction d'échange par l'équation:



Où : A^+ et B^+ deux cations.

X un anion, M un échangeur.

Le tableau suivant N°1 indique les capacités approximatives de fixation de cations de quelques échangeurs d'ions minéraux ou synthétiques :

Tableau N°1. (2,20,21,22).

CAPACITE D'ECHANGE DE CATIONS EN meq/100g DE PRODUIT	
Permutite synthétique	400-500
Permutite potassique	250
Micas macrocristallins	0
Micas en particules très fines	6-10
Argiles micacées: Illite	10-35
Vermiculite	120-180
Mixtes: Micas-Montmorillonite	20-50
Montmorillonite	65-120
Kaolin	0-5
Talc, Pyrophyllite	0

Les applications des argiles à MONTMORILLONITE résultent essentiellement de leurs propriétés de gonflement et d'échange.

On peut rappeler quelques uns des domaines dans lesquels les BENTONITES sont couramment employées:

- Chromatographie, Papeterie, Sucrierie
Terres adsorbantes et décolorantes (23,24).
- Géologie
Traitement des vins, vinaigres et bières
- Fabrication des boues de forage
- Fonderie
Mélangées avec les sables (25,26).
- Travaux publics
Aménagement des barrages, routes, canaux
- Peintures et vernis
Emulsionnants (27).

-Céramique (28).

-Pharmacie

Pour certaines préparations (29,30,31,32).

-Industrie du pétrole

Catalyseurs de Cracking (33,34,35,36).

-Fabrication des graisses

Bentonites (32).

-Agriculture

Support de produits insecticides et fongicides

Cette simple énumération indique d'une façon exhaustive la variété des utilisations de ce matériau.

II.4. PROPRIÉTÉS.

II.4.1. Le cristal de MONTMORILLONITE " ANHYDRE".

Nous désignons par le terme de MONTMORILLONITE ANHYDRE la montmorillonite dont les feuillets sont au contact $d(001) = 9,6 \text{ \AA}$.

Certains auteurs emploient ce terme pour désigner le minéral privé de ses hydroxyles de constitution par un chauffage à température élevée (850 - 1000 °C).

II.4.1.1 Structure de la MONTMORILLONITE.

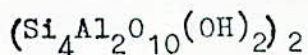
Les particules de montmorillonite résultent de l'empilement de feuillets élémentaires. La structure du feuillet élémentaire a fait l'objet de nombreuses études : HOFMANN et ses collaborateurs, PAULING, GRIM, BRIMBLEY. Actuellement, on admet que le feuillet est constitué par l'enchaînement dans le plan horizontal de " MAILLE UNITE ". Celle-ci comporte sept couches atomiques superposées. La couche médiane d'Aluminium est dans le plan de symétrie du cristal.

Il existe deux hypothèses principales concernant la structure de la maille de MONTMORILLONITE.

- a. Hypothèse d'HOFMANN - HENDRICKS - MARSHALL
- b. Hypothèse d'EDELMAN - FAVEJEE

a. Hypothèse d' HOFMANN - HENDRICKS - MARSHALL .

La formule brute de la maille de MONTMORILLONITE est la suivante:



Le cristal est constitué par une couche médiane d'octaèdres située entre deux couches externes de tétraèdres (Figures N°4 et N°5).

Les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'Aluminium central par des liaisons de coordination.

Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence.

Si l'on réalise une maille de montmorillonite en respectant les diamètres des différents atomes, on s'aperçoit que ceux-ci sont presque tangents et que le cristal est un ensemble assez compact à base d'atomes d'oxygène et d'ions hydroxyles dans lequel s'insinuent les atomes Silicium et Aluminium.

La projection horizontale de la " maille " unité donne les deux paramètres :

$$a = 5,19 \text{ \AA}$$
$$b = 8,98 \text{ \AA} (37,38).$$

La valeur de C définit la hauteur de la maille encore appelée distance réticulaire.

Pour le cristal anhydre, elle est de $9,6 \text{ \AA}$.

En fait, la montmorillonite est formée de feuillets de pyrophyllite (Figure N° 4) de laquelle elle diffère essentiellement par les points suivants:

- Un petit nombre d'atomes d'aluminium dans la couche octaédrique est remplacé par des atomes Magnésium.

Il en résulte un déficit de charges positives au sein du cristal, compensé par des cations H^+ , Na^+ , Ca^{++} ... qui se placent dans les intervalles entre les feuillets, sur la face externe plane, aux endroits stériquement les moins encombrés et les plus proches des centres déficitaires.

L'Aluminium Al^{3+} peut parfois être remplacé par Fe^{2+} (Plus un cation compensateur comme pour Mg^{2+}) et Fe^{3+} mais là sans apparition de déficience ionique.

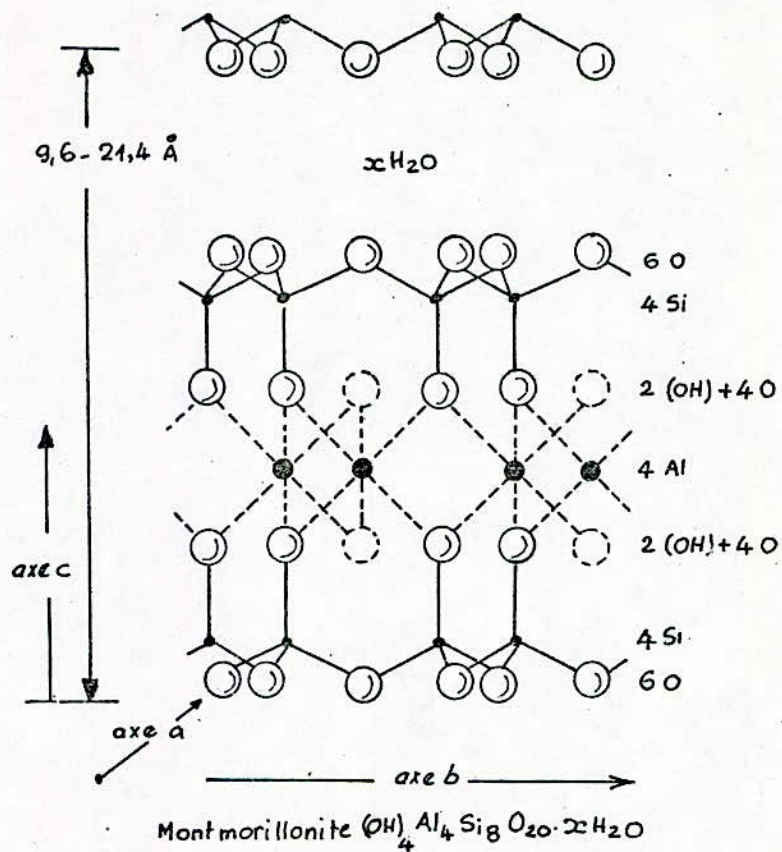
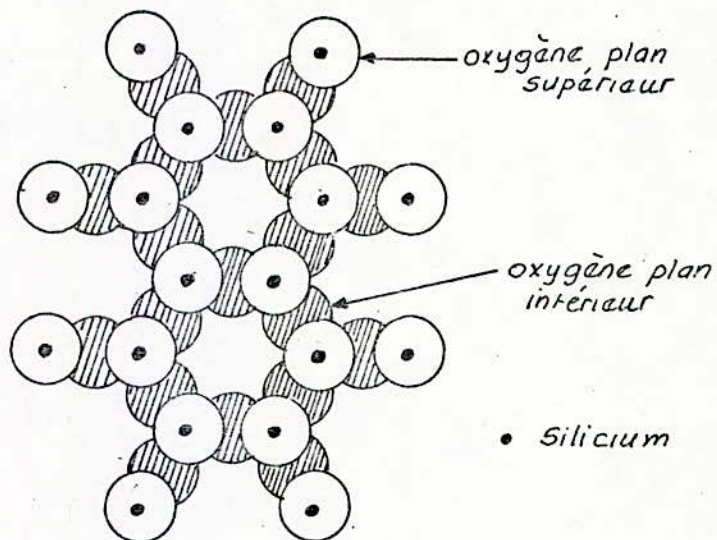


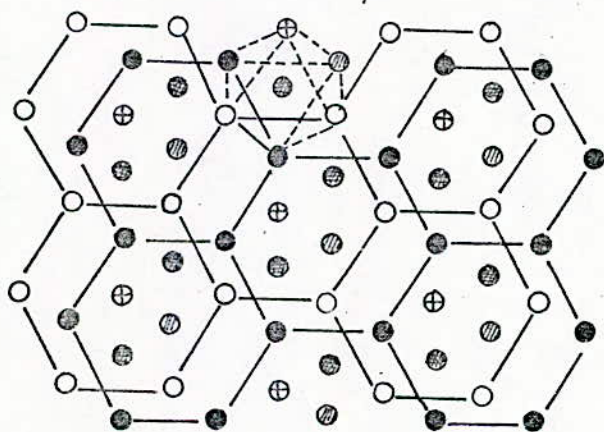
Figure N° 4:

Représentation schématique de la structure de la montmorillonite sans aucune substitution.

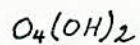
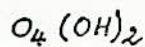
Figure N° 5.



Projection de la couche externe de la MONTMORILLONITE

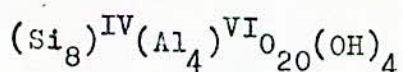


Projection horizontale
des plans

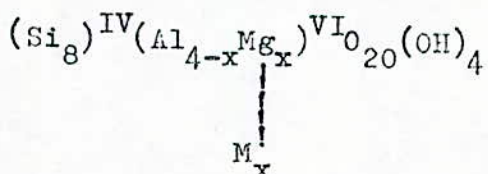


- oxygène Plan supérieur
- ⊙ OH plan supérieur
- oxygène plan inférieur
- ⊕ OH plan Inférieur
- ⊗ Aluminium

La formule de la pyrophyllite est:



Elle devient pour la Montmorillonite:



Avec une substitution partielle de Mg^{++} dans le réseau aluminique. M est un cation compensateur monovalent placé en dehors du feuillet, x est le nombre de cations compensateurs.

Les exposants IV et VI rappellent les positions à coordinence tétrédrique et octaédrique.

Cette formule est celle de la maille plane d'un feuillet de Montmorillonite. Le taux de substitution x varie de 0,5 à 0,85.

- Alors que les feuillets de la pyrophyllite sont superposés régulièrement de façon à former un réseau cristallin à trois dimensions, les feuillets de la Montmorillonite sont superposés sans aucun ordre. Il en résulte alors que la Montmorillonite ne produit de réflexion de BRAGG que sur le plan des feuillets (réflexion 001). Le reste du diagramme de rayon X n'est constitué que par des bandes de diffraction du réseau à deux dimensions formé par le feuillet individuel.

Les faibles liaisons ioniques créés par les cations compensateurs sont dissociables par l'eau qui pénètre entre ces feuillets en les écartant.

La distance $d(001)$ appelée ^cci-dessus, est variable et fonction du degré d'hydratation inter-feuillet (et non inter-cristallin comme il est improprement appelé parfois).

Dans le minéral anhydre, l'intervalle $d(001)$ est égal à 9,6 Å, valeur intermédiaire de celle de la pyrophyllite 9,13 Å et celle des mica 10 Å.

Le fait que les intervalles entre les feuillets soient accessibles à l'eau, rend les cations compensateurs accessibles aux échanges réversibles avec les cations de solutions salines mises en contact de l'argile.

Par conséquent, dans la montmorillonite, les cations compensateurs s'identifient aux cations échangeables et le taux de substitution x détermine sa capacité d'échange.

Cette eau inter-feuillet en diminuant la cohésion des particules essentiellement due à des liaisons ioniques, les rend sensibles à l'échange.

Ces cations compensateurs se trouvent à l'état hydraté. Ils sont mobiles entre les plans des feuillets et en contact par leurs bords avec la phase liquide. Ils se trouvent ainsi en excellente position pour l'échange.

-Alors que la pyrophyllite se présente fréquemment en cristaux macroscopiques, la montmorillonite se présente toujours en très petites particules (paquets de feuillets parallèles) dont le diamètre ne dépasse pas 300 \AA (39) .

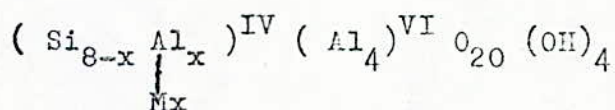
La dénomination de montmorillonite est réservée aux minéraux présentant les propriétés ci-dessus et pour lesquels en particulier il ya prédominance du remplacement de Al^{3+} par Mg^{2+} .

Cependant, il existe d'autres minéraux possédant ces mêmes propriétés mais caractérisés par des substitutions différentes.

Nous pouvons citer :

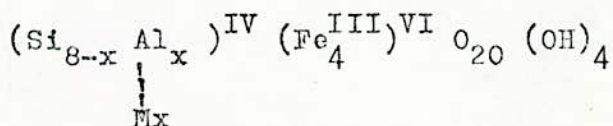
- La BEIDELLITE .

Al^{3+} se substitue au Si^{4+} dans la couche tétraédrique.



- La NONTRONITE .

Elle peut être considérée comme une Beidellite dans laquelle la plus grande partie de l'Aluminium est remplacée par Fe^{3+} (40,41,42,43).



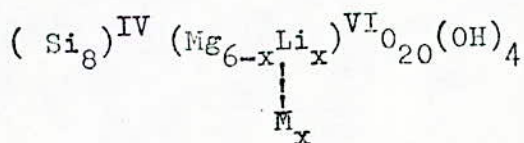
Les trois minéraux (Montmorillonite, Beidellite, Nontronite) appartiennent au groupe dit " Dioctaédrique " (c'est-à-dire les 2/3 des lacunes octaédriques sont occupés.)

La muscovite et la pyrophyllite appartiennent également à ce groupe. D'autres minéraux de la famille de la montmorillonite sont des silicates Magnésiens appartenant au groupe dit " Trioctaédrique " (c'est-à-dire toutes les lacunes octaédriques sont occupées.) A ce groupe, appartiennent le Talc et la Brotite.

- L'HECTORITE.

Elle est caractérisée par la substitution

Li \rightarrow Mg . Sa formule est :

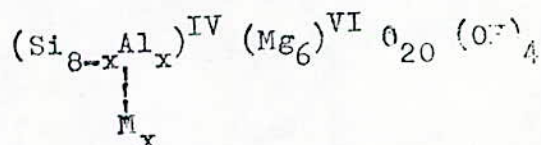


(Equivalent Magnésien de la)
Montmorillonite

La SAPONITE.

Elle est caractérisée par la substitution Al \rightarrow Si

Sa formule est :



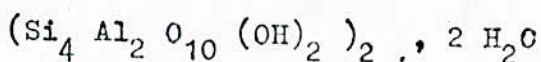
(Equivalent Magnésien de la.)
Beidellite.

La conception de la maille de montmorillonite dite de HOFMANN - HENDRICKS est partagée par la majorité des chercheurs cependant, les résultats de certains travaux ont permis d'échafauder d'autres hypothèses.

-Celle d'EDELMAN -FAVEJEE (44) a été particulièrement soutenue.

2. Hypothèse d'EDELMAN - FAVEJEE.

La formule brute de la maille est :

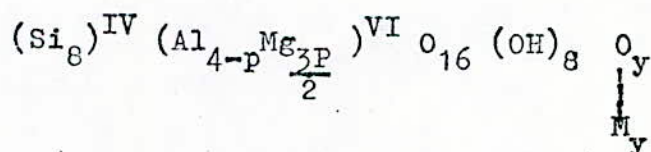


EDELMAN (16,44) propose pour cette maille une structure différente de celle d'HOFMANN. Un tétraèdre SiO_4 sur deux serait inversé (Enchaînement type Cristobalite).

Les tétraèdres N° I et N° II de la figure N°6 et les ions hydroxyyles viendraient à la surface du feuillet.

On obtient alors une couche externe de laquelle émergent des groupements hydroxyyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide et serait remplacé par des cations.

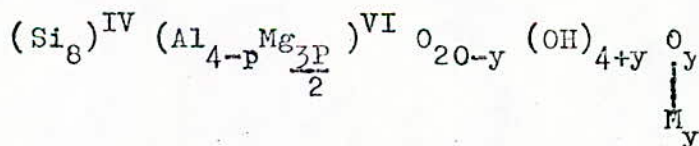
La formule de l'édifice s'écrira alors :



Ce modèle structural présente alors l'inconvénient majeur de conférer à la montmorillonite une valeur calculée de la capacité d'échange de cations environ cinq fois plus grande que celle observée expérimentalement.

Aussi, EDELMAN (45) a modifié son hypothèse . Dans ce nouveau modèle, le nombre de tétraèdres SiO_4 inversés correspond à la capacité d'échange.

La nouvelle formule s'écrit :



avec y compris entre 0,5 et 0,85 .

Ce modèle ne diffère structuralement du modèle d'HOFMANN que par le nombre de tétraèdres inversés. La différence fondamentale entre ces deux types de modèle , réside :

- Dans l'origine de la capacité d'échange de cations.

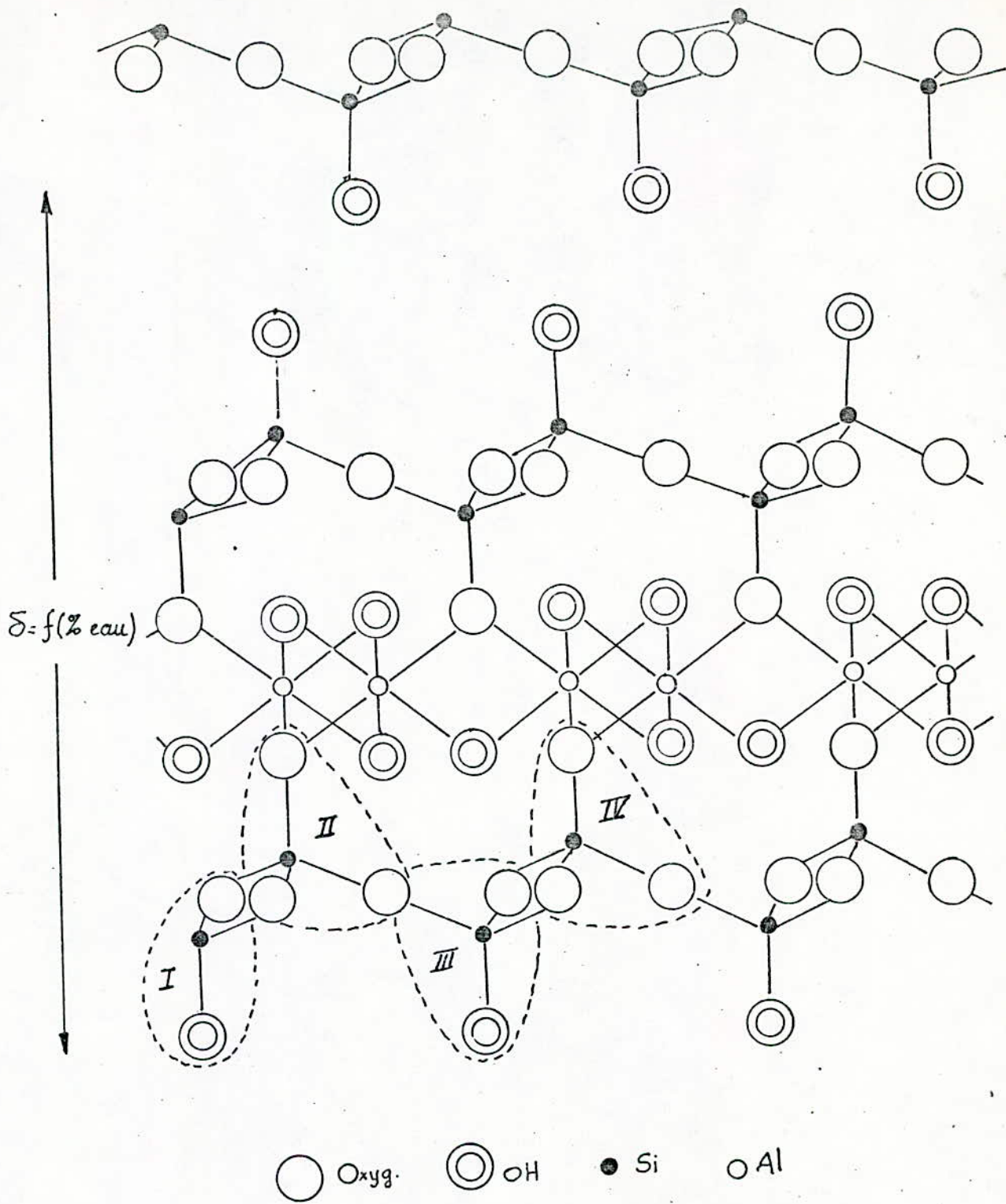


Figure N° 6:

Schéma Structural de la Montmorillonite

Modèle EDELMAN - FAVEJEE

- Selon HOFMANN et HENDRICKS , la capacité d'échange de cations est le résultat d'une déficience ionique due au remplacement de Al^{3+} par un cation de valence inférieure.

- Selon EDELMAN - FAVEJEE , la capacité d'échange de cations provient des fonctions acides $Si-OH$ localisées analogues aux fonctions acides HSO_3 et $COOH$ des échangeurs de cations constitués par les hauts polymères organiques.

c. DISCUSSION DES DEUX HYPOTHESES .

La discussion sur les deux modèles structuraux de la montmorillonite se ramène aux points suivants :

* L'interprétation quantitative des données aux rayons X
Ce moyen d'investigation semble ne pas pouvoir fournir de preuve décisive en faveur de l'un ou l'autre modèle
(46)

* Considération d'encombrement stérique :

La distance réticulaire de la montmorillonite sodique anhydre est de $9,6 \text{ \AA}$ (Chiffre en accord avec le modèle HOFMANN)

Par contre avec le modèle EDELMAN , la Montmorillonite sodique devrait avoir une équidistance beaucoup plus grande. Ce point de vue " SPACING" paraît donc favorable à HOFMANN .

* Données Analytiques.

Les méthodes d'analyse par élément de la montmorillonite, permettent de reconstituer la maille et de calculer le taux de substitution x . Ce taux doit être en accord avec celui que l'on déduit de la capacité d'échange de cations expérimentale. Dans de nombreux cas, de tels travaux incitent à penser que le modèle HOFMANN - HENDRICKS est le plus vraisemblable. En outre, la détermination du taux d' OH^- par la méthode du dosage d'eau au réactif K. FISCHER a conduit GLAESER à la même conclusion .

L'argument principal des ~~partisans~~ du modèle EDELMAN est la réaction de méthylation de la montmorillonite par le diazométhane effectué par BERGER (47).

Selon EDELMAN, cette réaction " d'estérification " de la montmorillonite prouverait l'existence d' OH acides dans la montmorillonite.

GLAEZER (2) a prouvé qu'en réalité, le produit de la réaction n'était pas un ester mais un complexe de rétention dans lequel l'eau d'hydratation de la montmorillonite joue le rôle principal. Ces travaux paraissent donc condamner le modèle N°2.

II.4.1.2. CATIONS ECHANGEABLES.

D'une manière générale, les montmorillonites naturelles sont calciques. Cependant, il existe des gisements de montmorillonite saturée de sodium tels :

- Le gisement exploité au WYOMING (USA)
- Le gisement exploité en GEORGIE (URSS) ...

Certains auteurs, HOFMANN (48) ENDELL (49) ont montré que des charges non compensées peuvent apparaître aux cassures des feuillets. Elles sont alors compensées par des ions. On explique ainsi la fixation de la kaolinite qui ne possède pas de substitutions magnésiennes dans la couche aluminique.

Les cations échangeables de la montmorillonite peuvent être remplacés par d'autres cations et ce, par lavage avec des solutions de ceux-ci. On peut également les remplacer par de l'hydrogène et fabriquer ainsi une montmorillonite-hydrogène.

La quantité de cations susceptible d'être échangée représente la quantité d'échange de cations (C.E.C); elle s'exprime en milliéquivalents pour 100g d'argile calcinée à 1000°C.

Pour les montmorillonites, elle varie selon certains auteurs de 60 à 120 Milliéquivalents (meq) et c'est selon les origines des montmorillonites.

II. 4.2. LE CRISTAL DE MONTMORILLONITE EN SUSPENSION COLLOÏDALE (50)

La montmorillonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont

fonction des caractéristiques suivantes:

- L'hydratation
- Ionisation
- La granulométrie
- L'adsorption
- L'échange chimique

II.4.2.1. L'HYDRATATION.

Dans l'eau d'hydratation, on distingue:

- L'eau libre dont les molécules constituent la phase liquide de suspension.

- L'eau liée qui fait partie intégrante de la micelle et se subdivise de la façon suivante:

* Eau orientée de la double couche

* Eau inter-feuillet qui comprend:

a. L'eau d'hydratation des cations échangeables.

La nature du cation échangeable joue ici un rôle important. En effet, les cations bivalents et les cations polyvalents favorisent nettement le début de l'hydratation. Ainsi, la Montmorillonite - Ca^{++} forme un hydrate à une couche dans l'humidité relative (HR) de 5%.

(HR est définie par le rapport P/P_0 où P est la pression effective de la vapeur d'eau et P_0 sa pression saturante à la température de l'expérience).

Dans la même humidité relative (HR) de 5%, la Montmorillonite sodique est anhydre. Celle-ci ne forme un hydrate à une couche qu'à une humidité relative voisine de 30%.

Dans les HR élevées, cette différence s'estompe. Pour une HR de 80%, on observe une hydratation homogène à deux couches aussi bien dans la Montmorillonite sodique que dans la Montmorillonite calcique.

Le rôle des cations échangeables dans le mécanisme du début d'hydratation a reçu un commencement

d'explication dans le travail de HENDRICKS ,
NELSON et ALEXANDER (51).

L'étude des courbes d'analyse thermique différentielle a conduit ces auteurs à la conclusion suivante: Le mode d'hydratation simple décrit plus bas (Fixation de couches moléculaires planes) ne se produit que dans une montmorillonite saturée de cations monovalents.

Dans une montmorillonite saturée de cations alcalino-terreux, ce mode de fixation se complique d'une hydratation des cations. Le calcium et le magnésium donnent naissance à des hexahydrates de la forme $(Ca(OH)_2)_6$ et $(Mg(OH)_2)_6$.

b. L'eau organisée en couches planes entre les feuillets.

Cette eau a une structure hexagonale (52,53) (figure N°7) avec des atomes d'oxygène se plaçant au sommet des hexagones réguliers.

Trois molécules d'eau (1,2,3) se trouvent sur le plan horizontal, les trois autres (4,5,6) pivotent et présentent un ion H^+ à la verticale de l'oxygène. Les hydrogènes du plan hexagonal médian ou des plans externes assurent la stabilité de la couche moléculaire (par chélation) elle-même ou des diverses couches.

GRIM, BRADLEY et CLARCK (54) ont observé sur la Montmorillonite de WYOMING, une succession d'hydrates à 1,2,3 ou 4 couches moléculaires d'eau.

Le nombre des couches est en effet décelable par la mesure des distances réticulaires du cristal de Montmorillonite.

Le cristal anhydre a un "spacing" de $9,6 \text{ \AA}$ et une couche moléculaire d'eau d'une épaisseur de 3 \AA .

Les "spacing" trouvés pour les hydrates de la

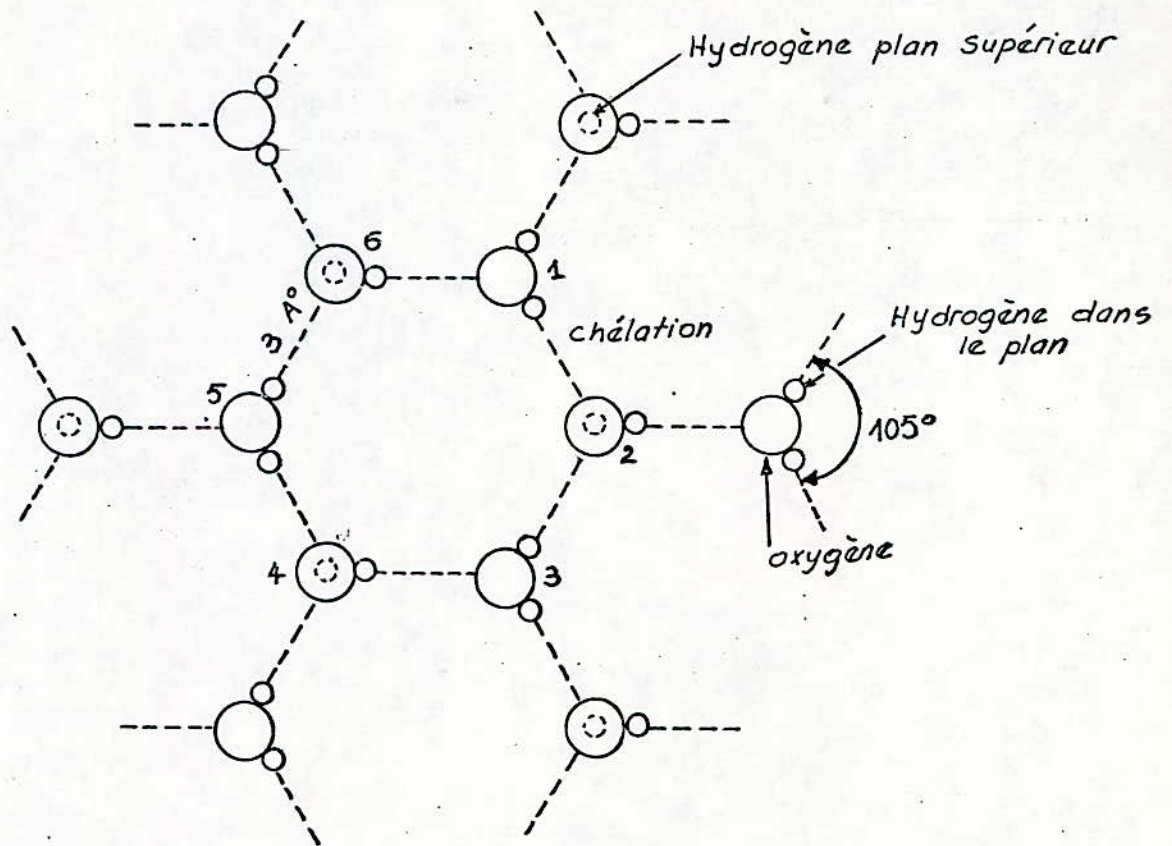


Figure N°7 :

structure d'une couche d'eau monomoléculaire
interfeuillelet dans la montmorillonite.

d'après HENDRICKS et JEFFERSON [52]

figure N°8 ,étaient respectivement 12,5 - 15,5 -
18,5 - 21,5 Å.

II.4.2.2. IONISATION.

Certains auteurs comparent le feuillet de Montmorillonite au cristal d'un sel ionisé dont la dissolution dans l'eau provoque la séparation en un certain nombre de cations, d'anions et leur hydratation (55).

L'anion est ici constitué par le radical silico-alumineux, et reste solide.

Le cation est constitué par le cation échangeable fixé à l'argile. Ces micelles sont assimilées à des macro-anions solvatés.

Se déplaçant dans l'eau libre, elles sont soumises à deux forces antagonistes:

- D'une part, elles se repoussent car elles sont chargées négativement
- D'autre part, elles subissent des forces d'attraction moléculaire (type VAN-DER-WAALS) lorsqu'elles viennent à proximité immédiate l'une de l'autre sous l'effet du mouvement brownien.

Si lors du rapprochement des particules, les forces électrostatiques de répulsion sont supérieures aux forces d'attraction, il y'a répulsion et la suspension est stable. L'argile est alors défloculée. Dans le cas contraire, il y'a floculation.

II.4.2.3. GRANULOMETRIE.

- Capacité d'échange de cations et granulométrie.

Nous avons vu que les ions échangeables sont localisés sur les feuillets et leurs cassures. Parmi les ions échangeables provenant des substitutions, il faut faire une distinction entre les cations inter-feuillets et ceux qui se trouvent à la surface des particules. Ceci ne serait pas justifié si les agrégats avaient des dimensions considérables. Or, le diamètre de ces particules est de l'ordre de 300 Å et leur épaisseur ne dépasse pas 100 Å.

Ainsi, les ions localisés à la surface des particules (c'est à dire sur les faces horizontales et latérales de la particule), représentent une part non négligeable de la capacité d'échange total.

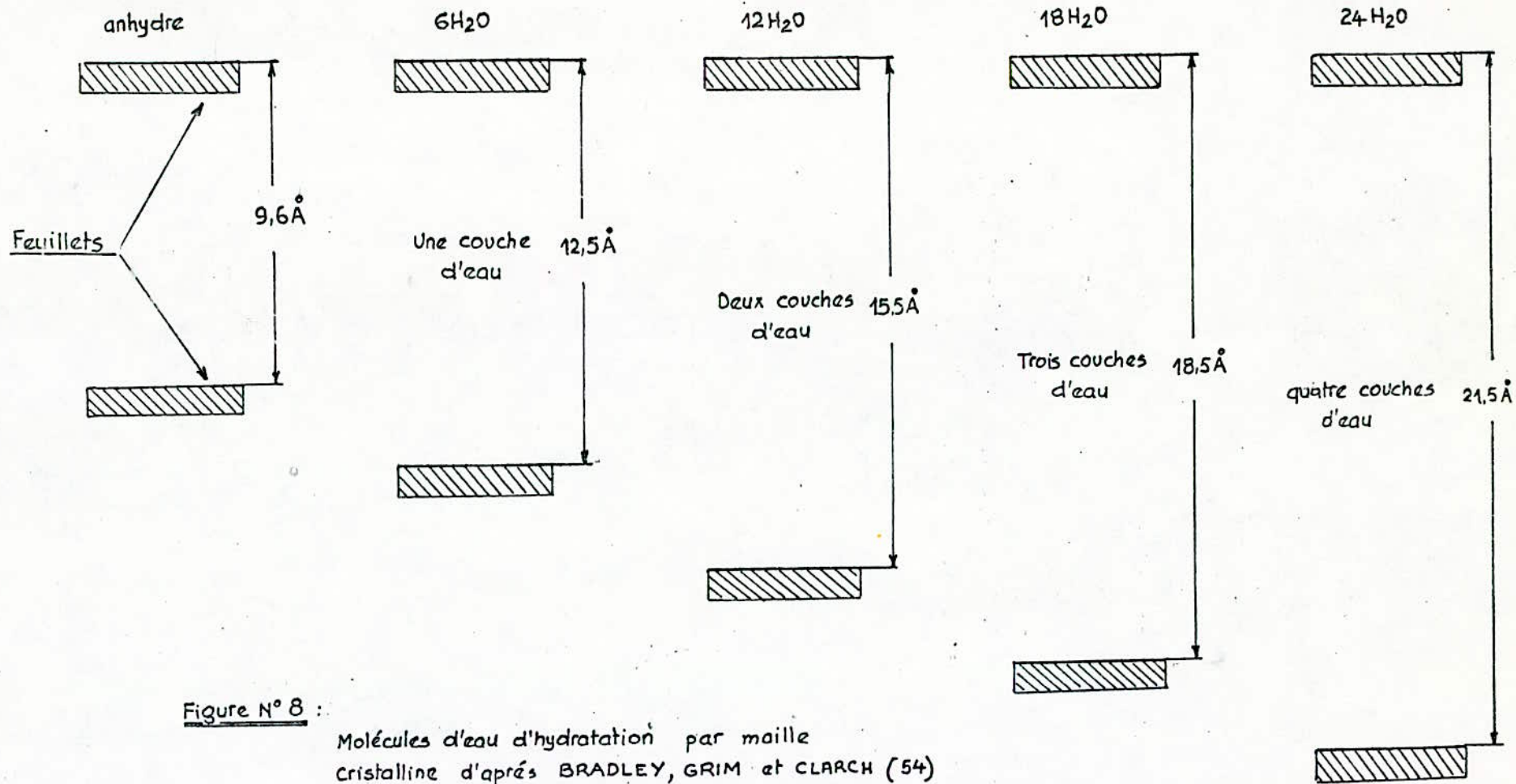


Figure N° 8 :

Molécules d'eau d'hydratation par maille cristalline d'après BRADLEY, GRIM et CLARCH (54)

GLAESER l'estime à 20% et pense que ces cations seraient responsables des propriétés des suspensions (pH, stabilité ...) (2).

Ces cations de surface se divisent en deux fractions:

- Cations localisés sur les faces 001 des particules, provenant des substitutions mais se différenciant des cations inter-feuillets parce qu'ils peuplent une surface libre.
- Cations localisés à la périphérie des feuillets ne provenant pas nécessairement des substitutions. On les attribue généralement à la saturation des valences brisées du périmètre du feuillet. Ceux-ci jouent selon certains auteurs (39), un rôle important dans les phénomènes de rigidité des gels et de floculation.

Certains auteurs pensent que le nombre de cassures augmentant avec la division des particules, la capacité d'échange total d'une Montmorillonite augmente avec son degré de finesse.

Ceci n'est pas le point de vue de A.L. JOHNSON, HAUSER et REED (56) pour lesquels la capacité d'échange de cations (C.E.C.) de la Montmorillonite n'est pas affectée par une variation de la taille des particules de 87 à 14 μ .

A.J. HOHNSON et LAWRENCE W.G. (57) ont observé pour la kaolinite, une relation entre la surface spécifique des particules, la viscosité de la suspension et la capacité d'échange de cations.

Celle-ci montre que la division des particules s'accompagne d'une augmentation de la capacité d'échange de cations et de ^{la} viscosité des suspensions.

Si l'on veut donc réduire l'influence de la granulométrie sur les résultats de l'étude d'une suspension de Montmorillonite, on devra s'attacher à utiliser un matériau de finesse définie et constante.

II.4.2.4. ADSORPTION.

Les propriétés essentielles de la Montmorillonite proviennent de la capacité d'échange de cations et de son aptitude au gonflement en présence de divers liquides, en particulier l'eau. La fixation d'ions peut être due aux déficiences électriques provoquées par les substitutions ou les cassures des feuillets mais aussi au phénomène d'adsorption moléculaire.

La micelle peut fixer l'eau sous trois formes déjà définies et qui contribuent dans des rapports probablement différents à son gonflement.

La fixation d'eau inter-feuillet provoque un gonflement d'environ deux fois son volume au maximum (58) or la Montmorillonite peut fixer 15 fois son volume d'eau.

On voit donc que la contribution au gonflement de la micelle de chacune des eaux fixées, est certainement très différente.

II.4.2.5. ECHANGE CHIMIQUE.

Lorsqu'on fait agir une solution de NaCl sur une Montmorillonite calcique, on constate que la solution s'enrichit en calcium.

En réalisant un grand nombre de lavages de la Montmorillonite par des solutions de NaCl, on arrive à déplacer tout le calcium de la Montmorillonite et à le remplacer par du sodium.

On représente cet échange en écrivant la réaction :



Cette réaction chimique met en cause les deux phases de la suspension. Il existe entre la phase solide et la phase liquide un équilibre ionique.

De nombreux auteurs appliquent à l'équilibre ci-dessus, la loi de GULDBERG et WAAGE en écrivant:

$$\frac{(MtNa)^2(Ca^{++})}{((Mt)_2Ca)(Na^+)^2} = K$$

La Montmorillonite est susceptible aussi de remplacer les cations minéraux échangeables par des cations organiques et ce, pour former des cations organo-argileux.

- Complexes organo-argileux (59).

Les travaux de GIESEKING sont très représentatifs à cet égard puisque les cations de la piperidine, pyridine, aniline, brucine ont été fixés en position échangeable sur les argiles.

L'eau dans ce cas, ne joue aucun rôle dans les

variations de " spacing " et les cations organiques ne peuvent être déplacés que par d'autres cations organiques comparables au point de vue stérique mais en aucun cas par des cations minéraux.

D'une manière générale, la substitution d'un cation organique dans une Montmorillonite aboutit à l'obtention d'un produit qui n'absorbe pas l'eau et dont la réaction de formation est irréversible.

En plus de cette propriété échangeuse de cations, certains auteurs ont mentionné pour la Montmorillonite des propriétés de possibilité de captation d'anions.

KELLEY (60), SCARSETH (61), SIELENIG (62) et MIDGLEY (63) pensent que les anions siliciques, phosphoriques, arseniques peuvent se substituer aux ions hydroxyles.

Cependant, cette captation d'anions demeure beaucoup plus faible que la captation de cations.

II.5. CONCLUSION.

Le matériau Montmorillonitique se présente comme un composé cristallin doué de propriétés physiques et chimiques particulières. Parmi celles-ci, nous pouvons citer:

- La capacité d'échange de cations
La Montmorillonite peut remplacer ses cations échangeables par des cations de nature différente.
- La capacité de fixation d'eau
En atmosphère humide, ou mieux en suspension aqueuse, la micelle de Montmorillonite fixe une quantité importante d'eau provoquant son gonflement.

Les propriétés des suspension aqueuses de Montmorillonite sont régies par les phénomènes d'échange et d'hydratation, mais aussi par les phénomènes d'adsorption physique.

CHAPITRE III

METHODES D'INVESTIGATION

III.1. ANALYSE DES ARGILES.

III.1.1. Méthodes préliminaires.

Certaines méthodes relativement simples peuvent souvent apporter une aide pour l'identification du type d'argile et la détermination des propriétés qui le caractérisent. Nous apportons ici une de ces méthodes (64).

III.1.1.1. Tests de coloration.

Il existe certains tests de coloration qui permettent de déceler la présence d'argile. En effet, l'adsorption de substances organiques telles la Benzidine ou diverses Amines aromatiques, peuvent provoquer des changements de coloration (correspondant à des réactions du type acide-base ou oxydo-réduction) témoignant de la présence d'une variété d'argile bien définie. Ainsi l'addition de Benzidine à une argile à base de Montmorillonite provoque après léger chauffage, l'apparition d'une coloration bleue plus ou moins intense.

III.1.2. Analyse thermique.

Elle permet d'établir la courbe d'analyse thermopondérale de l'argile étudiée, c'est à dire la courbe donnant le poids de l'échantillon en fonction de la température à laquelle il est soumis depuis 20°C jusqu'à 1000°C.

On peut également obtenir la courbe d'analyse thermique différentielle (A.T.D.).

L'intérêt de celle-ci réside dans le fait suivant:

Lorsqu'on chauffe une argile jusqu'à 1000°C, elle subit un certain nombre de transformations par suite des pertes en eau hygroscopique, eau d'adsorption et eau de constitution et par suite de recristallisation aux hautes températures.

L'A.T.D. permet de suivre facilement ces évolutions. Son principe (dû à LECHATELIER) consiste à mesurer au cours du chauffage,

la différence de température entre l'argile étudiée et une substance étalon (Alumine calcinée en général) qui ne doit pas présenter d'anomalies thermiques. On enregistre les écarts de température en fonction de la température. L'examen de telles analyses permet de caractériser certaines argiles bien définies par comparaison avec des courbes types.

III.1.3. Diffraction aux rayons X .

L'examen aux rayons X peut fournir par diffraction deux renseignements principaux concernant:

- La nature de l'échantillon.
- La distance réticulaire.

Signalons à ce sujet que la Pyrophyllite, structure mère de la Montmorillonite, mais électriquement neutre, a une distance réticulaire $d(001)$ de $9,2 \text{ \AA}$ alors que la Montmorillonite sodique a une distance réticulaire de $9,6 \text{ \AA}$.

On interprète cette différence de $0,4 \text{ \AA}$ par un certain encombrement dû au sodium (Na) qui ne peut entièrement se loger dans le creux des feuillettes d'où augmentation de l'espacement.

III.1.4. Spectrographie infra-rouge.

La spectrographie infra-rouge est considérée comme un autre moyen d'étude de la structure des argiles et par conséquent comme un moyen d'identification des minéraux argileux. Cependant, elle est beaucoup moins utilisée que la diffraction aux rayons X et l'analyse thermique.

Le principe de l'analyse infra-rouge consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques du minéral argileux.

Pour la kaolinite par exemple, la bande 1631 cm^{-1} correspond à l'eau hygroscopique. Les bandes 3695 , 3670 , 3650 , 3680 , 3440 cm^{-1} sont attribuées aux hydroxyles selon leur place dans le réseau cristallin ou plus exactement selon la stabilité de leur liaison. Ces bandes s'éliminent successivement au cours de la déshydratation par suite du chauffage à différentes températures.

La nature des liaisons entre les différents atomes entrant dans la structure du minéral argileux joue un rôle important.

Les fréquences de vibration relatives aux liaisons à caractère essentiellement ionique sont très basses.

Les liaisons du Silicium et de l'Oxygène dont le pourcentage de caractère ionique dans les Alumino-silicates est souvent de l'ordre de 50% ,donnent naissance à des bandes de fréquence supérieure à 600cm^{-1} . Il en résulte que, dans le cas des minéraux substitués, le spectre est modifié différemment selon que le remplacement porte sur les tétraèdres de silice ou sur les octaèdres.

En conclusion, nous pouvons dire que la spectrographie infra-rouge complète la diffraction aux rayons X et l'analyse thermique, mais ne peut être utilisée à elle seule pour la détermination du type du minéral argileux.

III.2. DOSAGE DU CUIVRE ET DU ZINC.

Les méthodes de dosage du cuivre et du zinc sont fort nombreuses, car chacune d'elles a fait l'objet de plusieurs modifications tendant à augmenter sa sensibilité ou sa spécificité.

On peut citer les méthodes polarographique, complexométrique, colorimétrique ...

Néanmoins, jusque là, ce sont les méthodes colorimétriques basées sur l'emploi de la dithizone et polarographiques qui ont reçu le plus grand nombre d'applications pour le dosage du cuivre et du zinc. Puis de nos jours, la nécessité d'avoir une sensibilité accrue fait tourner les chercheurs vers l'absorption atomique.

Dans ce paragraphe, nous limiterons nos descriptions à la méthode d'absorption atomique mise au point par WOOD et collaborateurs (65), méthode que nous avons utilisée au cours de notre travail.

III.2.1. Choix de la méthode.

Le choix de la méthode par absorption atomique, mise au point par WOOD et collaborateurs, nous a été fixée par sa sensibilité, sa spécificité, sa précision et sa simplicité.

III.2.2. Principe de la méthode.

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise la propriété des

atomes d'être excités par apport d'une énergie extérieure sous forme de photons de fréquence bien définie.

C'est cette faculté d'absorption pour les atomes de l'énergie apportée par des photons de fréquence bien déterminée qui constitue le principe de base de la méthode de spectrométrie d'absorption atomique.

III.2.3. Description de l'appareil.

Les constituants essentiels d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique (Figure N°9) sont :

- Un générateur de photons
- Un générateur d'atomes constituant la cellule d'absorption.
- Un monochromateur simple
- Un détecteur associé à l'ensemble électrique de mesure.

Ces constituants sont souvent complétés par un modulateur.

En effet, si les photons de fréquence λ produits par le générateur A sont en général bien absorbés proportionnellement au nombre d'atomes présents dans la flamme, d'autres photons de même longueur d'onde sont émis (excitation, fond continu). Le flux émergent lu sera donc, en fait, la somme de ces deux types de flux. Donc, en modulant le flux provenant de A, il est possible d'éliminer le signal parasite.

III.2.3.1. Principe de fonctionnement de l'appareil.

La source de photons émet une raie étroite du spectre de l'élément à doser (cuivre: raie 324,8 Å, zinc : raie 213,9 Å.). Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'échantillon où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément déterminé.

Cette vapeur atomique est le résultat de la dissociation thermique, effectuée dans une flamme (dans notre cas air-acétylène), de l'élément à doser qui était initialement sous forme d'une combinaison chimique.

La radiation modulée est ensuite isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photo-électrique. Le signal émis par ce dernier est transmis à un amplificateur accordé sur la fréquence de modulation: Seul le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifié.

La radiation parasite émise dans la flamme n'est pas modifiée et ne donne aucun signal à la sortie de l'amplificateur. C'est la mesure de ce signal amplifié qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après l'absorption.

III.2.4. Possibilités de la méthode.

III.2.4.1. Sensibilité.

En absorption atomique, la tendance est de choisir la concentration en microgrammes par millilitre qui donne une absorption de 1%, soit une absorbance relative de 0,0044.

III.2.4.2. Limite de détection.

La limite de détection est étroitement liée :

- A l'élément à doser
- A la nature du milieu d'analyse
- A la stabilité de l'appareillage (Lampe, flamme, électronique ...)

Les seuils de détection en solutions aqueuses pour les éléments Cu et Zn sont :

- Cu : $3 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$
- Zn : 10^{-3} $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

III.2.4.3. Précision des dosages.

L'absorption atomique étant une méthode relative, la justesse des résultats obtenus dépendra autant de l'exactitude de l'étalonnage et de la manière d'utiliser l'appareillage que de la qualité de celui-ci.

La précision est surtout fonction :

- De la stabilité de la flamme, laquelle est étroitement liée aux fluctuations des débits gazeux; il est indispensable d'utiliser des manomètres à double détente de très bonne qualité
- Du choix de la nature de la flamme
- De la sensibilité de l'appareillage et de la finesse de lecture
- De l'étalonnage : La justesse sera d'autant meilleure que solutions étalons et solutions d'analyse auront des compositions plus voisines.

Avec flamme:

La reproductibilité est de l'ordre de 0,5 à 3% pour la plupart des éléments; elle est évidemment plus mauvaise au voisinage de la limite de détection; la présence de quantités importantes de sels contribue à la diminuer.

La meilleure précision est obtenue pour un domaine d'absorption compris entre 10 et 50%; en conséquence, on s'efforcera d'ajuster les teneurs à analyser par des dilutions appropriées.

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

Le travail expérimental s'est déroulé selon plusieurs phases pour déterminer l'influence de certains paramètres (mode d'activation , temps de contact , quantité d'argile , pH) sur l'échange des deux cations Cu^{++} et Zn^{++} par un type de BENTONITE ALGERIENNE .

Cependant , avant de procéder à l'échange cationique sur l'argile , il nous a fallu d'abord caractériser l'échantillon utilisé .

Le sorbant naturel désigné par le symbole M est de la BENTONITE prélevée sur le site dénommé BLOC 3 du gisement de M'ZILA à MOSTAGANEM .

CHAPITRE IV

DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA BENTONITE.

IV.1. NATURE ET ORIGINE DE L'ECHANTILLON ETUDIE.

Nous avons travaillé avec un échantillon de Bentonite que nous conviendrons de désigner par la suite dans le texte par le symbole M.

L'échantillon M a été prélevé sur le site dénommé bloc 3 du gisement de M'ZILA à MOSTAGANEM.

IV.1.1. Gisement de M'ZILA.

Le gisement de M'ZILA est situé à 35 Km au Nord-Est de MOSTAGANEM et à 4 Km à L'Est d'ACHASTAS.

Dans ce gisement, les argiles Bentonitiques ont généralement une couleur gris-clair ou grise avec une teinte bleuâtre (à l'état sec) ou verdâtre (à l'état humide).

Ce gisement comporte quatorze couches ou assises dont les réserves sont importantes. Pour les couches 3, 4, 7, 10, 11, 12 et 14 les réserves sont estimées à 2230 milliers de Tonnes. Elles ont été calculées pour une profondeur de 25m et ce, en tenant compte de la masse volumique de l'ordre de 2g.cm^{-3} et aussi de l'exploitation actuelle jusqu'à 10m de profondeur.

IV.2. ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ECHANTILLON D'ARGILE.

L'échantillon que nous désignons par le symbole N se présente sous forme de poudre douce au toucher et de coloration brun-clair. Pour l'étude de cet échantillon, nous disposons des moyens d'investigation suivants:

- La granulométrie
- La colloïdalité
- Le pouvoir d'absorption
- La masse volumique
- Le pH
- La teneur en sable

- La surface spécifique
- La capacité d'échange total et des cations échangeables .

IV.2.1. La granulométrie .

On entend par granulométrie , la détermination de la dimension des grains et de leur distribution dans le matériau .

Parmi les nombreuses méthodes utilisées en granulométrie , nous avons choisi la SEDIMENTOMETRIE .

La méthode par sédimentométrie est un procédé dynamique permettant la séparation des fractions inférieures à 50 microns . Son principe est basé sur la dispersion puis la précipitation des particules argileuses au sein du fluide .

La sédimentation des particules dispersées obéit à la loi de STOCKES :

- Le mouvement des particules supposées sphériques est uniforme si la résistance subie par ces particules au sein du fluide est équilibrée par leur poids apparent .

$$\frac{4}{3} \pi R^3 (D_s - D_f) \cdot g = 6 \pi \cdot \eta \cdot R \cdot V$$

d'où : $V = \frac{2}{9} R^2 \cdot \left(\frac{D_s - D_f}{\eta} \right) \cdot g$ FORMULE DE STOCKES.

- Avec :
- V : Vitesse des particules (cm . sec.⁻¹)
 - R : Rayon des particules (cm)
 - D_s : Densité de l'argile (g.cm⁻³)
 - D_f : Densité du fluide (eau) (g.cm⁻³)
 - η : Viscosité du fluide (eau) (g.cm⁻¹.sec.⁻¹)
 - g : Accélération de la pesanteur (cm.Sec.⁻²)

La formule de STOCKES confirme que les vitesses de chute sont fonction des dimensions des particules . C'est ainsi que les particules sont amenées à se déposer par ordre de grosseur .

Pour la réalisation de l'analyse granulométrique de l'échantillon , nous avons eu recours à la méthode de la pipette type ROBINSON .

A noter que les pipettes sont de types multiples : de KÖHN , d'ALDBEASEN , de ROBINSON .

Le principe reste évidemment le même pour ces différents types de pipettes .

Avant de disperser notre argile , nous avons procédé à l'élimination des matières organiques . Ces matières organiques associées aux minéraux argileux étant de nature très variable , n'ont pas été identifiées mais simplement décollées par un test à l'eau oxygénée à 30 volumes .

Il existe un grand nombre de méthodes permettant leur élimination . Celles-ci sont basées sur des réactions d'oxydation des matières organiques en CO_2 et H_2O (66)

Cette opération a été effectuée sous agitation continue et sous une température comprise entre 70 et 100°C . Elle se termine lorsqu'on n'observe plus de bouillonnement au sein de la suspension .

Notre argile est ensuite dispersée par agitation . Les fractions granulométriques sont alors prélevées à des intervalles de temps connus et des profondeurs bien définies .

Cependant , pour obtenir une bonne dispersion des particules , nous avons fait intervenir un défloculant . Les défloculants généralement employés sont les méta , pyro ou orthophosphates de sodium .

Mode opératoire .

On commence par disperser 10 grammes d'argile , libre de ses matières organiques et tamisée à 1 mm, dans 150 ml d'eau distillée et 11ml de pyrophosphate de sodium à 4% . La suspension obtenue est alors portée à ébullition .

Séparation de la fraction supérieure à 0,06 mm .

Après refroidissement , la suspension dispersée est versée sur le tamis 0,06 mm . Le refus du tamis qui représente la fraction comprise entre 1 et 0,06 mm est lavé sous un jet d'eau distillée .

- Séparation des autres fractions .

Le liquide de lavage étant ajouté à la suspension , on complète le volume à 1000ml puis on agite énergiquement le contenu du cylindre pendant 2 à 3 minutes .

Le cylindre à sédimentation est gardé dans un bain thermostaté réglé à une température supérieure de 5 °C à la température ambiante .

Le temps et la profondeur de prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction , signalons qu'il existe des tableaux indiquant les hauteurs de prélèvement ainsi que les temps correspondants (67) .

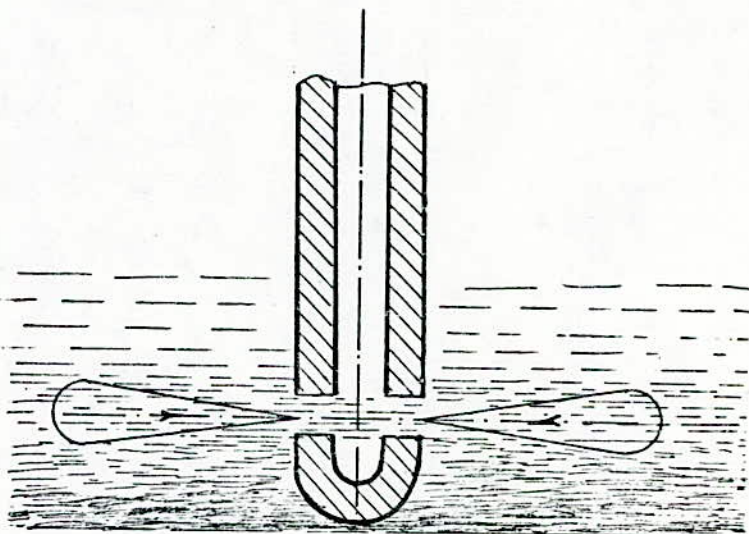
La pipette que nous avons utilisée est du type ROBINSON . Cette pipette entraîne par aspiration les particules se trouvant au voisinage du plan des orifices. Elle permet de prélever un volume quelconque de suspension à la profondeur désirée sans mettre en mouvement les tranches situées à d'autres profondeurs qui auraient pu être entraînées par turbulence comme dans le cas de la pipette normale (figure N° 10) .

CALCUL .

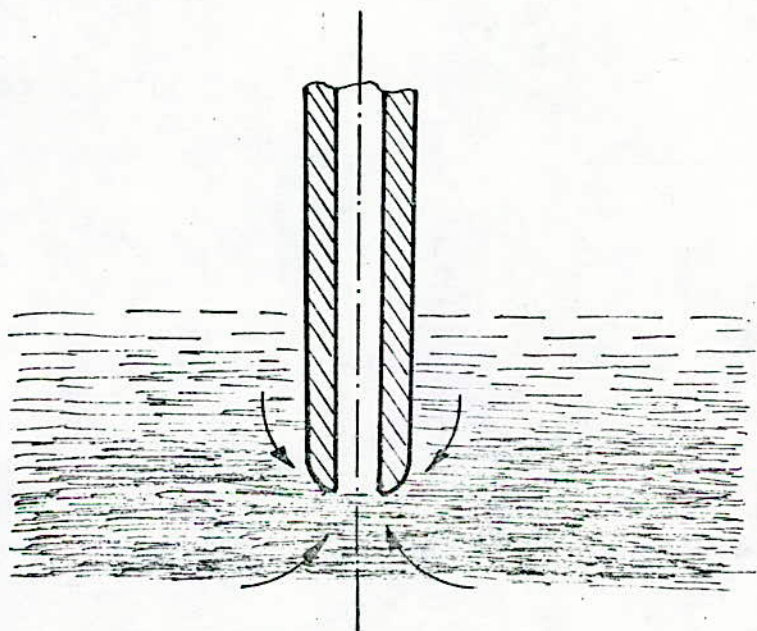
Après séchage à 105 - 110 °C des différentes tranches prélevées , on calcule pour chacune d'elles , la teneur en % à l'aide de la formule suivante :

$$X \% = \frac{(m - 0,0066) \cdot V_0 \cdot 100}{M \cdot V}$$

avec : M : Poids de l'échantillon (g)
m : Poids de la fraction après séchage (g)
V : Volume prélevé (ml)
0,0066: Poids du défloculant (g)
V₀ : Volume de la suspension dans le cylindre (ml)



Pipette à entrée horizontale.



Pipette à entrée normale.

Figure N° 10

Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le tableau N°2

DISCUSSION .

A travers ces résultats , on voit que pour l'échantillon M la fraction inférieure à 0,001 mm prédomine (48,88 %). Dans notre cas, cela peut s'expliquer par la structure phylliteuse de la Montmorillonite .

En effet , les liaisons entre les couches ou groupes de couches peuvent être facilement détruites par certains facteurs comme l'adsorption d'eau par exemple. Un tel phénomène conduit alors à l'obtention de particules plus fines qui s'hydratent mieux . La suspension obtenue est alors plus stable.

La Bentonite d'OCLANE (68) réputée comme étant un bon sorbant donne une fraction inférieure à 0,001 mm de 52,2 % .

La ROUSSEL et DAR-EMBAREK (69) donnent quant à elles une fraction inférieure à 0,001 mm de 56,44 et 49,80 % respectivement . On voit donc que notre Bentonite n'est pas très éloignée de celles ci-dessus citées .

Compte tenu de ces considérations , on devrait s'attendre à des résultats convenables du pouvoir de fixation des cations Cu^{++} et Zn^{++} de notre échantillon .

REPARTITION DES PARTICULES ARGILEUSES EN %					
EN FONCTION DE LEURS DIMENSIONS EN mm					
ECHANTILLON	1-0,06	10,06-0,01	0,01-0,005	0,005 à 0,001	inférieur à 0,001
M	0,53	12,91	8,72	28,96	48,88

Tableau N° 2 . COMPOSITION GRANULOMETRIQUE DE L'ECHANTILLON M.

On peut définir un diamètre d_p des particules de la sphère équivalente ayant la même surface que la particule argileuse:

$$d_p = \frac{\sum x_i}{\sum x_i/d_i}$$

avec: x_i : Fraction massique de produit recueilli entre deux tamis consécutifs.

d_i : Diamètre égal à la moyenne arithmétique de deux diamètres d_n consécutifs.

Le résultat obtenu est :

$$\underline{\underline{d_p = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mm}}}$$

IV.2.2. Colloïdalité.

Le terme colloïde vient du grec "colla" qui signifie "colle". Les argiles humides ou en suspension aqueuse concentrée ont en effet un aspect gluant lié à leur plasticité. Les particules de certaines argiles humides se présentent sous forme d'agrégats de grains très petits que l'on appelle "micelles" pour les composés colloïdaux.

La nature colloïdale des particules argileuses est liée aux charges électriques négatives qu'elles présentent en suspension aqueuse, à leur surface.

De manière à respecter l'électro-neutralité du système, elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charge opposée se répartissant selon une double couche:

- Une couche fixe de faible épaisseur liée au solide
- Une couche diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage.

La figure N°11 représente la micelle tapissée d'ions OH^- autour desquels gravitent les ions H^+ attirés par la charge négative de la surface du noyau.

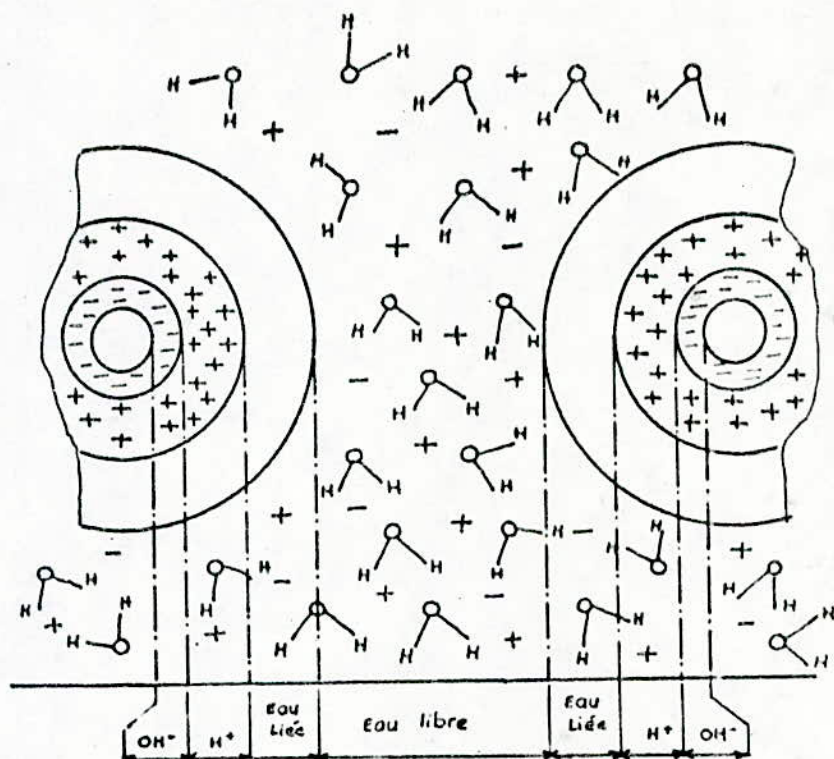


Figure N°11 : Représentation schématique de la micelle assimilée à un macro-anion solvaté.

Dans le cas de la Montmorillonite, la charge est due d'une part à la dissociation des groupes hydroxyles de bordure (phénomène intervenant pour 20 % dans la charge globale des particules) et d'autre part à des substitutions au niveau de la couche octaédrique, provoquant un déficit de charge (70).

Ces particules hydratées se déplaçant dans l'eau sont alors soumises à deux forces antagonistes .

a. - Elles se repoussent car chargées négativement

b. - Elles subissent des forces d'attraction moléculaire (VAN DER WAALS) lorsqu'elles viennent à proximité immédiate l'une de l'autre sous l'effet du mouvement BROWNIEN

Si, lors du rapprochement des particules, les forces électrostatiques sont supérieures aux forces d'attraction, il y a répulsion et la suspension est stable. L'argile est alors défloculée .

Dans le cas contraire, les particules s'attirent et forment des agrégats . Il y a floculation .

. MODE OPERATOIRE (71).

La première opération à effectuer est la mise en suspension de 4 grammes d'argile sèche passée au tamis 0,2mm dans 100 ml d'eau avec 0,2 gramme d'oxyde de Magnésium .

La suspension obtenue est laissée au repos pendant 24 H . La colloïdalité est déterminée par la formule suivante :

$$C = 100 - V$$

avec : C : Colloïdalité en % .

V : Volume de l'eau surnageante en ml .

100 : Volume de l'eau versée en ml .

Le résultat obtenu est le suivant :

ECHANTILLON M : Colloïdalité = 56,2 % .
=====

DISCUSSION .

Si l'on compare notre résultat à ceux obtenus par (69) , on constate que la colloïdalité de notre échantillon d'argile est inférieure à celle de certaines Bentonites de MAGHNIA (La ROUSSEL B₁ et DAR - EMBAREK B₂) . Les résultats granulométriques obtenus pour B₁ , B₂ et M confirment que la colloïdalité peut être favorisée par la finesse des particules . Si la somme des deux fractions suivantes :

0,005 - 0,001 et inférieure à 0,001 de l'argile B₁ est à peu près égale à la somme de ces deux mêmes fractions de l'argile M et si la colloïdalité de l'échantillon M est inférieure à celle de B₁ , on pourrait s'attendre à ce que les surfaces des cristaux de M aient un pouvoir réfléchissant moindre .

IV.2.3. Le pouvoir d'absorption .

La méthode citée ici consiste en la détermination de la quantité de bleu de méthyl absorbée par un gramme de Bentonite .

MODE OPERATOIRE .

0,30 g de Bentonite tamisée à 0,1 mm et séchée à 105 - 110°C , est portée à ébullition dans 25 ml d'eau pendant 2 à 3 mn. Après refroidissement de la suspension, on ajoute 1 ml d'acide sulfurique 0,5 N . Le tout est alors agité puis titré avec la solution de bleu de méthyl à 3g/l .

Technique de dosage :

Toutes les 20 secondes , on verse 1ml de bleu de méthyl dans la suspension et on agite. Une goutte de la suspension obtenue est alors déposée sur du papier filtre . L'indice d'un excès de colorant libre fera ressortir autour de la tache sombre de la goutte, une auréole bleue . Le titrage est terminé si l'auréole bleue autour de la goutte ne disparaît pas au bout de deux minutes .

. Calcul de l'indice d'absorption .

L'indice d'absorption A de l'échantillon M , exprimé en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ est donné par la formule suivante :

$$A = \frac{C \cdot V}{m}$$

Où : C : Concentration de la solution de bleu de méthyl
($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
 V : Volume de la solution de bleu de méthyl utilisé
pour le titrage (ml)
 m : Masse de la Bentonite utilisée (g)

Le résultat obtenu est le suivant :

ECHANTILLON M : Pouvoir d'absorption = $175 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

. DISCUSSION .

Le pouvoir d'absorption de l'échantillon M ($175 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est l'indice d'une Bentonite convenable pour une absorption .

IV.2.4 . Masse volumique .

La masse volumique de l'échantillon argilleux peut être déterminée à l'aide d'un porosimètre à mercure ou d'un picnomètre . La méthode que nous avons utilisée est celle du picnomètre .

Dans un picnomètre de volume V_p , nous mettons une masse m_p de bentonite broyée et séchée à $105 - 110^\circ\text{C}$ jusqu'à poids constant . Le vide existant entre les particules est alors comblé par un liquide que nous mettons dans le picnomètre . Le liquide choisi est le Benzène dont la densité à la température ambiante au moment de la mesure ($T = 13^\circ\text{C}$), est de l'ordre de $0,8814 \text{ g/cm}^3$.

On a utilisé le benzène parcequ'il a la propriété de ne pas mouiller la Bentonite .

Nous avons opéré sous vide et ce , dans le but de permettre au benzène d'occuper tout le volume offert . Le dégazage se poursuit jusqu'à non apparition de bulles d'air dans le benzène . Cependant il faudra veiller à ce que le dégazage soit lent afin d'éviter la cristallisation du benzène .

La masse volumique est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_B = \frac{m_P}{V_T - V_L} = \frac{m_P}{V_T - \frac{m_L}{\rho_L}}$$

avec :

- m_P : Masse de la bentonite (g)
- m_L : Masse de Benzène utilisée (g)
- ρ_L : Densité du Benzène à la température de mesure (g/cm³)
- V_T : Volume du picnomètre (cm³)

La valeur obtenue est :

$$\underline{\underline{\rho_M = 1,90 \text{ g/cm}^3}}$$

(L'erreur dans la mesure est de l'ordre de 1 %)

DISCUSSION .

D'après les valeurs de masses volumiques trouvées pour les argiles ROUSSEL ($\rho = 2,608 \text{ g/cm}^3$) , DAR-EMBARAK ($\rho = 2,653 \text{ g/cm}^3$) , M'ZILA ($\rho = 2,721 \text{ g/cm}^3$) notre argile est relativement plus légère ($\rho = 1,91 \text{ g/cm}^3$) . On peut expliquer cela par une concentration élevée en carbonates et en alcalins. En effet la composition chimique de notre échantillon M nous donne une concentration totale en carbonates de 6,86 % .

IV.2.5. Mesure de l'acidité .

Le pH de notre suspension argileuse , a été mesuré par la méthode électrométrique utilisant l'électrode de verre . Le résultat obtenu est le suivant :

ECHANTILLON M : pH = 8,07
 =====

DISCUSSION .

L'argile M donne une suspension basique. Cette basicité peut être due à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino - terreux . La quantité d'acide à utiliser pour l'activation d'une Bentonite de $pH = 8,07$ serait plus importante que celle nécessaire à l'activation d'une Bentonite de pH inférieur à 7. On en déduit qu'il est préférable quand cela est possible , de travailler avec une bentonite naturelle ou une bentonite activée thermiquement .

D'autre part , il est à signaler que du point de vue technologique, l'activation acide d'une bentonite contenant beaucoup de carbonates, provoque la formation d'une épaisse couche de mousse dont l'élimination nécessite des mesures supplémentaires .

IV.2.6. Teneur en sable .

La teneur en sable de l'argile a été déterminée par analyse mécanique utilisant la sédimentation dans un liquide immobile .

Dans un récipient vertical , on abandonne à la sédimentation la suspension argileuse uniformément répartie . Après 24 Heures , toutes les particules qui ne se sont pas déposées , sont séparées des grains grossiers en même temps que le liquide , par une ouverture latérale. Etant donné que la couche inférieure restante contient toujours des particules d'argile que l'on doit éliminer , l'opération se continue jusqu'à ce que le liquide surnageant la partie sédimentée soit clair. Le résultat obtenu est le suivant :

ECHANTILLON M : Teneur en sable : 3,5 % .

DISCUSSION .

La quantité de sable dans notre Bentonite n'est pas très élevée . Pour améliorer la qualité d'une Bentonite il existe plusieurs méthodes technologiques d'élimination de ces sables : Flottation (méthode onéreuse), Gravitation ,) .

IV.2.7. Détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange totale .

Les argiles présentent , comme de nombreuses autres substances (Résines , gels colloïdaux ...), des propriétés d'échange . Ces propriétés de sorption sont directement liées à la structure des composés, en particulier à l'existence de lacunes ou d'espaces vides conduisant à une surface spécifique élevée.

Les argiles peuvent fixer tous les cations . Cependant , il existe un certain ordre d'affinité lié à la fois à la taille et à la charge des ions .

L'échangeur est en fait caractérisé par deux grandeurs essentielles :

- Sa capacité d'échange totale (T).
- Sa teneur en cations échangeables (S),

(T) est la quantité maximale de cations que peut fixer l'échangeur . Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100g de produit .

(S) est la quantité totale des cations effectivement retenus. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100g de produit .

On a donc toujours : $T \geq S$.

La connaissance de tels facteurs est très importante :

- En géologie, l'état de saturation d'une argile renseigne sur ses origines et sur les conditions de sa formation .
- En agronomie, la fertilisation des sols est basée sur la fixation par la fraction argileuse de certains ions facilement assimilables par les plantes (K^+ , NH_4^+ ...).
- En céramique , la nature du cation échangeable d'une argile influe sur sa plasticité .

IV.2.7.1. Principe de la méthode de mesure.

La détermination de la capacité d'échange totale et des cations échangeables nécessite une extraction des cations sorbés sur l'argile. L'échantillon est soumis à une

percolation à l'aide d'une solution normale tamponée d'un sel neutre. ce sel va se fixer sur l'échantillon et déplacer les cations sorbés qu'il suffira de recueillir et de doser.

Après élimination de l'excès de sel, l'opération est suivie d'une seconde percolation à l'aide d'un second sel qui déplacera le précédent et qui sera dosé pour la connaissance de la capacité totale d'échange (T).

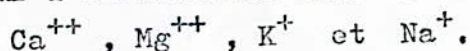
La méthode utilisée est celle de SCHOLLEN BERGER (72).

Cette méthode consiste à déplacer tous les cations par une solution normale d'acétate d'ammonium (pH = 7) dont l'excès est éliminé par une solution d'alcool éthylique à 95 % .

Dans la seconde percolation , le sel utilisé est le chlorure de potassium 1N . La colonne de percolation est schématisée par la figure N° 12 .

• Résultats expérimentaux •

Les éléments décelés lors de la première percolation sur l'échantillon brut M sont :



Ces éléments ont été dosés par absorption atomique.

L'ammonium recueilli au cours de la seconde percolation est distillé dans un appareil de BUCKIE Figure N° 13 , et recueilli dans une solution d'acide borique. Le borate d'ammonium formé est titré par l'acide sulfurique.

Les résultats sont reportés dans le tableau N° 3 .

• INTERPRÉTATION •

D'après les résultats obtenus , on voit que la capacité d'échange totale (T) est supérieure à la somme des cations échangeables (S).

$$T = 144,10 \text{ meq./100g de produit sec}$$

$$S = 142,28 \text{ meq./100g de produit sec}$$

La différence (T - S) est de 1,82 meq./100g de produit sec . Cette différence (T - S) peut être due :

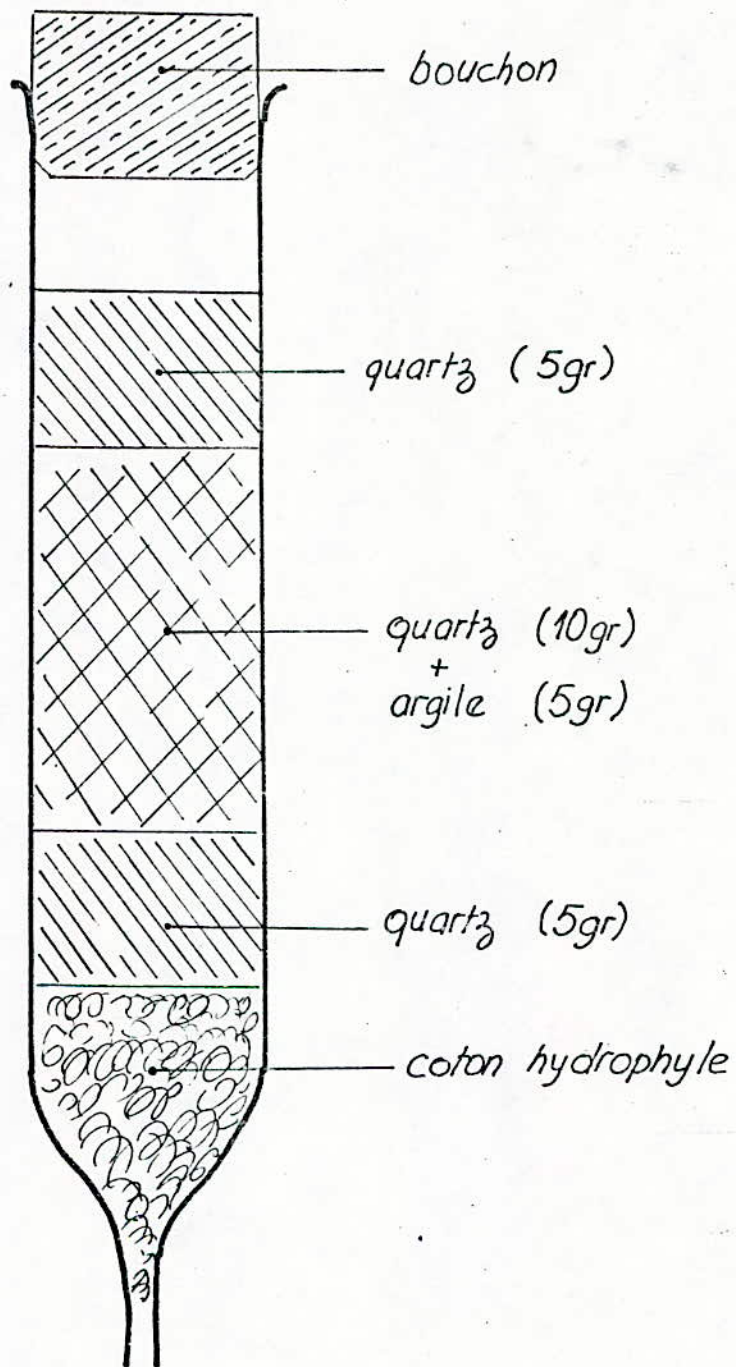
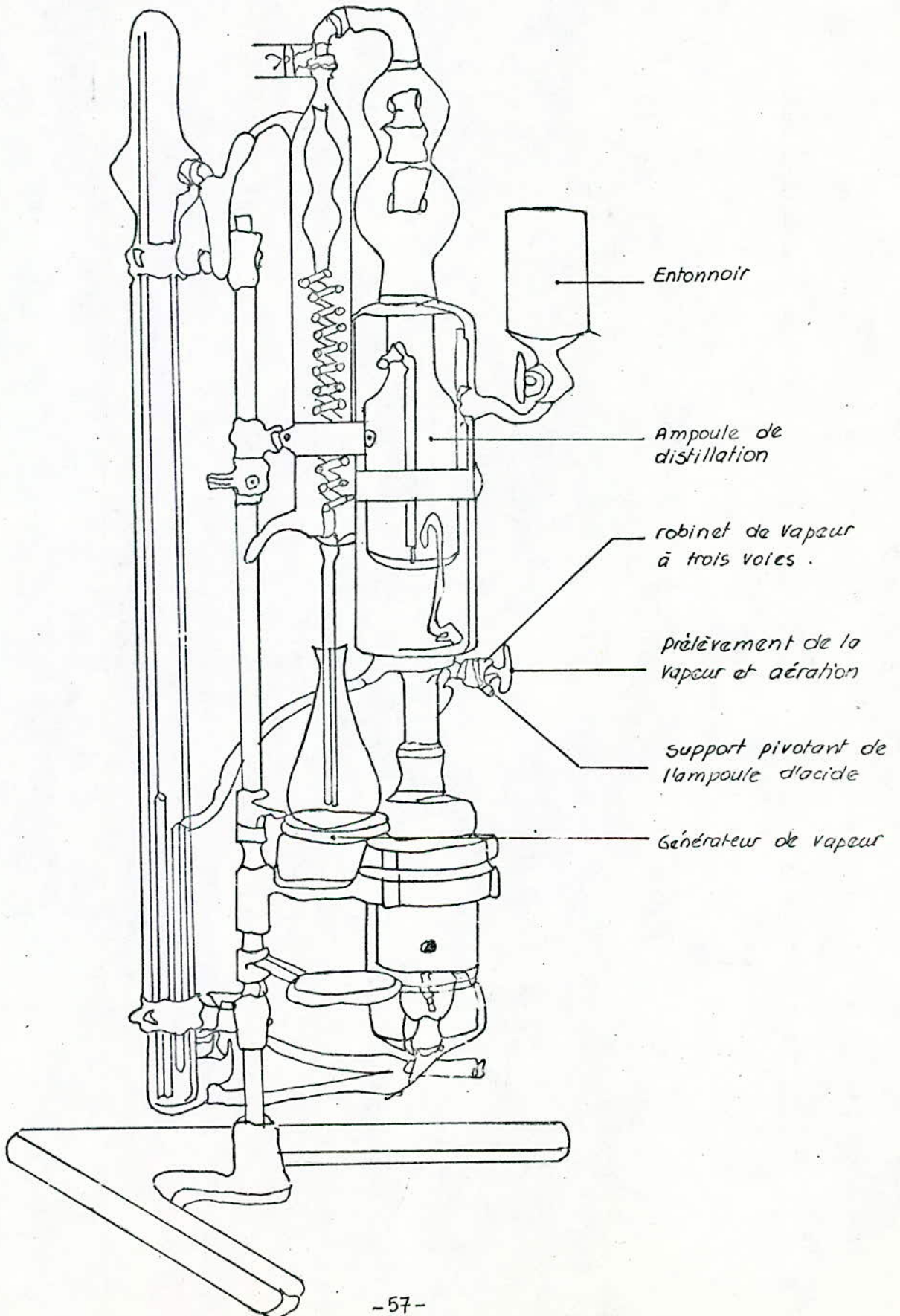


Figure N°12 :

Préparation de la colonne
de percolation.

Figure N°13

APPAREIL POUR LE DOSAGE DE
L'AMMONIUM.



ELEMENTS	BRUT M	
	meq / 100 g	en oxyde
Na ⁺	36,35	1,13
K ⁺	5,09	0,24
Ca ⁺⁺	72,58	2,03
Mg ⁺⁺	28,26	0,57
S	142,28	---
T	144,10	---

Tableau N° 3 . CAPACITE D'ECHANGE TOTAL ET DES CATIONS
ECHANGEABLES DE L'ECHANTILLON M.

- Soit à la méthode utilisée (méthode dynamique)
- Soit aux sels employés dont la dimensions des molécules est relativement élevée
- Soit à la présence probable d'autres cations tels Cu^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} ...

Le calcium est l'élément échangeable prépondérant dans l'argile M.

$$\text{Ca}^{++} = 72,58 \text{ meq} / 100\text{g de produit sec}$$

Cette quantité est 2,6 fois plus grande que celle du magnésium.

$$\text{Mg}^{++} = 28,26 \text{ meq} / 100\text{g de produit sec}$$

Pour les cations monovalents, on constate que Na^+ est en quantité 7,14 fois plus importante que K^+ .

Les éléments échangeables prépondérants dans notre argile sont donc le calcium et le sodium.

Comme autre exemple de Bentonite calcique, on peut citer les Bentonites de PIJEVSK et de JABINSKY (73) dont les quantités en Ca^{++} sont respectivement:

$$\text{Ca}^{++} = 61,5 \text{ meq} / 100\text{g de produit sec}$$

$$\text{Ca}^{++} = 70,4 \text{ meq} / 100\text{g de produit sec}$$

Il existe aussi des Bentonites sodiques. Pour ce faire, nous pouvons citer la Bentonite d'ASKAMAR (GEORGIE) dont l'élément le plus facilement échangeable est le sodium.

$$\text{Na}^+ = 46 \text{ meq} / 100\text{g de produit sec}$$

Le Calcium s'y trouve en moindre quantité que le magnésium.

$$\text{Ca}^{++} = 11 \text{ meq} / 100\text{g de produit sec}$$

$$\text{Mg}^{++} = 11,8 \text{ meq} / 100\text{g de produit sec}$$

IV.2.8. Mesure de la surface spécifique.

IV.2.8.1. Choix de la méthode.

La détermination de la surface spécifique de l'échantillon utilisé a été réalisée par la méthode B.E.T. (BRUNAUER-EMMET-TELLER) à l'aide d'un appareil, l'analyseur micrométriques, modèle 2100 D.

IV.2.8.2. Description de l'appareil.

L'appareil (figure N°14) est constitué d'un assemblage de plusieurs composants ayant chacun une fonction spécifique. Ce sont :

- Un système de distribution par tuyauterie permettant l'interconnexion des échantillons.
- Un générateur de vide
- Un système de mesure de pression
- Les sources d'adsorbats
- Un système de chauffage pour aider à la préparation de l'échantillon.
- Des contrôleurs de température pour mesurer à la fois la température du dégazage de l'échantillon et celle du réfrigérant (azote liquide).
- Une unité temps-pression qui indique à quel point un échantillon a été préparé pour l'analyse.
- Et, un contrôleur de température pour les tuyauteries et les transducteurs de pression.

IV.2.8.3. Principe de la méthode.

La mesure de la surface spécifique d'un corps solide quelconque par la méthode B.E.T. nécessite la connaissance d'une isotherme, qui est la courbe donnant la quantité adsorbée en fonction de la pression, à une température fixe généralement inférieure ou égale à la température normale d'ébullition du gaz que l'on adsorbe (adsorbat).

Dans notre cas, l'adsorbat est l'argon dont $T_{eb} = -195^{\circ}\text{C}$.

La détermination de la surface spécifique se fait à l'aide de l'équation :

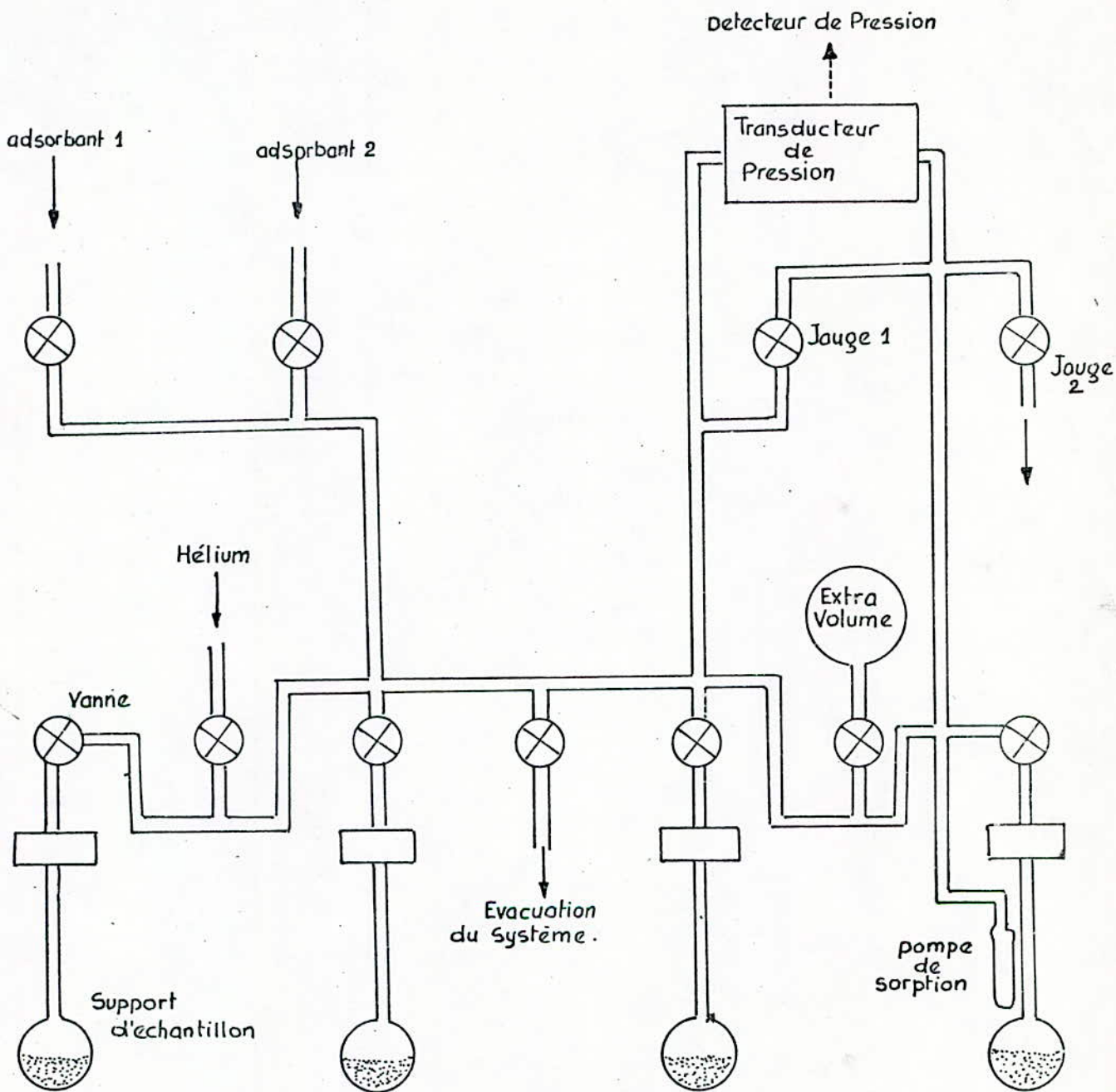


Figure N° 14 :

SCHEMA DE L'APPAREIL D'ADSORPTION

$$\frac{P}{V_a(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_s}$$

- avec:
- V : Volume de gaz adsorbé à T P N
 - V_m : Volume de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire
 - P_s : Tension de vapeur de l'adsorbat
 - C : Constante

La représentation graphique de $P / V_a(P_s - P)$ en fonction de P / P_s , nous donne pour $P / P_s < 0,35$ une droite de pente $(C-1)/(V_m \cdot C)$ et d'ordonnée à l'origine $1/(V_m \cdot C)$ (tableau N°4 et courbe N°1). La surface spécifique est alors donnée par la relation:

$$S_w = \frac{S \cdot 10^{-20} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{22,414 \cdot 10^3 (\text{pente} + \text{ordonnée à l'origine})}$$

$$S_w = \frac{0,2687 \cdot S}{(\text{pente} + \text{ordonnée à l'origine})}$$

S représente l'aire occupée par une molécule d'adsorbat; dans notre cas, l'adsorbat est de l'argon dont $S = 13,8 \text{ \AA}^2$.

La surface spécifique trouvée est $S_w = 31,03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Nous avons, en outre, tracé l'isotherme d'adsorption et de desorption de l'argon sur la Bentonite et ce, sous une pression de 204 mm de Hg et une température $T_s = 77,5 \text{ }^\circ\text{K}$.

Cette isotherme est donnée par la courbe N°2.

La branche "adsorption" de l'isotherme (parcourue dans le sens des pressions croissantes) se trouve en dessous de la branche "desorption". C'est le phénomène d'hystérésis, qui peut être expliqué par le processus de condensation capillaire.

KELVIN avait montré, par des arguments thermodynamiques, que si un liquide remplit partiellement un tube de capillaire de rayon r, la pression de vapeur p au dessus du ménisque est inférieure à P_s ,

Echantillon brut M.

W₁ = 22,6503 g x₁ = 124,85 ml
 W₂ = 24,5894 g x₂ = 530 ml
 W_s = 1,9391 g V_d = 25,73 ml

H₁ = 591,00 mm Hg P₃ = 204 mm Hg
 H₂ = 97,00 mm Hg α = 41,4 · 10⁻⁵ mm Hg
 T_s = 77,5 °K S = 13,8 Å²

$$T_i = \frac{307,2 + T_s}{2} = 192,35 \text{ °K}$$

$$V_s = \frac{T_s}{H_2} \left(\frac{V_d (H_1 - H_2)}{307,2} - \frac{3,65 H_2}{T_i} \right) = 31,58 \text{ ml}$$

$$A = \frac{0,004169 (V_d + X)}{W_s} = \begin{matrix} 0,09077 \text{ (avec } x_1) \\ 0,04551 \text{ (sans } x_1) \end{matrix}$$

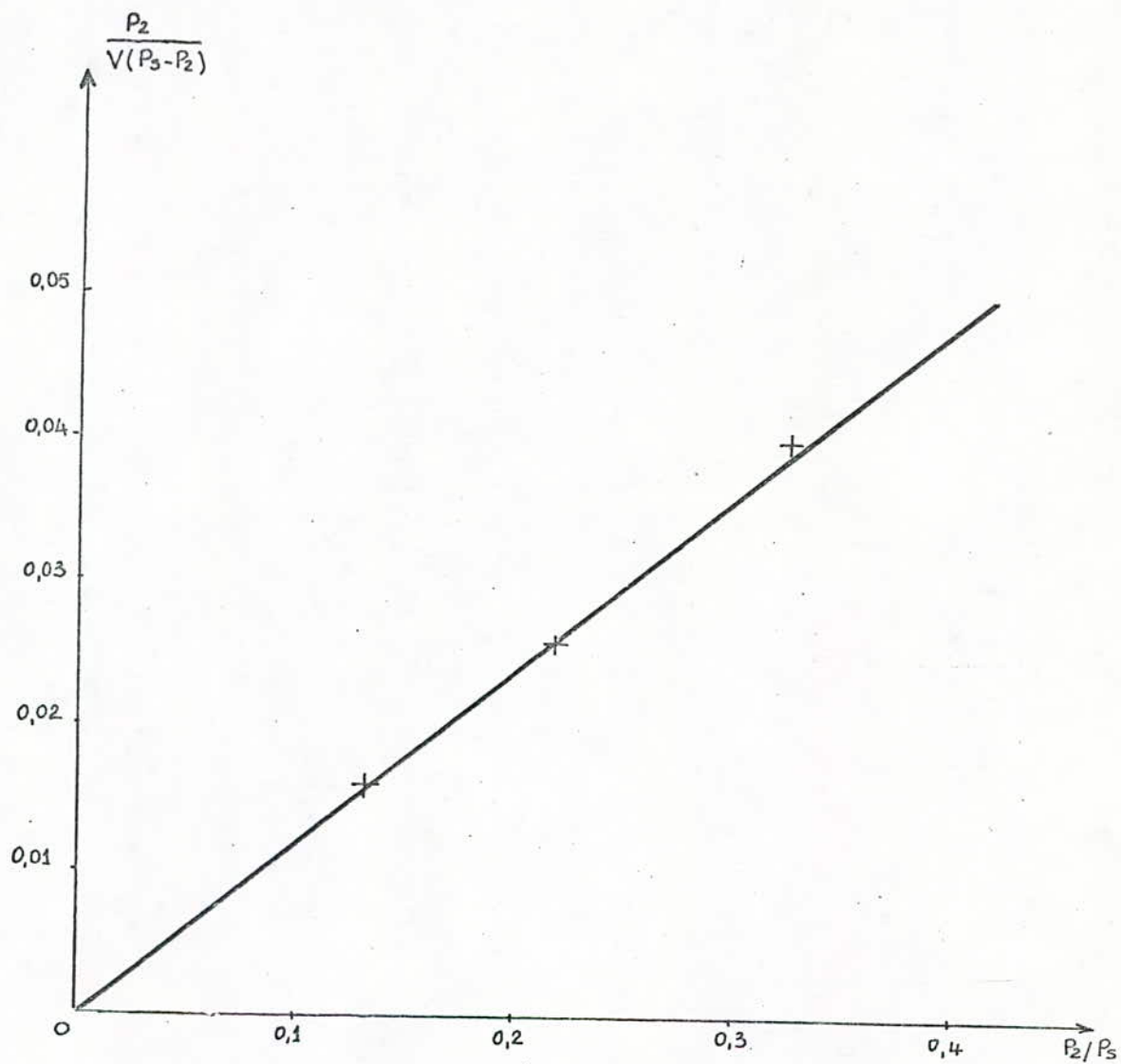
$$C = \frac{0,3593 V_s \alpha}{W_s T_s} = 8,609 \cdot 10^{-6}$$

$$B = \frac{0,3593 V_s}{T_s W_s} + \frac{1,311}{T_i W_s} = 0,0790$$

$$S_w = \frac{0,2687 S}{\text{Pente} + \text{ordonnée} \text{ à l'origine}} = 31,030 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

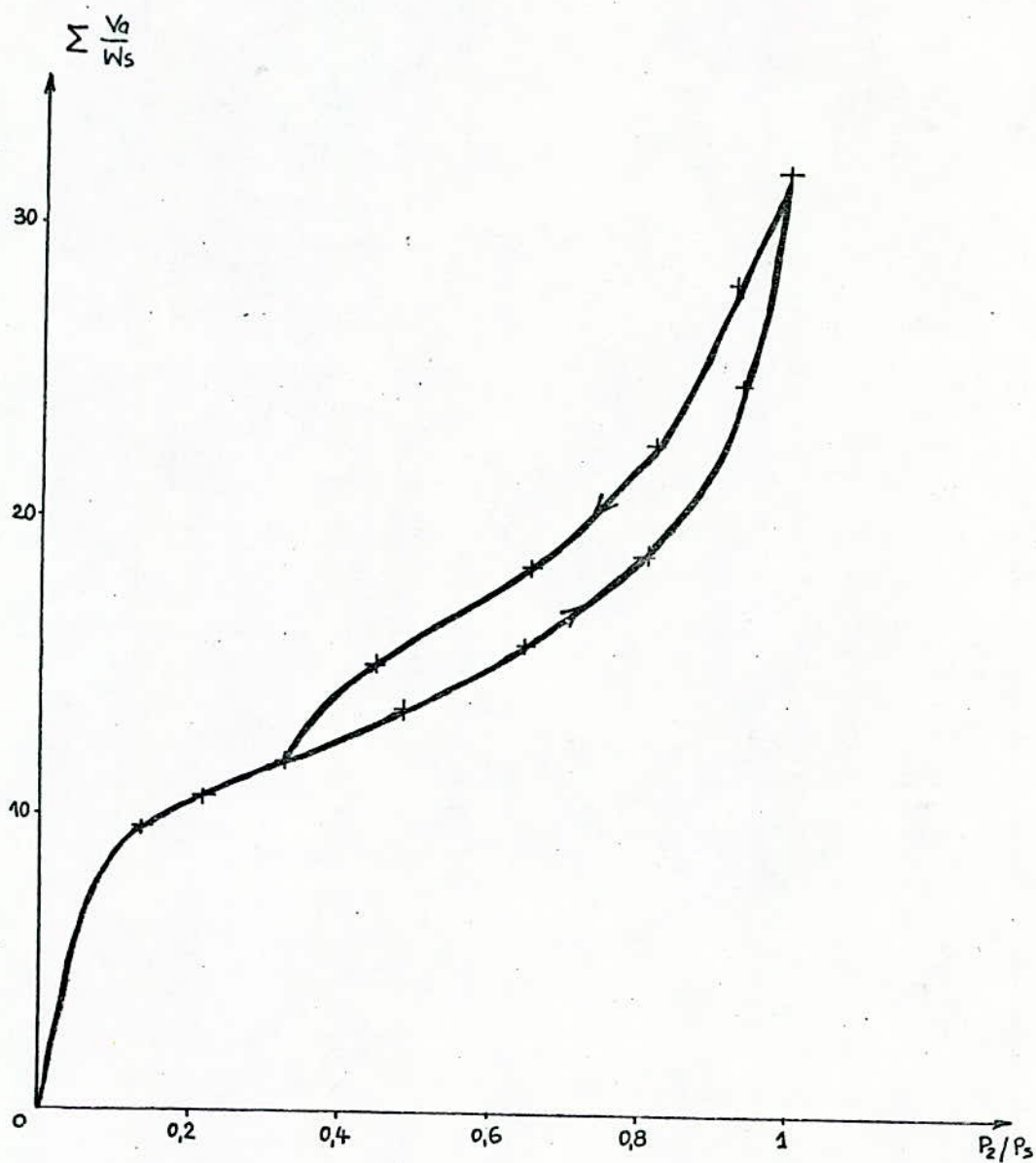
$$S_w = 31,030 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

X	P ₁	P ₂	P ₃	D	E	F	G	H	J	V ₀ /W _s	V	α	γ
				P ₁ -P ₂	P ₂ -P ₃	P ₂ ² -P ₃ ²	A × D	B × E	C × F 10 ⁶	G-H-J	∑ $\frac{V_0}{W_s}$	P ₂ /P ₃	$\frac{\alpha}{V(1-\alpha)}$
X	156,550	27,058	0	129,492	27,058	732,135	11,754	2,137	6302,950	9,610	9,610	0,132	0,0160
	204,490	44,500	27,098	159,990	17,442	1248,114	2,481	1,377	10745,013	1,093	10,763	0,218	0,0260
	250,610	66,200	44,500	184,410	21,700	2402,190	2,860	1,714	20680,453	1,125	11,828	0,324	0,0400
	381,920	99,080	66,200	282,840	32,800	5434,406	4,386	2,591	46784,801	1,748	13,976	0,485	0,0690
	454,600	132,260	99,080	322,340	33,180	7679,861	4,999	2,621	66031,437	2,311	15,887	0,648	0,115
	531,400	164,630	132,260	366,770	32,370	9610,329	5,688	2,557	82735,322	3,048	18,935	0,807	0,220
	697,700	190,290	164,630	507,410	25,660	9107,247	7,869	2,027	78378,462	5,763	24,611	0,932	0,556
	738,800	203,600	190,290	535,200	13,310	5242,676	8,300	1,051	45134,197	7,263	31,814	0,998	15,684
D E S O R P T I O N													
X	135,380	189,610	203,600	-54,230	-13,990	-5501,008	-4,922	-1,105	-47358,177	-3,769	28,045	0,929	0,466
X	87,920	167,400	189,610	-79,480	-22,210	-7929,192	-7,214	-1,754	-68262,413	-5,391	22,654	0,820	0,227
X	53,820	132,970	167,400	-79,150	-34,430	-10341,739	-7,184	-2,719	-89032,031	-4,375	18,279	0,651	0,102
X	17,681	90,860	132,970	-73,179	-42,110	-9425,481	-6,642	-3,326	-81143,965	-3,234	15,045	0,445	0,053
X	10,610	68,190	90,860	-57,580	-22,670	-3605,665	-5,226	-1,790	-31041,152	-3,404	11,641	0,334	0,043
X	4,246	45,760	68,190	-41,514	-22,430	-2555,898	-3,768	-1,772	-22003,725	-1,974	9,667	0,224	0,029



courbe N°1 :

Droite du B.E.T



courbe N° 2 :

Isotherme d'adsorption et de désorption
de l'argon sur l'échantillon de Bentonite.

tension de vapeur du liquide libre, pourvu que l'angle de contact α entre le liquide et la paroi du capillaire soit inférieur à 90° . Cet angle de contact α n'est pas nécessairement le même lors des processus d'adsorption et de désorption. Il faut en fait, distinguer deux angles de contact suivant que la ménisque avance dans le pore (processus d'adsorption) ou recule (processus de désorption). Si l'adsorption a été menée jusqu'à $P/P_s = 1$ avant que la désorption ne soit effectuée, il est logique d'admettre que l'angle de contact formé avec la paroi qui recule est nul puisque la surface est considérée comme mouillée par l'adsorbat condensé. Dans ces conditions, P/P_s prend au cours de la désorption une valeur différente que lors du remplissage du capillaire. La conséquence expérimentale est donc l'existence fréquente d'une boucle d'hystérésis.

IV.3 CONCLUSION.

Les résultats de l'étude de l'échantillon M conduisent aux remarques suivantes:

- Les minéraux argileux sont caractérisés par la finesse de leurs particules. L'idée essentielle que l'on peut donc tirer de l'analyse granulométrique, est que l'échantillon considéré est constitué en grande partie de minéraux argileux.
- La colloïdalité est favorisée par la finesse des particules.
- La valeur du pH de la suspension argileuse ($\text{pH} = 8,07$) peut être attribuée à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux.
- La masse volumique trouvée ($\rho = 1,90 \text{ g.cm}^{-3}$) est relativement faible. Cela peut être dû à une concentration élevée en carbonates.
- La détermination des cations échangeables montre que les éléments échangeables prépondérants sont le calcium et le sodium.
- La surface spécifique trouvée ($S_w = 31,03 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) peut être attribuée d'une part à la dimension des particules et d'autre part à l'existence d'espaces vides.

CHAPITRE V

ETUDE CHIMIQUE ET STRUCTURALE DE L'ARGILE.

V.I. ANALYSE CHIMIQUE.

L'analyse chimique a pour but de déterminer la teneur en SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , etc... dans l'argile.

- La silice totale a été dosée par gravimétrie après fusion au carbonate de Sodium à 900°C et ce, pendant 10 à 15 minutes.

- Le calcium a été déterminé par complexométrie à l' E.D.T.A. après élimination du fer sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ avec NH_4OH .

- Le Magnésium, le Fer, l'Aluminium ont aussi été dosés par complexométrie à l' E.D.T.A.

- Le Sodium et le Potassium ont été déterminés par spectrophotométrie à flamme, le Titane par colorimétrie de l'Ion pertitanique à l'eau oxygénée.

- Le Phosphore a été dosé par colorimétrie du complexe phosphomolybdique.

- La perte au feu a été obtenue par calcination de l'échantillon à 1000°C et ce, jusqu'à poids constant.

elle comprend :

- H_2O (de la phase argileuse)
- CO_2 (provenant de la décomposition des carbonates)
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (provenant de la combustion des matières organiques)

Les résultats sont reportés sur le tableau N° 5.

A titre comparatif nous pouvons aussi donner les analyses chimiques de bentonites de différentes origines (3).

E C H A N T I L L O N M		
C O M P O S I T I O N C H I M I Q U E E N %		
Si O ₂		66,00
Al ₂ O ₃		14,20
Ca O		3,86
Mg O		3,00
Fe ₂ O ₃		2,42
Na ₂ O		1,42
K ₂ O		1,30
Ti O ₂		0,34
Mn O		0,03
P ₂ O ₅		0,07
S		< 0,10
P.A.F.		7,01
T O T A L		99,65

Tableau N°5 : COMPOSITION CHIMIQUE DE
L'ECHANTILLON M A L'ETAT NATUREL.

Composi- tion en %	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e
SiO ₂	55,44	50,20	49,78	51,52	67,42
Al ₂ O ₃	20,14	16,19	17,12	19,03	15,83
Fe ₂ O ₃	3,67	4,13	2,95	1,98	0,88
FeO	0,30	-	-	-	-
MgO	2,49	4,12	3,71	3,08	1,29
CaO	0,50	2,18	0,90	0,16	2,64
K ₂ O	0,60	0,16	0,27	0,36	-
Na ₂ O	2,75	0,17	1,27	1,17	1,09 ^f
TiO ₂	0,10	0,20	0,66	-	-
H ₂ O(110°C)	-	15,58	15,48	14,55	-
H ₂ O(900°C)	14,70	7,57	7,72	8,21	10,83
TOTAL	100,69	100,50	99,86	100,06	99,80

Tableau N° 6 .

- a : UPTON , WYOMING
- b : POLKVILLE , MISSISSIPI
- c : TAOURIRT , MAROCCO
- d : MAGHNIA , ALGERIE
- e : PONZA , ITALY
- f : Total (K₂O + Na₂O)

Il ressort de l'examen des résultats regroupés au tableau N°5 que :

- L'analyse chimique donne la composition globale de l'échantillon d'argile.

- L'échantillon M est un silicate à tendance Aluminocalcique.

- La valeur du rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ de l'argile M est élevé (4,64).

Cela peut s'expliquer par la forte teneur en SiO_2 (Silice libre). Certains auteurs présentent le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ comme étant l'indice caractéristique de la montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 .

La composition des minéraux argileux varie en fait d'un gisement à un autre (voir tableau N° 6).

Si l'on compare la composition chimique de notre échantillon avec celle des différentes bentonites du tableau N° 6 , on constate que :

- La forte teneur en SiO_2 de l'échantillon M est comparable à celle de 5^c mais différente de celles de 2^b et 3^c .

- Le taux d' Al_2O_3 de l'échantillon M demeure le plus faible.

- Les ions alcalino-terreux de l'échantillon M sont en quantité plus élevée que pour les autres bentonites sauf pour celle du MISSISSIPI .

- La perte à feu de notre bentonite est relativement la plus faible. Ceci peut s'expliquer par une faible adsorption d'eau de notre échantillon (bentonite sous forme calcique) . Cela n'est pas le cas pour la bentonite sous forme sodique de UPTON (WYOMING) . Cette dernière absorbe beaucoup d'eau.

L'étude de la structure, des liaisons et du comportement thermique de l'argile est maintenant nécessaire à l'identification de cette argile dans la famille des silicates.

V.2. ETUDE STRUCTURALE.

V.2.1 Etude radiocristallographique.

La diffraction par les rayons X sur poudre à l'aide de la raie $K\alpha$ du cuivre, a été utilisée dans le but d'identifier les différentes phases de notre argile.

Cette identification a été réalisée sur un goniomètre à compteur modèle Kristalloflex fonctionnant sous 25 KV et 16 mA.

Les pics de diffraction sont enregistrés sur papier à l'aide d'un enregistreur adapté à l'appareil.

Le spectrogoniomètre est d'usage plus commode car l'essentiel du spectre est obtenu en une heure au lieu de 11 Heures à 12 Heures lors de l'utilisation de la chambre de GUINIER DE WOLF.

a. Préparation de l'échantillon.

L'échantillon est préparé d'après la méthode des agrégats orientés (74,75).

L'argile en suspension aqueuse est déposée sur une lame de verre porte-échantillon et séchée à l'abri des courants d'air ou de toute autre perturbation. Les feuillets d'argile sédimentent alors suivant leurs faces 001. Après séchage, on obtient une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la lame. A l'issue du séchage à l'air, quatre lames sont préparées pour notre argile:

- Une lame ne subit aucun traitement.
- Une lame est chauffée à 500°C pendant deux heures.
- Une lame est glycérolée dans un dessiccateur contenant de l'éthylène glycol relié à une trompe à eau pendant deux heures.
- Une goutte de chlorure de potassium est versée sur la quatrième lame qui est ensuite séchée.

b. Résultats expérimentaux.

Une première approche de la détermination de la famille des minéraux argileux peut être obtenue grâce au déplacement de la raie principale correspondant à la diffraction sur

le plan 001 et ce, sous l'action de traitements particuliers .

Le tableau N° 7 établi par CAILLERE et HENIN (9) représente les valeurs que peut prendre la distance réticulaire d_{001} dans le cas des minéraux simples .

La raie fondamentale 001 se situe à 15 Å pour l'échantillon M . Il s'agit donc probablement d'un minéral gonflant qui peut être soit une Montmorillonite , vermiculite ou chlorite .

Nous avons alors soumis l'échantillon à un traitement thermique (500°C pendant deux heures) . Le diffractogramme montre que la raie 001 est déplacée vers 10 Å . La valeur obtenue est 9,82 Å . Cette évolution indique que l'élévation de température s'accompagne d'un départ d'eau d'hydratation . Nous n'avons plus le choix qu'entre Montmorillonite et vermiculite .

Le traitement de notre échantillon à l'éthylène glycol a permis de constater une augmentation appréciable de la distance d_{001} qui prend une valeur de l'ordre de 17,5 Å .

Nous avons donc affaire à un minéral gonflant .

Cependant, ce traitement ne permet pas de différencier les deux familles précédentes .

La saturation au chlorure de potassium a pour effet de ramener la raie 001 à 12,5 Å pour les minéraux Montmorillonitiques et à 10,5 Å pour les vermiculites . Après saturation, la distance réticulaire mesurée est égale à 12,5 Å . Il s'agit donc d'une Montmorillonite .

Sur le diffractogramme de l'argile M on a en outre identifié un autre minéral argileux , l'illite , caractérisée par un pic aux environs de 10Å .

Le spectre de M révèle également la présence d'impuretés sous forme de quartz , de calcite et de résidus feldspathiques .

L'analyse des résultats que nous avons groupé dans le tableau N° 8 , conduit aux constatations suivantes :

- Le minéral argileux prédominant étant la Montmorillonite, l'échantillon considéré est bien une Bentonite .
- En plus de la Montmorillonite, l'échantillon M contient l'illite et des impuretés sous forme de quartz , de calcite et de résidus feldspathiques .

Tableau N° 7

Equidistance initiale (cadre de grandeur)	Après chauffage à 500°C		Traitement au Glycérol		Traitement au KCl	
	Réaction	Diagnostic	Réaction	Diagnostic	Réaction	Diagnostic
7 Å	Disparition de raie	Kaolinite Antigorite	Inchangée	Kaolinite Antigorite	Inchangée	Kaolinite Antigorite
10 Å	Inchangée	Talc, Mica Attapulgite	Inchangée	Mica Attapulgite	Inchangée	Mica Attapulgite
12 Å	Inchangée 10 Å	Sépiolite Minéraux Mont- morillonitiques.	Inchangée 17,5 Å	Sépiolite Minéraux Mont- morillonitiques	Inchangée 12,5 Å	Sépiolite Minéraux - Mont- morillonitiques
14 Å	10 Å 14 Å intensité renforcée.	Minéraux Mont- morillonitiques. Vermiculites Chlorite	17,5 Å 17,5 Å 14 Å	Montmorillonites Vermiculites Chlorite Pseudo-chlorite	12,5 Å 10,5 Å 14 Å	Minéraux Mont- morillonitiques. Vermiculites Chlorite Pseudo-chlorite

Echantillon	Phase Argileuse		Impuretés		
	Montmorillonite	Illite	Quartz	calcite	Résidu feldspat-
	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)
M Naturel	15	10	4,26	3,02	3,20
	4,41	4,98 à 5	3,34	2,09	2,90
	1,49	2,57	2,23	1,83 à 1,85	2,62
			2,12	Triplet de	
			1,885	la calcite	
			1,81		
			1,645 à 1,650		
			Doublet du		
			quartz		
			1,365 à 1,375		
		Triplet du			
		quartz			

Tableau N° 6 : RESULTATS DE L'ANALYSE PAR DIFFRACTION
AUX RAYONS X DE L'ECHANTILLON M .

V.2.2. Etude par analyse thermique .

L'analyse thermique a pour but d'indiquer la nature des minéraux argileux constituant M ainsi que les minéraux l'accompagnant (déjà identifiés par rayons X) .

Elle permettra de donner des renseignements sur l'état d'hydratation et sur les transformations de la structure des minéraux accompagnant l'élévation de température.

Cette technique est enfin le moyen d'accéder à la teneur en eau de constitution dans la phase argileuse.

a. Technique expérimentale .

L'analyse thermique a été effectuée entre 20°C et 1100°C à l'aide d'un appareil de conception HONGROISE : le DERIVATOGRAPHE . Celui-ci permet l'enregistrement simultané, en fonction du temps et à l'aide d'un papier photo-sensible, des courbes:

- De température (T)
- D'analyse thermogravimétrique (A.T.G.)
- D'analyse thermique différentielle (A.T.D.)
- De la dérivée de l' A.T.G. par rapport au temps (D.T.G.)

L'échantillon M finement broyé, est introduit dans un creuset en platine. La masse pesée est de 716 mg . La vitesse de chauffe a été de 10 °C/Minute.

b. Résultats expérimentaux :

• Analyse thermique différentielle A.T.D.

Les argiles sont généralement caractérisées en A.T.D. par deux groupes de pics endothermiques.

Le premier apparaît à une température inférieure à 300 °C . Il est quelquefois composé de plusieurs pics élémentaires traduisant la présence de cations divalents en position interfoliaire tels que Ca^{++} et Mg^{++} . (76,77,78).

Le second est dû à la deshydroxylation . Il se manifeste sous forme d'un pic à partir de 500°C dans les minéraux à 7 Å et à plus haute température dans les minéraux à 10 Å pour lesquels la couche octaédrique est interne.

La courbe N° 3 représente le thermogramme de notre échantillon naturel M .

Cette courbe thermodifférentielle fait apparaître les accidents caractéristiques des minéraux argileux.

La Montmorillonite se manifeste par la présence de trois pics. Le premier entre 20 et 350 °C , présente un maximum à 130°C. Il est dû au départ de l'eau hygroscopique et interfoliaire.

Au niveau de cette première inflexion, on note de faibles perturbations dues à la présence de cations divalents (Ca^{++} , Mg^{++} ...) (77,78). Le second pic endothermique s'étale entre 640 et 740 °C et présente un maximum à 680°C . Il marque la déshydratation . Il s'agit du départ des premiers hydroxyles de la couche octaédrique .

Enfin, la dernière inflexion se manifeste entre 810 et 920 °C avec un maximum à 840°C. Elle accompagne le départ des derniers hydroxyles. Cette dernière inflexion ne s'accompagne d'aucune variation de masse et est due, comme l'on suggéré GRIM et BRADLEY (79) à la destruction ou au réarrangement du réseau .

La réaction endothermique marquée entre 500 et 600°C indique la présence de quartz libre.

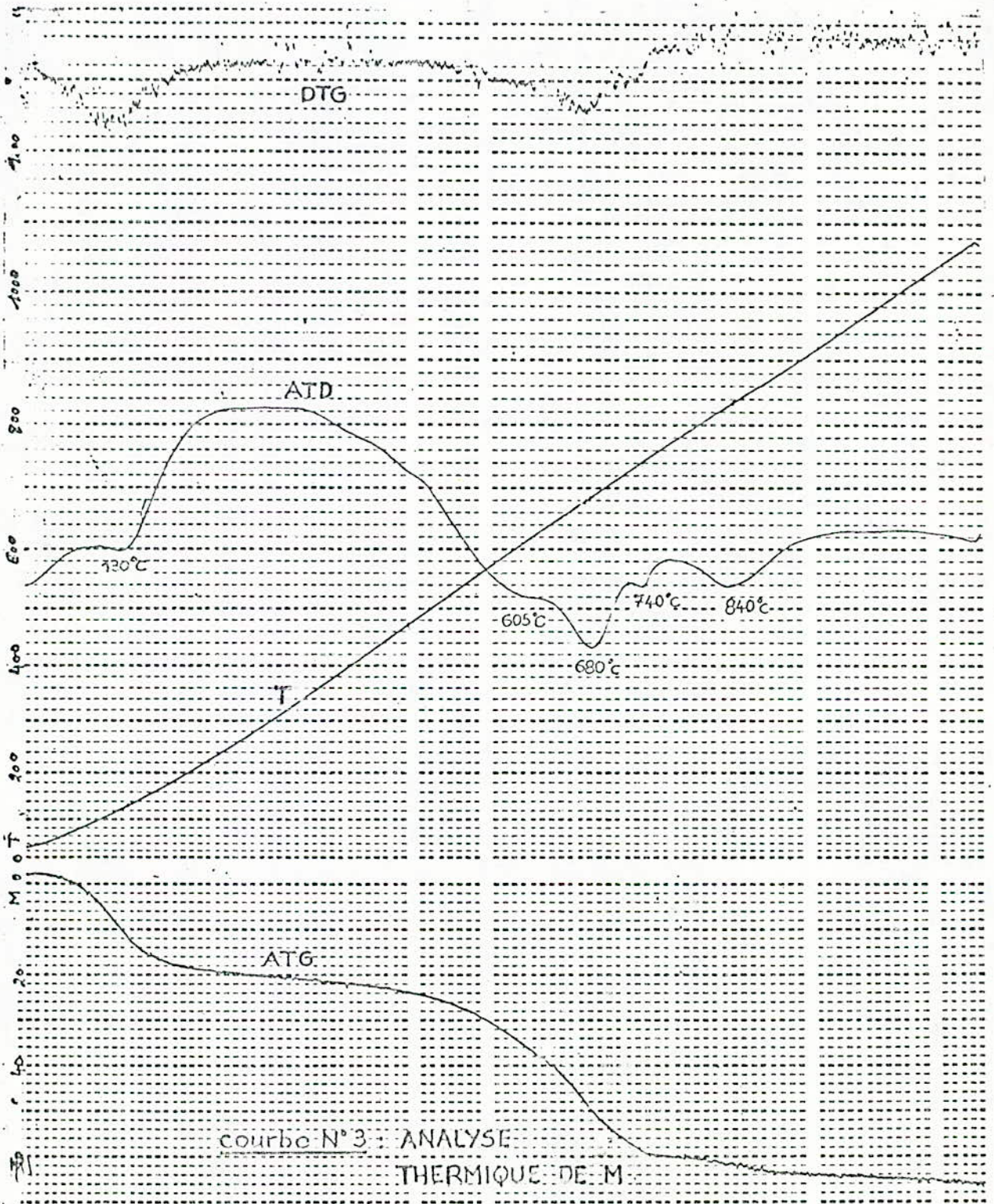
En ce concerne l'illite, on note la présence de deux pics :

- Le premier s'étale de 530 à 620°C avec un maximum à 605°C.

- Le deuxième de 720 à 760°C avec un maximum aux environs de 740°C.

Analyse thermogravimétrique (A.T.G.).

La courbe N° 3 relative à l'échantillon M fait apparaître un départ d'eau d'hydratation de l'ordre de 3,16 % et ce , entre 20 et 260°C. Cette perte appréciable d'eau est suivie par une perte faible et progressive d'eau jusqu'à 340°C.



Le départ de l'eau de constitution s'amorce aux environs de 350°C et se prolonge jusqu'à 770°C.
 Cete perte d'eau est de l'ordre de 5,58 %. Le tableau N°9 représente les résultats de l'analyse thermique (A.T.G. et A.T.D.) de notre échantillon M .

Echantillon	Mineral	Première inflexion		Deuxième inflexion		Troisième inflexion
		T° de deshydratation °C	Perte en eau %	T° de dés-hydroxylation °C	Perte en eau %	§
	Montmorillonite	20-350	3,16	640-740	5,58	810-920
	Illite			530 - 620°C		1720-760°C!

§ : Température de déshydroxylation et de destruction du réseau cristallin.

Tableau N°9. RESULTATS DE L'ANALYSE THERMIQUE DE L'ECHANTILLON NATUREL M .

CONCLUSION :

Cette analyse nous a permis de déterminer la stabilité thermique de notre échantillon naturel . Elle a surtout permis de déterminer le taux d'eau de constitution dans la phase argileuse.

En outre , l'examen de la courbe N°3 nous amène à faire les constatations suivantes :

- Appartenance de notre échantillon à la famille des argiles Montmorillonitiques.

- Déshydroxylation de l'échantillon M en trois étapes .
- Présence d'illite et de quartz dans l'échantillon M .

V.2.3. Analyse par spectroscopie infra-rouge .

Cette étude a été essentiellement entreprise dans le but de compléter les résultats de l'analyse structurale.

La spectroscopie infra-rouge peut fournir des renseignements très précieux sur les substitutions susceptibles d'exister dans notre échantillon.

L'argile M étant à tendance alumineuse, on peut s'attendre à un remplacement partiel en sites tétraédriques du silicium par l'aluminium et à une substitution dans les sites octaédriques de l'aluminium par le fer .

En outre , nous devrions avoir une confirmation supplémentaire de la présence des diverses impuretés minérales et argileuses mises en évidence au cours des analyses antérieures.

a . Techniques expérimentales .

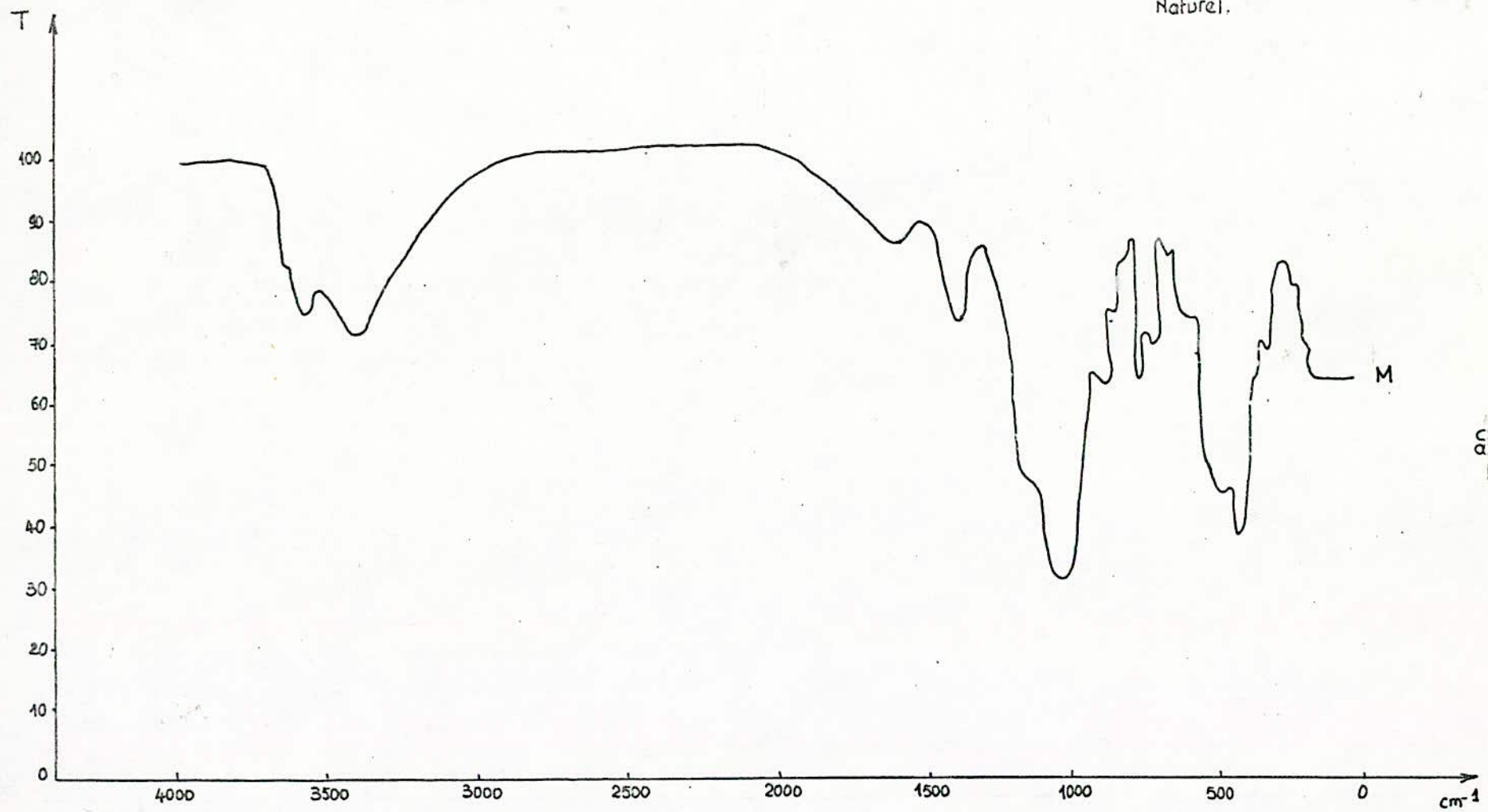
Le spectre d'absorption infra-rouge a été enregistré entre 4000 et 200 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN -- ELMER modèle 577 .
L'échantillon préalablement séché sous étuve à $105 - 110^\circ\text{C}$, est pastillé à l'aide de bromure de potassium anhydre . Le spectre I.R. DE L'ECHANTILLON M est représenté par la courbe N°4 .

b . Résultats expérimentaux .

- Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines .

L'analyse par diffraction X a mis en évidence la présence de calcite dans l'échantillon M . En spectroscopie infra-rouge, la calcite est caractérisée par des bandes

courbe N°4 : spectre infra-rouge de
l'échantillon M à l'état
naturel.



d'absorption situées à 2980 , 2875 , 2520 , 1800 , 875 et 730 cm^{-1}
 Ce sont les vibrations de valence et de déformation de CO_3^{--} avec
 leurs harmoniques .

Sur le spectre de l'échantillon M courbe N°4 , ces différentes
 bandes se manifestent par des épaulements que l'on pourrait attri-
 buer à la calcite.

Notre échantillon contient également en impuretés , de la silice
 libre cristallisée que nous avons identifié par radiocristallogra-
 phie comme étant du quartz . Il devrait lui correspondre les bandes
 d'absorption multiples (1320 - 1080 - 800 - 780 - 690 cm^{-1})
 dont la plus intense s'étalant de 900 à 1200 cm^{-1} .

Les travaux de LAUNER (80) ont montré que cette bande apparais-
 sant dans tous les silicates est due aux groupements (SiO_4). La
 largeur de cette bande variant en fonction de l'état d'association
 des tétraèdres (SiO_4) et de leur environnement , LAUNER a établi
 un diagramme représentant la largeur de la bande en relation avec
 l'état d'association de ces tétraèdres (figure N°15).

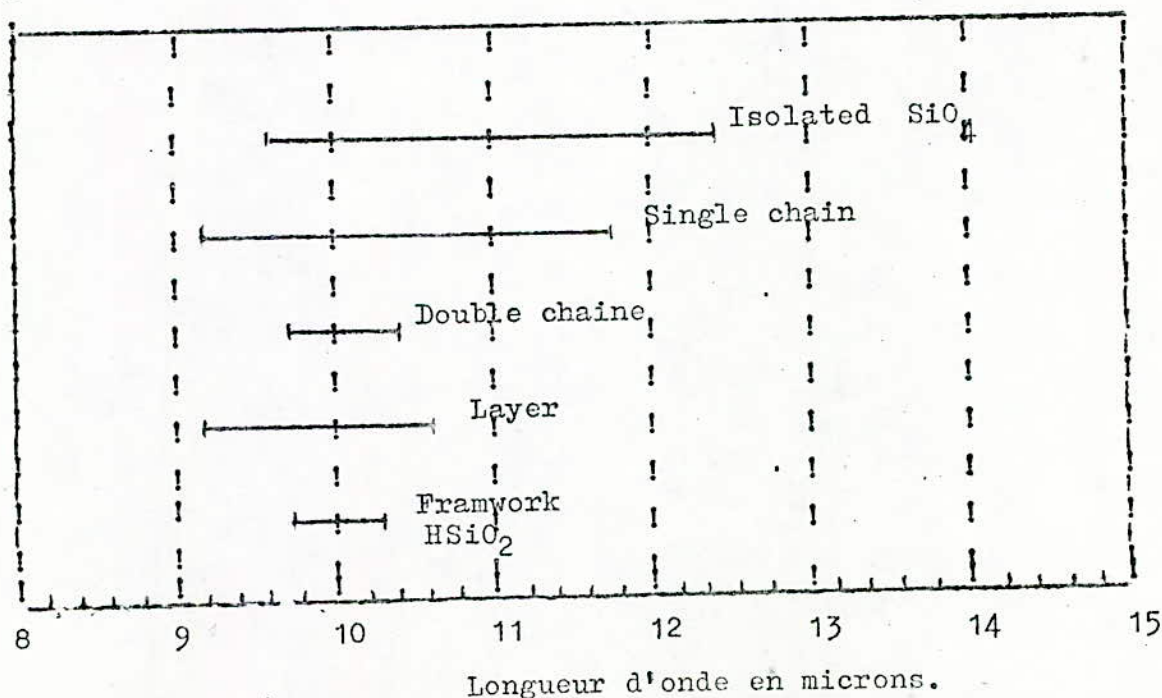


Figure N° 15 : BANDES D'ABSORPTION INTENSE DE LA LIAISON Si-O
 DANS LES SILICATES D'APRES LAUNER (80).

La silice libre associée à des silicates sera difficile à mettre en évidence par infra-rouge .

En effet, la bande d'absorption principale des liaisons Si-O de l'échantillon d'argile se situant aux environs de 1000 cm^{-1} est beaucoup plus large dans les silicates en feuillets que dans la silice libre. Elle masque donc celle correspondant à SiO_2 .

• Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse.

Les liaisons Si-O , Si-O-M , M-O-H (M= Al , Mg , Fe , Li) existant entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques vont être maintenant observées.

En outre ce minéral argileux contenant un grand nombre de groupements O-H et étant susceptible de s'entourer de molécules d'eau, doit faire apparaître les bandes d'absorption correspondant à ces groupements .

- Région des O-H :

Nous observons deux bandes d'absorption dans les domaines situés respectivement entre $3200 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ et $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$.

La première bande large est due aux vibrations de valence des liaisons O-H .

La deuxième correspond à la déformation H-O-H et caractérise les molécules d'eau absorbées entre les feuillets.

La région $3200-3800 \text{ cm}^{-1}$ est généralement utilisée pour l'identification de certaines familles de minéraux argileux .

En effet , la succession différente des couches octaédriques suivant les types de minéraux argileux , s'accompagne d'une modification sensible de l'allure de la bande d'absorption , modification due à l'environnement différent des plans H-O-H .

Les Montmorillonites , par exemple, se caractérisent par un massif présentant un épaulement à 3635 cm^{-1} ($81,82$) .

Le spectre de l'échantillon M (courbe N° 1) fait apparaître

un épaulement situé à 3600 cm^{-1} ce qui est très proche de la valeur donnée par OTNUMA (82) .

- Région des Si-O .

Le spectre de notre échantillon présente une bande d'absorption intense entre 900 et 1200 cm^{-1} , centrée à environ 1010 cm^{-1} . La largeur de cette bande qui peut varier d'un échantillon d'argile à un autre , est caractéristique des silicates en feuillets .

Dans les Montmorillonites , cette bande apparait vers 1100 cm^{-1} (83). Certains auteurs (80,81) attribuent le déplacement de cette bande vers les basses fréquences :

- D'une part à la présence en quantité notable en site tétraédrique d'ions trivalents substitués au silicium.
- D'autre part à la présence en site octaédrique d'ions ferriques perturbant les vibrations Si-O .

Notre échantillon M pouvant contenir à la fois Al en position tétraédrique et Fe en position octaédrique , les deux phénomènes auront tendance à se renforcer .

Cependant , compte tenu du taux de fer (2,42 %) déterminé par analyse chimique , il semblerait que la substitution du silicium en site tétraédrique soit peu importante.

Dans la région des faibles fréquences, les vibrations Si-O donnent naissance à une bande d'absorption située à 450 cm^{-1} et à d'autres beaucoup plus faibles et se traduisant parfois seulement par un épaulement, qui se manifestent à $680 - 775 - 420 \text{ cm}^{-1}$.

- Région des Si-O-M^{VI}
(M= Al , Mg , Fe , Li)

M^{VI} : Métal en position octaédrique.

Dans les Montmorillonites alumineuses, les vibrations de déformation Si-O-Al^{VI} se manifestent par un pic à 550 cm^{-1} (84) .

Dans notre échantillon cette bande apparait vers 540 cm^{-1} sous forme d'épaulement.

- Région des $M^{VI} - O - H$

(M = Al , Mg , Fe)

Dans le cas des Montmorillonites (M = Al), les vibrations $M^{VI} - O - H$ se manifestent par un pic à 915 cm^{-1} . RUSSEL et FARMER (83) montrent que le partage des groupements OH entre le Fer et l'Aluminium placés en position octaédrique, fait évoluer ce pic jusqu'à 875 cm^{-1} . Sur le spectre enregistré (courbe N° 4) , le déplacement de ce pic jusqu'à 900 cm^{-1} pourrait être attribué à la teneur non négligeable en Aluminium de notre échantillon .

- Région des $Si - O - Al^{IV}$

(En position tétraédrique)

Dans les Montmorillonites Magnésiennes, cette vibration devrait apparaitre à 890 cm^{-1} . Elle se manifeste aussi dans le cas de substitution de Si par Al dans les proportions 3-1 au moins. Cette bande n'apparait que dans notre échantillon ce qui semble confirmer une faible substitution du silicium en site tétraédrique.

En conclusion de cette étude, nous pouvons dire que la spectroscopie Infra-Rouge nous a permis :

- De confirmer une nouvelle fois l'appartenance de notre échantillon à la famille de MONTMORILLONITES .
- De mettre en évidence les liaisons internes de notre échantillon .
- Enfin de voir s'il y'a une faible substitution du Silicium en site tétraédrique .

CHAPITRE VI

ACTIVATION DE LA BENTONITE

A l'état brut, la plupart des sorbants naturels ont de faibles capacités sorptionnelles. Pour améliorer ces propriétés, on fait subir aux sorbants des traitements physiques (chauffage ...) ou chimiques (acides, basiques ...).

VI.1. TECHNIQUES D'ACTIVATION.

Au cours de cette étape de notre travail, nous avons fait subir à l'échantillon M deux types de traitement:

- Un traitement chimique par attaque aux acides
- Un traitement thermique

Le choix de ces modes d'activation nous a été fixé par les résultats de travaux antérieurs (4,5,85,86) qui montrent ou laissent prévoir un accroissement considérable de la capacité sorptionnelle des bentonites.

Cependant, avant d'aborder l'étude de ces deux traitements, il nous a semblé utile de présenter les hypothèses émises par différents chercheurs sur ce genre d'activation.

VI.1.1. Activation acide.

Ce mécanisme d'activation a fait l'objet de nombreuses études dans le monde (87,88,89,6,90,91). Cependant, il n'existe toujours pas de théorie universelle concernant le mécanisme physico-chimique d'un tel traitement (91).

La difficulté de trouver une telle théorie réside dans le fait que plusieurs facteurs varient en même temps.

Exemple: La vitesse d'une activation acide dépend:

- De la nature du sorbant
- De la nature et de la quantité des impuretés
- De la granulométrie du sorbant
- De la concentration de l'acide
- De la durée de l'activation
- De la température d'activation

Des différentes recherches menées sur l'activation acide, les

hypothèses suivantes ont été quand même retenues (92,93,94):

- Elimination de certaines impuretés telles le calcaire, la dolomie ...
- Remplacement des cations en position échangeable (Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ ...) par des cations H^+ .
- Elimination de l'eau et de certains cations métalliques (Li, Ti ...).
- Possibilité d'élimination des ions hydroxyles (OH^-) du réseau de Montmorillonite.
- Changement du caractère des liaisons internes.
- Remplacement de l'aluminium par l'hydrogène et passage de Al^{+++} , Fe^{+++} en solution.
- Apparition de défautuosité dans la structure cristalline.
- Augmentation du volume poreux.
- Augmentation de la surface spécifique.

La figure N°16 représente le schéma structural de la transformation d'une maille élémentaire de Montmorillonite après activation.

Mais, il arrive que cette activation acide ait un effet néfaste sur la capacité sorptionnelle de certaines bentonites.

Sur quelques publications (73,95), il a été montré qu'une activation jusqu'à 5% en acide, diminue la possibilité de sorber des bentonites de 15% et au fur et à mesure que cette concentration en acide augmente, cette sorption diminue.

VI.1.2. Activation thermique.

C'est la méthode la plus simple. Le chauffage d'une argile à une température $T = 105$ °C permet l'élimination de l'eau de mouillage. Une augmentation de la température provoque le départ de l'eau de constitution, l'élimination des carbonates et au delà de $T = 900$ °C, on assiste à une destruction de la structure cristalline de la Montmorillonite (91).

Nous assistons alors à une variation de surface spécifique et par conséquent de la capacité de sorption.

La température optimale d'activation favorable à un échange de cations dépend de plusieurs facteurs (90).

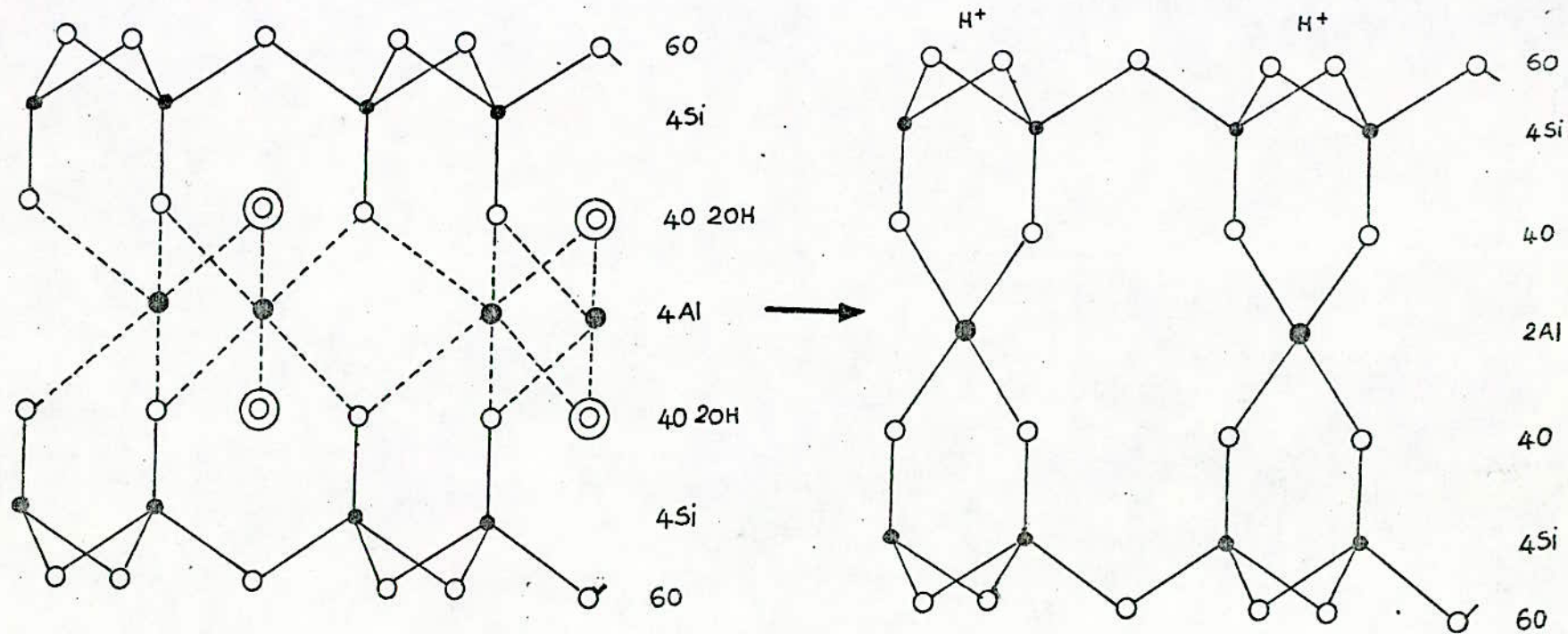


Figure N°16: Mécanisme d'activation des Montmorillonites.

Nous citerons par exemple:

- La composition minérale du sorbant
- La quantité et la qualité des impuretés
- La nature des cations échangeables

Ainsi que l'éventuelle application de ce sorbant naturel.

Dans ce domaine, bien des travaux ont été effectués (90,91,96,97). Les résultats obtenus diffèrent d'une argile à une autre. La température optimale se situe environ dans l'intervalle (120 - 500 °C).

VI.1.3. Autres modes d'activation.

Comme autres modes d'activation nous pouvons citer:

- Activation hydrothermale
- Activation par les acides organiques (l'acide organique le plus souvent utilisé est l'acide acétique)
- Activation par radioactivité
- Activation par ultrasons
- Activation par un courant haute tension

VI.2. CHOIX DES FACTEURS DE VARIATION.

Notre but étant également de déterminer les conditions optimales d'activation, nous avons fait varier les paramètres suivants:

* Pour l'activation acide:

- Nature de l'agent d'activation
Nous avons utilisé deux acides: L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.
- Concentration de l'agent d'activation
L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ont été utilisés respectivement à des concentrations de
5 - 10 - 15 - 20 - 25 - 30 % et 8 - 15 - 20 - 25 - 30 % en masse.

La température d'activation a été fixée à $T = 98$ °C.

* Pour l'activation thermique:

- Température de l'activation

Nous avons expérimenté les valeurs suivantes:

110 - 150 - 180 - 250 - 300 - 400 °C.

La durée d'activation pour les deux types de traitements a été fixée initialement à 6 heures.

VI.3. ACTIVATION DE L'ECHANTILLON M EN LABORATOIRE.

VI.3.1. Préparation de l'échantillon.

La bentonite est déshydratée jusqu'à poids constant à l'étuve sous une température de 105 - 110°C. Ensuite, elle est broyée dans un mortier et par tamisage, nous recueillons les fractions inférieures à 89 μ . Les fractions supérieures à cette dimension sont à nouveau broyées et tamisées. L'opération continue jusqu'à réduction totale de l'échantillon M à des fractions inférieures ou égales à 89 μ .

VI.3.2. Appareil d'activation et mode opératoire.

Dans un réacteur de 500 cm³ muni d'un réfrigérant, d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre (figure N° 17), on introduit la Bentonite ainsi préparée et séchée à 105 - 110°C puis la solution d'acide.

Le mélange est alors chauffé jusqu'à environ 98°C, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation au moyen d'un bain-marie.

L'agitation a été maintenue pendant toute la durée du traitement pour éviter qu'une attaque locale trop vive ne détruise les minéraux argileux.

Le temps de contact, initialement fixé à 6 heures (91), est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 98°C environ.

La Bentonite activée est par la suite filtrée sur bûchner, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des anions (Cl^- ou SO_4^{--}) introduits par ces deux traitements acides soient éliminés.

On le vérifie lors du :

- Traitement à l'acide sulfurique par action d'une solution saturée de chlorure de baryum ($BaCl_2$) sur le filtrat.

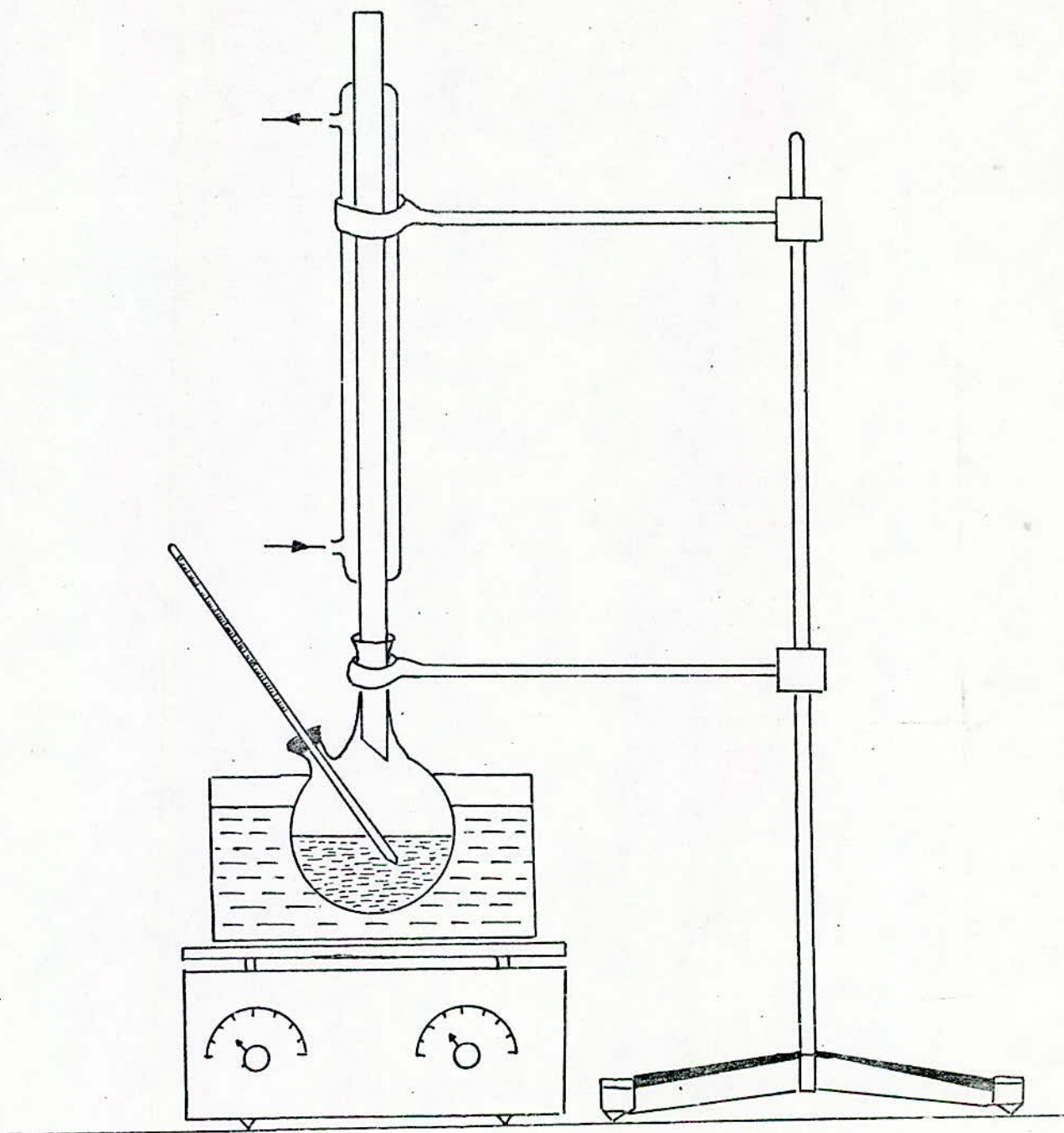


Figure N°17: Appareil d'activation acide .

L'absence de précipité blanc de sulfate de baryum indique que les ions SO_4^{--} introduits par cette activation sont éliminés.

- Traitement à l'acide chlorhydrique par action d'une solution saturée de nitrate d'argent ($AgNO_3$) sur le filtrat.

L'absence de précipité blanc de chlorure d'argent ($AgCl$) indique l'élimination des ions Cl^- introduits par ce traitement.

Après de telles activations, les cations échangeables Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ ... assurant l'électroneutralité des minéraux argileux et se disposant entre les feuillets ou autour des particules dans une suspension, vont être remplacés par les ions H^+ .

L'atmosphère ionique est alors modifiée et la Bentonite obtenue est une Bentonite sous forme hydrogène.

VI.3.3. Activation thermique.

Nous avons fait subir à l'échantillon M un traitement thermique à des températures variant de 110 à 400°C. Le temps de chauffe a été fixé à 6 heures.

VI.4. DETERMINATION DES PARAMETRES OPTIMA D'ACTIVATION.

Pour chacun des paramètres des deux types d'activation étudiés, nous avons déterminé le point où les taux de cuivre et de zinc fixés sont maximum.

Cette étude sera développée dans le prochain chapitre. Néanmoins, il faut noter que :

- Les acides sulfurique et chlorhydrique ont une action néfaste sur l'activité de l'échantillon M. L'argile considérée possède à l'état naturel une capacité de fixation bien plus élevée qu'à l'état activé. Une augmentation de la concentration en acide provoque une baisse de l'activation de l'échantillon M.

- L'activation thermique de la Bentonite M provoque une augmentation de la capacité sorptionnelle de cette argile. Cette activation passe par un maximum pour une température donnée. Une augmentation excessive de la température se traduit par une baisse de l'activité de l'argile considérée.

VI.5. ETUDE DE LA BENTONITE ACTIVEE.

En premier lieu, il importe de préciser que cette étude a porté uniquement sur la Bentonite traitée aux acides sulfurique 5% et chlorhydrique 8%.

VI.5.1. Composition chimique.

La composition chimique de l'échantillon M traité aux acides sulfurique et chlorhydrique à des concentrations de 5 et 8% en masse respectivement, a été déterminée par la méthode classique d'analyse des silicates. Les éléments décelés et dosés sont: Si, Al, Fe, Na, Mg, Ti et K.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau N° 10.

Discussion:

L'examen simultané des résultats de la composition chimique de l'argile naturelle (tableau N° 5) et activée (tableau N° 10), montre que le traitement de l'argile par attaque aux acides sulfurique et chlorhydrique entraîne:

- Une augmentation de la teneur en SiO_2
- Une diminution de l'aluminium, du fer, du sodium, du magnésium, du potassium et une disparition totale des composés de calcium et de manganèse.

L'augmentation du pourcentage de silice est due à la disparition relative des autres composés de l'argile considérée.

La diminution du pourcentage en Fe_2O_3 peut s'expliquer par l'élimination des formes carbonates et hydroxydes de fer lors de l'interaction sorbant-acide.

Le magnésium sous forme MgO diminue mais ne disparaît pas. Cela peut être dû à la présence dans l'argile, en plus des carbonates de magnésium, d'autres formes de composés difficilement éliminés par les acides aux concentrations utilisées.

Les transformations chimiques menant à l'obtention d'une Bentonite- H^+ comporteraient deux stades (4):

- Au cours du premier stade, l'action de l'acide conduit à la substitution des cations alcalins et alcalino-terreux par H^+ . On peut aboutir à la formation d'un aluminosilicate avec un même rapport Si/Al.

- Au cours du deuxième stade, l'acide agit sur

EN %	ECHANTILLON M ACTIVE AVEC HCl 8%	ECHANTILLON M ACTIVE H ₂ SO ₄ 5%
SiO ₂	82,00	76,50
Al ₂ O ₃	8,56	12,55
Fe ₂ O ₃	1,22	1,87
CaO	-	-
MgO	1,33	2,00
TiO ₂	0,40	0,36
MnO	-	-
Na ₂ O	0,40	0,50
K ₂ O	0,89	0,92
P ₂ F	8,95	7,35

Tableau N° 10.

Composition chimique en % de
l'échantillon M activé.

le sorbant- H^+ formé. Cette action entraîne l'extraction de Al^{+++} .
On tenterait d'expliquer comme cela, la diminution du taux d' Al_2O_3
dans l'échantillon M activé.
On remarque aussi que la perte à feu dans l'argile activée augmente.
Un tel résultat était prévisible car l'activation acide provoque
une augmentation de la surface spécifique ce qui entraîne une plus
grande adsorption d'eau.

Il existe une différence entre les compositions chimiques de
l'échantillon M activé d'une part à l'acide sulfurique à 5% et
d'autre part à l'acide chlorhydrique à 8%.

Cela pourrait s'expliquer par :

- L'emploi de deux concentrations différentes (8% en HCl
et 5% en H_2SO_4).
- La solubilité des chlorures et des sulfates
Les chlorures sont plus solubles que les sulfates.

VI.5.2. Analyse thermique.

Nous avons effectué l'analyse thermique
de 0,51 et 0,50g respectivement d'argile M activée à l'acide
sulfurique 5% et à l'acide chlorhydrique 8%.

Comme pour l'échantillon naturel M (chapitre V), nous avons tra-
vaillé à une température allant de 20 à 1100°C avec une vitesse de
chauffe de 10°C par minute.

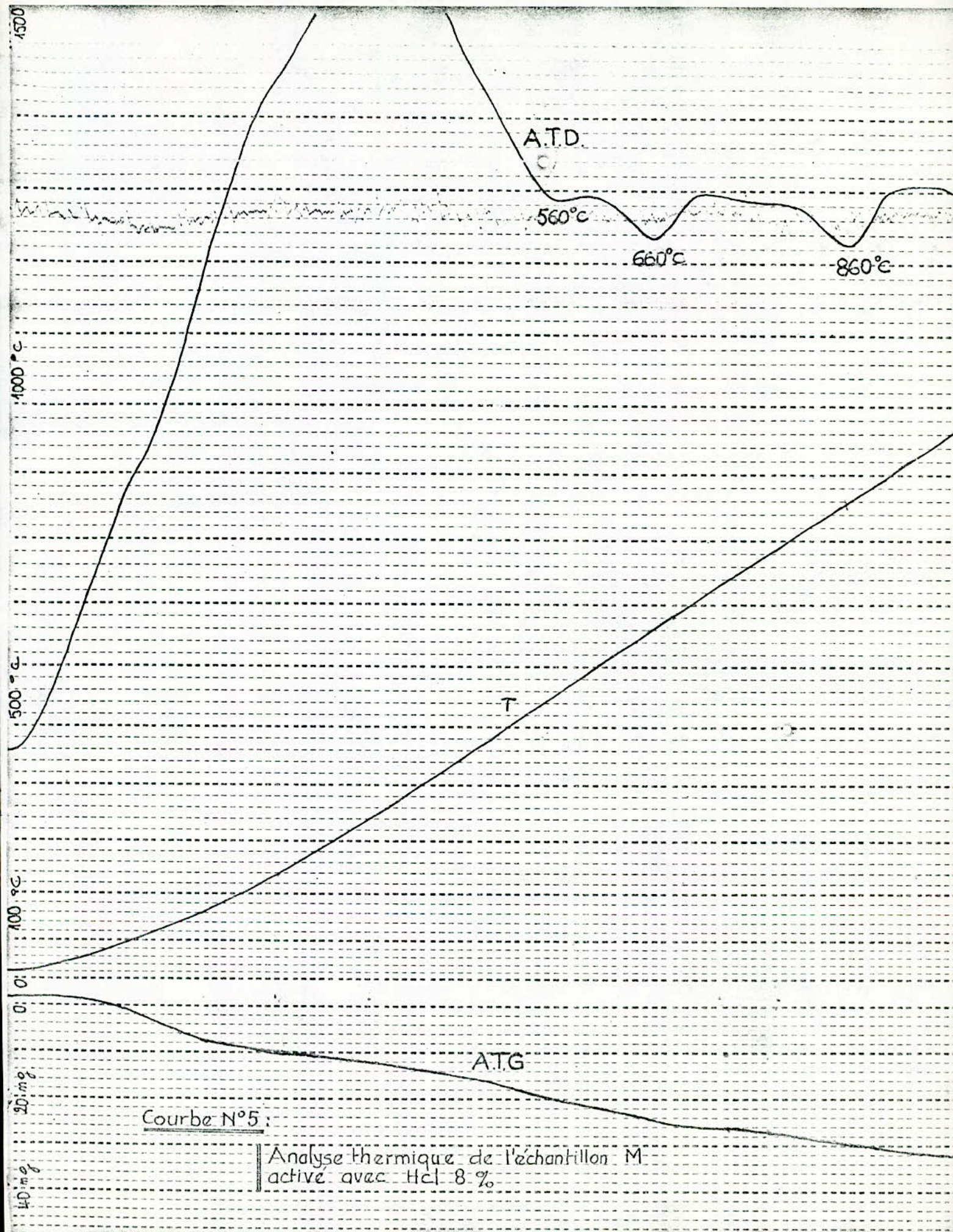
La comparaison des thermogrammes obtenus (courbes N° 5 et N° 6)
avec celui relatif à la Bentonite naturelle (courbe N° 3), nous
permet de faire quelques constatations.

Les pics caractéristiques des minéraux argileux que nous avons
identifiés sur le thermogramme de la Bentonite naturelle apparais-
sent également sur les courbes thermiques du même échantillon traité
aux acides sulfurique et chlorhydrique.

Toutefois, sur le thermogramme de l'argile activée par HCl 8%
(courbe N° 5), on note la disparition du premier pic qui se situe
entre 20 et 350°C.

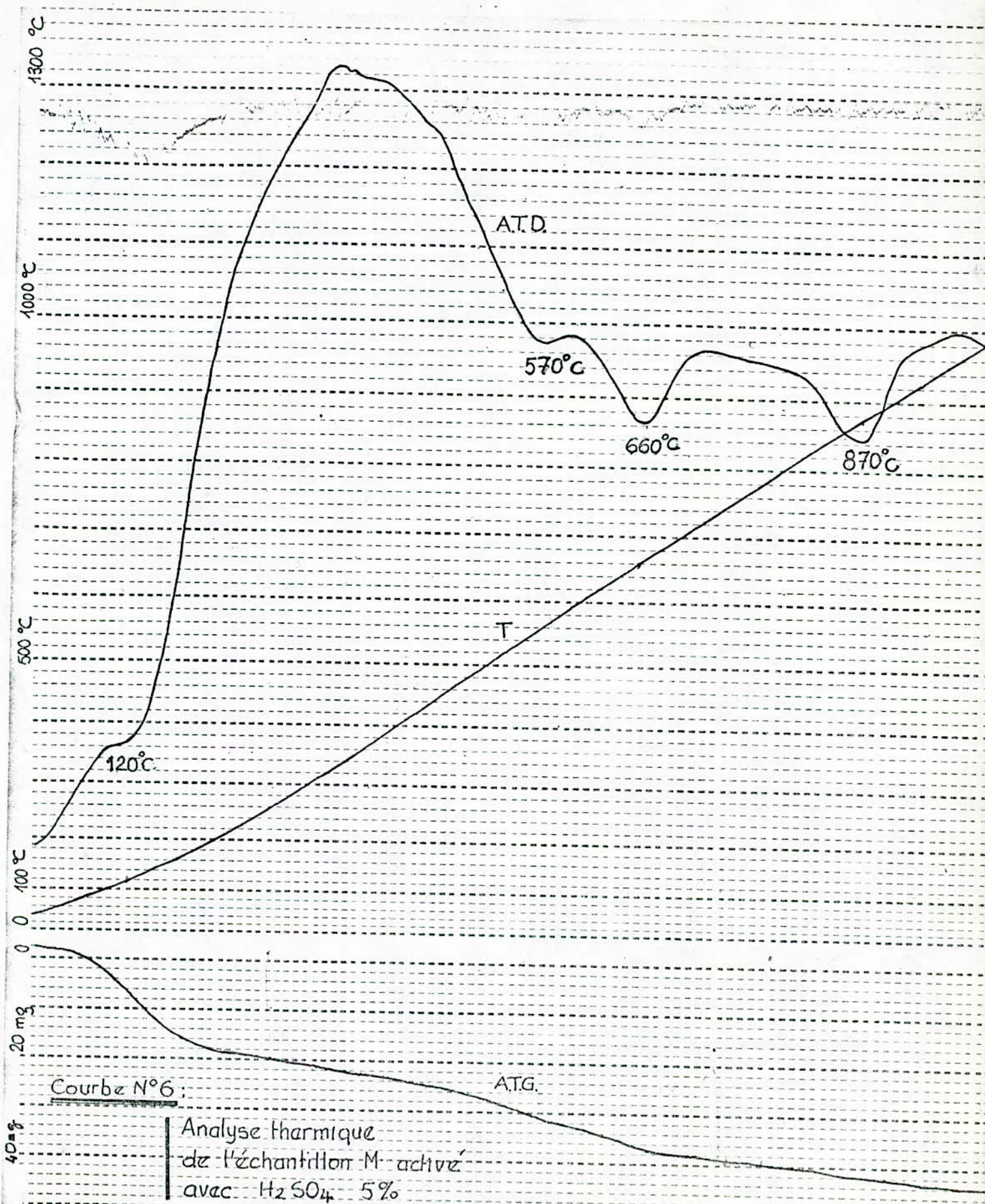
Sur les thermogrammes de cette argile activée, nous notons un faible
déplacement des pics vers les basses températures.

Dans les thermogrammes de l'argile activée, l'atténuation de



Courbe N°5 :

Analyse thermique de l'échantillon M
active avec HCl 8 %



l'intensité du pic caractéristique de l'eau hygroscopique et interfoliaire serait le résultat, comme le mentionnent certains auteurs (4), à la faible affinité pour l'eau des ions hydrogène. Pour les réactions endothermiques de la perte d'eau de constitution de la Montmorillonite, la diminution du pic serait dû à la déshydroxylation de la Bentonite par suite de son activation par attaque acide.

VI.5.3. Analyse par spectroscopie infra-rouge.

De nombreux chercheurs (4 , 5), en traitant du phénomène d'activation acide, ont démontré son effet sur la structure cristalline des sorbants.

Nous avons, pour notre part, voulu mettre en évidence les différentes modifications qui peuvent avoir lieu.

Pour se faire, nous avons réalisé les spectres infra-rouge de la Bentonite M traitée aux acides sulfurique 5% et chlorhydrique 8%. Comparons les spectres obtenus (courbes N° 7 et N° 8) avec celui relatif à l'échantillon M naturel (courbe N° 4):

- L'activation acide conduit à un changement au niveau de la bande $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$. Cet effet serait le résultat de l'augmentation de la teneur en silice (98).

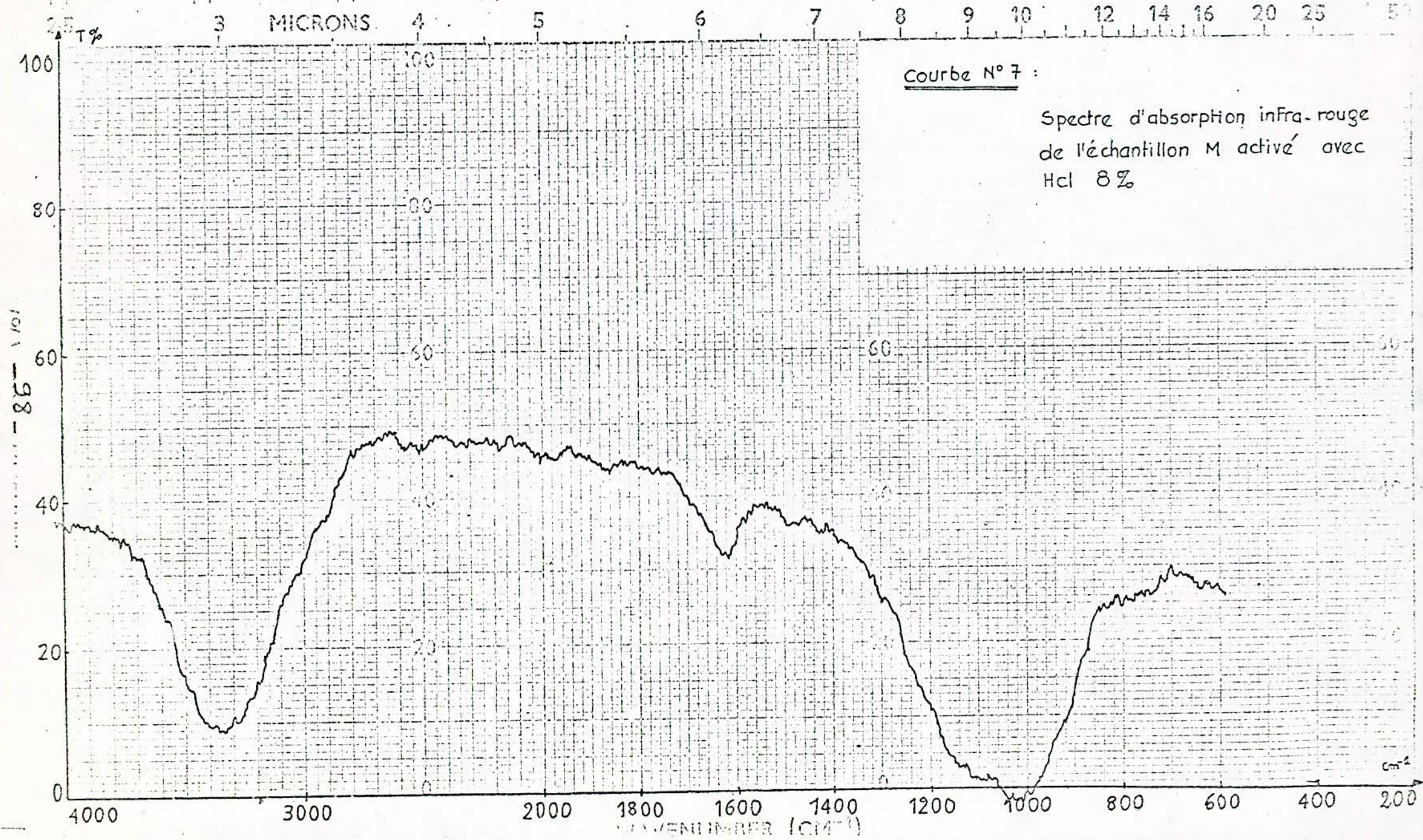
- En outre, dans les spectres de l'échantillon M activé, on constate la disparition du pic 1400 cm^{-1} alors que le pic 1600 cm^{-1} correspondant aux harmoniques des groupements OH de constitution du squelette silicaté existe toujours.

SVISTONOVA (4) attribue toutes ces modifications à la rupture des liaisons Si-O-Al^{VI}.

L'action de l'acide se traduit d'autre part par un changement de la bande d'absorption s'étalant dans le domaine $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ et correspondant aux vibrations de valence des groupements hydroxyles de constitution.

TARACEVITCH et OVTCHARENKO (86) attribuent ce changement à la dissolution partielle des cations en position octaédrique et à la formation de silice amorphe.

Toutes ces transformations observées sur les spectres infra-rouge des courbes N° 7 et N° 8, mettent en évidence une nouvelle fois le changement de la nature de la structure de la Bentonite M par suite de son traitement aux acides sulfurique et chlorhydrique.

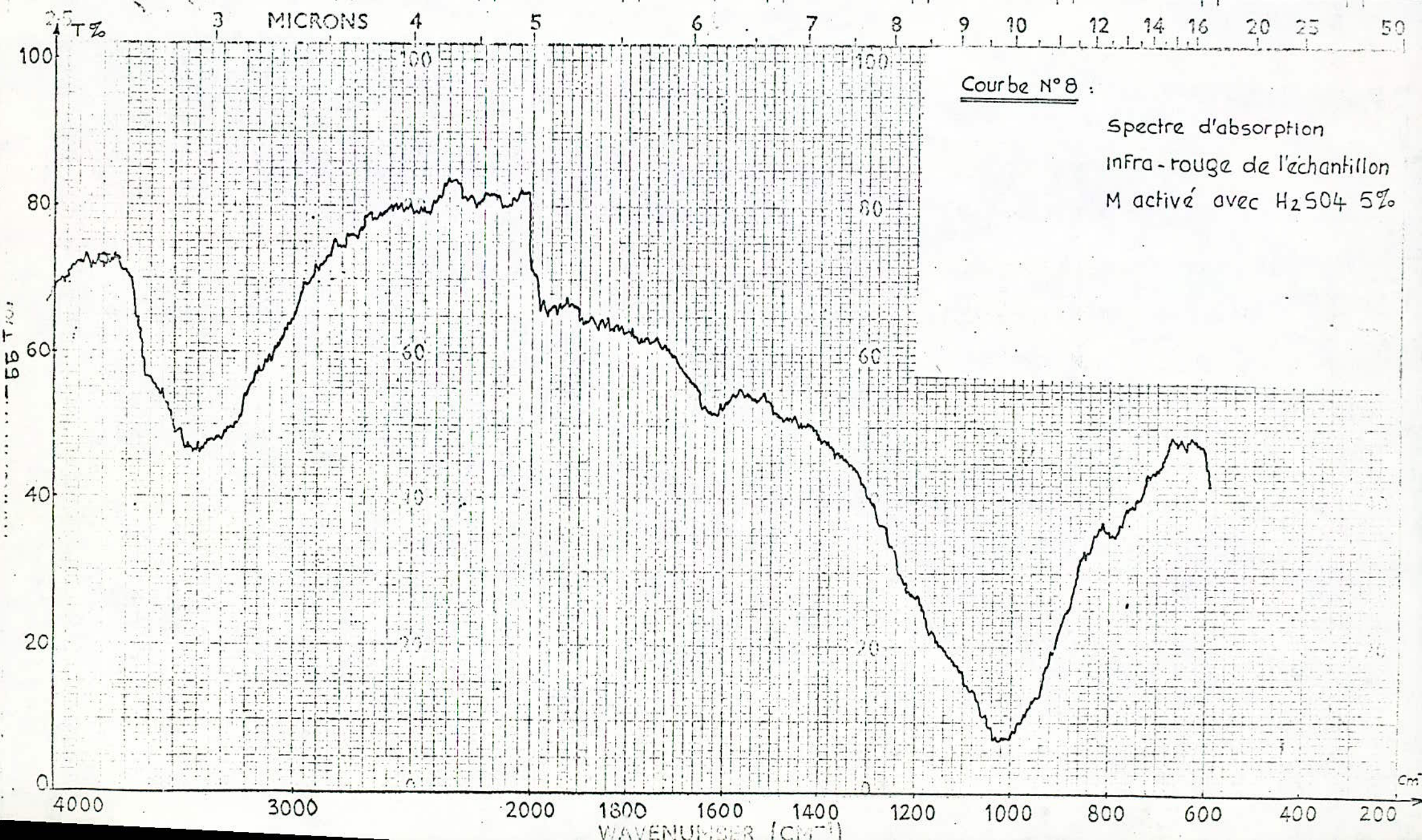


Courbe N° 7 :

Spectre d'absorption infra-rouge
de l'échantillon M activé avec
HCl 8%

MADE IN GREAT BRITAIN

4/77



Courbe N°8 :

Spectre d'absorption
Infra-rouge de l'échantillon
M activé avec H₂SO₄ 5%

VI.5.4. Surface spécifique.

L'exploitation graphique des résultats (tableaux N° 11 et N° 12 , courbe N° 9) donne pour la Bentonite M activée à l'acide sulfurique 5% et à l'acide chlorhydrique 8% respectivement, les surfaces spécifiques suivantes:

$$S = 72,00 \text{ et } S = 123,191 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}.$$

Ce développement considérable de la surface spécifique de la Bentonite activée, s'explique aisément si on tient compte du départ d'une partie de l'eau de mouillage, de la destruction des carbonates, de l'élimination de certains hydroxydes (tels $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$...) et aussi de la destruction partielle à ces deux concentrations en acide, d'une partie de la structure cristalline de la Montmorillonite. Les surfaces spécifiques obtenues après activation aux acides sulfurique et chlorhydrique sont différentes.

On est tenté d'expliquer cela par:

- L'emploi de deux concentrations différentes en acide
- La solubilité des chlorures.

VI.5.5. Conclusion.

De l'ensemble des résultats obtenus, il semble que l'activation acide s'accomplit non seulement à travers la substitution des cations échangeables, mais aussi à travers l'élimination des cations en site octaédrique (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ...).

L'action des acides se traduit par une augmentation de la surface spécifique, phénomène qu'on peut attribuer au développement de la porosité par suite du départ d'eau de mouillage, de carbonates, d'hydroxydes de fer ...

$$\begin{cases} W_1 = 23,2658 \text{ g} \\ W_2 = 25,1728 \text{ g} \\ W_s = 1,9070 \text{ g} \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_1 = 439,6 \text{ mm Hg} \\ H_2 = 75,5 \text{ mm Hg} \\ T_s = 77,52 \text{ }^\circ\text{K} \end{cases}$$

$$\begin{cases} X_1 = 124,85 \text{ ml} \\ X_2 = 530,00 \text{ ml} \\ V_d = 25,73 \text{ ml} \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_s = 203,5 \text{ mm Hg} \\ \alpha = 11,4 \cdot 10^{-5} (\text{mm Hg})^{-1} \\ S = 13,8 \text{ } \mu\text{m}^2 \end{cases}$$

$$T_i = \frac{307,2 + T_s}{2} = 192,36 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$V_s = \frac{T_s}{H_2} \left[\frac{V_d (H_1 - H_2)}{307,2} - \frac{3,65 \text{ Hz}}{T_i} \right] = 31,313 \text{ ml}$$

$$A = \frac{0,001169 (V_d + X)}{W_s} = \begin{matrix} \text{sans } X_1 : 0,01577 \\ \text{avec } X_1 : 0,09230 \end{matrix}$$

$$B = \frac{0,3593 V_s}{T_s W_s} + \frac{1,311}{T_i W_s} = 0,07967$$

$$C = \frac{0,3593 V_s \alpha}{W_s T_s} = 0,8675 \cdot 10^{-5}$$

$$S_w = \frac{0,2687 \cdot S}{\text{Pente} + \text{ordonnée à l'origine}} = \underline{\underline{72,00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}}$$

				D	E	F	G	H	J	$\frac{V_d}{W_s}$	V	α	γ
X	P_1	P_2	P_e	$P_1 - P_2$	$P_2 - P_e$	$P_2^2 - P_e^2$	$A \times D$	$B \times E$	$C \times F$ 10^{+5}	$G - H - J$	$\sum \frac{V_d}{W_s}$	$\frac{P_2}{P_s}$	$\frac{\alpha}{V(1-\alpha)}$
X	190,01	9,64	0	180,37	9,64	92,93	16,648	0,768	80,616	15,879	15,879	0,047	0,0031
	305,17	20,80	9,64	234,37	11,16	339,71	3,696	0,889	294,698	2,804	13,683	0,102	0,0060
	419,00	41,44	20,80	377,56	20,64	1284,63	5,954	1,644	1114,416	4,248	22,981	0,203	0,0110
	527,75	69,25	41,44	458,50	27,81	3078,29	7,230	2,215	2670,416	4,988	27,969	0,340	0,0184
	625,40	105,28	69,25	520,12	36,03	6288,31	8,202	2,870	5455,108	5,277	33,246	0,517	0,0322

Tableau N° 11: Echantillon M activé à l'acide sulfurique 5%.

$$\begin{cases} W_1 = 22,8600 \text{ g} \\ W_2 = 24,7966 \text{ g} \\ W_3 = 1,9366 \text{ g} \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_1 = 626,50 \text{ mm Hg} \\ H_2 = 110,20 \text{ mm Hg} \\ T_3 = 77,52 \text{ }^\circ\text{K} \end{cases}$$

$$\begin{cases} X_1 = 124,85 \text{ ml} \\ X_2 = 530,00 \text{ ml} \\ V_d = 25,73 \text{ ml} \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_3 = 203,5 \text{ mm Hg} \\ \alpha = 11,4 \cdot 10^{-5} (\text{mm Hg})^{-1} \\ S = 13,8 \text{ } \mu\text{m}^2 \end{cases}$$

$$T_i = \frac{307,2 + T_3}{2} = 192,36 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$V_3 = \frac{T_3}{H_2} \left[\frac{V_d (H_1 - H_2)}{307,2} - \frac{3,65 H_2}{T_i} \right] = 28,950 \text{ ml}$$

$$A = \frac{0,001169 (V_d + X)}{W_3} = \begin{cases} \text{sans } X_1 : 0,01553 \\ \text{avec } X_1 : 0,09089 \end{cases}$$

$$B = \frac{0,3593 V_3}{T_3 W_3} + \frac{1,311}{T_i W_3} = 0,07280$$

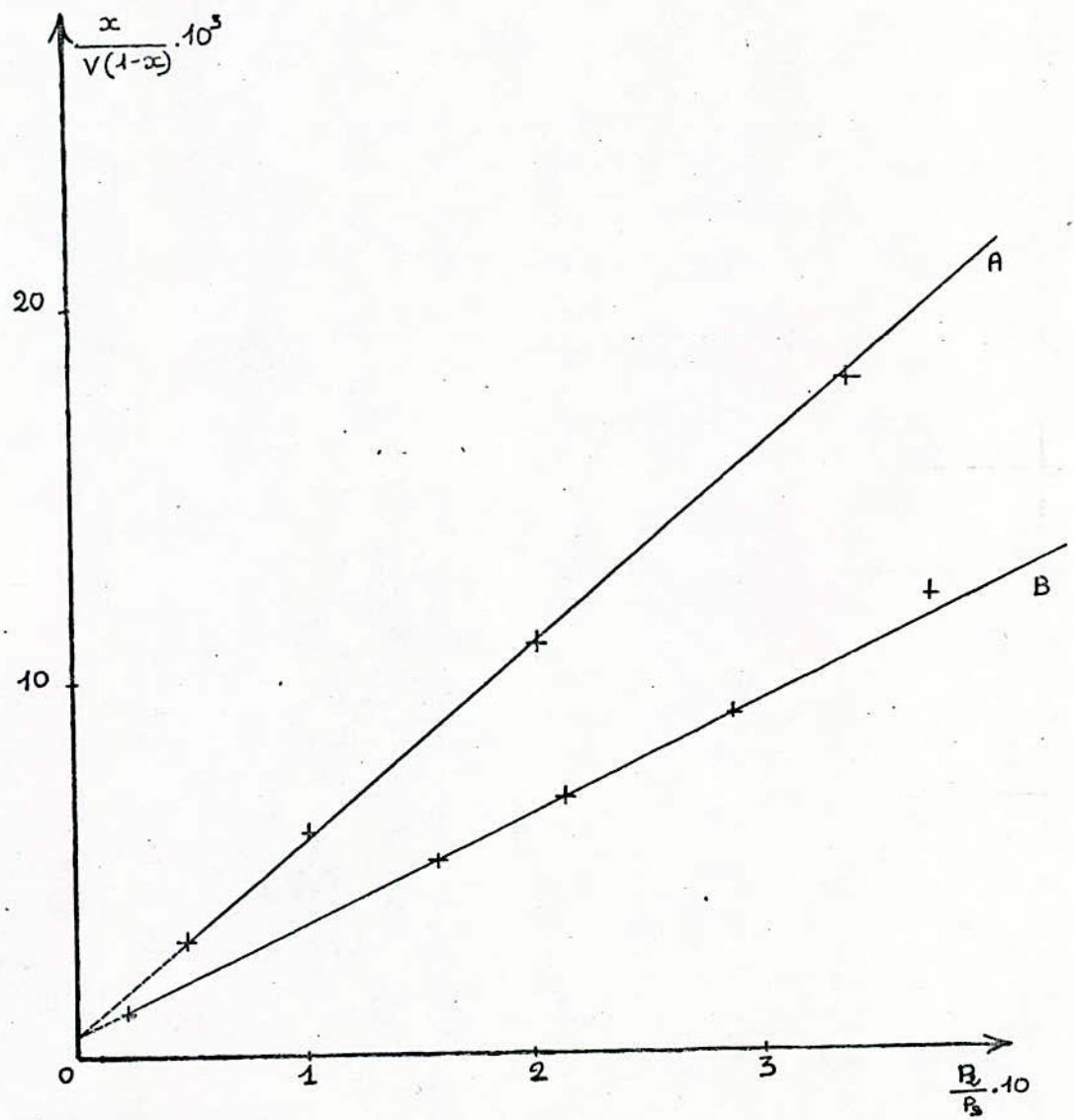
$$C = \frac{0,3593 V_3 \cdot \alpha}{W_3 \cdot T_3} = 0,3183 \cdot 10^{-5}$$

$$S_w = \frac{0,2687 S}{\text{Pente} + \frac{\text{ordonnée}}{\bar{a} \text{ l'origine}}} = \underline{\underline{123,191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}}$$

-102-

				D	E	F	G	H	J	V _a /W ₃	V	α	γ
X	P ₁	P ₂	P _e	P ₁ -P ₂	P ₂ -P _e	P ₂ ² -P _e ²	A x D	B x E	C x F 10 ⁵	G-H-J	Σ V _a W ₃	P ₂ P ₃	α V(1-α)
X	201,86	4,284	0	197,57	4,284	18,353	17,957	0,312	5,841	17,645	17,645	0,0210	0,0042
X	253,46	32,150	4,284	221,31	27,866	1015,270	20,115	2,028	323,160	18,083	35,728	0,158	0,0052
	355,08	43,800	32,150	311,28	11,650	884,820	4,834	0,848	281,638	3,983	39,711	0,215	0,0069
	419,50	58,650	43,800	360,85	14,850	1521,380	5,604	1,081	484,255	4,518	44,229	0,288	0,0091
	537,80	77,200	58,650	444,25	18,550	2520,020	6,899	1,350	802,122	5,541	49,770	0,379	0,0122
	579,80	93,550	77,200	486,25	16,350	2791,760	7,551	1,190	888,617	6,352	56,122	0,459	0,0151

Tableau N° 12 : Echantillon M activé à l'acide chlorhydrique 8%



Courbe N°9 :

Droites du B.E.T
 A - Cas de l'argile M activée avec H_2SO_4 5%
 B - Cas de l'argile M activée avec HCl 8%

CHAPITRE VII.

ETUDE DE LA FIXATION DU CUIVRE ET DU ZINC SUR LA BENTONITE DE MOSTAGANEM NATURELLE ET ACTIVEE

Dans ce chapitre, nous avons étudié la fixation du cuivre et du zinc sur la Bentonite naturelle et activée. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé des solutions artificielles préparées au laboratoire à partir de solutions standards de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc.

Dans cette étude, nous avons pris uniquement en considération les ions sous forme Cu^{++} et Zn^{++} .

La méthode que nous avons adoptée pour doser le cuivre et le zinc est celle par absorption atomique (65).

VII.1. TECHNIQUES DE LA FIXATION DU CUIVRE ET DU ZINC SUR LA BENTONITE.

Dans des erlens de 250 cm^3 fermés par des bouchons en caoutchouc et disposés sur des plaques magnétiques, nous introduisons une masse déterminée de Bentonite et la solution à traiter. L'agitation de la suspension est assurée par un barreau magnétique. Au bout d'un temps T, l'échantillon est filtré sur filtre plissé jusqu'à l'obtention de 200 cm^3 de filtrat puis analysé.

VII.2. APERÇU SUR LA DIFFUSION.

Avant d'aborder l'étude de la fixation des ions Zn^{++} et Cu^{++} , nous avons jugé nécessaire de présenter brièvement le chemin parcouru par Zn^{++} ou Cu^{++} pour atteindre les sites d'échange de la Bentonite.

Dans les réactions d'échange ionique hétérogène, les réactifs se trouvant dans la phase liquide doivent diffuser du milieu liquide à la zone de réaction dans l'échangeur où il y aura apparition du ou des produits d'échange qui diffuseront à leur tour de la zone de réaction vers le milieu liquide.

Les différentes étapes rencontrées sont les suivantes:

- a. Diffusion des ions de la phase liquide dans la pellicule de liquide entourant la particule échangeuse (c'est la diffusion externe).

- b. Diffusion des ions à l'intérieur de la particule échangeuse (c'est la diffusion interne).
- c. Réaction d'échange dans le grain de l'échangeur.
- d. Diffusion du produit d'échange de la zone de réaction vers l'extérieur.
- e. Diffusion du produit d'échange dans la pellicule de liquide entourant la particule échangeuse.

On constate que les étapes a,b,d,e, sont de même type et diffèrent uniquement par le sens du transfert.

Différents cas limites peuvent se présenter:

- La diffusion dans la pellicule de liquide entourant le grain échangeur est l'étape déterminante.

La diffusion externe est l'étape lente, c'est elle qui détermine la vitesse du procédé et la réaction se passe sur la surface externe du grain échangeur. Le profil de concentration du réactif est représenté par la figure N°18. La vitesse de diffusion est en fait fonction de l'épaisseur du film liquide entourant le grain échangeur, du coefficient de diffusion, du réactif et de la différence des concentrations se trouvant des deux côtés du film.

Dans le cas du système Bentonite naturelle ou activée-solution de cuivre ou de zinc, nous avons supposé que la résistance dans la pellicule de liquide entourant la particule échangeuse est négligeable et ce, du fait d'une agitation énergique de nos suspensions. Ceci se traduit donc par une concentration à la surface des grains égale à la concentration dans la solution.

- La diffusion interne est plus lente que la réaction d'échange.

C'est le cas des réactifs réagissant sur la surface externe du grain échangeur où la pellicule réactionnelle dans le grain d'argile est de faible épaisseur.

Dans ce cas, la vitesse du procédé est déterminée soit par la réaction chimique sur la surface externe de l'argile soit par la diffusion dans la pellicule.

- La réaction d'échange est l'étape déterminante.

Dans ce cas, la diffusion est suffisamment rapide pour amener le réactif sur le site d'échange.

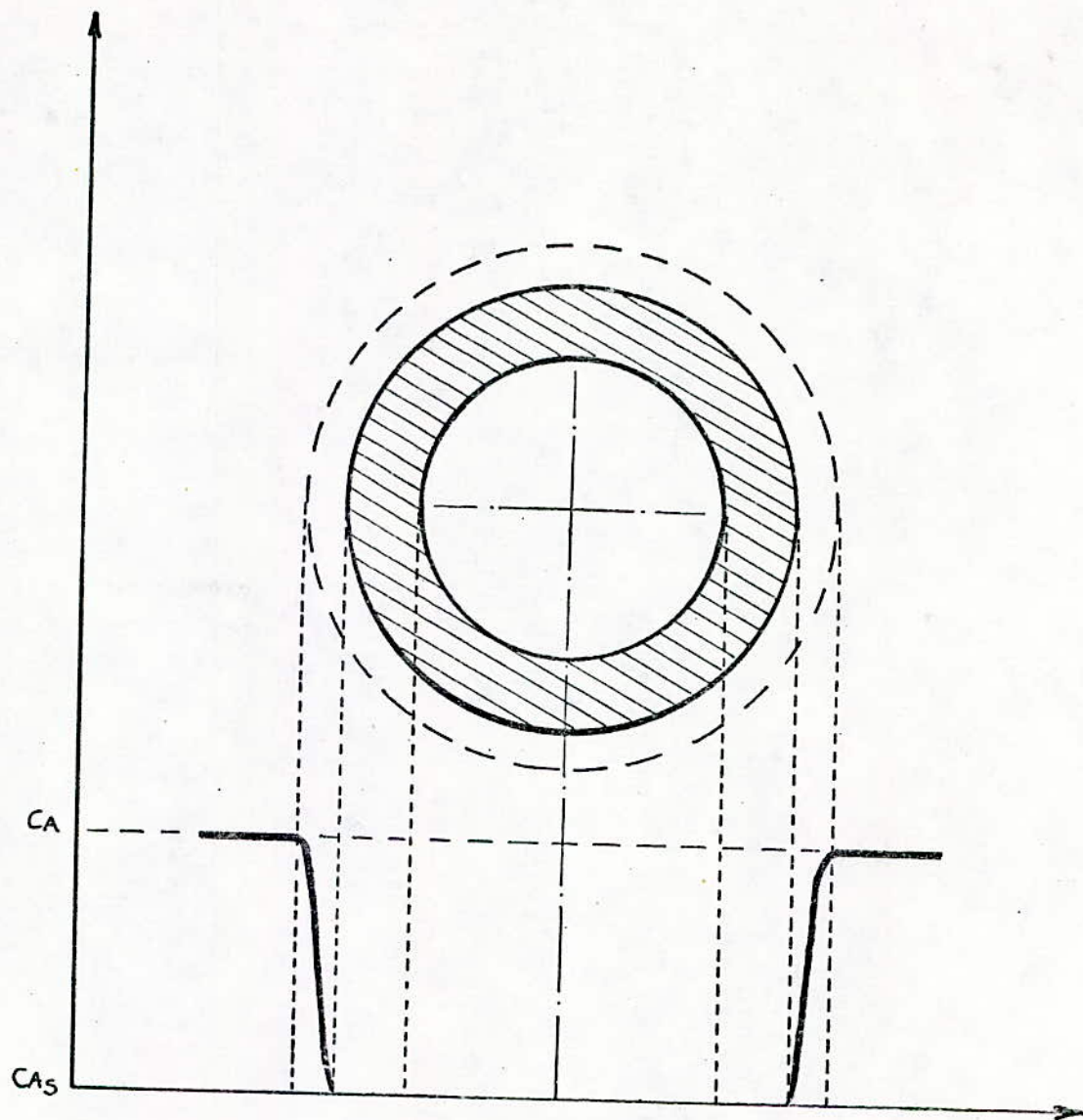


Figure N°48: Variation de la concentration du réactif avec diffusion externe comme étape déterminante

La vitesse du procédé est alors contrôlée par la vitesse de la réaction d'échange.

L'étude des différents cas limites permet de conclure que la vitesse du procédé peut être contrôlée par:

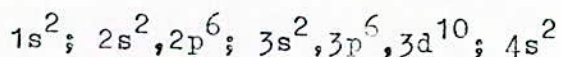
- La diffusion dans la pellicule de liquide entourant le grain échangeur.
- La réaction chimique sur la surface externe du grain d'argile.
- La réaction chimique dans le grain d'argile.

VII.3. ETUDE DE LA FIXATION DU ZINC.

VII.3.1. Généralités sur le zinc.

Le zinc tire son nom du mot Allemand " ZINK " qui lui a été donné par confusion avec l'étain " ZINN ". A l'état solide, sa structure est hexacompacte. Le zinc n'est pas assimilable à une sphère mais à un ellipsoïde allongé dans le sens de l'axe c. Son rayon atomique est de $1,35\text{Å}$, sa densité de $7,14$ et son poids atomique de $65,38$.

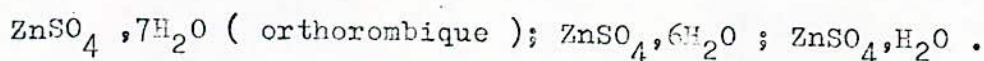
Son numéro atomique étant de 30 , sa structure électronique fondamentale est:



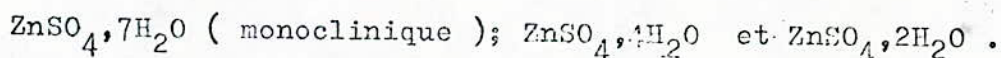
L'ion zinc Zn^{++} a comme rayon moyen $0,83\text{Å}$.

Petit et chargé, il sera centre coordinateur d'ions ou de molécules polaires. Il formera donc des hydrates et des complexes.

En présence d'eau, les liqueurs de sulfate de zinc donnent naissance à trois hydrates stables:



et à trois hydrates instables:



Du point de vue biologique, le zinc est un élément important. En fait, il est indispensable à la vie. Pour un enfant, on a calculé qu'il fallait $0,3$ mg par jour et par kg. L'apport normal journalier par les aliments représente 12 mg pour un adulte. On croit qu'il y'a un rapport entre les besoins en zinc et en vitamine B1.

L'eau en renferme en moyenne 5 ppm; quand elle est chargée d'oxygène, elle

peut dissoudre le zinc des tuyaux de laiton.

Quoique l'eau de mer n'indique en moyenne que 0,08ppm, on trouve jusqu'à 1200ppm dans le harang, 100ppm dans ^{1e} homard et jusqu'à 1900 à 2000ppm dans certaines huitres.

Le zinc est indispensable également à la croissance des plantes et, en fait, on le décele dans les cendres de presque tous les bois et dans les algues.

Cependant, il est rapidement toxique. La dose par exemple de 8 à 10 ppm est toxique pour les champignons et pour le développement de la levure.

VII.3.2. Fixation du zinc en fonction des paramètres d'activation.

VII.3.2.1. Activation par attaque acide.

Dans le but de déterminer les conditions optimales d'activation acide de l'argile M, nous avons utilisé deux agents d'activation chimique et ce, à diverses concentrations.

- Concentration de H_2SO_4 : 0 - 5 - 10 - 15 - 20 - 25 et 30%
(en masse).
- Concentration de HCl : 0 - 8 - 15 - 20 - 25 et 30% (en masse).
- Durée du traitement : Six heures
- Rapport massique acide pur en gramme/bentonite sèche en gramme : 1

Nous avons expérimenté toutes ces valeurs avec une solution aqueuse de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ à 15 mg.l^{-1} en Zn^{++} .

Cette concentration en zinc a été particulièrement retenue car elle correspond aux normes internationales de pollution établies par l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) (99).

Cette concentration nous offre en outre la possibilité de voir si le sorbant choisi (la Bentonite) est capable de fixer ce cation à une si faible concentration.

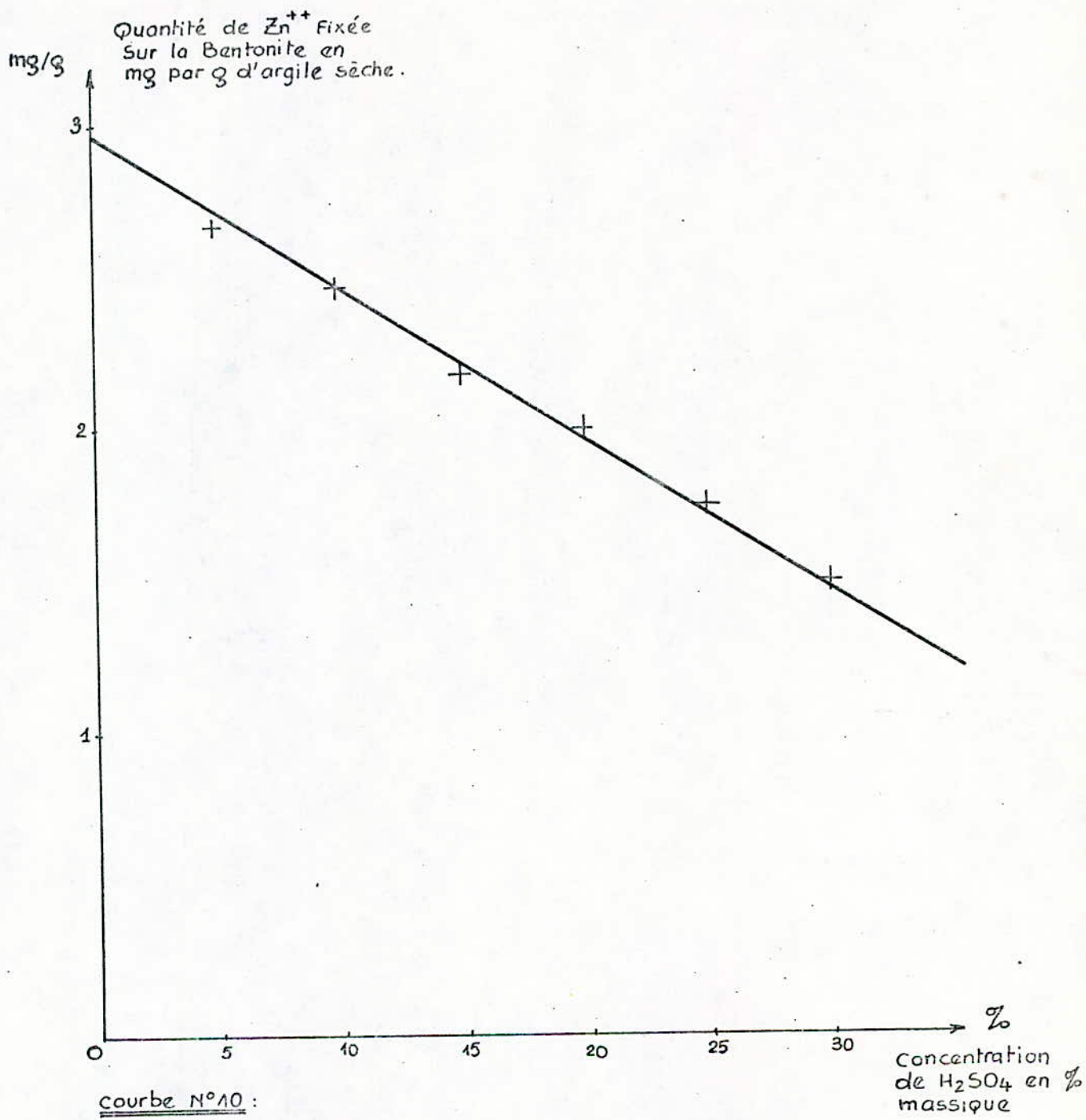
Pour chaque variation, nous avons effectué cinq essais.

Le temps de contact Bentonite-solution de zinc a été fixé arbitrairement à 16 Heures, la quantité de Bentonite naturelle (c'est à dire broyée, tamisée à 89μ et séchée à $105 - 110^\circ C$) et activée à un gramme et la solution de zinc à traiter à 200 ml.

Les résultats obtenus sont donnés sur les tableaux N°13 et N°14 et sont matérialisés par les courbes N°10 et N°11.

concentration de H_2SO_4 en % massique	Quantité de Zn^{++} fixée sur la Bentonite (mg./g d'argile sèche)
0	2,97
5	2,67
10	2,47
15	2,18
20	2,00
25	1,75
30	1,50

Tableau N°13 : Fixation du cation Zn^{++} de concentration initiale 15 mg. l^{-1} sur la Bentonite de MOSTAGANEM en fonction de la concentration en acide sulfurique.



courbe N°10 :

Fixation du cation Zn^{++} de concentration initiale 15mg.l^{-1} sur la Bentonite de Mostaganem en Fonction de la concentration en acide sulfurique.

DISCUSSION.

La courbe N° 10 est relative à la fixation du cation Zn^{++} de concentration initiale $15mg.l^{-1}$ sur la Bentonite de MOSTAGANEM en fonction de la concentration en acide sulfurique.

L'allure de cette courbe montre que la quantité de zinc fixée par la Bentonite à l'état naturel est la plus grande. Cette quantité est de l'ordre de $2,97 mg$ de Zn^{++} par gramme d'argile sèche, ce qui correspond à $99,00\%$ de zinc fixé sur l'argile.

On tenterait d'expliquer cela, par le remplacement facile des cations échangeables de la Bentonite naturelle par le zinc.

Ceci pouvant être dû au caractère des liaisons liant ces cations échangeables au réseau cristallin de l'argile (liaisons faibles).

Lorsqu'on active l'argile M à l'acide sulfurique, on constate une diminution de l'activité de ce sorbant, diminution qui devient de plus en plus appréciable au fur et à mesure que la concentration en acide augmente. En effet, lors de l'activation de la Bentonite M par l'acide sulfurique à 5% , la quantité de Zn^{++} retenue par l'argile est de $2,67 mg$ de Zn^{++} par gramme d'argile.

Cette quantité diminue jusqu'à atteindre la valeur de $1,50 mg$ de Zn^{++} par gramme d'argile lorsqu'on procède à une activation de cette Bentonite avec H_2SO_4 à 30% .

Donc, entre 5 et 30% en acide sulfurique, la quantité de Zn^{++} fixée sur M a diminué de $56,18\%$.

Cette décroissance de l'activité de l'argile utilisée serait la conséquence de la destruction par l'acide d'une partie de la structure cristalline de la Montmorillonite, ce qui entraîne une élimination partielle des sites d'échange.

Avec l'élévation de la concentration en acide, la destruction du réseau cristallin se poursuit.

Ce réseau s'effondrera pour une concentration en acide sulfurique calculable, à moins qu'il ne se produise un phénomène de stabilisation. Cette explication est conforme à l'hypothèse émise par THOMAS et ses collaborateurs (100).

En conclusion, nous pouvons dire que la Bentonite de MOSTAGANEM à l'état naturel fixe très bien le cation Zn^{++} à une si faible concentration.

En effet, après un seul contact avec l'argile, on atteint une concentration finale en zinc de l'ordre de $0,15 mg.l^{-1}$, concentration 100 fois plus basse que les limites imposées par les normes internationales de pollution établies par l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.).

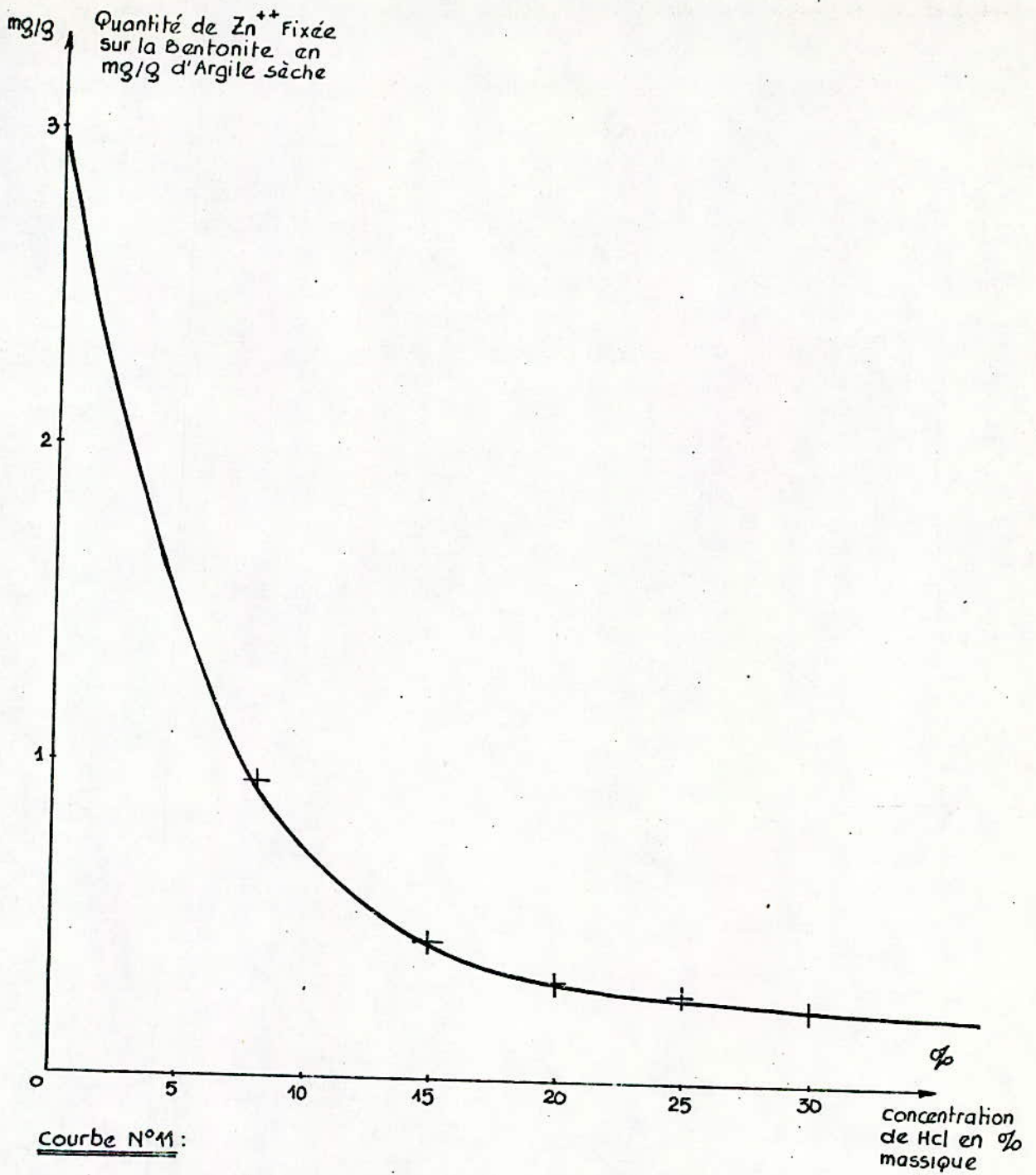
De tels résultats prouvent donc la nécessité de travailler avec ces sorbants bon marché, disponibles en ALGERIE (gisements de M'ZILA, de HAMMAM-BOUGHRARA) et ce, au lieu d'importer des résines synthétiques échangeuses d'ions à un coût prohibitif.

Concentration de HCl en % massique	0	8	15	20	25	30
Quantité de Zn^{++} Fixée sur la Bentonite en $mg.g^{-1}$ d'argile sèche	2,97	0,94	0,44	0,32	0,28	0,24

Tableau N° 14 : Fixation du cation Zn^{++} de concentration initiale $15 mg.l^{-1}$ sur la Bentonite de MOSTAGANEM en fonction de la concentration en acide chlorhydrique.

Tableau N° 15 .

Eléments	Solubilité en g/100 g d'eau.
$Mg SO_4, 7H_2O$	71 (20°C)
$Ca SO_4, 2H_2O$	insoluble
$K_2 SO_4$	12 (25°C)
$Na_2 SO_4$	4,76 (0°C)
$Na_2 SO_4, 10H_2O$	11 (0°C) ; 92,7 (30°C)
$Na_2 SO_4, 7H_2O$	44 (20°C) ; 19,5 (0°C)
$Mg Cl_2, 6H_2O$	167 (20°C)
$Ca Cl_2, 6H_2O$	74,5 (25°C)
KCl	25,9 (25°C)
NaCl	35,7 (0°C)



Fixation du cation Zn^{++} de concentration initiale de 15 mg.l^{-1} sur la Bentonite de Mostaganem en fonction de la concentration en acide chlorhydrique.

DISCUSSION.

Les résultats du tableau N°14 sont représentés graphiquement par la courbe N°11 ayant trait à la fixation du zinc de concentration initiale 15 mg.l^{-1} sur la Bentonite de MOSTAGANEM en fonction de la concentration en acide chlorhydrique.

L'allure de la courbe N°11 est différente de celle de la précédente. Entre 0 et 8% en acide chlorhydrique, la pente est très accentuée. Le

passage d'une concentration nulle en acide à une concentration de 8%, suffit pour diminuer de façon appréciable l'activité de l'argile.

En effet, de 0 à 8% en acide, la concentration finale en Zn^{++} de la solution à traiter passe de $0,15 \text{ mg.l}^{-1}$ à $10,30 \text{ mg.l}^{-1}$.

Entre 8 et 15% en HCl, la diminution de l'activité de la Bentonite y est moins prononcée. On passe d'une concentration finale en Zn^{++} de $10,30 \text{ mg.l}^{-1}$ à $12,80 \text{ mg.l}^{-1}$ respectivement.

Au delà de 15% en acide, la capacité sorptionnelle de l'échantillon d'argile diminue très lentement.

Tous ces phénomènes sont causés par la destruction de la structure cristalline de la Bentonite, destruction déjà très appréciable après une activation avec HCl de concentration de 8% seulement.

Au fur et à mesure que l'attaque acide devient plus forte (concentration en acide élevée), l'effondrement du réseau cristallin se poursuit.

Les conséquences directes d'un tel processus sont:

- L'élimination d'une grande quantité de sites d'échange, ce qui conduit à une diminution de la capacité d'échange.
- L'augmentation de la surface spécifique du fait de la dissolution d'hydroxydes de fer, de carbonates ...

La quantité de zinc fixée sur la Bentonite activée avec H_2SO_4 8% par exemple est de 2,5 mg de Zn^{++} par gramme d'argile. Elle est 2,66 fois plus grande que celle fixée par l'argile traitée avec HCl 8%.

Un tel résultat surprend si l'on considère uniquement les solubilités des chlorures et des sulfates.

En effet, on devrait s'attendre au phénomène inverse du fait de la grande solubilité des chlorures (voir tableau N°15).

Cette contradiction pourrait s'expliquer par l'existence de deux processus compétitifs lors de l'activation de l'argile par HCl:

- Destruction importante de la structure cristalline entraînant l'élimination d'une grande quantité de positions d'échange.

- Libération de positions d'échange du fait de la solubilité des chlorures de calcium, magnésium, sodium, potassium.

Le premier processus est à notre sens celui qui domine le plus. Ceci permet donc d'expliquer le résultat en apparence contradictoire.

En conclusion, nous pouvons dire que tout traitement acide de l'argile M conduit vers une diminution de sa capacité sorptionnelle.

Du point de vue économique et technologique, un tel résultat s'avère intéressant.

En effet, l'emploi direct d'une Bentonite naturelle entraîne un coût moindre (l'activation acide étant onéreuse) et une simplification du procédé.

VII.3.2.2. Activation thermique.

Nous avons fait subir à l'échantillon M un traitement thermique sous diverses températures.

- Température d'activation: 110 - 150 - 180 - 250 - 300 - 400°C
- Durée du traitement: Six heures

Ces valeurs ont été expérimentées avec une solution aqueuse de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ à 15 mg.l^{-1} en Zn^{++} .

La durée de contact Bentonite-solution de zinc a été fixée à 16 heures, la quantité de Bentonite naturelle et activée à 1 gramme et la solution de zinc à traiter à 200 ml.

Les résultats obtenus (tableau N°16) sont représentés graphiquement par la courbe N°12.

DISCUSSION.

Les résultats du tableau N°16 montrent que l'activation thermique n'a pas une grande influence sur la capacité d'échange de la Bentonite de MOSTAGANEN.

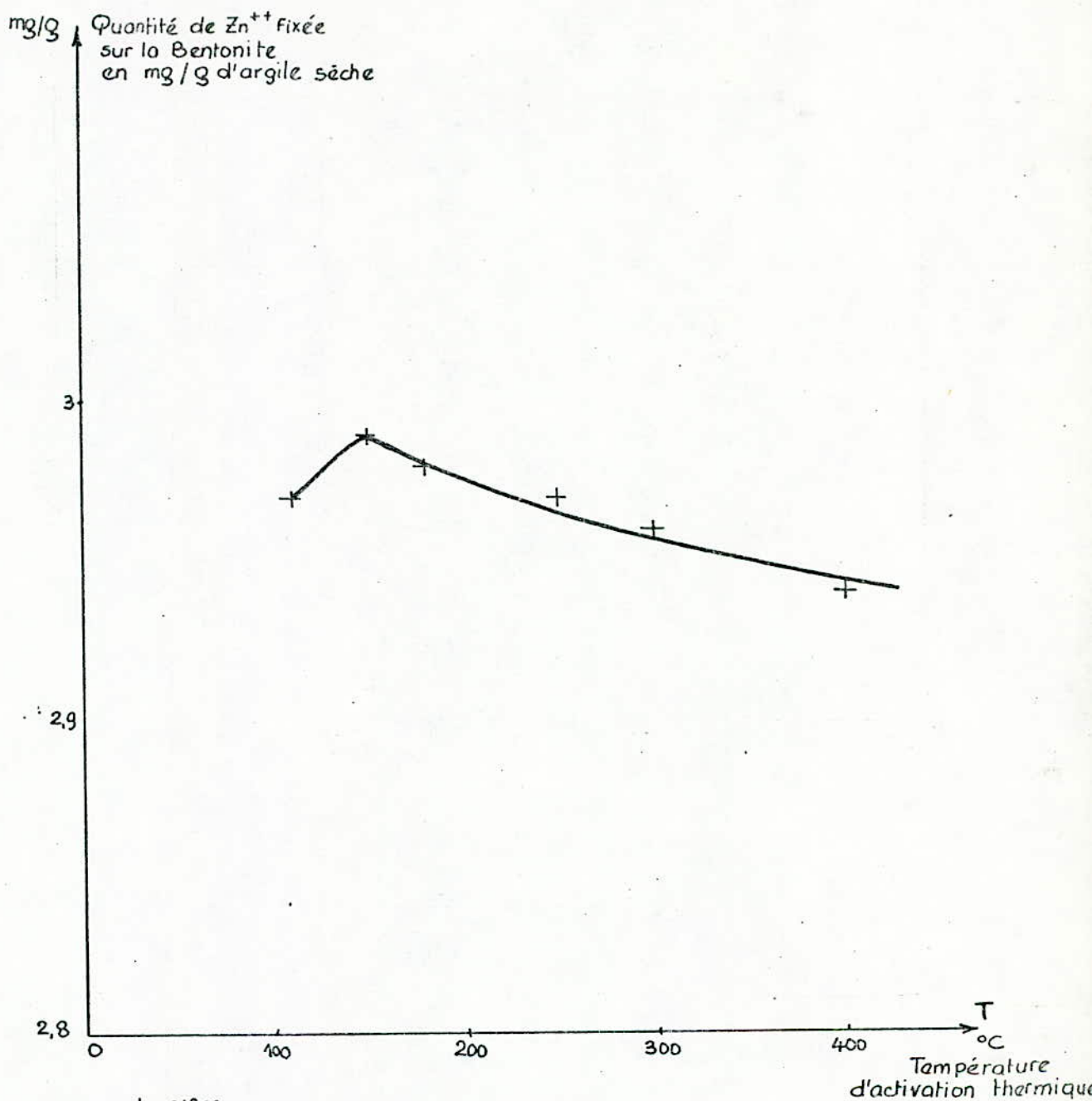
La fixation du cation Zn^{++} sur cette argile baisse cependant en fonction de la température de l'activation thermique de l'échantillon M.

L'existence sur le tableau N°16 d'une capacité d'échange la plus grande ($Q = 2,99 \text{ mg de } Zn^{++} \text{ par gramme d'argile}$) est le résultat de l'accroissement de l'activité de ce sorbant activé à une température de 150°C.

Cet accroissement peut être justifié par l'élimination dans ce domaine de température d'une partie des molécules d'eau adsorbées. Ce départ d'eau entraîne d'une part la libération de positions d'échange et d'autre part l'augmentation de la surface spécifique.

Température d'activation thermique (°C)	Quantité de Zn^{++} Fixée sur La Bentonite (mg /g d'argile sèche)
110	2,97
150	2,99
180	2,98
250	2,97
300	2,96
400	2,94

Tableau N° 16 : Fixation du cation Zn^{++} de concentration initiale 15 mg. l^{-1} sur La Bentonite de MOSTAGANEM en fonction de La Température d'activation thermique.



courbe N°12:

Fixation du cation Zn^{++} de concentration
initiale 15 mg.l^{-1} sur la Bentonite de
Mostaganem en fonction de la Température
d'activation thermique.

La température correspondant à l'échange maximum du cation Zn^{++} n'est pas très élevée comparativement à d'autres Bentonites dont la température optimale, correspondant à l'échange maximum, se situe dans l'intervalle $200^{\circ}C \leq T \leq 300^{\circ}C$. Ceci prouve en fait que les molécules d'eau adsorbées sur la Bentonite M sont faiblement liées au réseau cristallin de l'argile donc facilement éliminées à une température $T = 150^{\circ}C$. Les valeurs décroissantes que l'on obtient par la suite montrent qu'une attaque thermique poussée produit une influence négative sur l'activité de la Bentonite. Cette décroissance serait la conséquence directe de la destruction progressive de la structure cristalline de l'argile M avec l'élévation de température.

Cette destruction provoque l'élimination des sites d'échange donc la diminution de la capacité d'échange de la Bentonite. Cependant, il est à signaler, qu'un autre processus compétitif relatif à l'élimination importante des molécules d'eau conduisant à une libération de sites actifs et à une augmentation de la surface spécifique peut avoir lieu dans ce domaine de température ($T > 150^{\circ}C$).

Mais dans ce cas précis (à savoir diminution de l'activité de la Bentonite), le processus de destruction de la structure cristalline l'emporte sur tout autre phénomène.

En conclusion, on peut dire que la Bentonite utilisée présente une structure cristalline fragile vu qu'une température $T = 150^{\circ}C$ suffit pour provoquer un début de destruction du réseau cristallin.

Du point de vue technologique, l'emploi d'une telle Bentonite est profitable car son activation thermique ne nécessite pas une grande énergie ($T = 150^{\circ}C$) et ce, comparativement à d'autres argiles.

Mais, vu la faible différence existant entre la quantité de zinc fixée sur la Bentonite séchée à $T = 110^{\circ}C$ ($Q = 2,97$ mg de Zn^{++} par gramme d'argile) et celle fixée sur la Bentonite activée à $T = 150^{\circ}C$ ($Q = 2,99$ mg de Zn^{++} par gramme d'argile), il est donc plus économique de travailler avec une Bentonite naturelle ou Bentonite séchée à $T = 110^{\circ}C$.

VII.3.3. Fixation du zinc en fonction du temps de contact.

Nous avons étudié le temps nécessaire pour une fixation de zinc maximum sur la Bentonite M à l'état naturel (comme nous l'avons vu précédemment, la Bentonite naturelle ou Bentonite broyée, tamisée à 89μ et séchée à $105 - 110^{\circ}C$, échange mieux le cation Zn^{++}). Pour ce faire, nous avons adopté pour le facteur considéré, les valeurs suivantes:

- Temps de contact : 5 - 10 - 15 - 20 - 30 - 40 minutes et
1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 8 - 16 heures.

Ces valeurs ont été expérimentées avec des solutions aqueuses de sulfate de Zinc à deux concentrations différentes 15 et 100 mg.l⁻¹.

Le volume des solutions à traiter a été de 200 ml et la quantité de Bentonite naturelle de 1 gramme.

Les résultats de nos essais, groupés dans les tableaux N° 17 et N°18 sont représentés graphiquement par les courbes N°13 et N°14 .

DISCUSSION.

Les courbes N° 13 et N°14 représentent respectivement l'allure de la cinétique d'échange du cation Zn⁺⁺ à deux concentrations différentes 15 et 100 mg.l⁻¹.

Ces deux courbes peuvent être divisées en trois parties:

- La première s'étale de t = 0 à t = 5 minutes.

La quantité de Zinc fixée y est importante. En effet, d'une concentration initiale en Zn⁺⁺ de 15 mg.l⁻¹, on arrive après un seul contact avec l'argile à une concentration finale en Zn⁺⁺ de 0,4 mg.l⁻¹. La Bentonite a donc retenu 97,33% de zinc.

Dans le cas d'une concentration initiale en zinc de 100 mg.l⁻¹, cette argile fixe 91,65% de la quantité totale en Zn⁺⁺.

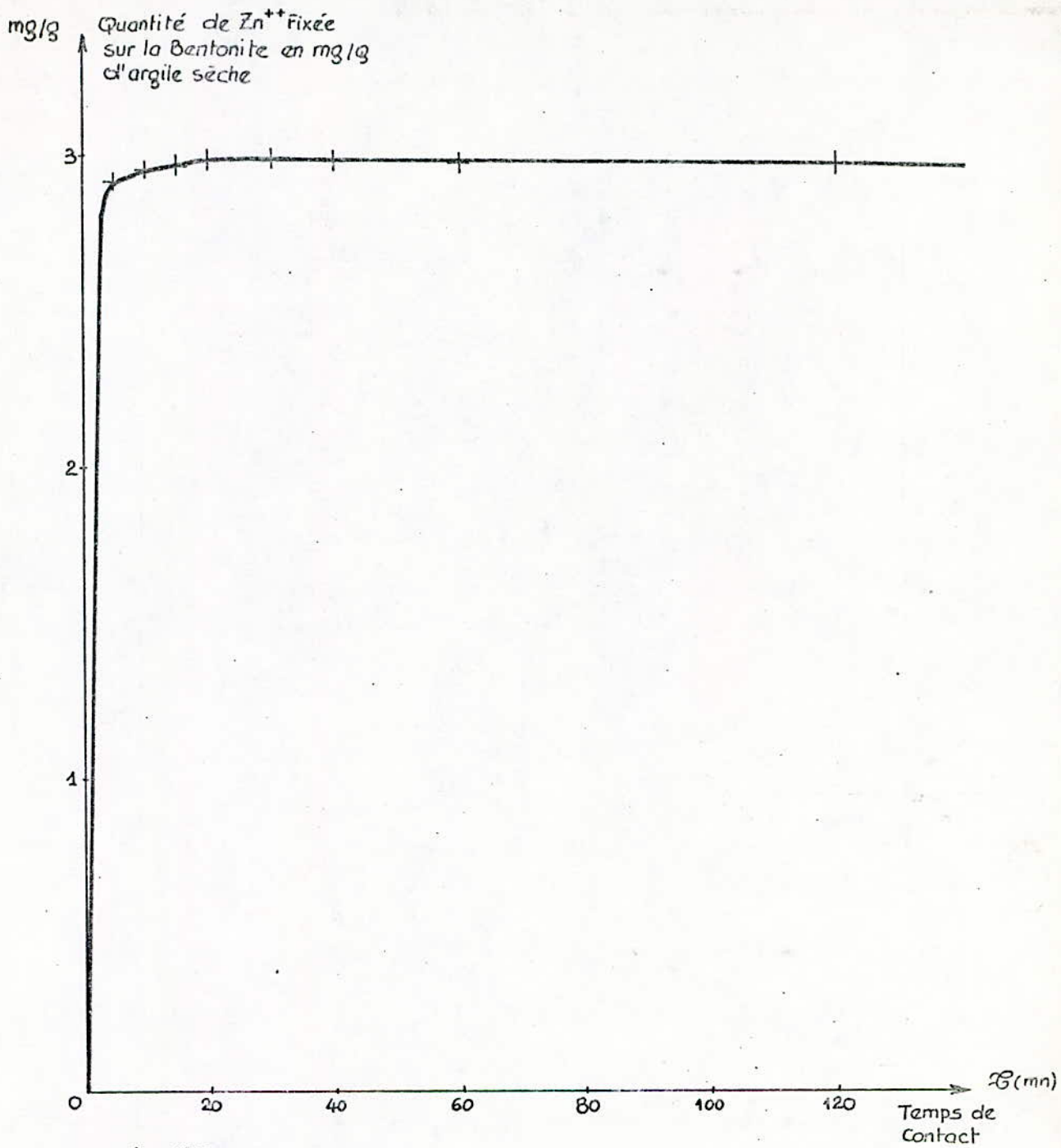
- La deuxième s'étale de t = 5 à t = 20 minutes (courbe N°13) et de t = 5 à t = 30 minutes (courbe N° 14).

Dans ces tronçons de courbes, nous remarquons que pour un temps de contact plus long, la quantité de zinc fixée sur la Bentonite augmente très lentement. Ceci était prévisible étant donné que le plus grand nombre de positions d'échange dans l'argile a été occupé durant les cinq premières minutes de contact.

- Au delà de t = 20 minutes ou t = 30 minutes, la troisième partie de ces courbes est représentée par un palier. Nous n'observons pas de changement dans la quantité de Zn⁺⁺ fixée sur la Bentonite. Cela voudrait dire que l'échange ne se fait plus, ou encore que la quantité échangée est nulle par suite d'une fixation d'ions Zn⁺⁺ équilibrée par un passage en solution.

Temps de contact (m.n)	Quantité de Zn^{++} Fixée sur la Bentonite (mg/g d'argile sèche)
5	2,92
10	2,96
15	2,97
20	2,99
30	2,99
40	2,99
60	2,98
120	2,98
180	2,98
240	2,98
300	2,97
480	2,99
960	2,99

Tableau N°17: Fixation du cation Zn^{++} de concentration initiale 15 mg. l^{-1} sur la Bentonite Naturelle de MOSTAGANEM en fonction du temps de contact.

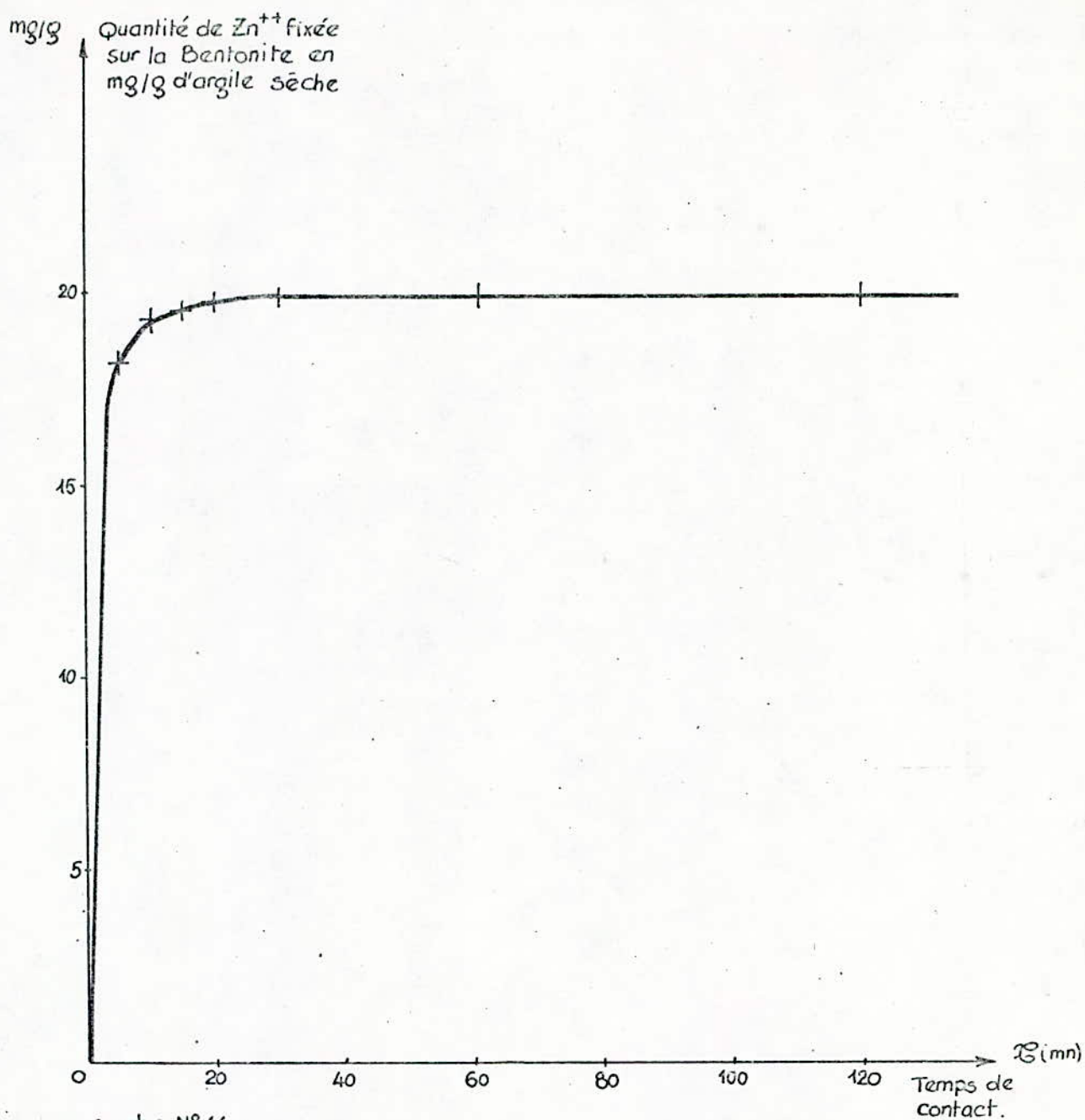


courbe N°13:

Fixation du cation Zn^{++} de concentration
initiale 15 mg.l^{-1} sur la Bentonite de
Mostaganem en fonction du Temps de
Contact.

Temps de contact (mn)	Quantité de Zn^{++} Fixée sur La Bentonite (mg./g d'argile sèche)
5	18,33
10	19,33
15	19,60
20	19,80
30	19,98
60	19,98
180	19,98

Tableau N°18: Fixation du cation Zn^{++} de concentration initiale de 100 mg. l^{-1} sur La Bentonite Naturelle de MOSTAGANEM en fonction du temps de contact.



courbe N° 14 :

Fixation du cation Zn^{++} de concentration initiale 100 mg.l^{-1} sur la Bentonite de Mostaganem en fonction du temps de contact.

On remarque que pour un temps $t = 3$ minutes et pour des concentrations initiales en Zn^{++} différentes, la quantité de Zinc fixée sur la Bentonite n'est pas la même (voir résultats précédents).

Ceci s'explique de la manière suivante :

Au départ, dans le cas de la fixation du zinc à 15 mg.l^{-1} , les phénomènes de diffusion ne sont pas importants. Les cations Zn^{++} atteignent sans grande difficulté les sites d'échange. Pour une concentration de 100 mg.l^{-1} en Zn^{++} , on aura un plus grand nombre de cations dans la solution et ces cations se précipiteront tous vers les positions d'échange ce qui va créer un encombrement. Ce ne sont pas tous les cations de zinc qui pourront alors se fixer sur l'argile. Mais quand le temps de contact augmente, l'équilibre est mieux atteint. Voilà pourquoi, il n'existe pas de trop grande différence dans les quantités de zinc fixées dans les deux cas.

Le temps optimal de fixation de ce cation aux concentrations de 15 et 100 mg.l^{-1} , est de 20 et 30 minutes respectivement.

Cette cinétique rapide peut s'expliquer :

- D'une part par la diffusion relativement bonne du cation Zn^{++}

a. De la solution vers la couche de liquide entourant la particule argileuse.

Cette diffusion n'est cependant pas simple. Les cations Zn^{++} doivent se frayer un passage entre les molécules d'eau présentes dans la solution de zinc.

D'après certains auteurs (101), ces molécules d'eau ne sont pas réparties de manière uniforme dans toute la solution. Elles peuvent se présenter simultanément sous deux formes différentes (figure N°19) :

- En conglomerats de Klusters (ou groupements de 55 à 60 molécules d'eau liées entre-elles par des liaisons hydrogène

- A l'état libre

L'évolution du cation Zn^{++} dans la solution aqueuse de zinc est donc rendue difficile par cette structure des molécules d'eau.

Ces Klusters, au temps de vie très court (10^{-10} à 10^{-11} s), peuvent être détruits par une particule chargée.

La conséquence directe d'un tel phénomène est un ralentissement dans la première étape de diffusion du cation Zn^{++} ou

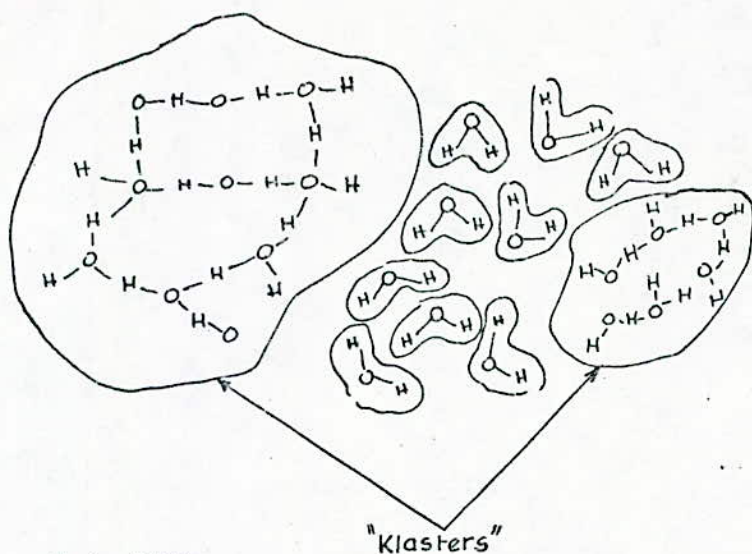


Figure N° 19 :

Structure de l'eau liquide d'après le modèle "klasters" scintillants Proposé par NEMETHY et SCHERAGA (101).

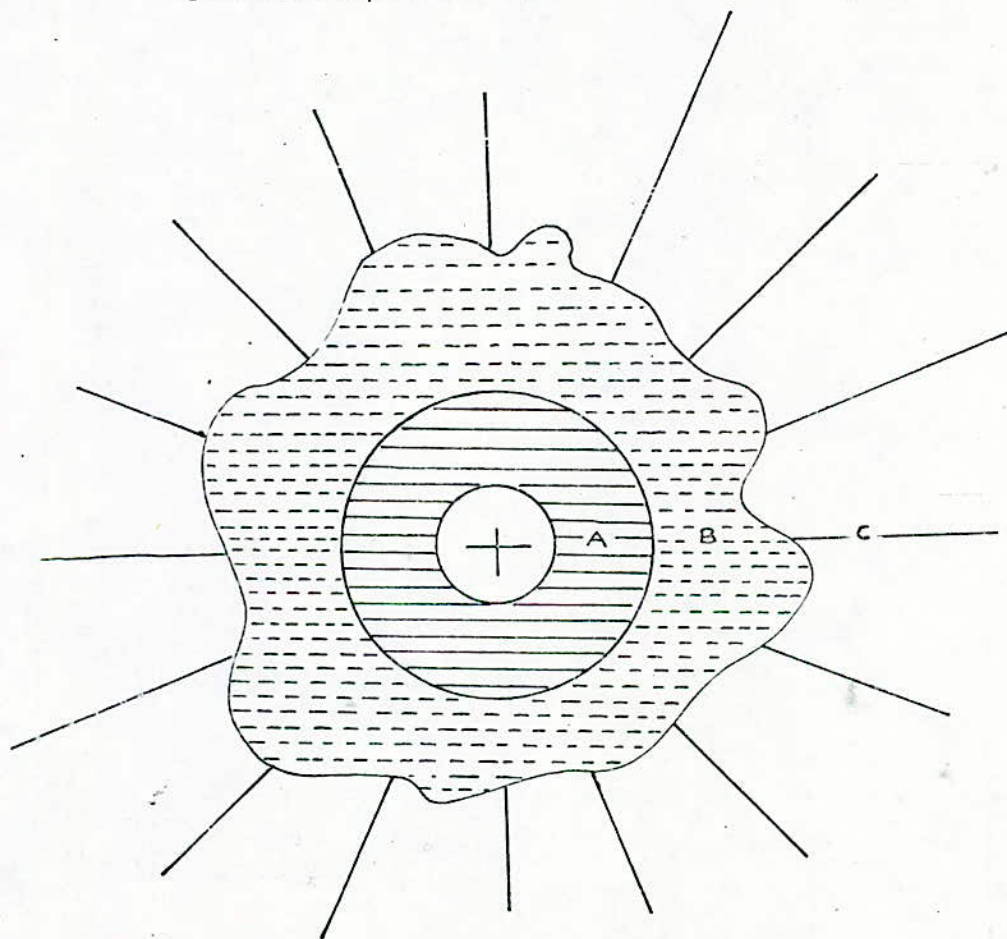


Figure N° 20 :

Modèle de structure de l'eau dans la zone entourant la particule argileuse (102).

de toute autre particule chargée.

b. De la pellicule de liquide ou couche limite vers le grain échangeur.

Cette pellicule de liquide appelée aussi couche de NERNST n'est pas homogène. Elle se compose de trois zones de densités différentes (figure N°20). La zone en contact immédiat avec la particule argileuse a une valeur de densité de l'ordre de 1,2. Les cations Zn^{++} traversent de ce fait, difficilement cette couche de liquide intérieure. D'après certains auteurs (102), cette pellicule de liquide a une épaisseur d'environ 100 Å. Pour le calcul de cette épaisseur, diverses équations ont été proposées. On peut citer par exemple celle de VIELSTICH .W. (103) qui est la suivante:

$$\delta = 3 L \cdot Re^{-1/2} \cdot Sc^{-1/3} \quad \text{En régime laminaire}$$

$$\delta = L \cdot Re^{-1/2} \cdot Sc^{-1/3} \quad \text{En régime turbulent}$$

où : L = Longueur d'une surface plane

Re = Nombre de REYNOLDS

Sc = Nombre de SCHMIDT

c. Dans le grain échangeur

Le cation Zn^{++} se fixe sur la surface extérieure de l'argile et sur les sites d'échange après diffusion dans les pores. La diffusion à travers les pores est difficile. Elle dépend essentiellement de la géométrie de ces pores notamment de leur taille. Le processus d'échange proprement dit est spontané.

La cinétique d'échange du cation Zn^{++} est globalement importante car la plupart des facteurs sont favorables (vitesse d'agitation élevée, température d'expérience optimale, rayon des particules adéquat, sites d'échange accessibles).

- D'autre part par les dimensions du cation Zn^{++} sous forme hydratée. Le rayon ionique de Zn^{++} est de l'ordre de 0,83 Å. Petit et chargé, il est centre coordinateur d'ions ou de molécules polaires. En solution aqueuse, il formera donc des complexes.

Nous avons estimé le diamètre du zinc sous forme hydratée à environ 4 Å maximum. De telles molécules peuvent donc pénétrer dans la zone

entre les feuillets de la Montmorillonite, dont la distance peut varier de 5 Å (état anhydre) à 20 Å (état hydraté), et se fixer sur l'argile.

La bentonite utilisée étant une argile dont les cations échangeables prépondérants sont le calcium et le sodium cette fixation se fera en premier lieu et simultanément sur les positions d'échange initialement occupées par les cations Na^+ et Ca^{++} .

L'échange entre les cations Zn^{++} et Na^+ sera facile. Ceci étant dû principalement à la différence du nombre de charge de ces deux cations.

Du point de vue dimension et valence, les cations Zn^{++} et Ca^{++} sont presque équivalents, on peut donc s'attendre, si l'on ne tient pas compte de la concentration en Zn^{++} , à un échange entre-eux plus difficile, Zn^{++} peut aussi s'échanger avec d'autres cations tels Mg^{++} , K^+ , Al^{3+} . L'échange avec Al^{3+} sera cependant bien difficile.

VII.3.4. Fixation du zinc en fonction du rapport Bentonite/solution.

Pour déterminer la quantité de Bentonite naturelle utile pour une fixation maximale de zinc, nous avons choisi les valeurs suivantes:

Masse de Bentonite (g) : 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-0,6-0,7-0,8-1

Ces valeurs ont été expérimentées avec des solutions aqueuses de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à des concentrations de 15 et 100 mg.l^{-1} en zinc.

Le temps de contact Bentonite - solution de zinc a été fixé à ses conditions optimales ($t = 20$ mn dans le cas de la fixation du zinc de concentration initiale 15 mg.l^{-1} et $t = 30$ mn dans le cas de la fixation du zinc de concentration initiale 100 mg.l^{-1}) et les solutions de zinc à traiter à 200 ml. L'agitation des suspensions a été énergique et maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience. La température d'essai a été de 23°C.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux N°19 et N°20 .

DISCUSSION.

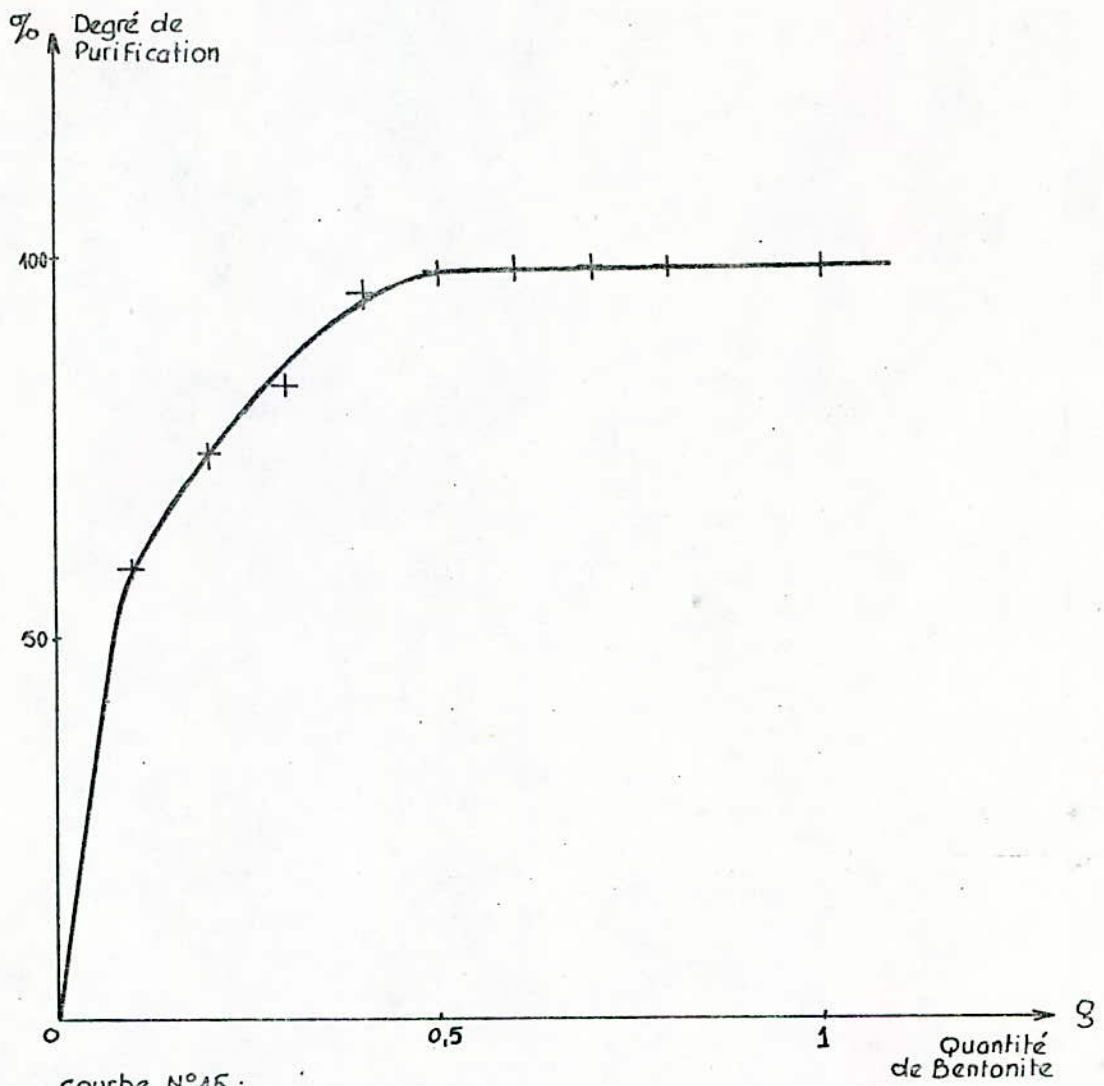
L'étude des courbes N°15 et N°16 relatives à la fixation du zinc en fonction de la quantité de Bentonite, montre que pour des concentrations initiales en zinc égales à 15 et 100 mg.l^{-1} , la quantité de zinc fixée augmente avec la masse d'argile mise en jeu. L'effet maximum est atteint avec 0,5 (degré de purification 98,50%)

Quantité de Bentonite (g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1
Degré de Purification (%)	59,33	74,33	83,66	95,66	98,50	98,66	99,00	99,00	99,00

Tableau N° 19 : Degré de Purification de la Solution contenant le cation Zn^{++} à une concentration initiale de 15 mg. l^{-1} par la Bentonite Naturelle de Mostaganem en fonction de la quantité de sorbant mise en jeu.

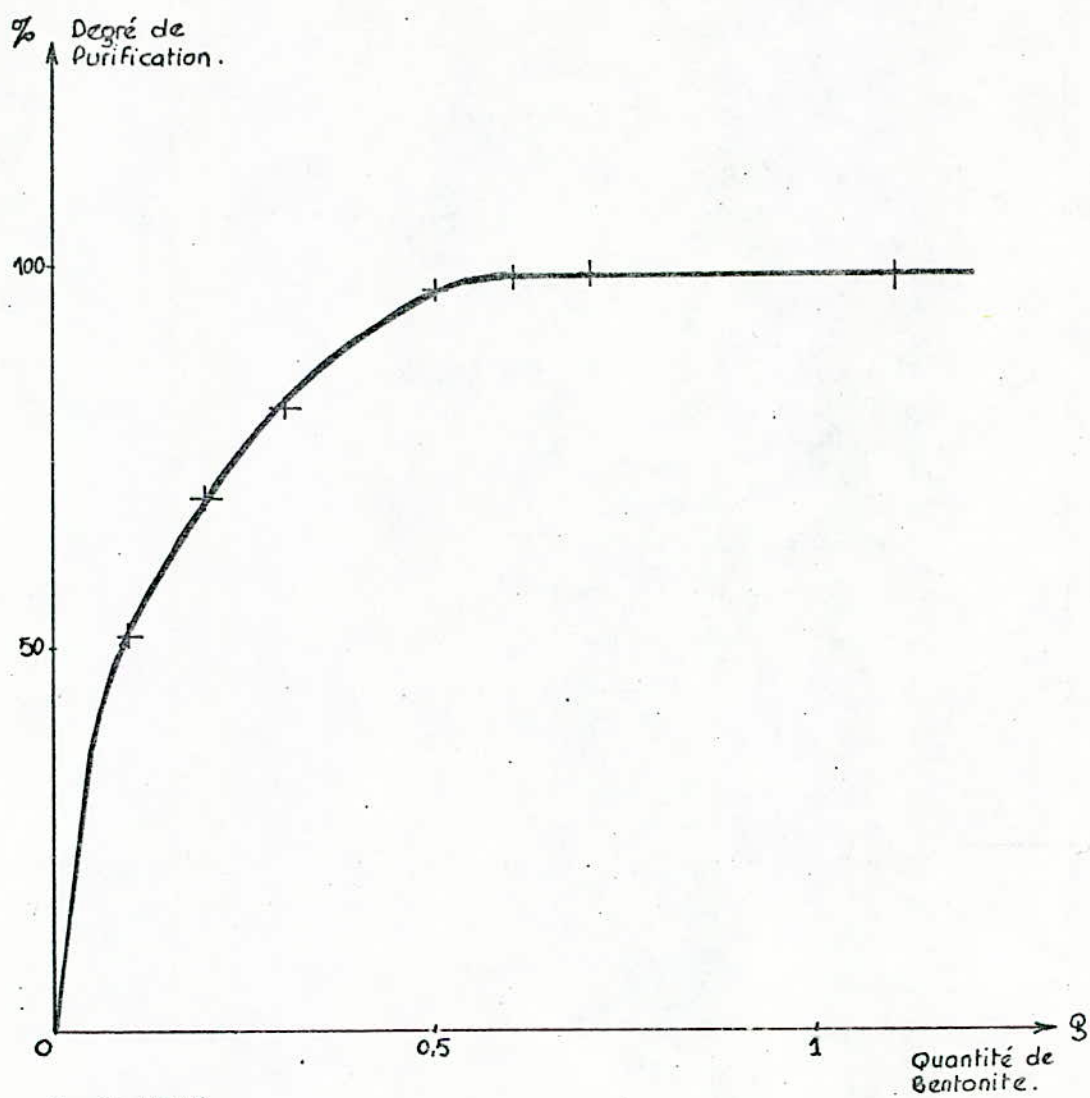
Quantité de Bentonite (g)	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	1
Degré de Purification (%)	52,00	70,00	82,00	97,10	99,00	99,50	99,50

Tableau N° 20 : Degré de purification de la solution contenant le cation Zn^{++} à une concentration initiale de 100 mg. l^{-1} par la Bentonite Naturelle de MOSTAGANEM en fonction de la quantité de sorbant mise en jeu.



courbe N°15 :

Degré de Purification de la solution contenant le cation Zn^{++} à une concentration de 15mg.l^{-1} Par la Bentonite de Mostaganem en Fonction de la quantité de sorbant mise en jeu.



Courbe N° 16 :

Degré de Purification de la solution contenant le cation Zn^{++} à une concentration initiale de 100 mg. l^{-1} par la Bentonite de Mostaganem en fonction de la quantité de sorbant mise en jeu.

et 0,7 g de Bentonite (degré de purification 99,50%) respectivement. L'apparition de ces limites confirme l'hypothèse concernant l'équilibre chimique qui s'établit entre les deux phases.

Approche économique de l'utilisation de la Bentonite pour la purification d'eaux résiduaires.

Il est intéressant de remarquer que l'aspect économique est largement en faveur de l'utilisation de la bentonite à la place des résines échangeuses classiques. En effet, pour un M^3 de solution de zinc à 100 mg.l^{-1} , il nous faudrait près de 3500 g de Bentonite naturelle dont le prix de revient serait de 0,67 DA à raison de 50 Dollars la tonne.

L'utilisation d'une telle argile, dans la purification des eaux polluées par le zinc est donc très économique et ce, comparativement à l'emploi des résines synthétiques échangeuses d'ions. C'est ainsi que pour purifier un même volume d'eaux polluées par le zinc, il faudrait près de 0,833 l de résine dont le prix de revient serait de 20,80 DA soit 4,16 dollars et ce, à raison de 5000 Dollars le M^3 de résine.

Nous remarquons donc qu'un traitement par une résine échangeuse d'ions est très onéreux et ce, comparativement au traitement des eaux polluées par un sorbant naturel tel la Bentonite dont le prix de revient est 24 fois moins élevé.

VII.3.5. Fixation du zinc en fonction du pH.

Un autre paramètre qui nous a paru intéressant à être étudié est le pH. De ce fait, nous avons étudié la variation du taux de zinc fixé sur l'argile M traitée optimalement (les conditions optimales trouvées sont : Bentonite naturelle, temps de contact $t = 20 \text{ mn}$, quantité de bentonite = 0,5 g) en fonction du pH.

La concentration initiale de Zinc utilisée est 15 mg.l^{-1} .

La variation du pH a été faite avec des solutions de KOH et HCl.

Nous avons adopté les valeurs de pH suivantes :

3,50 - 4,62 - 5,52 - 6,70 - 7,69 - 8,22

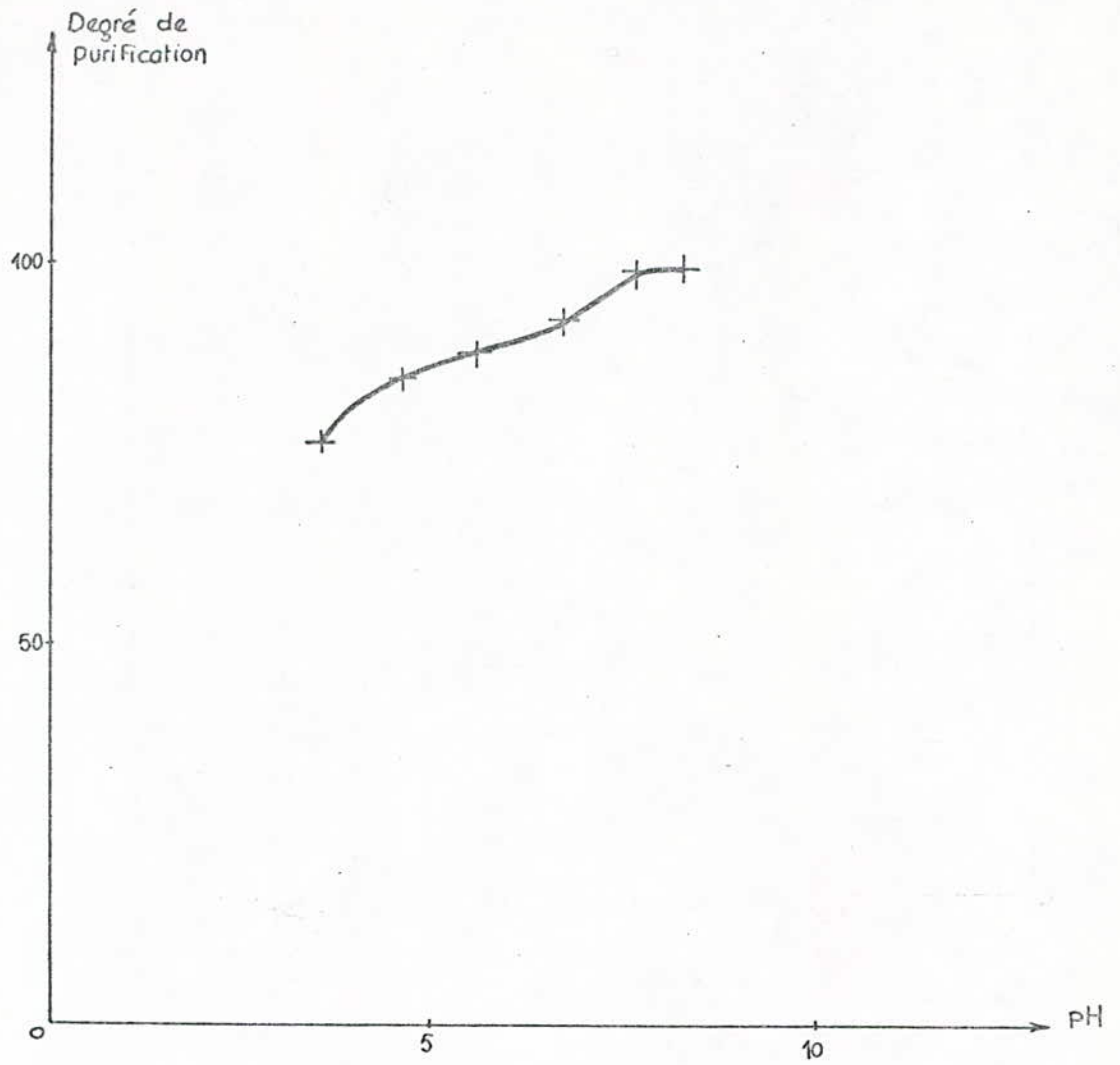
Les résultats des mesures portés sur le tableau N°21 sont schématiquement représentés par la courbe N°17 .

DISCUSSION.

La courbe N°17 montre que la fixation du zinc est maximale à un pH égal à 7,69.

PH	Degré de Purification (%)
3,50	70,66
4,62	85,33
5,52	88,66
6,70	92,33
7,69	99,33
8,22	99,66

Tableau N°21 : Degré de purification de la solution contenant le cation Zn^{++} de concentration initiale $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ par la Bentonite Naturelle de MOSTAGANEM en fonction du pH.



Courbe N°17:

Degré de purification de la solution contenant le cation Zn^{2+} à une concentration initiale de $15\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ par la Bentonite de Mostaganem en fonction du pH.

Cette courbe peut en fait se diviser en quatre parties:

- La première s'étale de pH = 3,50 à pH = 4,62. L'efficacité de la Bentonite augmente sensiblement. Le degré de purification passe de 70,66 à 85,33%.
- La deuxième s'étale de pH = 4,62 à pH = 6,70. L'influence du pH est moins marquée que précédemment.
- La troisième s'étale de pH = 6,70 à pH = 7,69. On assiste ici à une brusque augmentation de la quantité de zinc fixée. La concentration finale de zinc dans la solution passe de 1,15 à 0,10 mg.l⁻¹.
- Le dernier tronçon de courbe s'étale de pH = 7,69 à pH = 8,22. Ce domaine de pH marque la fin de l'échange du cation Zn⁺⁺. Le taux de zinc fixé est stable et maximum.

On remarque que lorsque la solution de zinc atteint un pH voisin de celui de la Bentonite (pH = 8,07), la purification est presque totale.

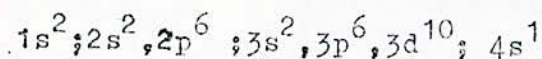
Ceci en fait peut être dû à une influence très marquée du pH propre de la Bentonite sur cet échange.

L'effet maximum atteint à un pH basique peut être dû aux ions K⁺ de KOH. Ils peuvent jouer le rôle d'activateur en détruisant la couche limite au contact des grains de Bentonite. Par contre les ions H⁺ de HCl peuvent quant à eux faire effet d'écran (du fait de leur mobilité) au contact du grain. Voilà pourquoi dans le domaine de pH acide, le taux de zinc fixé sur M n'est pas élevé.

VII.4. ETUDE DE LA FIXATION DU CUIVRE.

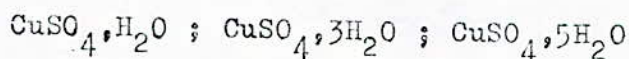
VII.4.1. Généralités sur le cuivre.

Le cuivre cristallise dans le cubique à faces centrées avec un paramètre de 3,61 Å. Son rayon est de 1,27 Å, son poids atomique de 63,54 et sa densité de 8,9. Son numéro atomique étant de 29, sa structure électronique fondamentale est :

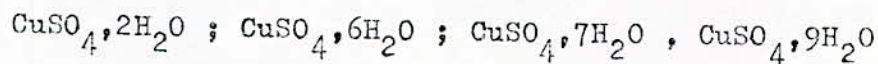


L'ion Cu^{++} de rayon assez petit (0,83 Å) et porteur de deux charges, donnera des complexes stables (hydrates, amines...).

Les liqueurs de sulfate de cuivre donnent en présence d'eau, trois hydrates stables qui sont:



Cependant, certains auteurs ont signalé d'autres hydrates dont l'existence reste douteuse. Ce sont des composés métastables formés seulement dans des conditions spéciales. Nous pouvons citer:



La seule variété qui soit stable dans les conditions habituelles est le $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Il est très soluble dans l'eau surtout lorsqu'elle est chaude.

Activité biologique du cuivre.

Chez les êtres vivants, le cuivre est très répandu; il y joue un rôle catalytique important. 100 ml de sang humain contiennent 100 à 120 µg de cuivre. Le corps entier d'un adulte renferme 100 à 150 mg de cuivre. La prise journalière est de l'ordre de 2 mg mais on monte couramment à 15 - 25 mg suivant le genre de légumes absorbés. Chez les invertébrés et notamment chez les crustacés, le cuivre remplace normalement le fer dans l'hémocyanine, transporteur d'oxygène. Il semble bien donc que le cuivre soit indispensable à la vie et sa déficience produit de l'anémie.

Cependant, le cuivre a aussi la réputation de se montrer toxique. Les sels de cuivre sont astringents et irritants pour la muqueuse de l'estomac. Ces sels de cuivre empêchent la reproduction chez les rats; les moutons sont très sensibles à son action; le résultat est une pigmentation du foie et le diabète bronzé. Les animaux inférieurs et les végétaux sont beaucoup plus sensibles que les animaux supérieurs par exemple, 0,1 ppm en cuivre empêche le développement des algues, 0,25 ppm est toxique pour les truites, 0,1 à 0,2 ppm pour la plupart des animaux marins sauf les huîtres qui peuvent en capter des quantités considérables. Des traces de cuivre influent

beaucoup sur la durée de fermentation de la levure. La limite pour les sols est de 2,5 à 20 ppm, pour l'eau elle est de 1 à 4 ppm.

VII.4.2. Fixation du cuivre en fonction des paramètres d'activation.

VII.4.2.1. Activation par attaque acide.

Les conditions optimales d'activation acide de l'échantillon M ont été déterminés par l'emploi de deux agents d'activation chimique à diverses concentrations:

- Concentration de H_2SO_4 : 0 - 5 - 10 - 15 - 20 - 25 - 30% en masse

- Concentration de HCl : 0 - 8 - 15 - 20 - 25 - 30% en masse

La durée du traitement a été fixée à 6 heures, le rapport massique acide pur (g)/bentonite sèche (g) à 1. L'agitation de la suspension a été énergique et maintenue constante pendant toute la durée du traitement acide.

Toutes ces valeurs ont été expérimentées avec une solution aqueuse de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ à $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ en cuivre.

Comme pour le cas du zinc, cette concentration en cuivre correspond aux normes internationales de pollution établies par l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) (99).

La valeur $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ en Cu^{++} a été choisie dans le but de voir le comportement de l'argile M devant une si faible concentration.

Le temps de contact argile-solution de cuivre à traiter a été fixé arbitrairement à 16 heures, la quantité de Bentonite naturelle et activée à 1 gramme et la solution de cuivre à traiter à 200 ml.

Les résultats des mesures portés sur les tableaux N°22 et N°23 sont schématiquement représentés par les courbes N°18 et N°19.

DISCUSSION.

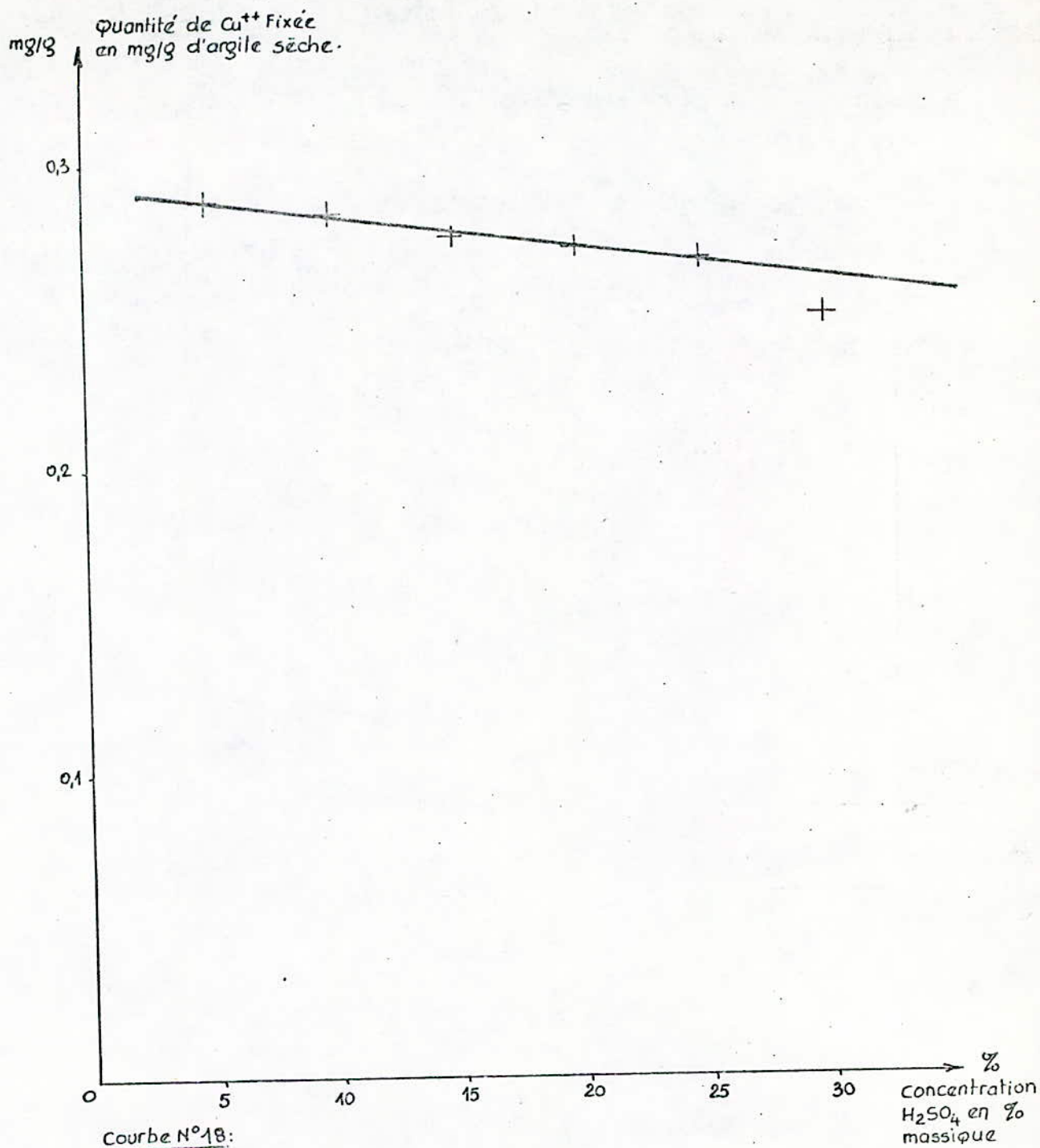
Les résultats du tableau N°22 montrent que la Bentonite à l'état naturel fixe la plus grande quantité de cuivre. Cette dernière est égale à 0,298 mg de Cu^{++} par gramme de Bentonite sèche, ce qui représente près de 99,3% de cuivre fixé sur l'argile.

On pourrait expliquer ce résultat par la nature des liaisons liant les cations échangeables (Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ ...) de la Bentonite à la structure cristalline. Ces liaisons semblent a priori faibles car il suffit d'un traitement acide à 5% pour éliminer ces cations ou diminuer leur teneur dans la composition chimique de l'argile (voir tableau N°10).

Lorsqu'on procède à une activation de cette Bentonite avec de l'acide sulfurique à 5%, on constate une diminution lente de son activité ou

Concentration de H_2SO_4 (% massique)	Quantité de Cu^{++} Fixée (mg/g d'argile sèche)
0	0,298
5	0,288
10	0,284
15	0,276
20	0,272
25	0,268
30	0,249

Tableau N°22: Fixation du cation Cu^{++} de concentration initiale $1,5 \text{ mg. l}^{-1}$ sur la Bentonite de MOSTAGANEM en fonction de la concentration en acide sulfurique.



Fixation du cation Cu^{++} de concentration initiale $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ sur la Bentonite de Mostaganem en fonction de la concentration en acide Sulfurique.

capacité sorptionnelle. En effet, après une activation à 5% en acide sulfurique de l'échantillon M, la quantité de cuivre fixée sur cette argile diminue et devient égale à 0,288 mg de Cu^{++} par gramme de Bentonite sèche. Le pourcentage de cuivre fixé sur M est alors de 96%.

Au fur et à mesure que la concentration de l'acide utilisé augmente, la capacité d'échange de l'argile diminue.

De 5% à 30% en acide, la quantité de cuivre fixée sur l'argile passe de 0,288 à 0,249 mg de Cu^{++} par gramme de Bentonite.

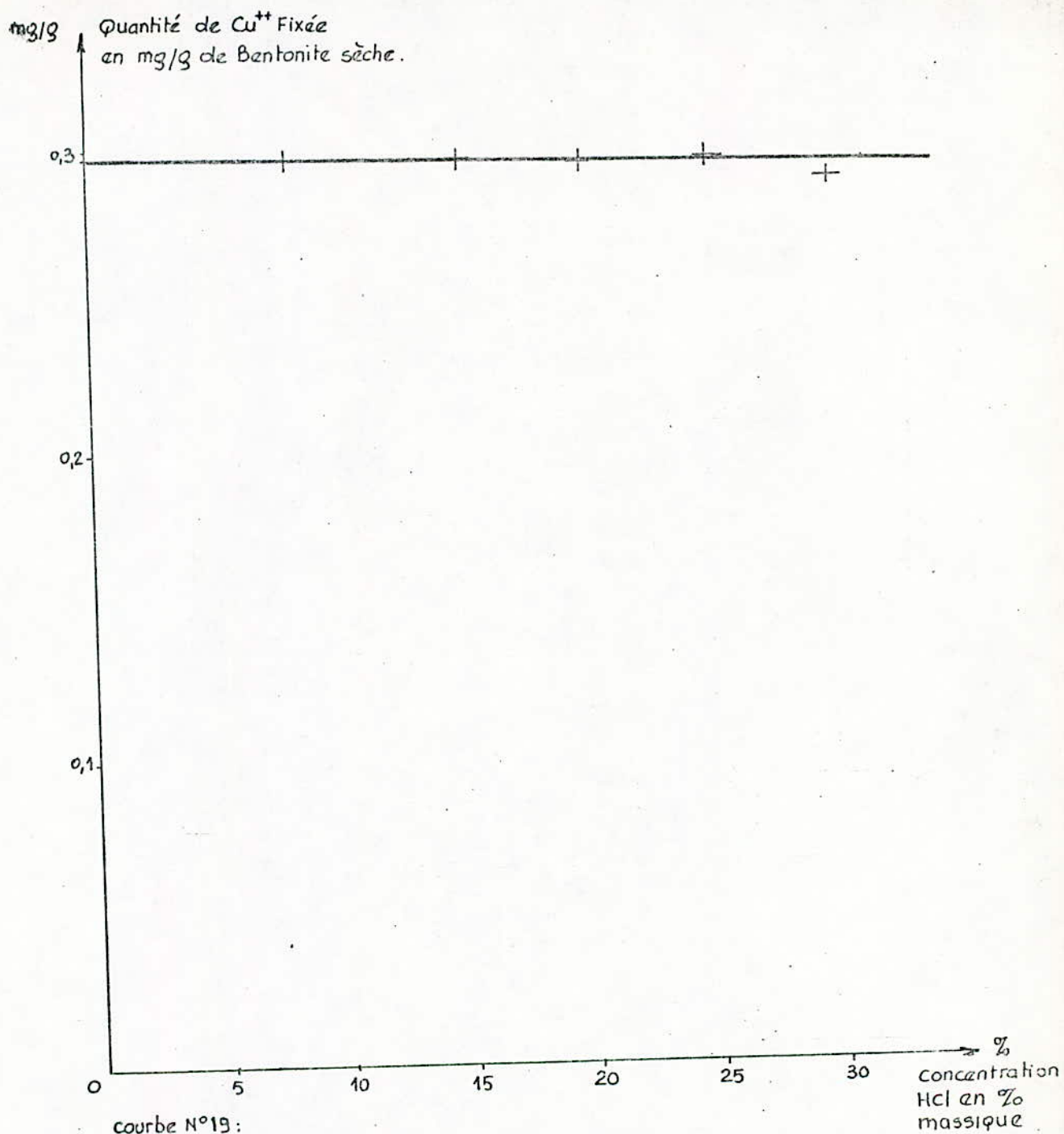
Un tel déroulement dans le processus d'échange du cation Cu^{++} sur la Bentonite en fonction de l'activation acide pourrait s'expliquer par la destruction partielle de la structure du réseau cristallin de la Montmorillonite ce qui entraîne une perte en sites actifs.

Si l'on compare cette courbe avec celle obtenue lors de l'échange du cation Zn^{++} sur la Bentonite activée par H_2SO_4 (courbe N°10), on constate que leurs pentes sont différentes. Face à ces deux cations (Cu^{++} et Zn^{++}), cette Bentonite naturelle et activée se comporte différemment. Ceci est dû

- D'une part aux concentrations initiales en cuivre et en zinc utilisées
- D'autre part à la nature des complexes de cuivre et de zinc qui se forment dans la solution aqueuse initiale.

Concentration de HCl (% massique)	Quantité de Cu^{++} Fixée (mg/g d'argile sèche)
0	0,298
8	0,297
15	0,296
20	0,294
25	0,295
30	0,288

Tableau N°23: Fixation du cation Cu^{++} de concentration initiale $1,5 \text{ mg. l}^{-1}$ sur la Bentonite de MOSTAGANEM En Fonction de La Concentration en acide chlorhydrique.



courbe N°19 :

Fixation du cation Cu^{++} de concentration
initiale $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ en fonction de la
concentration en acide chlorhydrique.

DISCUSSION.

L'examen de la courbe N°19 montre qu'un traitement acide de la Bentonite provoque une diminution de sa capacité sorptionnelle.

A l'état naturel, cette Bentonite possède un pouvoir de sorption plus important. D'une concentration initiale en cuivre de $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$, on atteint après un seul contact avec cette argile, une concentration de $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ en cuivre soit une valeur 150 fois plus basse que les normes internationales de pollution établies par l'organisation mondiale de la santé (O.M.S.). L'activation acide, contrairement à bien des résultats bibliographiques, ne donne pas les satisfactions tant escomptées. Au lieu d'améliorer les propriétés sorptionnelles de l'argile M, on les détruit.

Ceci, comme déjà évoqué, est dû à la destruction de la structure cristalline de la Bentonite après attaque chimique, ce qui entraîne une diminution du nombre de sites d'échange.

La quantité de cuivre retenue par cette argile activée avec HCl 15%, est de $0,296 \text{ mg}$ de Cu^{++} par gramme de Bentonite. Celle-ci est plus grande que celle fixée sur la Bentonite traitée avec H_2SO_4 à 15%.

On peut expliquer cette différence par les solubilités des chlorures ($\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2 \dots$) ce qui provoque une libération de positions d'échange.

VII.4.2.2. Activation thermique.

L'échantillon M ayant subi, pendant 6 heures (équilibre établi), une activation thermique sous diverses températures (110, 150, 180, 250, 300 et 400°C) à raison de 3°C par minute, a été mis en contact pendant 16 heures avec une solution de $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ à une concentration de $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ en cuivre. L'agitation a été énergique et maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience.

La quantité de Bentonite naturelle et activée utilisée a été fixée à 1 gramme et la solution de cuivre à traiter à 200 ml.

La courbe N°20 traduit les résultats expérimentaux que nous avons rassemblés dans le tableau N°24.

DISCUSSION.

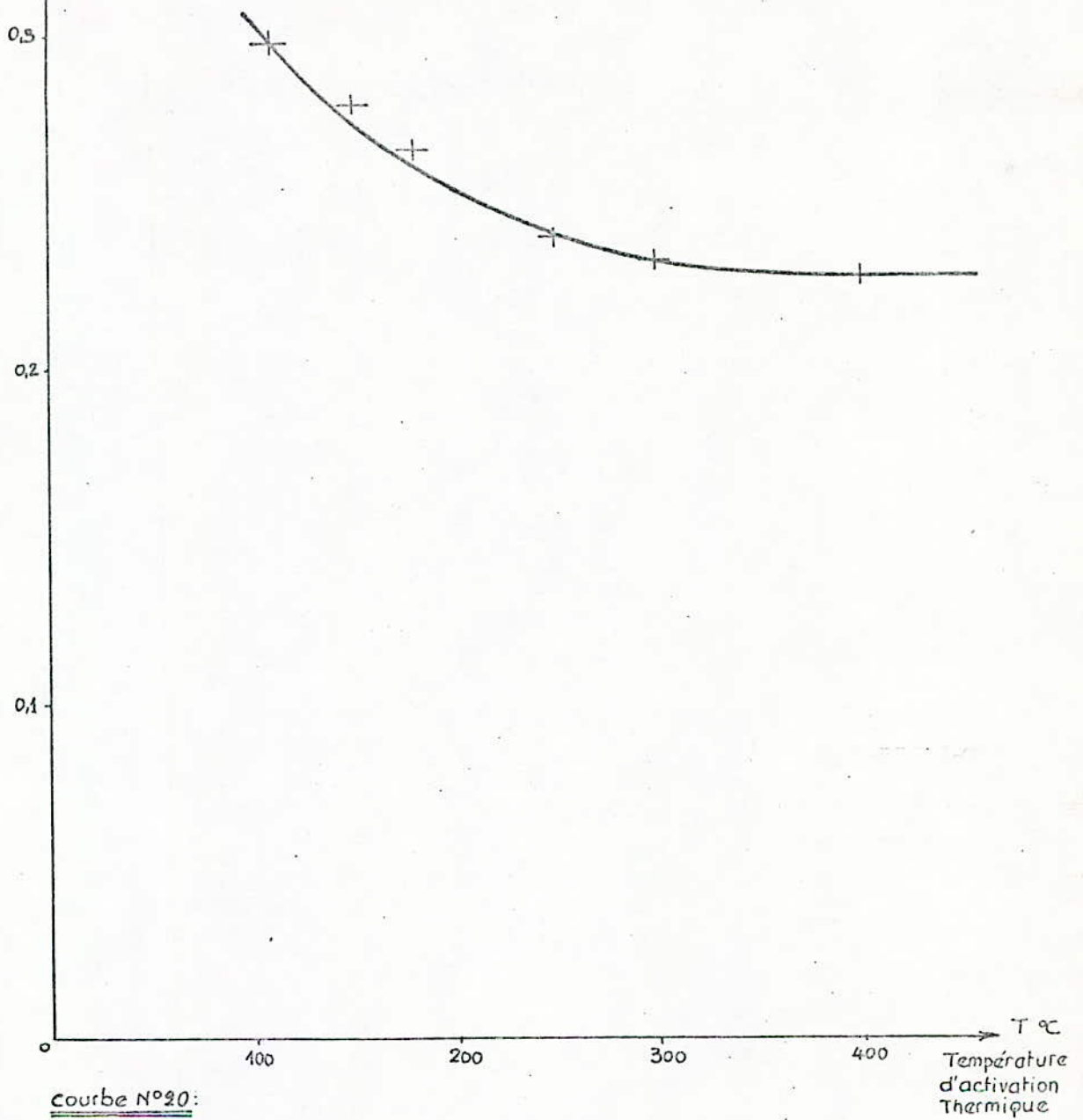
La courbe N°20 présente dès $T = 110^\circ\text{C}$, une zone décroissante. Cette zone décroissante montre qu'une attaque thermique poussée de l'échantillon M, produit une influence négative sur sa capacité sorptionnelle.

On est alors amené à se poser la question suivante:

Température d'activation Thermique (°C)	Quantité de Cu^{++} Fixée sur la Bentonite (mg/g d'argile sèche)
110	0,298
150	0,280
180	0,266
250	0,240
300	0,233
400	0,228

Tableau N°24: Fixation du cation Cu^{++} de concentration initiale $4,5 \text{ mg. l}^{-1}$ sur la Bentonite de MOSTAGANEM en fonction de la température d'activation thermique.

mg/g Quantité de Cu^{++} fixée
sur la Bentonite en
mg/g d'orgile sèche.



courbe N°20:

Fixation du cation Cu^{++} de concentration
initiale $1,5 \text{ mg. l}^{-1}$ sur la Bentonite de
Mostaganem en Fonction de la Température
d'activation Thermique.

Pourquoi la capacité d'échange de cette Bentonite diminue-t-elle après activation thermique alors qu'il y a apparition de sites actifs du fait, de l'élimination, après un tel traitement, de l'eau adsorbée?

Lorsqu'on procède à une activation thermique de cette argile jusqu'à $T=110^{\circ}\text{C}$ on assiste à une augmentation de sa capacité sorptionnelle. Cela est dû à la libération des positions d'échange du fait de l'élimination d'une grande partie de l'eau adsorbée dans les pores. Ces pores étant de dimension assez grande, les sites d'échange créés vont être alors aussitôt occupés par les cations Cu^{++} .

Au delà de $T = 110^{\circ}\text{C}$, le processus d'élimination de l'eau adsorbée se poursuit. Mais dans ce cas précis, ce sont les molécules d'eau contenues dans les capillaires de dimensions relativement plus petites, qui disparaissent. Ce départ d'eau, entraîne lui aussi une libération de positions d'échange. Mais ces sites d'échange difficilement accessibles ne seront pas ou presque pas occupés par les cations Cu^{++} . Donc, bien qu'il y est libération de positions d'échange, la capacité sorptionnelle de cette Bentonite activée n'augmente pas; bien au contraire, elle diminue.

Un tel phénomène pourrait s'expliquer par la destruction progressive, au fur et à mesure que la température augmente, de la structure cristalline de la Bentonite.

VII.4.3. Fixation du cuivre en fonction du temps de contact.

Dans cette partie, nous avons étudié le temps nécessaire à une fixation optimale du cuivre sur l'échantillon M à l'état naturel (comme nous l'avons vu précédemment, les activations acide et thermique provoquent une diminution de l'activité de la Bentonite. La Bentonite naturelle possède donc le plus grand pouvoir de sorption). Pour le facteur considéré, les valeurs suivantes ont été choisies:

Durée de contact: 5 - 10 - 15 - 20 - 30 - 40 - 60 - 120 - 180 - 240
300 - 480 - 960 minutes.

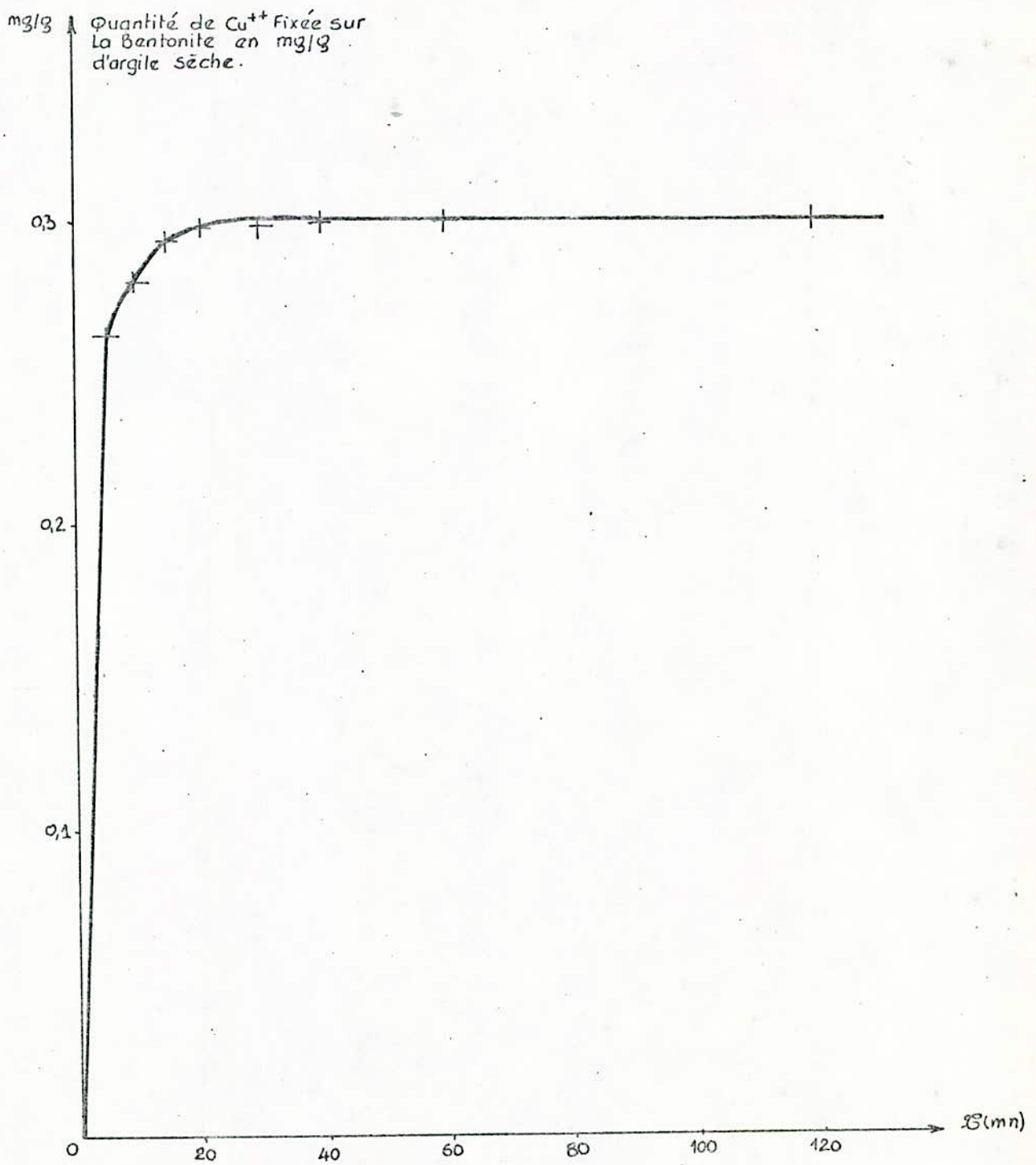
Le temps optimal a été déterminé par la mise en contact avec l'argile, de solutions de cuivre à des concentrations de 1,5 et 15 mg.l^{-1} . Les expériences ont été réalisées à température ambiante et la vitesse d'agitation des suspensions est maintenue suffisamment grande pour s'affranchir des phénomènes de diffusion.

Le volume des solutions de cuivre à traiter a été maintenu égal à 200 ml et la quantité d'argile naturelle à 1 gramme.

Les résultats obtenus (tableaux N°25 et N°26) sont schématisés par les courbes N°21 et N°22.

Durée de contact (mn)	Quantité de Cu^{++} Fixée sur la Bentonite (mg./g d'argile sèche)
5	0,262
10	0,280
15	0,295
20	0,299
30	0,298.
40	0,299
60	0,299
120	0,299
180	0,298
240	0,297
300	0,298
480	0,297
960	0,298

Tableau N°25: Fixation du cation Cu^{++} de concentration initiale $1,5 \text{ mg. l}^{-1}$ sur la Bentonite Naturelle de MOSTAGANEN en fonction de la durée de contact.

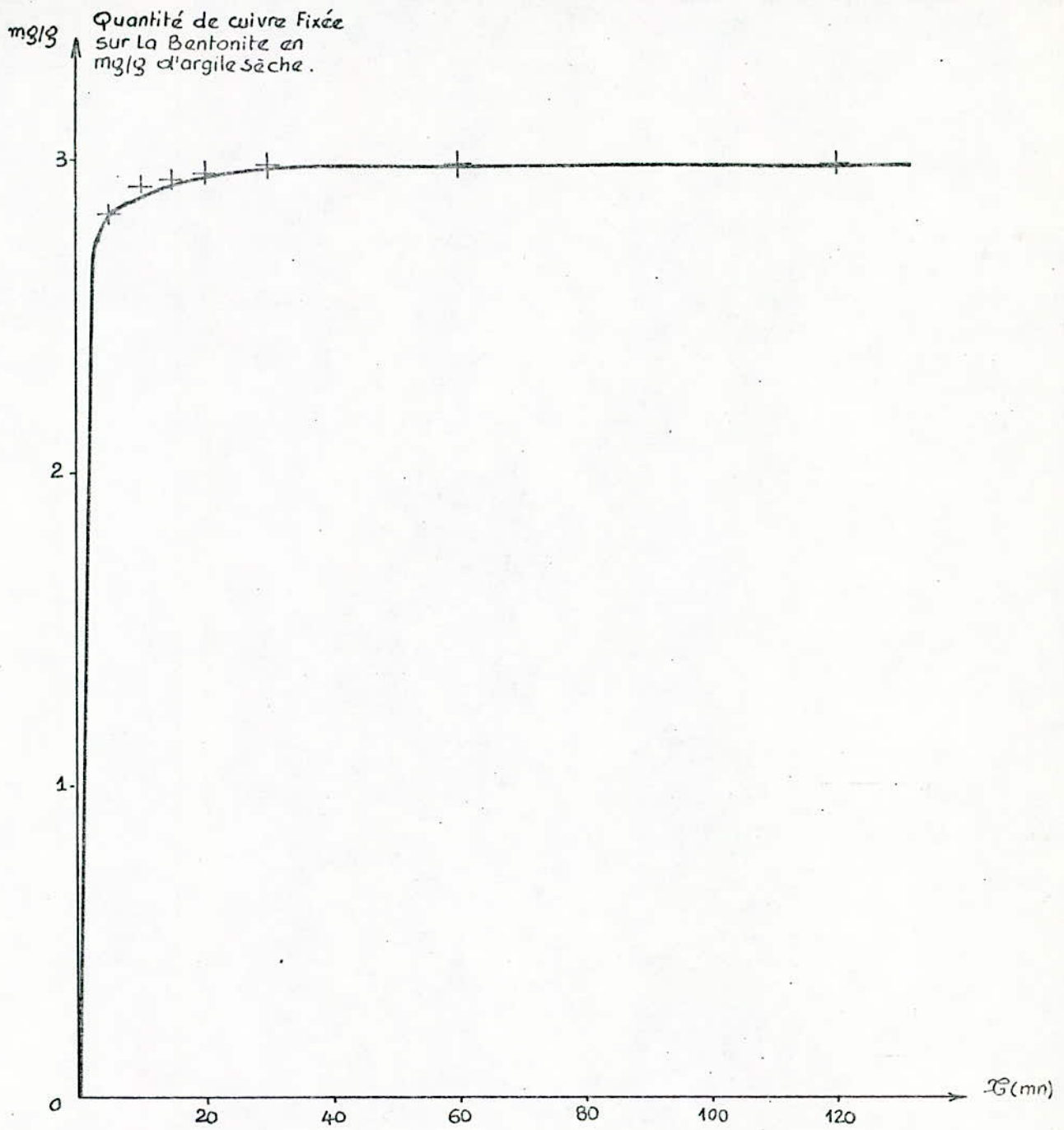


courbe N°21:

Fixation du cation Cu^{++} de concentration
initiale $1,5 \text{ mg } \ell^{-1}$ sur la Bentonite de
Mostaganem en fonction du temps de
contact.

Durée de contact (mn)	Quantité de Cu^{++} Fixée (mg/g d'argile sèche)
5	2,84
10	2,92
15	2,94
20	2,96
30	2,99
60	2,99
120	2,99

Tableau N° 26: Fixation du cation Cu^{++} de concentration initiale 15 mg. l^{-1} sur la Bentonite Naturelle de MOSTAGANEM En fonction de la durée de contact.



courbe N°22:

Fixation du cation Cu^{++} de concentration initiale $15 \text{ mg} \cdot \ell^{-1}$ sur la Bentonite de Mostaganem en fonction du temps de contact.

DISCUSSION.

Les courbes N°21 et N°22 représentant la cinétique d'échange du cation Cu^{++} aux deux concentrations considérées (1,5 et 15 mg.l^{-1}), peuvent être divisées en trois parties:

- La première s'étale de $t = 0$ à $t = 5$ minutes
La quantité de cuivre retenue par la Bentonite est appréciable. D'une concentration initiale en Cu^{++} de 1,5 mg.l^{-1} , on arrive après un seul contact avec l'argile, à une concentration finale en Cu^{++} de 0,19 mg.l^{-1} . La Bentonite a donc retenu 87,33% de cuivre.
Lorsqu'on augmente la concentration initiale en cuivre jusqu'à 15 mg.l^{-1} , la Bentonite fixe près de 94,66% de la quantité totale en Cuivre.
- La deuxième partie s'étale de $t = 5$ à $t = 20$ minutes (courbe N°21) et de $t = 5$ à $t = 30$ minutes (courbe N°22).
Dans ce cas précis, on remarque que pour un temps plus long, la quantité de cuivre fixée sur la Bentonite augmente très lentement. Ceci est normal vu que la presque totalité des sites d'échange a été occupée durant les cinq premières minutes de contact.
- Au delà de $t = 20$ ou $t = 30$ minutes, la cinétique d'échange du cation Cu^{++} sur cette Bentonite est représentée par un palier. Ce dernier montre que nous avons déjà atteint la fin du processus d'échange du cation Cu^{++} . Ce palier peut vouloir aussi dire qu'un certain nombre de cations Cu^{++} se fixent pendant que d'autres désorbent de la Bentonite et passent en solution.

Ces résultats montrent en fait que l'échange du cation Cu^{++} aux deux concentrations utilisées, se fait totalement au bout d'un temps relativement très court (20 minutes dans le cas de la fixation du cuivre à 1,5 mg.l^{-1} et 30 minutes dans le cas de la fixation du cuivre à 15 mg.l^{-1}). Cette cinétique rapide s'explique de la même manière que pour le zinc.

VII.4.4. Fixation du cuivre en fonction du rapport Bentonite/solution.

Cette étude a porté sur la détermination de la quantité d'argile nécessaire à une fixation maximale de cuivre sur la Bentonite naturelle M.

Pour ce faire, nous avons adopté pour le facteur considéré les valeurs suivantes:

- Masse de Bentonite(g): 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,5 - 0,6 - 0,8 - 1.
Celles-ci ont été expérimentées avec des solutions aqueuses de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à deux concentrations différentes 1,5 et 15 mg.l^{-1} .

La durée de contact Bentonite-solutions de cuivre a été fixée à ses conditions optimales et les solutions à traiter à 200 ml. La vitesse d'agitation a été maintenue élevée.

Les résultats de nos essais, groupés dans les tableaux N°27 et N°28 sont représentés graphiquement par les courbes N°23 et N°24

DISCUSSION.

D'après les résultats obtenus dans les tableaux N°27 et N°28, on constate que le degré de purification des solutions contenant le cation Cu^{++} , à des concentrations initiales de 1,5 et 15 mg.l^{-1} , par la Bentonite naturelle de MOSTAGANEM, augmente avec la quantité de sorbant mise en jeu.

Dans le cas de la fixation du cuivre à 1,5 mg.l^{-1} , le maximum de purification est atteint avec 0,2 gramme de Bentonite.

Dans le cas de la fixation du cuivre à 15 mg.l^{-1} , l'effet maximum est atteint avec 0,25 gramme d'argile.

Au delà de ces deux optimum, la quantité de cuivre fixée est presque stable.

Approche économique de l'utilisation de la Bentonite pour la purification d'eaux résiduaires.

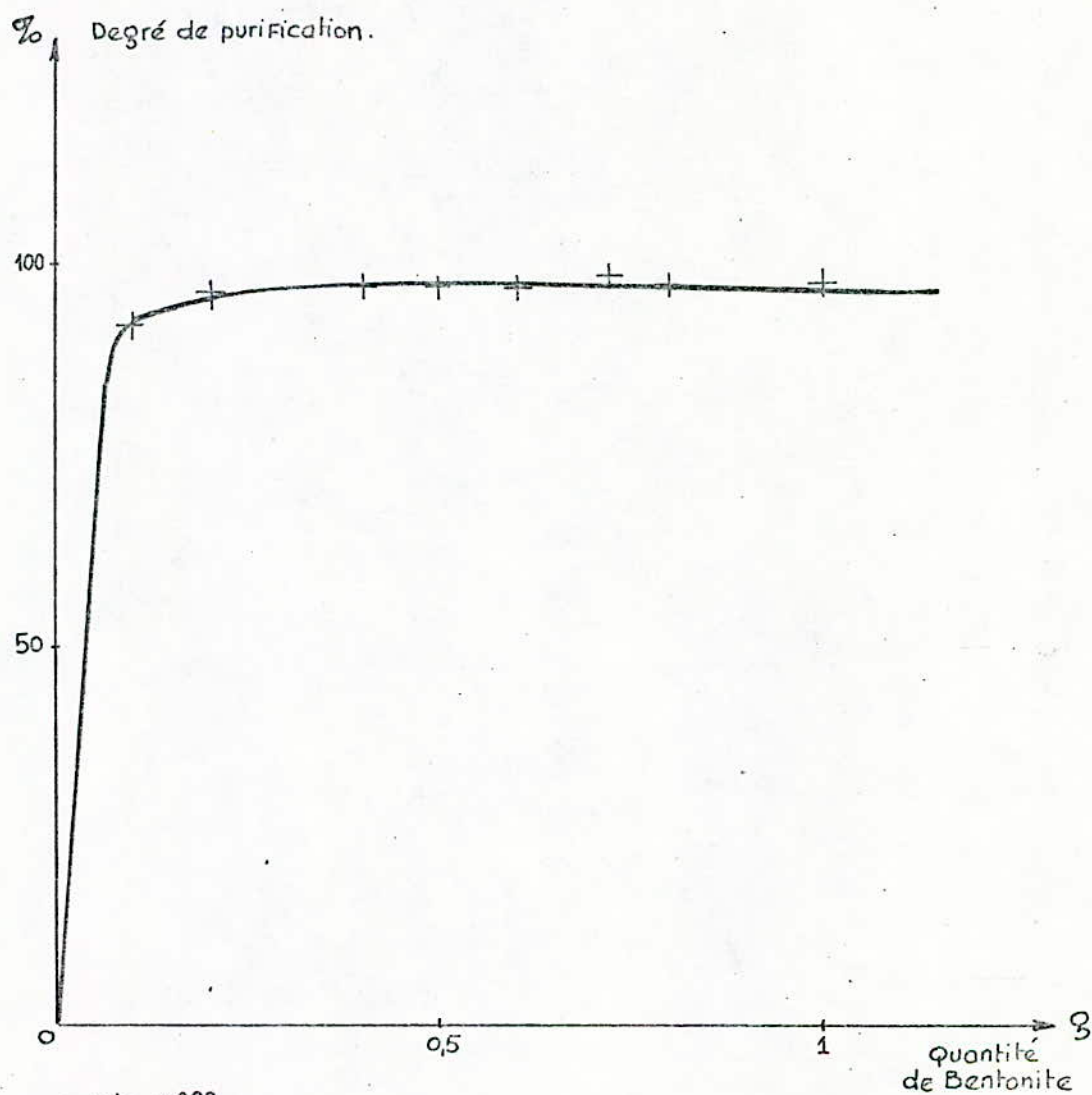
L'aspect économique est largement en faveur de l'utilisation de la Bentonite à la place des résines synthétiques échangeuses d'ions. En effet, pour 1 m^3 de solution de cuivre à 15 mg.l^{-1} à traiter, il faudrait près de 1250 grammes de Bentonite sèche dont le prix de revient serait de 0,31 DA et ce, à raison de 50 Dollars la tonne de Bentonite.

Un traitement par résines échangeuses d'ions serait d'un coût plus élevé. En effet, pour une telle purification, il faudrait utiliser 0,2976 litre de résines ce qui correspond à 1,488 Dollars soit 7,44 DA et ce, à raison de 5000 Dollars le m^3 de résines synthétiques.

Même si l'efficacité et la selectivité des résines synthétiques sont remarquables, leur prix de revient élevé est un inconvénient que nous ne pouvons négliger.

Quantité de Bentonite (g)	Degré de Purification (%)
0,1	92,66
0,2	96,80
0,4	97,33
0,5	97,60
0,6	97,60
0,8	97,80
1	99,00

Tableau N°27: Degré de Purification de la solution contenant le cation Cu^{++} à une concentration initiale de $1,5 \text{ mg. l}^{-1}$ par la Bentonite naturelle de MOSTAGANEM en fonction de la quantité de sorbant mise en jeu.

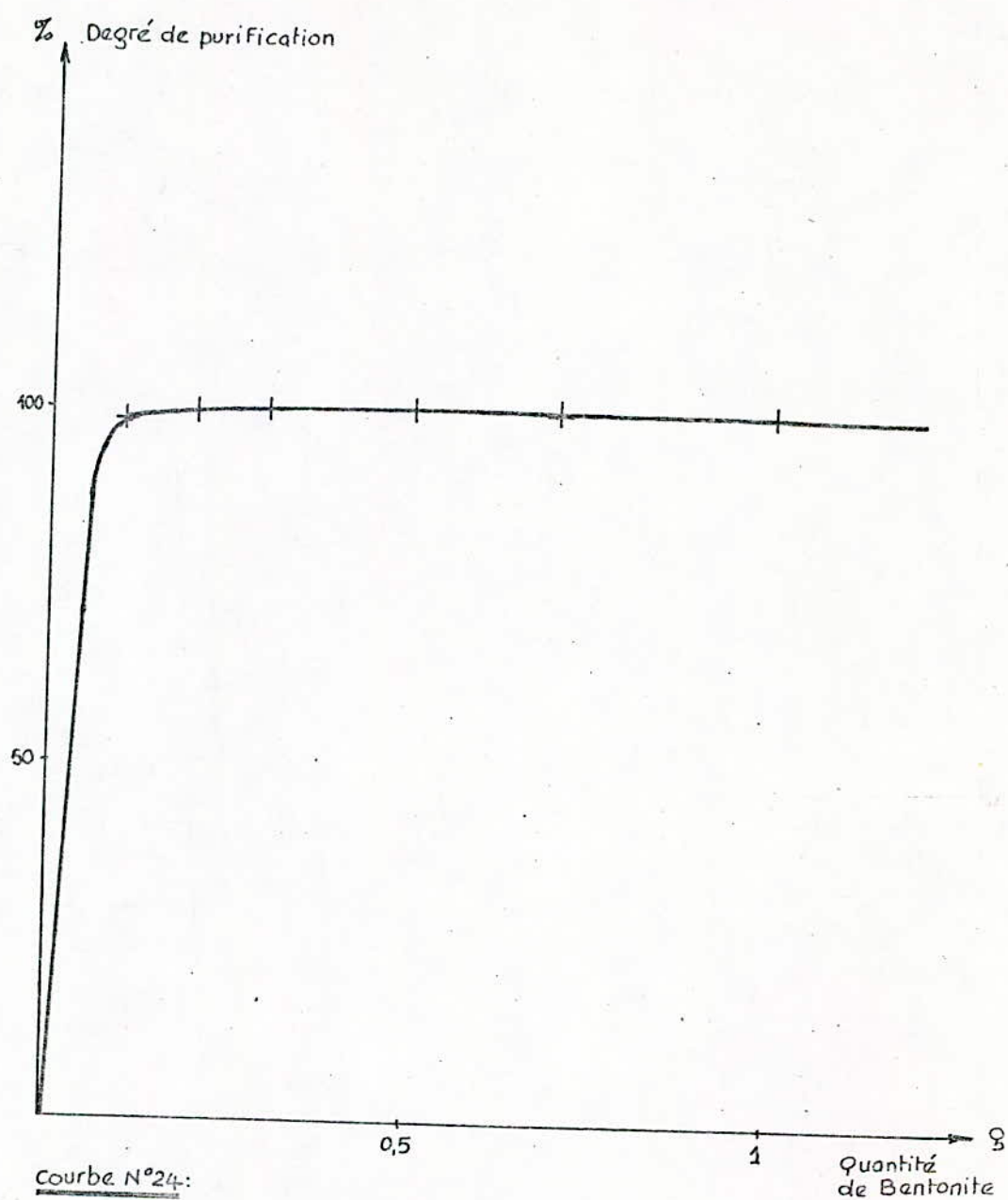


courbe N°23:

Degré de purification de la solution contenant le cation Cu^{++} à une concentration initiale de $1,5 \text{ mg. l}^{-1}$ par la Bentonite de Mostaganem en fonction de la quantité de Bentonite mise en jeu.

Quantité de Bentonite (g)	Degré de Purification (%)
0,1	98,00
0,2	99,00
0,3	99,50
0,5	99,50
0,7	99,50
1	99,50

Tableau N°28: Degré de purification de la Solution contenant le cation Cu^{++} à une concentration initiale de 15 mg. l^{-1} par la Bentonite Naturelle de MOSTAGANEM en fonction de la quantité de sorbant mise en jeu.



Courbe N°24:

Degré de Purification de la solution contenant le cation Cu^{++} à une concentration initiale de 15 mg. l^{-1} par la Bentonite de Mostaganem en Fonction de la quantité de Bentonite mise en jeu.

Il serait intéressant donc de traiter les eaux polluées par le cuivre et le zinc avec la Bentonite qui est efficace et économique.

VII.4.5. Fixation du cuivre en fonction du pH.

Nous avons étudié la variation du taux de cuivre fixé sur l'argile M traitée optimalement en fonction du pH.

La concentration initiale en cuivre utilisée est $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

La variation du pH a été faite avec des solutions de HCl et de KOH.

Nous avons adopté les valeurs de pH suivantes:

- pH : 3,34 - 4,76 - 6,80 - 8,95 - 10,65

Les résultats des mesures portés sur le tableau N°29 sont schématiquement représentés par la courbe N°25.

DISCUSSION.

Cette courbe montre que la fixation du cuivre est maximale à pH de l'ordre de 7. Lorsqu'on passe de pH = 7 à pH = 10,65, le taux de cuivre fixé diminue presque linéairement. Ceci peut être dû à la formation, en milieu basique, de complexes de cuivre qui se fixent difficilement sur la Bentonite.

Lorsque le pH passe de 3,34 à 7, le taux de cuivre fixé augmente. On peut attribuer cela à l'état des ions Cu^{++} en milieu acide (sous forme ionique par exemple).

Il faudrait donc travailler avec un pH pratiquement neutre pour se situer à l'optimum.

VII.5. FIXATION DU MELANGE DE ZINC ET DE CUIVRE.

Après avoir déterminé les conditions optimales de fixation de chacun de ces deux cations sur la Bentonite de MOSTAGANEM, nous avons procédé à la sorption du mélange.

Lorsque dans ce mélange, les concentrations en Cu^{++} et en Zn^{++} sont de 1,5 et 15 mg.l^{-1} respectivement, la Bentonite retient 95,53% en cuivre et 97,56% en zinc.

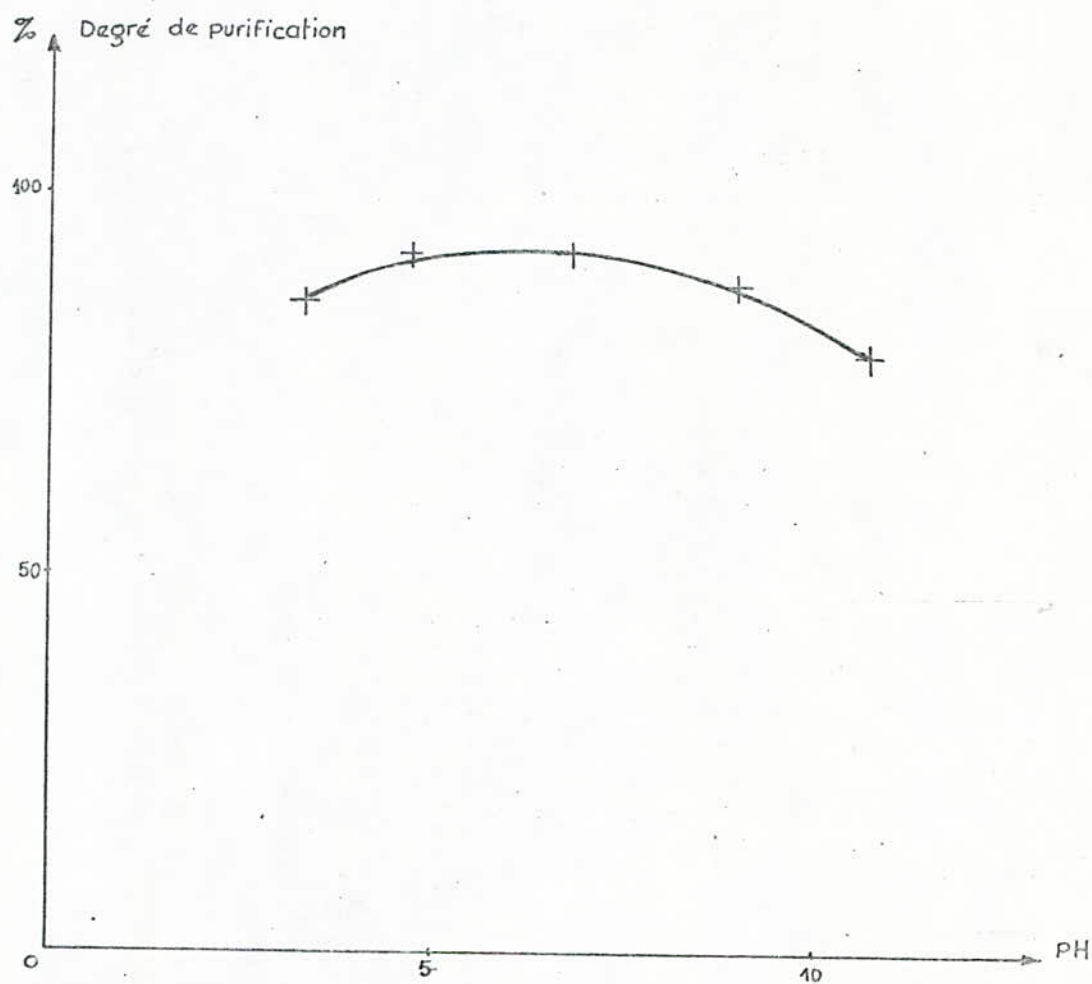
Par contre, pour des concentrations de 15 et 100 mg.l^{-1} en Cu^{++} et Zn^{++} respectivement, l'argile M fixe 96,44% en cuivre et 97,80% en zinc.

Si l'on compare ces résultats obtenus avec ceux relatifs à la fixation de chacun de ces deux cations, on constate qu'en présence l'un de l'autre, ces deux cations se gênent. En effet, en mélange, la quantité de cuivre et de zinc retenue par l'argile diminue.

Si, dans le mélange, les concentrations en Cu^{++} et en Zn^{++} sont égales,

PH	Degré de Purification (%)
3,34	85,49
4,76	92,18
6,80	92,40
8,95	88,88
10,65	70,97

Tableau N°29: Degré de purification de la solution contenant le cation Cu^{++} , à une concentration initiale de $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ par la Bentonite Naturelle de MOSTAGANEM en fonction du pH.



courbe N°25 :

Degré de Purification de la solution contenant le cation Cu^{++} à une concentration initiale de $1,5 \text{ mg. l}^{-1}$ par la Bentonite de Mostaganem en fonction du pH.

la quantité de cuivre fixée sera la plus grande. Ceci étant dû à la stabilité des complexes de cuivre. Lorsque ce cation se trouve sur un site d'échange, il est plus solidement fixé. Le zinc ne pourra donc pas le déloger, ce qui provoque une restriction dans le nombre de positions d'échange accessibles aux cations Zn^{++} .

Si par contre, ces deux concentrations sont différentes, cas de notre étude, la quantité de zinc fixée sur M sera la plus grande.

L'effet de la concentration l'emporte alors sur la fixation stable du complexe de cuivre.

VII.6. ESSAIS DE SORPTION DU CUIVRE ET DU ZINC SUR LA BENTONITE DE MOSTAGANEM A L'ECHELLE SEMI-PILOTE ET PROPOSITION D'UN SCHEMA D'UNE UNITE INDUSTRIELLE DE PURIFICATION.

a. Essais de sorption du cuivre et du zinc sur la Bentonite de MOSTAGANEM à l'échelle semi-pilote.

En laboratoire, les conditions de contact entre la phase solide et la phase liquide sont presque idéales. Donc, pour nous rapprocher des conditions réelles industrielles, nous avons procédé à la sorption du mélange de ces deux cations à une échelle plus grande. De ce fait, le volume choisi des solutions mélanges a été de 10 litres. La quantité de sorbant à utiliser et le temps de contact argile-mélanges ont été fixés à leurs conditions optimales trouvées.

Ces expériences ont été effectuées sur l'appareil de filtration du Département du Génie-Chimique.

Les résultats obtenus sont les suivants:

- Pour le mélange Cu^{++} $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ et Zn^{++} 15 mg.l^{-1} , la Bentonite a retenu 85,9% en Cu^{++} et 88,7% en Zn^{++} .

- Pour le mélange Cu^{++} 15 mg.l^{-1} et Zn^{++} 100 mg.l^{-1} , l'argile utilisée a fixé 88,7% en Cu^{++} et 89,8% en Zn^{++} .

A une échelle plus grande (Volume de solution augmenté de 50 fois), on assiste à une fixation plus faible de ces deux cations sur la Bentonite naturelle M (diminution de près de 10%).

On pourrait expliquer cela par la qualité du contact argile-mélange en milieu industriel.

En effet, dans des réacteurs à grande échelle, ce contact n'est pas aussi parfait qu'en laboratoire. Les possibilités sorptionnelles de l'argile ne sont donc pas utilisées comme il se doit. Un tel fait ne peut donc

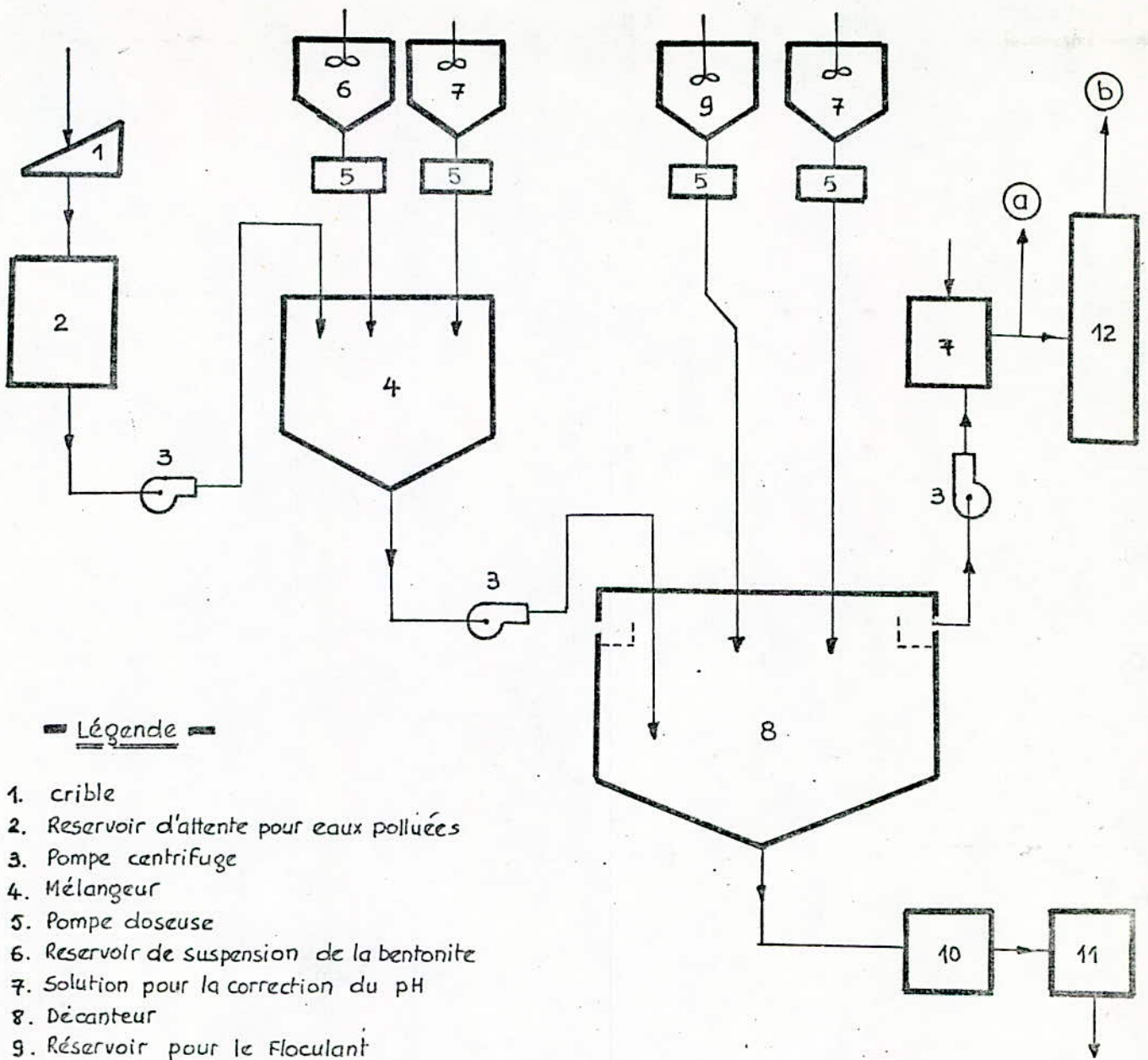
conduire qu'à une fixation plus faible de ces deux cations sur la Bentonite. Un deuxième traitement nous permettra d'atteindre certainement des concentrations en cuivre et en zinc conformes aux normes internationales de pollution.

b. Schéma de principe d'une unité industrielle de purification.

Vu les résultats satisfaisants obtenus à l'échelle semi-pilote, nous proposons un schéma de principe d'une installation de purification des eaux résiduaires industrielles polluées par le cuivre et le zinc.

Description du schéma (figure N°21).

L'eau polluée arrive sur un crible (1) où elle est séparée des pierres, du sable ou autres grosses particules qu'elle peut éventuellement contenir. Ainsi obtenue, elle est alors stockée dans un réservoir dit " d'attente " (2). A l'aide d'une pompe centrifuge (3), on introduit l'eau polluée dans un mélangeur (4). C'est dans ce mélangeur qu'aura lieu le contact entre la Bentonite et l'eau à traiter. La Bentonite contenue initialement dans le réservoir (6) est introduite dans le mélangeur (4) par l'intermédiaire d'une pompe doseuse (5). On peut, si cela s'avère nécessaire, corriger le pH de l'eau à traiter. De ce fait, par l'intermédiaire d'une pompe doseuse (5), on introduit dans le mélangeur (4), la solution correctrice de pH initialement contenue dans (7). L'argile et l'eau polluée sont soumises dans (4) à une agitation énergique et ce, de manière à obtenir un bon contact. Cette suspension est ensuite refoulée à l'aide d'une pompe centrifuge (3) vers le décanteur (8). En général, pour accélérer la précipitation des particules les plus fines de la suspension, on introduit dans le décanteur (8), un flocculant contenu initialement dans (9). Ce flocculant est ajouté en quantités bien définies d'où l'utilité d'une pompe doseuse (5). Dans ce décanteur (8), la boue de Bentonite se dépose au fond et l'eau purifiée et claire constitue la partie supérieure. La boue de Bentonite est refoulée vers un appareil de filtration (11), par l'intermédiaire d'une pompe à piston (10). Le filtrat obtenu est ensuite recyclé dans (4). Si l'eau, constituant la partie supérieure du décanteur (8), a des concentrations en cuivre et en zinc non conformes aux normes internationales, on peut de nouveau procéder à un deuxième traitement dans le mélangeur (4). Par contre, si cette eau est bien purifiée, on peut la déminéraliser par passage sur des résines synthétiques (12) et ce, dans le but de l'utiliser



Légende

1. crible
2. Reservoir d'attente pour eaux polluées
3. Pompe centrifuge
4. Mélangeur
5. Pompe doseuse
6. Reservoir de suspension de la bentonite
7. Solution pour la correction du pH
8. Décanteur
9. Réservoir pour le Flocculant
10. Pompe à piston
11. Appareil de filtration
12. Appareil de déminéralisation de l'eau
- (a) Vers l'usine de galvanisation
- (b) Vers la chaudière

Figure N°21 :

SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE UNITE INDUSTRIELLE
DE PURIFICATION D'EAUX POLLUEES PAR LE
CUIVRE ET LE ZINC

dans des chaudières.

Si, après la sortie du décanteur, cette eau a un pH trop élevé ou trop bas, on peut corriger son pH avant passage sur les résines(12) ou avant qu'elle ne soit dirigée vers l'usine de galvanisation par exemple.

C O N C L U S I O N

Ce travail a permis de donner quelques informations:

- D'une part, sur le comportement physique, chimique et structural de la Bentonite prélevée sur le site dénommé bloc 3 du gisement de M'ZILA (MOSTAGANEM) dont les réserves, pour une exploitation actuelle à dix mètres de profondeur, sont de 2230 milliers de tonnes.
- D'autre part, sur la sorption des cations Cu^{++} et Zn^{++} sur cette argile.

Cette étude est nécessaire à une éventuelle application des Bentonites ALGERIENNES dans le traitement des eaux résiduaires industrielles.

La première partie expérimentale de cette thèse était relative à la caractérisation de ce type d'argile.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus, nous permet d'affirmer que l'argile M est constituée en plus grande partie de MONTMORILLONITE. C'est donc bien une BENTONITE.

La détermination des cations échangeables montre que les éléments échangeables prépondérants sont le calcium et le sodium.

La valeur élevée de la capacité d'échange total de la Bentonite M ($T = 144,10 \text{ meq}/100\text{g}$ de produit) est l'indice d'une structure lacunaire qui est vraisemblablement responsable de sa propriété sorptionnelle.

La basicité de M ($\text{pH} = 8,07$) est due à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux.

La surface spécifique étant par définition liée à la structure du composé, la valeur trouvée par la méthode du B.E.T. ($S_w = 31,03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) peut être attribuée à la structure feuilletée de ce sorbant, à sa porosité ainsi qu'aux dimensions des particules argileuses (La fraction inférieure à $0,001 \text{ mm}$ est de $48,88\%$).

La masse volumique trouvée ($\rho = 1,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) est relativement faible et ce, par rapport à celle d'autres Bentonites. Ceci est dû à une concentration élevée en carbonates.

Les pertes en eau d'hydratation et de constitution sont de $3,16\%$ et $5,58\%$ respectivement.

Dans la partie relative à l'activation acide, nous avons pu, grâce à un

ensemble de méthodes (Analyse chimique, analyse thermique, spectroscopie-infra-rouge, B.E.T.) mettre en évidence l'effet de l'action des acides sulfurique et chlorhydrique sur la composition chimique et la structure cristalline de la Bentonite M.

Le traitement acide se manifeste par une dissolution partielle des oxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, du fer et de l'aluminium. La silice par contre n'est pas du tout dissoute par les acides.

La perte à feu augmente après traitement acide. Ce résultat était prévisible car l'activation acide de la Bentonite M provoque une augmentation de la surface spécifique ce qui entraîne une plus grande adsorption d'eau.

Les thermogrammes de l'échantillon M traité aux acides sulfurique et chlorhydrique, montrent que ces acides ne détruisent pas tout à fait les minéraux argileux qui constituent cette Bentonite.

Les modifications que nous avons relevées sur les spectres infra-rouge de l'argile M activée, témoignent du changement de la nature de la surface du sorbant, avec apparition de nouveaux cations ainsi que de nouveaux sites d'échange.

L'activation acide de l'échantillon M entraîne une augmentation de la surface spécifique.

$$S_w = 123,19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad \text{après attaque avec HCl 8\%}$$

$$S_w = 72,00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad \text{après attaque avec H}_2\text{SO}_4 \text{ 5\%}$$

Ce développement remarquable de cette surface spécifique est dû au départ d'une partie de l'eau de mouillage, de la destruction des carbonates, de l'élimination de certains hydroxydes...

On peut donc affirmer que l'activation acide de l'échantillon M s'accomplit non seulement à travers la substitution des cations échangeables par les cations H^+ et l'apparition de nouveaux sites mais aussi à travers l'élimination de cations en position octaédrique donc à travers une destruction de la structure de ce sorbant.

L'étude de la fixation du cuivre et du zinc sur la Bentonite M activée, nous a permis de constater que les acides sulfurique et chlorhydrique diminuent l'activité de la Bentonite (capacité d'échange).

En effet, à l'état naturel, cette Bentonite échange mieux les cations Cu^{++} et Zn^{++} . Après un seul contact argile-solution, cette argile retient près de

99% en zinc et 99,3% en cuivre.

Les concentrations en cuivre et en zinc correspondant aux normes internationales de pollution établies par l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) sont alors diminuées de près de 100 fois.

L'activation thermique, quant à elle, ne donne pas de résultats satisfaisants. La Bentonite naturelle demeure toujours la plus efficace.

On voit donc que les activations acide et thermique ne provoquent pas d'amélioration de la capacité sorptionnelle de la Bentonite de M'ZILA.

A notre sens, de tels résultats ne peuvent s'expliquer que par une destruction partielle de la structure cristalline de cette argile après activation.

L'argile M fixe les cations Cu^{++} et Zn^{++} dans un temps relativement court. L'équilibre atteint au bout de 20 minutes dans le cas de la fixation de Zn^{++} à 15 mg.l^{-1} , Cu^{++} $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ et au bout de 30 minutes dans le cas de la fixation de Zn^{++} 100 mg.l^{-1} , Cu^{++} 15 mg.l^{-1} , semble être stable.

Cette cinétique d'échange des cations Cu^{++} et Zn^{++} est bonne car la plupart des facteurs sont favorables (vitesse d'agitation, température de l'expérience, rayon des particules adéquat, sites d'échange accessibles). La fixation du cuivre et du zinc augmente avec la quantité de Bentonite. Pour des concentrations en zinc de 15 et 100 mg.l^{-1} , l'effet maximum est atteint pour des rapports argile-solution de 0,25% et 0,35% respectivement. Pour des concentrations en cuivre de 1,5 et 15 mg.l^{-1} , la fixation est maximale avec des rapports argile-solution de 0,100% et 0,125% respectivement.

La fixation des cations Cu^{++} à $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ sur l'argile M est maximale à pH de l'ordre de 6,4.

La fixation des cations Zn^{++} à 15 mg.l^{-1} sur la Bentonite M augmente avec le pH dans l'intervalle considéré ($3,50 \leq \text{pH} \leq 8,22$). L'effet maximum est atteint à un pH de l'ordre de 7,8.

La fixation du mélange des cations Cu^{++} et Zn^{++} à des concentrations de 1,5 et 15 mg.l^{-1} respectivement, conduit à des degrés de purification de la solution de cuivre par la Bentonite de l'ordre de 95,5% et de 97,5% dans le cas de la purification de la solution de zinc.

Pour des concentrations initiales de 15 et 100 mg.l^{-1} en cuivre et en zinc dans le mélange, la Bentonite fixe 96,4% en Cu^{++} et 97,8% en Zn^{++} .

A une échelle semi-pilote, la sorption du mélange Cu^{++} , Zn^{++} sur la Bentonite M conduit aux résultats suivants:

- Pour le mélange Cu^{++} $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ et Zn^{++} 15 mg.l^{-1} , la Bentonite a retenu 85,9% en Cu^{++} et 88,7% en Zn^{++} .
- Pour le mélange Cu^{++} 15 mg.l^{-1} et Zn^{++} 100 mg.l^{-1} , l'argile utilisée a fixé 88,7% en Cu^{++} et 89,8% en Zn^{++} .

A une échelle plus grande (Volume de solution augmenté de 50 fois), on assiste à une fixation plus faible de ces deux cations sur la Bentonite (diminution de près de 10%). Ceci pourrait s'expliquer peut-être par la qualité du contact argile-mélange.

Un deuxième traitement nous permettra d'atteindre certainement des concentrations conformes aux normes internationales de pollution.

Vu les résultats satisfaisants obtenus à l'échelle semi-pilote, nous avons proposé un schéma de principe d'une unité industrielle de purification des eaux polluées par le cuivre et le zinc.

Enfin, nous insisterons sur le fait que les résultats obtenus sont assez encourageants. Aussi, dans l'avenir, il serait intéressant de poursuivre cette étude et ce, pour améliorer encore le rendement de ce type d'argile et pour déterminer les conditions de sa mise en oeuvre.

B I B L I O G R A P H I E

- (1). MIYAMOTO T., SUJITANI M. et Coll.
" Interaction of wool keratine and its derivatives with heavy metal ions - I - Preparation and properties of crosslinked kerateine gels ". Sen - i gakkashi . J. Soc Fiber Sci. Techn, Japan, 34, T - 16 - 23 , 1978.
- (2). GLAESER R.
" Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables", thèse, Paris, (1953), P. 113.
- (3). KIRK - OTHMER.
" Bentonite", Encyclopédie of chemical technology. Vol. 3, 2e ed., 339-360, 1964.
- (4). MADIROV N.K.
" Bases théoriques de l'activation et mécanisme de l'action des sorbants naturels dans le processus de décoloration des huiles végétales", Moscou, 339p, 1973.
- (5). MAKKI M.B., FLICOTEAUX C.
" Activation des argiles", Bul de la Soc. Chim. de Fr., 1-2, 15-22, 1976.
- (6). ALEKPEROVA S.A. et Coll.
" Activation acide des sorbants naturels", Journal, Chim. Azerb, 3, 79-82, 1977.
- (7). BRINDLEY G.W.
" X-Ray identification of clay minerals", Min. Soc., Great Britain, Monograph, Londres, 345p, 1951.
- (8). BROWN G.
" X-Ray identification and cristal structures of clay minerals", Min. Soc., Londres, 544p, 1961.
- (9). CAILLERE S. et HENIN S.
" Minéralogie des argiles", Masson, 355p, Paris, 1963.

- (10). MILLOT G.
"Géologie des argiles", Masson, 492p, 1954.
- (11). STEVENS R.
Geol. Surv. Bull., 950, pp. 101-113, (1942-1945).
- (12). DERIBERE M. et ESME A.
Dunod. (1943), 2e Edition.
- (13). DAVIS C.W. et VACHER H.C.
Technical paper, N°438 US, Bureau Minis., Washington, (1928).
- (14). FRYLANDER J.H.
Rev. Prod. Chim. et Act. Sc., (1929), 32, 325.
- (15). ALLEN V.T.
Econ. geol., (1946), 41, 124.
- (16). EDELMAN C.H.
Verre. Silic. Ind. Belg., (1947), 12, 3.
- (17). LAPPARENT J.
Ann. office. Nat. Comb. Liq. Index, (1936), N°5, 863.
- (18). Techn. Appl. Petrol. Fr., (1947), 22, 456.
- (19). BOUTARIC A. et FABRYS S.
Bull. Soc. Chim. Biol., (1945), 27, 621.
- (20). PERRUCHE L.
Nature, (1946), N°3118, 246.
- (21). SULLIVAN J.D.
Trans. Electrochem. Soc., (1939), 75, 71.
- (22). BOTTINI O.
Kolloid Z., (1937), 80, 56.
- (23). MEUNIER P. et VINET A.
Bull. Soc. Chim. Biol., (1943), 25, 327.

- (24). LARROCA J. et BURIAGE H.M.
J. Amer. Pharm. Assoc, Scient. Ed., (1945), 34-302.
- (25). Rev. Prod. Chim et Act. Sc., (1946), N°5-6, 37.
- (26). GIRARDET L.F.
Conférence Ass. Techn. Fonderie., 21 Mai 1943.
- (27). CHARRIN V.
Bent. Pigm.vern., (1946) 22, 161.
- (28). ENDELL K., FENDUISH H. et HOFMANN U.
Ber .Dtsch. Keram.Ces. (1934), 15, 595.
- (29). AXON A.
Pharm. J., (1946), Vol. 103, 4e Serie, 157, 377.
- (30). DEXTER J.
Canad. Pharm. J., (1948), 81-316.
- (31). DOLIQUE R.
Soc. Pharm, Montpellier, (1943), 60.
- (32). PAPIN.
Bull. Group. FR. des Argiles, (1956), Tome VII, Norm. Serie N°2, 1.
- (33). Clay Mineral Bulletin, issued by the clay minerals group of the
mineralogical Soc., G.B., Août 1948, N°2.
- (34). MAC EVAN.
D.M.C., Nature, London, (1948), 162, 199.
- (35). BOUGHTING J.
Physic., Chem., (1940), 44, 180.
- (36). DELAMAR L.
" Contribution à l'étude de l'action des argiles spéciales dans la
production des huiles minérales suraffinées", Thèse, Lille, (1934).

- (37). NAGELSCHMIDT G.
Z. Krist.,(1936),93,481.
- (38). NAGELSCHMIDT .G.
Miner. Mag.,(1938),25,140.
- (39). MATHIEU - SICAUD A.,MERING J, et PERRIN - BONNET.
Bull. Soc. Min et Crital.,(1951),LXXIV,439.
- (40). GRIM R.E.
J. geol.,(1942),50,225.
- (41). HAUSER E.A.
Chemical review.,(1945),37,287.
- (42). GRUNER J.W.
Amer. Miner.,(1935),200,475.
- (43). MAEGDEFRAW E. et HOFMANN U.
E . Krist.,(1937),98,299.
- (44). EDELMAN C.H. et FAVEJEE J.C.L.
Z.Krist,(1940),102,431.
- (45). EDELMAN C.H.
Verre et silicate Indus.,(1947),12,N°6-1.
- (46). Fourth. Intern. Congress of Soils. Sc.,AMSTERDAM,(1950),Vol.4,751.
- (47). BERGER G.
Chem. Week. Blad.,(1941),38,42.
- (48). HOFMANN U.,ENDELL K. et BILKE W.
Z. Electrochem.,(1935),41,469.
- (49). ENDELL K.,HOFMANN U. et WILME D.
Ber. Dtsch. Keram.Ges.,(1933),14,107.

- (50). GARCIA ANTOINE.
"Echange ionique et ses incidences rhéologiques dans les boues de forage", Thèse, Ingénieur Docteur, 7 Juin 1961, Université de MONTPELLIER.
- (51). HENDRICKS S.B., NELSON R.M. et ALEXANDER L.T.
J. Amer. Chem. Soc., (1940), 62, p. 1457.
- (52). HENDRICKS S.B. et JEFFERSON M.E.
Amer., Miner., (1938), 23, 863.
- (53). DERVICHIAN D.G.
C.R., (1944), 219, 679.
- (54). GRIM R., BRADLEY W.F. et CLAFCK G.L.
Z.F. krist., (1933), 97, 216.
- (55). MARTIN K.
Rev. de l'I.F.P. XII., 7 - 8, 1102.
- (56). Bull. du Groupe Français des argiles, (1953), Tome V.
- (57). ROBINSON A.J. et LAWRENCE W.G.
J. Amer. Cer. Soc. 25, (1942), 344, 46.
- (58). BLOCH J.M.
" Sur quelques propriétés chimiques et physiques de la Montmorillonite", Nancy, Thèse, (1950), p. 121.
- (59). GIESEKING J.E.
Soil. Sc., (1939), 47, 1.
- (60). KELLEY W.P.
Amer. Miner., (1945), 30, 1.
- (61). SCARSETH G. O.
J. Amer. Soc. Agron., (1935), 27, 596.
- (62). SIELENIING D.E.
Proc. Soil. Sci. Amer. (1946), 11, 161.

- (63). MIDGLEY A.R. et KELLEY J.B.
Soil. Sci., (1943), 55, 167.
- (64). ABIDON V.P.
"Méthodes d'investigation préliminaires des argiles sur
le terrain" M. "Nedra", 1968, 169p.
- (65). WOOD R.W.
"Researches in physical optics" I and II, Columbia, University
Press, New-York, 1913-1919.
- (66). CHARLOT G.
" Les méthodes de la chimie analytique, analyse quantitative"
Masson, Paris, 1966.
- (67). GESSNER H.
" L'analyse mécanique", Trad. Fr., Paris, 290p, 1936.
- (68). PAK K.P. et coll.
Kora, Uwétrivania, Vol. 14, 240-246, 1974.
- (69). BENDJAMA A.
" Etude des Bentonites Algériennes-Application à la
décoloration des huiles", Thèse Magister, Alger, 1981.
- (70). CHAUSSIDON.
" Etude de l'environnement ionique et des propriétés
électro-chimiques de surface de particules d'argile
en suspension", Thèse, Paris, 1961.
- (71). JOUENNE.C.A.
"Traité de céramique et matériaux minéraux", Ed., Sept.,
Paris, 1975, 657p.
- (72). PELLOUX P.
" Méthodes de détermination des cations échangeables et de
la capacité d'échange dans les sols", Bulkorstom, Paris, 1971.

- (73). ERILING I.A.
Svyazannaya, Voda, Dispersnykh, Sist., Vol. 2, 32-42, 1972.
- (74). CLARK G.L., GRIM R.E. and BRADLEY N.F.
" Notes on the identification of minerals in clays by
X-Ray diffraction", Zeit, Kristal., 36, 1937, p. 322.
- (75). RIVIERE A. et MUNIER P.
" Contribution à l'étude des argiles utilisées en céramique"
Inst. de Cer. Fr., Fasc. II., 1948, 121p.
- (76). CAILLERE S. et HENIN S.
Gr. Fr. Des argiles, 8, pp. 37-40, 1956.
- (77). ZUSSMAN, DEER, HOWIE.
Rock forming minerals, Vol. III, Long Manus., Londres.
- (78). MACKENZIE R.
" Differential thermal analysis of Clay minerals", Min.,
Soc., Londres, 1957.
- (79). GRIM R., BRADLEY W.
J. Amer. Cer. Soc., 23, pp. 242-248, 1940.
- (80). LAUNER P.J.
Am. Min., 37, pp. 764-784, 1952.
- (81). WOLF R.G.
Am. Min., 50, 1, pp. 240 - 244, 1965.
- (82). OTNUMA K., HAYASHI H.
Am. Min., 50, Sept., pp. 1213 - 1227, 1965.
- (83). FARMER V., ROUSSEL J.
Spectrochimica, acta, 20, pp. 1149 - 1173, 1964.
- (84). STUBICAN V.S., ROY R.
Am. Min., 46, 1, pp. 32 - 51, 1961.

- (85). GLAESER R.
" Effet du traitement acide sur la capacité d'échange de base des Montmorillonites", C.R. Ac. Sc., 222, 1941, 1946.
- (86). TARASEVICH Y.I., OVCHARENKO F.D.
" Adsorption sur les minéraux argileux", Kiev, 329p, 1975.
- (87). KOMAROV V.C., SKOURKO O.F.
Vestsi. Academie, Naouk, Bielorussie, S.S.R., N°3, 1974, "Serie Chemistry".
- (88). KOMAROV V.C. et COLL.
D.A.N., S.S.S.R., 139, N°3, 1961.
- (89). NEIMARK I.E.
OUSPEKHI, Khimi, 25, 749, 1956.
- (90). ZOULFOUGAROV Z.G. et COLL.
D.A.N., Azerb. S.S.R., N°9, 1970.
- (91). OVCHARENKO F.D.
" Propriétés hydrophiles des argiles et minéraux argileux", A.N., U.S.S.R., Kiev, 1961.
- (92). HENDRICKS S.D.
" Lattice structure of clay minerals and some properties of clays", J. Geol., 50, 276 - 296, (1942).
- (93). HOFMANN U., ENDELL K. and WILM D.
" Crystalstruktur und quelling von Montmorillonit", Z. Krist., 86, 340 - 348, (1933).
- (94). KELLEY W.P.
" Cation exchange in soils", Reinhold publishing corporation, New-York, (1948).
- (95). Erevet, U.S.S.R., N° 499387, 23-03-76.

- (96). SEDLETSKY I.D. and YUSSUPOVA S.M.
"Variations in parametres of Montmorillonite as affected
by petroleom", Compt.Rend.Acad. Sci. U.R.S.S.,46,pp.47-30,
1943.
- (97). MILNE I.H.and EARLY J.W.
"effect of source and environment on clay minerals",Bull.
Am. Assoc. Petrol. Geologists,42,328 - 338,1958.
- (98). NADIROV N.K.,NADIROVA G.A.
"Spectres d'absorption infra-rouge des sorbants naturels",
Journal,Fiz.-Khim. T.41, 11, 2928,1967.
- (99). DEGREMONT.
"Memento Technique de l'eau", Huitième édition,1978.
- (100). THOMAS C.
Ind. Eng.Chem., 42,5,766 - 877, 1950.
- (101). NEMETHY G. et SHERAGA H.A.
"Structure of water and hydrophobic bonding in proteins-
a model for the thermodynamic properties of liquid water",
J.Chem.Phys.,1962, 36 , N°12, p.3382-3401.
- (102). HELFERICH F.
Ionenaustauscher, Tome I, Année 1959.
- (103). VIELSTICH W.
Z.Electrochem.,57,646,(1953).