

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Supérieur Polytechnique

Département Génie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Thème

**ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT LORS
DE LA RÉTENTION DE MÉTAUX LOURDS SUR LES
SOLIDES POREUX.**

Proposé et Dirigé par :

Pr. E.H. BENYOUSSEF

Dr.F.Mohellebi

Étudié par :

Arab Sofiane

Ghezali Amar

Promotion 2009

Ecole Nationale Supérieur Polytechnique 10, Avenue Hassen Badi BP182 El-Harrach
16200 Alger (Algérie)

Tel :213 21 52 53 01/03 -- Fax :213 21 52 29 73 www.enp.edu.dz

دراسة انتقال المادة خلال امتزاز المعادن الثقيلة على الصلب المسامي

ملخص

يندرج هذا العمل في دراسة حركيات انتقال المادة أثناء امتزاز شوارد النيكل على الطين المحلية المتمثلة في البنتونيت. وهذا من خلال إنشاء نموذج رياضي يسمح بانتاج نفس النتائج المتحصل عليها تجريبيا و بطريقة مضبوطة في البداية طبقنا بغض النماذج المقترحة لمعرفة مدى صلاحية تطبيقها و هذا بمقارنة معامل الدالة (R^2). من ثم دراسة تعيين نموذج مبني على القواعد الفيزيائية للظاهرة و الأخذ بعين الاعتبار النقائص الملحوظة عند النماذج الأخرى.

في النهاية قمنا بتطبيق النموذج المتحصل عليه على انظمة مختلفة لإعطاء بعد عام ل نموذجنا ليكون الأمثل لدراسة حركيات تصفية المياه من شوائب المعادن الثقيلة. النموذج المقترح زيادة على النتائج المتحصل عليها فانه يفتح آفاق أخرى للبحث و التجربة لاستغلال الوسائط للحصول على خصائص النظام (مساحة الصلب الخاصة) **الكلمات المفتاحية** انتقال المادة سائل صلب, امتزاز, انتشار, نموذج, المعادن الثقيلة, البنتونيت, النيكل, الزنك, المادة الحية, معالجة المياه.

Etude des phénomènes de transfert lors de la rétention de métaux lourds sur les solides poreux

Résumé :

Le présent travail se penche sur la modélisation de la cinétique de rétention des cations de nickel sur la bentonite naturelle.

En premier lieu, différents modèles existants sont simulés afin de voir leur applicabilité au système bentonite-nickel utilisé. Puis, une approche de modélisation est adoptée afin de fonder une proposition de modèle reproduisant fidèlement les résultats expérimentaux de l'étude cinétique réalisée.

Enfin, le modèle construit est confronté à différents systèmes, à savoir la rétention des cations de zinc par la bentonite naturelle et la rétention des cations de nickel (Ni^{++}) par une autre nature d'adsorbant à savoir la biomasse.

Le modèle développé devrait reproduire la cinétique de rétention des cations comme il devrait permettre d'atteindre le coefficient de diffusion dans le solide (la bentonite). Cette modélisation pourrait conduire à l'estimation de la surface du solide facilement accessible (surface dite extérieure) aux cations.

Mots clés : adsorption, bentonite, biomasse, diffusion, modélisation, métaux lourds, nickel, traitement des eaux, transfert solide liquide, zinc.

Study of the phenomena of transfer during the heavy metal retention on porous solids

Abstract:

First, different existing models are simulated to determine their applicability to the bentonite-nickel system. Then, a modeling approach is adopted to establish a model which reproduces accurately the experimental results obtained from kinetic studies. Finally, the model is applied to different systems, namely the retention of zinc ions (Zn^{++}) by a natural bentonite and retention of nickel ions (Ni^{++}) by a biomass.

The developed model should reproduce the sorption kinetics of ions, and allow us to reach the coefficient of diffusion in the solid (bentonite). It should also allow an indirect estimation of the external surface of the solid easily accessible (so-called external surface).

Keywords : adsorption, bentonite, biomass, diffusion, heavy metals, liquid solid transfer, modeling, nickel, wastewater treatment, zinc.

Dédicaces

Je dédie ce travail

*A mes parents et grands-parents pour tout ce qu'ils ont fait
pour moi,*

*A ma sœur Ouerdia et à mes frères Belkacem et Zahir qui
m'ont toujours épaulé,*

A mes tantes et mes oncles, et à toute ma famille.

A M. Dr Ould Hamou Malek, M. Ait Alala Djamel

et Ould Braham Ahmed pour leur soutien permanent,

*A tous les enseignants qui m'ont formé depuis le premier
jour de ma scolarité,*

A mon binôme Amaruyidir pour son sérieux,

A tous ceux que j'aime et tous ceux qui m'aiment,

A mon meilleur ami Hamza Aftis.

Affectueusement, Sofiane Arab.

Dédicaces

Je dédie ce travail

*A Celle qui m'a mis au monde, m'a suivi avec son Cœur,
son esprit et m'a toujours soutenu pendant les moments
difficiles, ma très chère Maman.*

*A Celui que je respecte beaucoup et à qui je dois ce que je suis
aujourd'hui, mon très cher père*

*A mes frères Mohammed, Ali et Ouvaïd, mes sœurs Nadia
Fatma, Malika et Yamina*

A mes neveux Lyamin et Akli

A la mémoire de mes grand parents

Spécialement à Lhoussine, Ahmed et Azzeddine

A tous mes amis et mes enseignants

A tous qui me sont chers

A mon binôme Sofiane

Ghezali Amar

Remerciements

Tous nos remerciements vont à Dieu.

Nous Le remercions pour Sa clémence, Sa bienveillance et Son pardon.

Nous Le remercions pour nous 'avoir appris Sa sagesse à travers tous nos enseignants.

Nous Le remercions pour ce qu'Il a fait de nous.

Nous Le remercions car Il nous 'a accordé la chance d'être encadré par

M.Pr. BENOUSSEF et Mme.Dr. MOHELLEBI et d'avoir pour examinateurs : l'honorable M. Pr. CHITOUR, la brillante Mme. Pr. DERRICHE et l'aimable Mme.Pr. CHARHARI.

Nous Le remercions jusqu'à ce qu'Il soit satisfait,

Nous Le remercions s'Il est satisfait,

Nous Le remercions après Sa satisfaction.

Nous Le remercions dans tous les cas.

Sommaire

| | |
|--------------------------|-----|
| Liste des tableaux | i |
| Liste des figures | ii |
| Liste des symboles | iii |

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 3 |
|----------------------------|---|

Chapitre I : Généralités

| | |
|--|----|
| I.1) Introduction | 3 |
| I.2)Pollutions des eaux | 3 |
| I.2.1) Les substances polluantes pour l'eau..... | 3 |
| I.2.2) Traitement des eaux | 3 |
| I.2.2.1) L'échange d'ions | 3 |
| I.2.2.2) L'adsorption..... | 3 |
| I.2.2.3) Les techniques membranaires | 4 |
| I.3.1) Définition des métaux lourds..... | 4 |
| I.3.2) Les sources de pollution par les métaux lourds | 4 |
| I.4) Généralités sur le nickel..... | 6 |
| I.4.1) Propriétés physico-chimiques..... | 6 |
| I.4.2) Utilisations..... | 6 |
| I.4.3) Données toxicologiques | 7 |
| I.4.3.1)Toxicologie aiguë chez l'homme..... | 7 |
| I.4.3.2)Toxicologie chronique | 7 |
| I.4.3.2.1)Effets systémiques chez l'homme | 7 |
| I.4.3.2.2)Effets cancérigènes chez l'homme..... | 7 |
| I.4.4) Principales sources d'exposition..... | 7 |
| I.4.5) Pollution des eaux par le nickel..... | 8 |
| I.5) Les argiles..... | 8 |
| I.5.1) Introduction | 8 |
| I.5.2) Usages des argiles | 8 |
| I.5.3) Minéralogie des argiles | 9 |
| I.5.4) Classification des argiles | 9 |
| I.5.5) L'organisation texturale des matériaux argileux | 10 |
| I.5.6) Propriétés physico-chimiques..... | 10 |
| I.5.6.1) L'argile en tant que milieu poreux | 11 |
| I.5.6.2) Comportement rhéologique des argiles..... | 11 |
| I.5.6.3) Charge des surfaces argileuses | 11 |
| I.5.6.4) Propriété du gonflement | 11 |
| I.5.6.5)Rétention des métaux par les argiles | 12 |
| a- La précipitation | 12 |
| b- L'absorption :..... | 12 |
| c- L'échange d'ion :..... | 12 |
| d- L'adsorption :..... | 12 |
| I.5.6.6) Affinité des métaux lourds..... | 13 |
| I.5.6.6.1) Capacité d'Echange Cationique (CEC)..... | 13 |

| | |
|--|----|
| I.5.6.6.2) Mesure de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)..... | 13 |
| I.5.6.6.3) Les paramètres qui influent sur la CEC | 13 |
| I.5.7) La bentonite | 13 |
| I.5.7.1) Activation de la bentonite | 14 |
| I.5.7.1.1) L'Activation thermique | 15 |
| I.5.7.1.2) L'Activation chimique | 15 |
| I.5.7.1.3) L'Activation par échange de cations | 15 |
| I.5.7.2) Usages de la bentonite | 15 |

Chapitre II: Théorie de rétention des métaux par les solides

| | |
|---|----|
| II.1) Introduction | 17 |
| II.2) Le processus de diffusion | 17 |
| II.2.1) Théories de transfert entre phases | 17 |
| a. La théorie de Lewis et Withman (Modèle de la couche limite)..... | 17 |
| b. Théorie de la pénétration | 18 |
| c. Théorie de pénétration avec renouvellement de l'interface | 18 |
| d. Modèle de Toor et Marchelo | 18 |
| II.3) Rétention du Nickel par la bentonite | 18 |
| II.3.1) Le transfert de masse interne | 19 |
| II.3.1.1) Mécanismes de diffusion dans les solides poreux..... | 19 |
| a. La diffusion moléculaire | 20 |
| b. Diffusion de Knudsen | 20 |
| c. Diffusion surfacique | 21 |
| II.3.1.2) Théorie mathématique de la diffusion | 21 |
| a. Equation différentielle de la diffusion..... | 21 |
| a.1. Equation différentielle de la diffusion dans une sphère | 23 |
| II.3.2) Transfert d'une espèce avec réaction chimique..... | 23 |
| II.3.2.1) Application de l'équation de bilan de matière à la diffusion-réaction dans les solides poreux..... | 23 |
| II.3.2.2) Diffusion dans les milieux anisotropes..... | 24 |
| II.3.3) Diffusion non Fickienne | 24 |
| II.3.4) Coefficient de diffusion dans les solides..... | 25 |
| II.4) L'adsorption..... | 26 |
| II.4.1) La Cinétique d'adsorption | 26 |
| II.4.2) Effet du pH..... | 27 |
| II.4.3) Etude thermodynamique et effet de la température | 27 |
| II.4.4) Modélisation des interactions physico-chimiques de surface | 27 |
| II.4.4.1) Modélisation basée sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local ... | 28 |
| II.4.4.2) Approche phénoménologique (isotherme)..... | 28 |
| a. Isotherme d'adsorption linéaire | 29 |
| b. Isotherme d'adsorption de Freundlich mono composé | 30 |
| c. Isotherme de Langmuir | 30 |
| d. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich | 31 |

| | |
|--|----|
| e. L'isotherme de Temkin..... | 32 |
| II.4.4.3) Les modèles d'équilibres thermodynamiques..... | 32 |
| a. Les modèles d'échange d'ions..... | 33 |
| a.1 Applicabilité du modèle d'échange d'ions et domaine de validité..... | 33 |
| b. Les modèles de complexation de surface..... | 33 |
| b.1 Adsorption de sphère externe..... | 34 |
| b.2 Adsorption de sphère interne..... | 34 |
| II.4.5) Interactions entre les ions et la surface chargée des argiles..... | 34 |

Chapitre III :Modélisation

| | |
|--|----|
| III.1) Généralités sur la modélisation :..... | 36 |
| III.1.1) Introduction..... | 37 |
| III.1.2) Objectifs de la modélisation..... | 37 |
| III.1.3) Les grandes étapes de la modélisation..... | 37 |
| III.1.4) Comment créer un modèle ?..... | 37 |
| III.1.5) Formulation du modèle..... | 37 |
| III.1.5.1) Modèle empirique ou modèle de données..... | 37 |
| III.1.5.2) Les modèles théoriques (physiologiques)..... | 37 |
| III.1.5.3) Les modèles empirico-théoriques..... | 38 |
| III.1.6) Identification du modèle..... | 38 |
| III.1.7) Typologie de modèle..... | 38 |
| III.2) Modélisation de la cinétique de fixation du Nickel sur une bentonite algérienne naturele..... | 38 |
| III.2.1) Introduction..... | 38 |
| III.2.2) Caractérisation physico-chimique du solide..... | 38 |
| III.2.2.1) Analyse granulométrique..... | 38 |
| III.2.2.2) Calcul du diamètre équivalent..... | 39 |
| III.2.2.3) La masse volumique..... | 39 |
| III.2.2.4) La surface spécifique..... | 40 |
| III.2.3) Analyse chimique..... | 40 |
| III.2.4) Capacité d'échange cationique..... | 41 |
| III.2.5 Résultats d'adsorption du nickel sur la bentonite..... | 41 |
| III.2.6) Modélisation des résultats..... | 43 |
| III.2.6.1) Modèles cinétiques..... | 43 |
| a. Modèle cinétique de pseudo premier ordre (L'équation de Lagergren)..... | 43 |
| b. Modèle cinétique de pseudo second ordre (Ho et McKay,)..... | 44 |
| c. Modèle cinétique de Langmuir..... | 45 |
| III.2.6.2) Modèles diffusionels..... | 46 |
| a. Modèle de K. Urano et H. Tachikawa..... | 46 |
| b. Modèle de Crank..... | 47 |
| III.2.6.3) Conclusion sur l'application des modèles..... | 49 |
| III.3) Approche de modélisation..... | 49 |
| III.3.1) Analyse des résultats expérimentaux..... | 49 |
| III.3.2) Identification des processus..... | 49 |
| III.3.3) Construction d'un modèle..... | 50 |

| | |
|---|-----------|
| III.3.3.1) Explicitation des termes | 50 |
| III.3.3.1.1) Le terme de la diffusion | 50 |
| III.3.3.1.2) Explicitation du terme traduisant l'adsorption..... | 52 |
| III.3.3.2) Confrontation du modèle développé aux résultats expérimentaux : | 53 |
| III.3.3.3)Optimisation des paramètres | 53 |
| III.3.4) Proposition d'un autre modèle..... | 54 |
| III.3.5) Modèle de la double constante de temps (Modèle de Sovova)..... | 55 |
| III.4) Comparaison des résultats obtenus | 56 |
| III.5) Application du modèle proposé à d'autres systèmes..... | 56 |
| a.) Rétention du zinc(Zn^{2+}) par la bentonite:..... | 57 |
| b.)Rétention du nickel (Ni^{++}) par une biomasse : | 57 |
| III.6)Généralisation de l'approche adoptée | 58 |
| Conclusion générale | 62 |

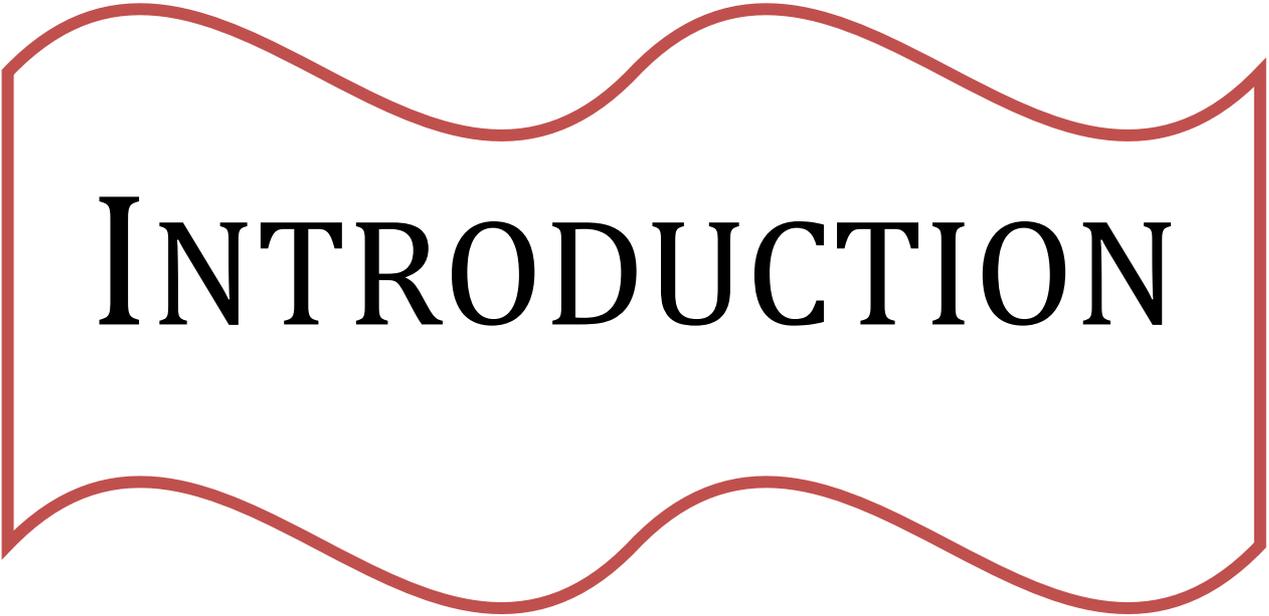
Liste des Tableaux

| | |
|--|-----------|
| Tableau I.1: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement | 5 |
| Tableau I.2: Normes françaises pour la qualité de l'eau potable | 5 |
| Tableau III.1 : Résultats de l'analyse granulométrique de la bentonite.. | 39 |
| Tableau III.2: Résultats de l'analyse par adsorption d'azote sur la bentonite naturelle | 40 |
| Tableau III.3: analyses chimiques avec la fluorescence X de la bentonite naturelle..... | 40 |
| Tableau III.4 : Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon de Bentonite..... | 41 |
| Tableau III.5: Fixation du cation Ni²⁺ de concentration initiale de 100mg/l sur la bentonite naturelle en fonction du temps de contact. | 42 |
| Tableau III.6: Paramètres de la cinétique de pseudo premier ordre | 44 |
| Tableau III.7: Paramètres de la cinétique de pseudo second ordre..... | 45 |
| Tableau III.8: Paramètres de la cinétique selon Langmuir..... | 46 |
| Tableau III.9: Paramètres diffusionnels selon K.URANO et H.TACHIKAWA | 47 |
| Tableau III.10: Paramètres diffusionnels selon le modèle de Crank | 48 |
| Tableau III.11 : Erreurs engendrées par les simplifications faites..... | 52 |
| Tableau III.12 : Paramètres du modèle proposé..... | 53 |
| Tableau III.13 : Valeurs des paramètres du deuxième modèle | 54 |
| Tableau III.14 : Valeurs des paramètres du modèle de Sovova | 55 |
| Tableau III.15 : Cinétique de fixation du cation Zn²⁺ de concentration initiale de 100mg/l sur la bentonite naturelle | 55 |
| Tableau III.16 : Valeurs des paramètres du modèle appliqué au système zinc bentonite | 57 |
| Tableau III.17 : Fixation du cation Ni²⁺ de concentration initiale de 100mg/l sur la biomasse en fonction du temps de contact | 58 |
| Tableau III.18 : Valeurs des paramètres du modèle appliqué au système Nickel biomasse | 58 |
| Tableau III.19 : Simulation des différentes combinaisons adsorption-diffusion | 59 |

Liste des figures

| | |
|---|-----------|
| Figure I.1 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux | 10 |
| Figure I.2 : Structure multi échelle de la montmorillonite..... | 10 |
| Figure II.1 : Diffusion de la zone concentrée vers la zone faiblement concentrée..... | 17 |
| Figure II.2 : Schéma d'une coupe d'un grain d'adsorbant | 19 |
| Figure II-3 : Les régimes de diffusion | 20 |
| Figure II.4 : Démonstration mathématique de l'équation fondamentale de la diffusion | 22 |
| Figure II.5 : Approche de classification des différents modèles de rétention..... | 28 |
| Figure II.6 : représentation schématique des isothermes de type I..... | 29 |
| Figure II.7 : Complexe de sphère externe | 34 |
| Figure II.8 : Complexe de sphère interne | 34 |
| Figure II.9: Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique. | 35 |
| Figure III.1 : Fixation du cation Ni^{2+} de concentration initiale de 100mg/l sur la bentonite naturelle en fonction du temps de contact... | 43 |
| Figure III.2 : Simulation des données par le modèle cinétique du premier ordre | 44 |
| Figure III.3 : Simulation des données par le modèle cinétique du pseudo second ordre..... | 45 |
| Figure III.4 : Simulation des données par le modèle cinétique de Langmuir..... | 46 |
| Figure III.5 : Simulation des données expérimentales par le modèle de K.Urano et H.Tachikawa | 47 |
| Figure III.6 : Simulation des données par le modèle de Crank..... | 48 |
| Figure III.7 : Variation de la vitesse de fixation..... | 50 |
| Figure III.8 : Simulation de fixation du nickel sur la bentonite par le premier modèle proposé | 53 |
| Figure III.9 : Simulation de fixation du nickel sur la bentonite par le deuxième modèle proposé..... | 54 |
| Figure III.10 : Simulation de fixation du nickel sur la bentonite par le modèle cinétique double constante de temps de Sovova..... | 55 |
| Figure III.11 :modélisation de fixation de zinc sur la bentonite par le premier modèle proposé. | 57 |
| Figure III.12 : modélisation de fixation de Nickel sur la Biomasse par le premier modèle proposé. | 58 |

| | |
|--|-----------|
| Figure III.13 : Application des différentes combinaisons au système Nickel-bentonite..... | 60 |
| Figure III.14 : Application des différentes combinaisons au système Nickel-biomasse | 61 |
| Figure III.15 : Application des différentes combinaisons au système Zinc-bentonite..... | 61 |

A decorative red border with a wavy, scalloped top and bottom edge, enclosing the text.

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans l'orientation actuelle de traitement des pollutions par l'étude de moyens d'analyse et de dépollution facilement applicables sur le terrain notamment par l'utilisation de matériaux locaux disponibles, simples, universels et de faible coût. Les méthodes classiques de traitement d'effluents contaminés par le nickel peuvent être classées en plusieurs catégories :

- les techniques d'adsorption : argiles, charbon actif, alumine,
- les techniques physico-chimiques : électrolyse, extraction par solvant, échange d'ions, séparation sur membrane, oxydation/réduction
- autres techniques biologiques : biosorption, biovolatilisation, phytoextraction.

L'élimination du nickel par ces traitements n'est pas toujours facilement applicable *in-situ*, en raison de leur rendement, de l'optimisation nécessaire à leur mise en œuvre ou de leur coût. Le problème est d'autant plus prononcé pour les eaux faiblement contaminées. Il faut savoir que les eaux résiduaires industrielles contenant souvent des quantités considérables de métaux lourds, qui sont un danger pour la santé de l'homme mais aussi une source de déstabilisation de l'équilibre de l'écosystème.

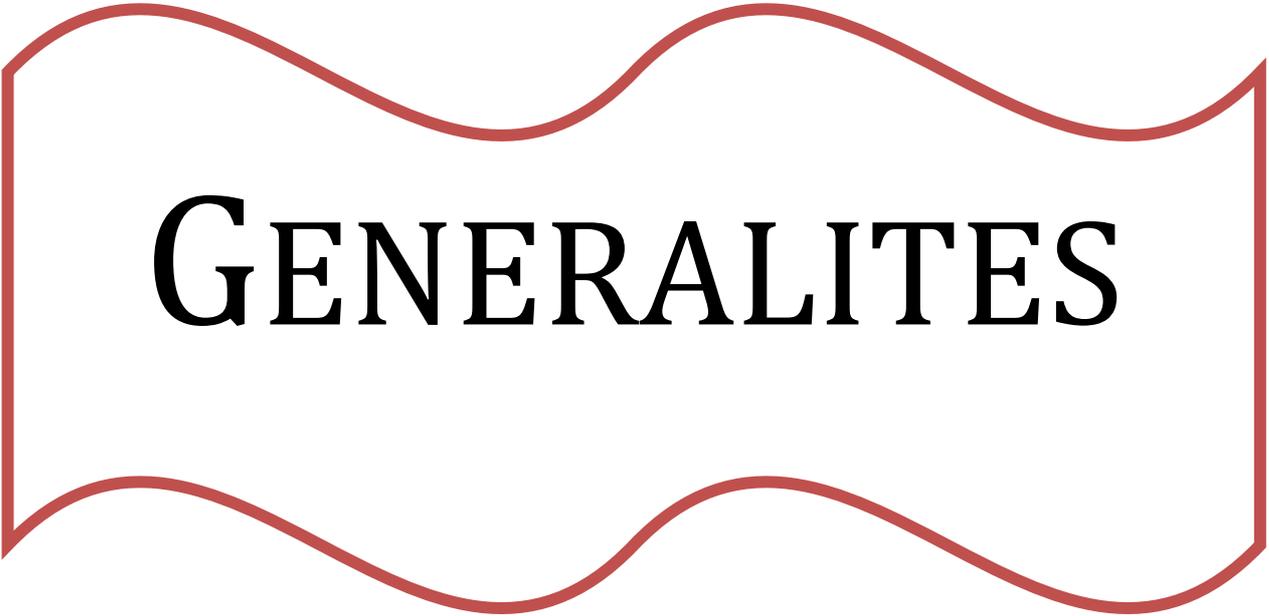
Il est donc indispensable de traiter ces eaux via l'installation d'unités de dépollution avant leurs rejets dans la nature.

La conception d'une unité de dépollution des eaux industrielles consiste en un dimensionnement des équipements au niveau desquels se fera la rétention des métaux lourds. Cette conception demande alors une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu, une connaissance des différentes caractéristiques du système (adsorbant-adsorbat) et une modélisation mathématique qui permet de reproduire fidèlement la cinétique de dépollution et d'atteindre par là même les paramètres de transfert de matière (coefficient de diffusion et coefficient de transfert de matière).

En se basant sur les résultats obtenus précédemment au niveau du laboratoire de valorisation des énergies fossiles par Mme F.Mohellebi et coll [1], nous nous sommes intéressés à la modélisation de la dépollution de solutions chargées en métaux lourds par adsorption sur de la bentonite.

La première partie de ce travail présente les origines et les localisations de cette pollution ainsi que la législation en vigueur en Europe et en France. Puis, elle s'attarde sur la chimie du nickel dans l'environnement de façon, à mieux cerner les effets toxiques de cet élément. Dans ce premier chapitre, nous abordons aussi l'aspect des interactions argile/polluant pour l'utilisation des argiles comme barrière de surface. Les propriétés spécifiques des argiles (hydratation, gonflement, «piégeage» des polluants, faible conductivité hydraulique) expliquent l'essentiel de leurs propriétés d'isolement.

Les bases théoriques du transfert de matière à savoir la diffusion et l'adsorption sont abordées dans le deuxième chapitre de cette étude. Enfin, dans le dernier volet de ce travail, nous avons cherché à nous rapprocher des conditions expérimentales par l'élaboration d'un modèle mathématique reproduisant fidèlement la cinétique de sorption du nickel sur bentonite algérienne et nous l'avons par la suite comparé avec ceux existants dans la littérature.



GENERALITES

I.1) Introduction

L'évolution fulgurante qu'a connue l'industrie a suscité, le rejet brutal et massif de résidus toxiques tels que les métaux lourds dans l'environnement, ce qui a conduit avec le temps à l'apparition de risques nouveaux, encore mal évalués pour l'équilibre des écosystèmes.

Les eaux résiduaires industrielles contiennent souvent des quantités considérables de métaux lourds dépassant largement les normes (Tableau I.2)[2], ces derniers mettent en danger la santé publique et s'avèrent être la cause de certains cancers et dégénérescences cérébrales.

I.2)Pollutions des eaux

Un milieu aquatique est dit pollué lorsque son équilibre est modifié par l'apport en quantités importantes de substances toxiques, d'origine naturelle ou issues d'activités humaines. Ces pollutions peuvent agir directement et d'une manière irréversible, sur la faune et la flore qui sont indispensables à la vie et à l'équilibre du milieu aquatique [3].

Cette situation provoque généralement la détérioration de la qualité de l'eau au point de la rendre impropre à la consommation et à certains usages auxquels elle est destinée.

I.2.1) Les substances polluantes pour l'eau

On entend par substances polluantes pour l'eau, celles qui provoquent des modifications négatives de ces propriétés ou changent l'une de ses principales caractéristiques.

Parmi ces composés, à côté des substances biologiquement décomposables ou dégradables, on compte également de nombreux polluants difficilement dégradables tels que les huiles, les détergents, les résidus de pesticides, les métaux lourds et certains hydrocarbures [3].

I.2.2) Traitement des eaux

Il y a un grand nombre de procédés de séparation qui s'appliquent à la dépollution des eaux, mais aussi plusieurs processus bien développés qui permettent la réalisation de technologies performantes du point de vue économique et de la récupération [4].

I.2.2.1) L'échange d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont des substances minérales ou organiques, comportant dans leur structure, des fonctions acides ou basiques, susceptibles d'échanger leurs ions mobiles, avec ceux du liquide à traiter. Cette technique permet d'éliminer presque tous les ions polluants de l'eau [3]. L'application durable de l'échange ionique est le traitement des eaux, et peut également être employé pour séparer des espèces ioniques dans divers liquides [5].

I.2.2.2) L'adsorption

Cette technique est basée sur la propriété que possèdent certains matériaux à fixer sur leurs surfaces, des composés sous forme ionique ou moléculaire d'une manière plus ou moins réversible. L'adsorption des polluants peut être effectuée sur tous les types de matériaux poreux naturels ou artificiels. En pratique, on utilise divers adsorbants tels que le charbon actif, les argiles et les différentes biomasses de provenance animales ou végétales [3].

I.2.2.3) Les techniques membranaires

Les techniques de filtration sur membrane sont basées sur la séparation d'un certain composant d'un fluide à des pressions relativement élevées, effectuées par une membrane polymérique ou inorganique (généralement synthétique). La pression exercée est inversement proportionnelle à la taille des pores de la membrane. Il existe actuellement quatre catégories ou "classes" de membranes, classées de la plus petite à la plus grande selon la taille des pores. Ce sont celles utilisées dans l'Osmose Inverse (OI), dans la Nano Filtration (NF), dans l'Ultrafiltration (UF) et dans la Micro-Filtration (MF) [6].

I.3) Les métaux lourds

Contrairement à d'autres polluants, comme les hydrocarbures dérivés du pétrole, et aux déchets qui envahissent l'environnement au vu de tout le monde, les métaux lourds s'accumulent, pour finir par atteindre des seuils toxiques. Les problèmes associés à la contamination par les métaux lourds ont été tout d'abord mis en évidence dans les pays industriellement avancés en raison de leurs déversements industriels [7].

I.3.1) Définition des métaux lourds

Les métaux lourds regroupent une famille de composés assez vaste, dont le plus connu est le plomb, la plupart se trouvant à l'état particulaire, à l'exception du mercure (état gazeux). Les principaux métaux surveillés sont l'arsenic (As), le Cadmium (Cd), le Chrome (Cr) le Nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn) [6,8]. D'un point de vue scientifique et technique, un métal lourd peut être défini comme: un métal ayant une densité supérieure à $4,5 \text{ g/cm}^3$ [6], un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$) [9].

I.3.2) Les sources de pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous formes colloïdale, soluble et en suspension [10], Ils proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes [9]. Leur entrée peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole.

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts [9].

Les sources anthropogènes sont les suivantes et résumé dans (Tableau I.1)[6,8]

- Effluents d'extractions minières.
- Effluents industriels.
- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains.
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagers et de résidus solides.
- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides.
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles.

- Activités pétrochimiques.

Tableau I.1 Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [7]

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

I.3.3) Métaux lourds et la santé

Certains métaux peuvent être essentiels à la vie à très faibles doses, car ils sont impliqués dans le métabolisme cellulaire, mais ils sont tous potentiellement toxiques à forte concentration [9] (Tableau I.2).

Tableau I.2: Normes françaises pour la qualité de l'eau potable[2]

| Composé toxique | Concentration maximum | Rejets industriels |
|-----------------|-----------------------|--|
| Mercure | 1 µg/l | - |
| Argent | 10 µg/l | - |
| Plomb | 50 µg/l | 0.5mg/l si rejet >5 g /j |
| Cuivre | 50 µg/l | 0.5mg/l si rejet >5 g /j |
| Zinc | 5 µg/l | 2 mg/l si rejet > 20 g /j |
| Chrom total | 50 µg/l | 0.5 mg/l si rejet >5 g /j 0.1 mg/l si rejet >1 g /j |
| Arsenic | 50 µg/l | |

Les êtres humains sont exposés à : l'inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, des sols contaminés par les déchets industriels qui s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques [6].

Les métaux lourds peuvent causer des problèmes sérieux comme un retard de croissance et un développement des perturbations des systèmes biorégulateurs responsables de troubles fonctionnels ou psychosomatiques [6]. Ils peuvent aussi entraîner des phénomènes d'auto-immunité, dans lesquels le système immunitaire du patient attaque ses propres cellules. Cela peut conduire à des affections articulaires, telle l'arthrite rhumatoïde, des problèmes rénaux, circulatoires et nerveux [6,8].

I.4) Généralités sur le nickel

Le nickel, cuivre du diable ou cuivre de Saint Nicolas, a été découvert par Axel Fredrik Cronstedt (Suède) en 1751 [1,11]. C'est un métal gris-argent, dur mais malléable. Il réagit avec les acides mais pas avec les bases. Il peut être rendu brillant par polissage.

Les sources alimentaires majoritaires de nickel sont le chocolat, les fruits secs et les légumineuses. Le nickel est largement utilisé, depuis de nombreuses années, surtout pour la fabrication d'alliages durs, malléables et résistants à la corrosion, d'enduits, des pièces de monnaie, de catalyseurs, d'appareils et instruments pour laboratoires de chimie, de thermopiles, d'accumulateurs Ni-Cd [12] et de matériaux magnétiques [1,11].

I.4.1) Propriétés physico-chimiques

Nombre atomique: 28

Groupe: 10

Période: 4

État physique (20°C): solide

Configuration électronique: [Ar] 3d⁸ 4s²

Masse atomique relative: 58.6934

Nombre d'oxydation: +2

Rayon atomique: 124.6 pm

Densité (g/dm³): 8902 (298 K)

Volume molaire (cm³/mol): 6.59 (298 K)

Électronégativité: 1.91

Température de fusion 1455 °C

I.4.2) Utilisations

Le nickel est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux. Il est associé au cuivre, au fer et au manganèse pour fabriquer du monel, au fer et au chrome pour donner des aciers inoxydables et du chromel, à l'aluminium, au chrome et au soufre pour obtenir l'alumelle. Il est également employé dans la production d'alliages non ferreux utilisés par exemple dans la fabrication de pièces de monnaie, et d'ustensiles de cuisine. Il est associé au cuivre et au zinc pour fabriquer du maillechort. Il est utilisé dans les batteries alcalines nickel-cadmium, dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques et comme catalyseur en chimie organique. Ses sels sont employés en solution pour le nickelage électrolytique [13].

Les dérivés du nickel sont employés dans la fabrication de poudre de nickel de haute pureté. Ils sont également utilisés comme catalyseurs en synthèse organique, en hydrogénation dans la pétrochimie et pour le nickelage comme réactifs de laboratoire, colorants pour les porcelaines, dans la fabrication de ferrites utilisées dans l'industrie électronique [13].

I.4.3) Données toxicologiques

Le nickel et ses composés sont absorbés par les voies respiratoires et dans une moindre mesure par le tube digestif. Environ 20 à 35 % du nickel inhalé (sous forme de composés peu solubles) sont absorbés dans le sang à partir des voies respiratoires [13]. Les composés solubles du nickel (chlorure, sulfate) sont plus facilement absorbés par le tractus respiratoire.

I.4.3.1) Toxicologie aiguë chez l'homme

Le composé du nickel ayant la plus forte toxicité aiguë est le tétracarbonylnickel. La symptomatologie immédiate se manifeste par des maux de tête, des vertiges, des nausées, des vomissements, de l'insomnie et de l'irritabilité, respiration rapide, cyanose et faiblesse extrême [14].

I.4.3.2) Toxicologie chronique

I.4.3.2.1) Effets systémiques chez l'homme

Les études chez l'homme (et l'animal) indiquent que le système respiratoire est la cible principale de la toxicité du nickel par inhalation. Une augmentation de l'incidence des décès par pathologie respiratoire a été trouvée chez des travailleurs exposés chroniquement à des concentrations supérieures à 0,04 mg de nickel/m³, sous forme de monoxyde ou de métal [13].

Les effets respiratoires étaient de type bronchite chronique, emphysème, diminution de la capacité vitale. Cependant, la toxicité observée ne peut être uniquement attribuée au nickel puisque les travailleurs étaient également exposés à d'autres métaux comme l'arsenic, l'uranium, le fer, le plomb et le chrome.

I.4.3.2.2) Effets cancérigènes chez l'homme

Les différentes études épidémiologiques portant sur les effets cancérigènes du nickel sont basées sur des études faites sur des travailleurs travaillant dans des raffineries. Elles ont mis en évidence une augmentation du risque de cancer du poumon et du nez [13]. L'analyse de la majorité des études épidémiologiques a montré que les cancers du poumon et du nez sont principalement liés à des expositions à des composés peu solubles du nickel pour des concentrations supérieures à 10 mg de nickel/m³. Une incidence plus élevée des cancers du poumon et du nez a été observée chez des travailleurs exposés à la fois à des composés solubles et peu solubles du nickel, en comparaison avec ceux exposés uniquement à des composés peu solubles.

1.4.3) Principales sources d'exposition

Le nickel représente 0,8 à 0,9 % de la croûte terrestre [13]. Il est présent dans divers minerais : la chalcopryrite, la pentlandite, la garniërite et secondairement la niccolite et la millerite. Les principales sources anthropiques sont la combustion de charbon ou de fuel,

l'incinération des déchets, l'épandage des boues d'épuration, l'extraction et la production de nickel, la fabrication de l'acier, le nickelage et les fonderies de plomb.

Les composés du nickel sont présents sous forme particulière dans l'atmosphère, excepté le nickel tétracarbonyle qu'on trouve exclusivement en phase vapeur [13].

I.4.5) Pollution des eaux par le nickel

Les eaux résiduaires industrielles contiennent souvent des quantités considérables de métaux lourds qui mettent en danger la santé public et l'environnement. Des quantités significatives de nickel contaminant des eaux résiduaires sont présentes dans les effluents des usines de nickelage, raffineries, et l'eau de liquide réfrigérant des usines [15].

Les effets nocifs de Ni (II) rendent nécessaire son déplacement des eaux résiduaires avant de les décharger. Pour remédier à ce problème, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'élimination des métaux lourds par différentes techniques, citons la précipitation, l'oxydoréduction et l'adsorption sur des matériaux d'origines naturelles.

I.5) Les argiles

I.5.1) Introduction

Les méthodes conventionnelles de récupération des métaux dissous dans l'eau s'avèrent coûteuses et surtout peu performantes lorsqu'on a affaire à des solutions relativement peu concentrées (de l'ordre de 1 à 100 mg/l).

L'utilisation de matériaux «sorbants » permet d'envisager la récupération des métaux de manière plus efficace et économique [9]. Les matériaux argileux sont abondants à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont, en général, des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques [16]. Les phases minérales pures, dites "minéraux argileux"[17], représentent alors des proportions variables du matériau global. Cependant, des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une plus grande pureté.

I.5.2) Usages des argiles

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules), les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées pour amorcer certaines réactions dans l'industrie chimique (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques) [18]. Dans le raffinage d'huile alimentaire [19], la cosmétique et la médecine (leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés [16,18]). Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets [12].

A cet égard, les argiles ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour des déchets [20] et ce, du fait de leur faible perméabilité, de leur capacité

d'échange de cations. Elles peuvent jouer donc le rôle de piège face aux polluants métalliques ce qui réduit les effets toxiques de différents métaux [21].

I.5.3) Minéralogie des argiles

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium, mais parfois de silicates de magnésium) [1,16]. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Minéralogiquement, les argiles correspondent à des minéraux alumino-silicatés, le plus souvent de la famille des phyllosilicates, qui sont formés de particules dont les unités de bases sont des feuillets de très faible épaisseur (7, 10 ou 14 Å) [17].

- **La couche tétraédrique** : deux cavités sur trois de la couche tétraédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), les cristaux d'alumine s'organisent également en réseaux plan, mais dont les éléments ont la forme d'un octaèdre.

- **La couche octaédrique** : la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, les cristaux de silicate s'organisent en un réseau plan dont ses éléments ont la forme d'un tétraèdre [1].

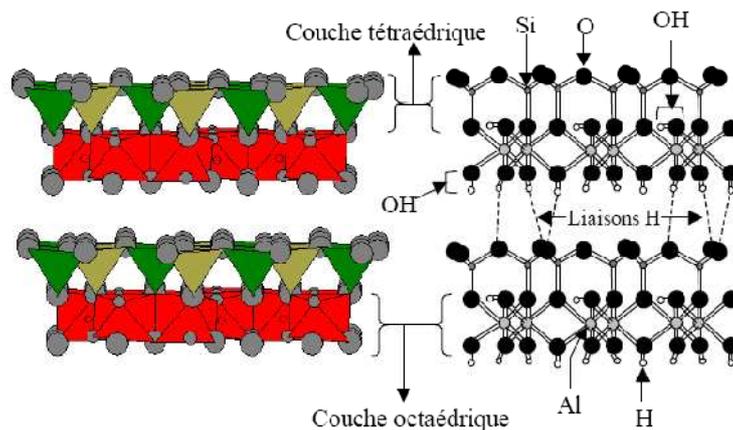


Figure I.1 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux [18]

I.5.4) Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes [1,16] :

- **Minéraux à 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- **Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- **Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.
- **Minéraux interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Les trois familles les plus importantes, parmi l'ensemble d'argiles, sont les kaolinites, les illites et les smectites.

I.5.5) L'organisation texturale des matériaux argileux

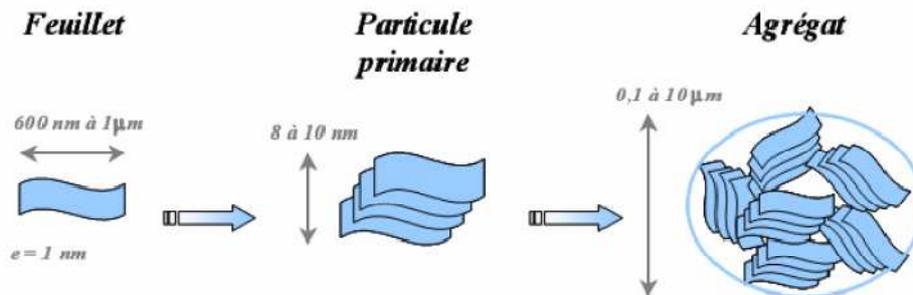


Figure I.2 : Structure multi échelle de la montmorillonite

Les feuillets

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement Macroscopique. Ils sont séparés les uns des autres par une quantité d'eau variable. Ils sont regroupés parallèlement au sein d'édifices que nous appellerons particules (Figure I.2).

La particule

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet.

Une **particule** d'argile résulte de l'empilement face-à-face de quelques cristallites élémentaires; elle n'est formée parfois que d'une seule cristallite [22] (Figure I.2).

L'agrégat

L'agrégat est un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction) (Figure I.2).

I.5.6) Propriétés physico-chimiques

Certaines propriétés physiques et chimiques des argiles méritent d'être soulignées. Elles sont plus ou moins affirmées en fonction du groupe ou sous-groupe d'argiles considéré :

- Une surface importante pour un volume faible,
- Une capacité de gonfler en présence d'eau,
- Une capacité d'échanger des éléments avec leur environnement,
- Une capacité de fixer certains éléments à leur surface,
- Une grande plasticité,
- Une bonne capacité de compaction,
- Une possibilité à constituer un milieu étanche.

I.5.6.1) L'argile en tant que milieu poreux

Deux approches sont utilisées pour les argiles : soit le matériau est considéré comme un milieu bi ou multiphasé composé d'un squelette solide et de pores remplis de fluide, soit le matériau est assimilé globalement à un solide auquel s'applique la mécanique des milieux continus [18]. L'hydratation de la bentonite compactée est limitée par le volume disponible au gonflement de la bentonite, et diffère du gonflement libre de la bentonite, plus communément étudié [23].

I.5.6.2) Comportement rhéologique des argiles

La présence d'espèces adsorbées sur la surface des particules d'argiles et la teneur en matières sèches sont des paramètres susceptibles d'influencer le comportement rhéologique des suspensions à base d'argile [18].

I.5.6.3) Charge des surfaces argileuses

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

- une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans T, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans O), de signe négatif;
- une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe + ou -[24].

La charge électrique, possédée par les particules argileuses, se manifeste essentiellement lorsque ces dernières sont en suspension dans l'eau dans la mesure où les surfaces peuvent réagir avec les ions présents, c'est ce qui est appelé l'adsorption [18] en l'absence, bien entendu, d'accumulation de matière ou formation de précipité à l'interface liquide-solide.

De manière classique, on admet que l'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure des feuillettes d'argile. Dans la littérature, on distingue tout d'abord les charges négatives relativement délocalisées sur les surfaces basales. Cet excédent de charges négatives aurait pour origine les déficits de charges positives dus aux substitutions ioniques au sein de la maille cristalline, ce qui justifie l'appellation de charge permanente de l'argile [18].

I.5.6.4) Propriété du gonflement

Le phénomène de gonflement-retrait, observé pour certaines argiles, est d'origine physico-chimique. Du point de vue macroscopique, ce phénomène est lié à la prise ou au départ d'eau (c'est-à-dire la variation de la teneur en eau). Les argiles sont ainsi souvent qualifiées de roches hydrophiles. Sur ce point, on ne sait pas forcément affirmer si c'est l'arrivée d'eau qui provoque le gonflement, ou bien si c'est le gonflement qui permet l'arrivée d'eau.

- l'eau est susceptible de s'introduire dans un échantillon d'argile sous l'effet de gradients osmotiques ; l'arrivée d'eau induit une augmentation de volume.
- l'arrivée d'eau provoque une évolution de la solution interstitielle (en terme de concentration des différents solutés), et influe sur l'interaction eau-argile expliquée plus haut dans un sens qui

provoque l'écartement des feuillets et donc le gonflement, l'eau s'engouffrant dans l'espace ainsi créé.

Les argiles peuvent rester saturées jusqu'à des valeurs très faibles de l'humidité relative ; deux choses contribuent à cet état de fait :

- une roche argileuse fortement compactée présente essentiellement de petits pores.
- la présence de solutés divers dans l'eau interstitielle, ainsi que la relation eau-roche particulière des argiles abaisse fortement l'activité de l'eau de la roche, renforçant le phénomène précédemment décrit[22].

I.5.6.5) Rétenion des métaux par les argiles

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide. Ces mécanismes sont [25,16] :

a- La précipitation

Engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral. Elle résulte d'une rupture de sursaturation, après nucléation hétérogène.

b- L'absorption :

Correspond à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide.

c- L'échange d'ion :

Correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable, par un ion présent à l'état dissous par mécanisme d'échange d'ions. Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles [18]. La phase solide, imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution.

d- L'adsorption :

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenues dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimiques. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté.

I.5.6.6) Affinité des métaux lourds

1.5.6.6.1) Capacité d'Echange Cationique (CEC)

Le mécanisme d'échange cationique est constitué par le passage d'un cation de la solution à la surface du feuillet (ou adsorption) et d'un autre effectuant le passage inverse de façon à maintenir la neutralité électrique[25].

La capacité d'échange cationique (CEC) mesurant la capacité d'une argile à échanger des cations [26] permet de quantifier les propriétés d'échange d'un minéral argileux vis-à-vis des cations[18].

I.5.6.6.2) Mesure de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

Plusieurs méthodes pour déterminer la CEC ont été engendrées. Au début, la détermination de la CEC des argiles a été effectuée en saturant l'argile par un cation puis en éliminant l'excès du sel utilisé pour le traitement. Ce cation est échangé par plusieurs cycles d'échange/lavage par un autre cation [16]. Les solutions recueillies sont employées pour la détermination de la quantité du cation remplacé. Une autre méthode a été engendrée en saturant l'argile avec les ions NH_4^+ .

I.5.6.6.3) Les paramètres qui influent sur la CEC

La CEC est une valeur généralement stable. Elle peut cependant varier légèrement à long terme, si le taux de matière organique diminue [27]. La CEC varie avec les conditions de pH car les protons H^+ entrent en compétition avec les autres cations pour se fixer sur les sites échangeables [26]. En effet, l'activation acide attaque profondément la structure des feuillets des argiles et libère en solution certains métaux tels que Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{++} , Na^+ . Cette activation permet l'augmentation de la surface spécifique et l'abaissement de la capacité d'échange cationique et la génération des sites actifs d'adsorption [28]. Elle varie également avec le coefficient de sélectivité des cations.

Pour les argiles, il existe deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

CEC interne : Elle est due à la présence de substitutions isomorphiques. La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite.

CEC externe : les argiles présentent une structure en feuillets, c'est grâce à des liaisons faibles, de type Van der Waals, que ces feuillets sont solidaires. Ceci leur permet une certaine mobilité les uns par rapport aux autres, surtout sous l'action de liquides polaires (eau, alcool, glycol).

I.5.7) La bentonite

Le terme bentonite désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement [17,1], composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite (minimum 70 %) [29]. Elle se rencontre dans la nature sous forme de mélanges très hétérogènes. Sous sa forme brute naturelle, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée de jaune[25]. Son grain est extrêmement fin. C'est une terre dotée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initial) [1]. Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur [17].

La bentonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Sa structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celles d'Hoffmann, d'Edelmann et de Mc Conald.

Hypothèse d'HOFMANN-HENDRICKS-MARSHALL

D'après Hoffmann et coll [1], la montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, composé d'unités structurales dites "feuillet"; celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (silice-oxygène). Certains atomes d'oxygène sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH⁻.

Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs (Na⁺, Ca²⁺) se placent dans les intervalles entre feuillet. Les bentonites diffèrent les unes des autres par la teneur en impuretés formées, généralement, de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn, Si. On parle, ainsi, de bentonite-Na, de bentonite-Ca,...etc. D'autres substitutions peuvent avoir lieu dans la couche d'octaèdres, c'est le cas du groupe hydroxyle OH⁻ qui prend la place des atomes d'oxygène et inversement.

Hypothèse de Mc Conald

Mc Conald [30], quant à lui, a proposé en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'ions oxygène de la couche silice sont remplacés par des groupements OH⁻ qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion Si⁴⁺ ou Al³⁺.

Hypothèse d'Edelmann

Edelmann et coll [1] ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium dans les deux couches sont orientés dans des directions opposées. Les mêmes auteurs mentionnent, que dans certains de ces tétraèdres de silicium, des groupements hydroxyle prennent la place des atomes d'oxygène.

Les bentonites se composent d'un mélange de smectites (principalement montmorillonites) et d'illite.

I.5.7.1) Activation de la bentonite

A l'état brut, la plupart des argiles ont des faibles capacités sorptionnelle. Les processus de fixation pourraient notablement varier par le fait de l'activation de la bentonite. Les phénomènes de complexation ou d'échange ioniques en surface pourraient ainsi avoir lieu compétitivement à la phase de diffusion (transfert de masse interne)[31].

Diverses méthodes d'activation influent sur cette capacité sorptionnelle. Ainsi, des bentonites activées de diverses façons ont pu servir dans différents domaines et particulièrement comme support catalytique. Les différents modes d'activation sont.

I.5.7.1.1) L'Activation thermique

L'activation thermique enlève les molécules d'eau qui sont retenus par l'argile[32] et de ce fait le pouvoir adsorbant de l'argile augmente grâce d'une part à la libération de ces sites actifs occupés par l'eau[1] et d'autre part à l'élimination du carbonate de calcium qui se décompose en

chaux et gaz carbonique. Tout cela provoque la transformation des pores (surface spécifique) et par conséquent un changement dans la capacité sorptionnelle de l'argile [25].

I.5.7.1.2) L'Activation chimique

L'amélioration de la capacité sorptionnelle des bentonites traitées par les acides est due essentiellement à la formation de la « bentonite H^+ » [25,1] qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium. Aussi l'activation chimique des argiles par traitement acide est due au développement des pores après une dissolution uniforme du réseau, de façon à ce qu'il ait exactement un atome de silicium pour un atome d'aluminium; lorsque la solution est saturée en silicium, l'aluminium continue à se dissoudre et disparaît du réseau, ce qui entraîne l'effondrement.

I.5.7.1.3). L'Activation par échange de cations

Les argiles en général et, la bentonite en particulier, présentent une capacité d'adsorber certains cations et de les retenir dans les conditions d'échange.

Il existe plusieurs facteurs qui favorisent l'échange de cations. Cela dépend notamment :

- de la présence de charges libres,
- de la proportion des charges libres,
- du nombre de liaisons cassées et de la dimension des particules,
- de l'existence de groupes hydroxyles.

I.5.7.2) Usages de la bentonite

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

- La capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau,
- La possibilité d'échange des cations,
- La présence des charges négative sur la surface [33],
- Large disponibilité dans la nature.

Les applications des argiles à Montmorillonite résultent de leurs propriétés de gonflement et d'échange. Leurs possibilités élevées d'adsorbant ont trouvé des applications de large-gamme non seulement dans l'industrie, mais également en tant qu'excellents matériaux absorbants des métaux lourds et des bactéries.

Nous pouvons rappeler quelques uns des domaines dans lesquels les bentonites sont couramment employées [25,1, 8] :

- La fabrication des boues de forage.
- La fabrication des moules de fonderie.
- Le bouletage du minerai de fer.
- Le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment.
- L'industrie du pétrole comme catalyseurs de cracking et de reforming.
- L'agriculture comme support de produits insecticides et fongicide.
- Adjuvant pour nourriture animale.

- Dégraissant et décolorant [34, 35].
- comme additif aux amendements des sols [29].

Cette simple énumération indique d'une façon exhaustive la variété des utilisations de ce matériau [8].

A decorative red border with a wavy, scalloped top and bottom edge, enclosing the text.

**THEORIE DE RETENTION DES
METAUX PAR LES SOLIDES**

II.1) Introduction

Tous les matins, la seule solubilisation du morceau de sucre dans une tasse de café fait appel à différents mécanismes de transfert de matière, qui font que la dissolution du morceau de sucre soit plus ou moins rapide. Il y a une évolution spontanée vers l'uniformité de toute hétérogénéité de concentrations de sucre dans la tasse de café (figure II.1). Même sans agitation, le sucre se dissout après un temps suffisamment long.

La matière peut être transportée par :

Le mouvement du fluide (transport convectif) : sous l'effet duquel les particules se déplacent avec une certaine vitesse moyenne v et sont ainsi entraînées d'une région de l'espace à une autre.

Le gradient de concentration : diffusion des zones concentrées vers des zones de concentrations plus faibles (transport diffusif) ou encore sous l'effet de force externe (sédimentation sous l'effet de la gravité, migration électro-phorétique de soluté chargé sous l'effet d'un champ électrique) [36].

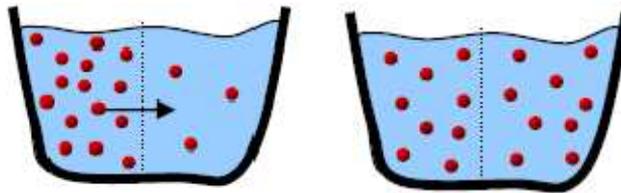


Figure II.1 : Diffusion de la zone concentrée vers la zone faiblement concentrée

II.2) Le processus de diffusion

La diffusion désigne la tendance naturelle d'un système à rendre homogènes les concentrations des espèces chimiques en son sein. C'est un phénomène de transport irréversible qui se traduit par la migration d'espèces chimiques dans un milieu. Sous l'effet de l'agitation thermique, on observe un déplacement des constituants des zones de fortes concentrations vers celles de faibles concentrations. D'un point de vue phénoménologique, ce phénomène est, dans beaucoup, de cas régi par la loi de Fick [37].

II.2.1) Théories de transfert entre phases

Plusieurs théories et modèles ont été développés pour expliquer le processus de transfert de matière entre phases. Toutes ces théories supposent qu'à l'interface la résistance au transfert est nulle et que l'équilibre thermodynamique est atteint quasi instantanément. La turbulence de la phase continue qui sera d'autant plus élevée que la différence de densité entre les deux phases est grande ce qui permet de réduire la résistance externe [38].

a. La théorie de Lewis et Withman (Modèle de la couche limite)

Ce modèle repose sur l'hypothèse que les zones où sont localisées les résistances au transfert peuvent être remplacées par deux couches de chaque côté de l'interface, dans lesquelles se fait le transfert par diffusion moléculaire. La phase considérée est partagée en deux régions distinctes :

- Le cœur de la phase où l'agitation turbulente homogénéise les concentrations,
- Une couche mince au voisinage de l'interface, dite couche limite, où le fluide est en écoulement laminaire. Le transfert de matière est gouverné dans cette couche (La résistance au transfert de matière est localisée dans cette couche) limite par la diffusion moléculaire unidirectionnelle et stationnaire. L'équilibre est réalisé à l'interface.

b. Théorie de la pénétration

Emise par Higbie, en 1935, cette théorie est fondée sur les hypothèses suivantes :

- Le cœur de la phase à laquelle on applique le modèle est parfaitement agité,
- Des éléments issus du cœur viennent à l'interface, ils y séjournent tous un temps identique au cours duquel ils échangent de la matière avec l'autre phase par des mécanismes de diffusion moléculaire unidirectionnelle, avant de retourner se mélanger avec le cœur de la phase,
- Les éléments fluides viennent séjournier à la surface durant un temps très court pendant lequel s'effectue le transfert, si bien que le régime permanent n'a pas le temps de s'établir,
- L'équilibre est réalisé à l'interface [38].

c. Théorie de pénétration avec renouvellement de l'interface **Modèle de Danckwerts**

Le modèle de Danckwerts repose sur les mêmes hypothèses que le modèle de pénétration, sauf que la probabilité de renouvellement de l'interface est constante, c'est-à-dire la probabilité de remplacement d'un élément participant à l'échange est indépendante de la durée de son temps de séjour à l'interface [38].

d. Modèle de Toor et Marchelo

Partant de l'idée de Danckwerts sur la distribution des temps de séjour, ces auteurs admettent que si la durée de vie de l'élément de fluide à la surface est suffisamment longue, le régime permanent a le temps de s'établir. Ainsi, pour les faibles temps de séjour, le système obéit à la théorie de la pénétration, alors que pour les temps de séjour relativement longs, le système satisfait le modèle de film [38].

II.3) Rétention du Nickel par la bentonite

La sorption de Ni^{2+} sur la montmorillonite est compliquée et fait appel à plusieurs mécanismes différents tels que l'échange ionique, la complexation extérieure (sphère interne et sphère externe), précipitation, et diffusion dans les micropores de particules [39].

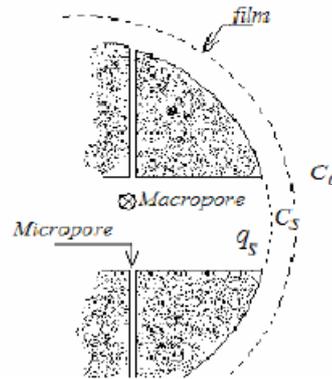


Figure II.2 Schéma d'une coupe d'un grain d'adsorbant

L'adsorption des ions du nickel Ni^{2+} de la phase aqueuse sur la bentonite se fait par les étapes suivantes (figure II. 2) :

1. Le transfert de masse externe

Diffusion à travers le film liquide entourant les particules pleines (processus commandé par un coefficient externe de transfert de masse). Cette étape implique le transfert de l'adsorbat de la phase liquide à la surface de la particule d'adsorbant [40].

2. Le transfert de masse interne

Diffusion au sein de la particule par le mécanisme de diffusion de pore (diffusion intra particule). Cette étape implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant [40].

3. L'adsorption

Adsorption physique ou chimique à un emplacement interne. Cette étape est en général extrêmement rapide. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption faisant ainsi intervenir les paramètres classiques du transfert de masse (diffusivité moléculaire, nombre de Reynolds...) auxquels s'ajoute éventuellement la contribution tourbillonnaire en cas de passage turbulent de l'adsorbat sur l'adsorbant [40].

II.3.1) Le transfert de masse interne

II.3.1.1) Mécanismes de diffusion dans les solides poreux

Friedman et Kramer attribuent deux causes au retard de la diffusion dans un solide :

- Résistance additionnelle due à la proximité des molécules diffusantes aux parois des capillaires,
- Une augmentation de la vitesse du milieu due dans un certain cas à la dégradation du solide.

La diffusion poreuse peut s'effectuer par l'un des trois processus suivants :

- La diffusion moléculaire,
- La diffusion de Knudsen,
- La diffusion surfacique.

Afin de définir les différents régimes de diffusion, on utilise le nombre de Knudsen « N_k » (figure II.3) qui permet de comparer le libre parcours moyen des molécules « λ » au diamètre des pores « d_p » [41].

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad \text{II. 1}$$

Où, n est le nombre de moles,

d : le diamètre des molécules,

Le nombre de Knudsen est défini par :

$$N_k = \frac{\lambda}{d} \quad \text{II. 2}$$



Figure II-3 : Les régimes de diffusion

Pour $N_k < 10^{-2}$, le régime est moléculaire, il est rencontré généralement dans le cas des liquides.

Pour $N_k > 10$, le régime est de Knudsen

a. La diffusion moléculaire

Quand la dimension des pores est importante (plusieurs fois le libre parcours moyen de la molécule) et quand la concentration moléculaire est élevée, le nombre de chocs entre molécules est très supérieur au nombre de chocs molécule-paroi. Dans ce cas, la diffusion est de type moléculaire [42]. A cause de leur structure complexe, on considère souvent le milieu hétérogène des solides poreux comme un milieu pseudo homogène, et on définit ainsi un coefficient de diffusion apparent D_a [38,43].

$$D_a = \frac{\varepsilon D}{\tau} \quad \text{II. 3}$$

Avec :

ε : le taux de vide interstitiel,

τ : le facteur de tortuosité des pores,

D : le coefficient de diffusion dans le fluide.

b. Diffusion de Knudsen

La diffusion de Knudsen a lieu lorsque la probabilité de chocs entre les molécules et la paroi est supérieure à la probabilité de chocs entre molécules. Elle n'est prépondérante que dans le cas d'un solide poreux. Il peut y avoir un régime transitoire entre deux régimes quand la probabilité de choc entre les molécules est de même ordre que la probabilité de chocs molécules parois [38, 43,41].

c. Diffusion surfacique

Des molécules adsorbées sur une surface solide présentent une très grande mobilité. Le transfert de matière par mouvement moléculaire sur la surface est appelé diffusion surfacique (ou de surface). La diffusion se produit dans le sens des concentrations décroissantes sur la surface. Son influence n'a pas été mise en évidence dans les processus d'adsorption ou d'échange d'ions [43].

II.3.1.2) Théorie mathématique de la diffusion [44]

Le transfert de chaleur par conduction est aussi dû aux mouvements aléatoires des molécules, et il apparaît aussi une analogie entre le transfert de matière et le transfert de chaleur. Cette analogie a été constatée par Fick qui a quantifié la diffusion en adoptant l'équation mathématique de conduction de chaleur développée par Fourier quelques temps auparavant. La théorie de diffusion de Fick concerne les milieux isotropes, et elle est basée sur la proportionnalité du flux de diffusion de matière par unité de surface et du gradient de la concentration, c'est-à-dire :

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{II. 4}$$

Avec :

F : le flux de transfert de matière par diffusion et par unité de surface,

X : la coordonnée spatiale de la section normale au flux de transfert,

C : la concentration de la substance diffusante,

D : le coefficient de diffusion.

L'apparition du signe (-) du terme de droite de l'équation (II.4) est due au fait que la diffusion se fait dans la direction des faibles concentrations.

a. Equation différentielle de la diffusion

L'équation fondamentale de la diffusion dans un milieu isotrope est dérivée de la loi de Fick que décrit l'équation (II.4) [45]. Soit l'élément de volume V représenté par la figure II.4 :

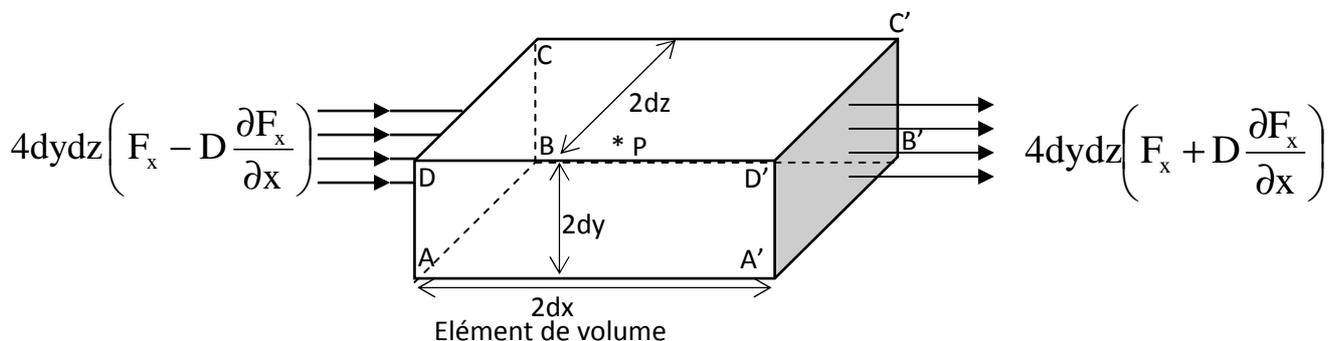


Figure II.4 : Démonstration mathématique de l'équation fondamentale de la diffusion

Et soit C, la concentration de la substance diffusante au centre P(x,y,z) du volume parallélépipédique V. Le flux de la substance diffusante entrant à travers la surface ABCD au point x-dx est donné par :

$$4dydz \left(F_x - D \frac{\partial F_x}{\partial x} \right) \text{ avec } F_x \text{ le flux de transfert à travers la surface parallèle à ABCD en } x.$$

De manière similaire, le flux de substance diffusante quittant le volume V en x+dx à travers A'B'C'D' est donnée par : $4dydz \left(F_x + D \frac{\partial F_x}{\partial x} \right)$.

La contribution du couple de surfaces ABCD et A'B'C'D' à l'accumulation de la substance diffusante dans s'obtient par la différence entre l'entrée et la sortie et elle s'évalue à :

$$-8dx dy dz \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} \right); \text{ De même, la contribution des autres couples de surfaces est :}$$

$$-8dx dy dz \left(\frac{\partial F_y}{\partial y} \right) \text{ suivant } y \quad \text{et} \quad -8dx dy dz \left(\frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \text{ suivant } z.$$

Par ailleurs, le flux d'accumulation de la substance diffusante dans le volume V est égale à $8dx dy dz \frac{\partial C}{\partial t}$.

Un simple bilan de matière sur le volume V dans le cas où il n'y a ni consommation ni création de la substance diffusante conduit à :

Entrée – Sortie = Accumulation

$$-8dx dy dz \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) = 8dx dy dz \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0 \quad \text{II. 5}$$

On introduit l'équation (II.4) pour chaque direction de l'espace, l'équation (II.5) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) = 0 \quad \text{II. 6}$$

par l'usage de l'analyse vectorielle :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \text{grad}(C)) \quad \text{II. 7}$$

a.1. Equation différentielle de la diffusion dans une sphère

Le changement de variables $x = r.\sin(\theta).\cos(\phi)$, $y = r.\sin(\theta).\sin(\phi)$ et $z = r.\cos(\theta)$ et on considère un élément de volume sphérique de cotés $dr, r.d\theta, r.\sin(\theta)d\phi$ l'équation de diffusion (II.6) dans une sphère devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin(\theta) \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin(\theta)^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right) \quad \text{II. 8}$$

II.3.2) Transfert d'une espèce avec réaction chimique

Soit A la substance qui diffuse dans le volume V en mouvement dans l'espace avec une vitesse v , C_A la concentration de A dans le volume V, R_A la quantité de substance qui se transforme dans V et N_A le flux de substance traversant la surface englobant le volume V.

L'équation de bilan de matière devient dans ce cas [45] :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (vC_A) + \nabla \cdot N_A = R_A \quad \text{II. 9}$$

$$\nabla \cdot (vC_A) = C_A \nabla \cdot v + v \cdot \nabla C_A \quad \text{II. 10}$$

Si on considère que le fluide est incompressible, alors $\nabla \cdot v = 0$ on aura $\nabla \cdot (vC_A) = v \cdot \nabla C_A$.

L'équation différentielle de la diffusion (II.6) développée par Fick pour un milieu isotrope où on considère le coefficient de diffusion D constant s'écrira : [45]

$$\nabla \cdot N_A = -D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) \quad \text{II. 11}$$

La relation (II.11) devient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad \text{II. 12}$$

Pour un élément de volume sphérique l'équation (II.12) s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_\phi \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial C_A}{\partial \phi} \\ = D \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial C_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \phi^2} \right) \\ + R_A \quad \text{II. 13} \end{aligned}$$

II.3.2.1) Application de l'équation de bilan de matière à la diffusion-réaction dans les solides poreux

L'équation (II.13) décrivant le transfert de matière dans une sphère n'est pas facilement maniable, certaines hypothèses doivent être émises de manière à la rendre assez

maniable sans pour autant altérer la représentation mathématique du phénomène de transfert de matière.

Hypothèses simplificatrices

La géométrie de la sphère étant symétrique nous laisse considérer que le transfert de matière se fait de manière symétrique. Cette hypothèse est équivalente à dire qu'il n'y a pas de variation de la concentration suivant θ et θ , ainsi :

$$\frac{\partial C_A}{\partial \theta} = \frac{\partial C_A}{\partial \theta} = 0 \quad \text{II. 14}$$

Donc l'équation (II.13) se ramène à :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} = D \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right) + R_A \quad \text{II. 13.1}$$

L'écoulement au sein de la sphère est très lent, ceci nous amène à négliger la vitesse d'écoulement suivant le rayon et à considérer $v_r \approx 0$.

L'équation (II.13.1) se simplifie encore et devient : [45]

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + R_A \quad \text{II. 13.2}$$

II.3.2.2) Diffusion dans les milieux anisotropes

Dans le cas d'un milieu anisotrope, les propriétés varient dans les différentes directions de l'espace et la direction du flux de diffusion n'est pas toujours normale à la surface par laquelle se fait la diffusion. Ainsi, pour un milieu anisotrope, le flux de diffusion, suivant une direction de l'espace, dépend du flux de diffusion dans les autres directions et il est proportionnel au gradient de concentration dans chaque direction et l'on écrit :

$$\begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C}{\partial x} \\ \frac{\partial C}{\partial y} \\ \frac{\partial C}{\partial z} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{bmatrix}$$

Avec D_{ij} coefficients de diffusion ; $i=1..3$ et $j=1..3$.

II.3.3) Diffusion non Fickienne

Le comportement du processus de diffusion de beaucoup de polymères ne peut être décrit adéquatement par la loi de Fick, et en particulier quand la diffusion de substance cause le gonflement du polymère [46] .

En général, les polymères dits « polymères vitreux » présentent une diffusion de comportement non Fickien. La déviation du comportement Fickien serait due au changement de la structure du polymère en réponse à l'adsorption ou à la désorption des molécules qui diffusent. Les anomalies de diffusion sont directement liées à l'influence du changement de la structure du polymère sur la solubilité et la mobilité des molécules [44].

II.3.4) Coefficient de diffusion dans les solides

En considérant une seule dimension, le coefficient de diffusion est défini comme étant le flux de transfert de la substance diffusante normal à une surface unité d'une section considérée, divisé par le gradient de concentration dans cette section, donnée par l'équation (II.4).

a. Types de coefficients de diffusion [47]

Bien que le symbole simple D ait été employé pour dénoter le coefficient de diffusion, il y a plusieurs variantes de cette propriété. Elles sont classifiées comme suit :

- **Le coefficient de diffusion d'individuel, D_{self}**

Cette propriété se rapporte à la migration des atomes d'un élément pur ou du cation ou anion d'un solide ionique en l'absence d'un gradient de concentration. La diffusivité d'une espèce chimique à dilution infinie dans un solvant peut être décrite par un **coefficient d'autodiffusion** (self-diffusion coefficient) D_0 [23]. Selon les lois de Fick, si C est la concentration de l'espèce étudiée et J_x le flux diffusif dans la direction x (en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), on peut écrire [44] :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = -\frac{\delta J_x}{\delta x} = D_0 \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad \text{II. 15}$$

- **Le coefficient de diffusion de traceur D_{tr}**

Cette diffusivité est sujette aux mêmes conditions que le coefficient d'autodiffusion excepté que certains des atomes sont les isotopes radioactifs de l'élément ou de l'ion de centre serveur. La mesure de D_{tr} exige un gradient (et par conséquent un flux) du traceur.

- **Coefficient de diffusion intrinsèque**

Le coefficient de **diffusion effectif (D_e)** dans un matériau poreux parfois nommé coefficient de **diffusion intrinsèque** [23] est défini par l'expression suivante de l'équation II.16. Si C_{tr} est la concentration du traceur dans une solution aqueuse en équilibre avec le matériau poreux et J_x est le flux diffusif de traceur en ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) dans la direction x , alors :

$$J_x = -D_e \frac{\delta C_{\text{tr}}}{\delta x} \quad \text{II. 16}$$

- **Le coefficient de diffusion mutuel \tilde{D}**

Ce type de coefficient de diffusion s'appelle également le coefficient du produit chimique ou de l'inter-diffusion [47]. Les diffusivités intrinsèques et le coefficient de diffusion mutuel sont reliés par l'équation II.17 ci-dessous :

$$\tilde{D} = X_B D_A^{\text{In}} + X_A D_B^{\text{In}} \quad \text{II. 17}$$

- **Le coefficient de diffusion apparent D_a**

Le coefficient de diffusion apparent, égal à la diffusivité apparente si celle-ci est constante et uniforme, est défini par la relation suivante [44]:

$$-J_x = D_a \frac{\delta C^*}{\delta x} \quad \text{II. 18}$$

C^* est la concentration d'une espèce chimique (en moles par volume de matériau poreux) présente à l'état de trace (i.e., un traceur), sa diffusivité apparente (D_a)

II.4) L'adsorption

L'adsorption est un processus qui se produit quand un gaz ou un corps dissous de liquide s'accumule sur la surface d'un solide ou d'un liquide, formant un film moléculaire ou atomique. Il est différent de l'absorption, dans laquelle une substance répend dans un liquide ou un solide pour former une solution.

Bien que l'adsorption ait été employée comme processus physico-chimique [49] depuis longtemps, elle s'est avérée être une technique alternative pour récupérer les ions métalliques des eaux usées [50].

Selon la nature des phases en contact, on peut rencontrer différents types d'interfaces (gaz-solide, liquide-solide ou gaz-liquide). Suivant la quantité d'énergie dégagée [51] et la nature des forces mises en jeu, deux types d'adsorptions peuvent être mises en évidence.

La physisorption ou adsorption physique qui est un type d'adsorption dans laquelle l'adsorbant adhère à la surface de l'adsorbat seulement par des interactions de Van der Waals (intermoléculaire faible).

La sorption chimique qui est un type d'adsorption par laquelle une molécule adhère à une surface de l'adsorbant par la formation d'une liaison chimique. Ce type d'adsorption est, en général, irréversible [40].

II.4.1) La Cinétique d'adsorption

La fixation des métaux est souvent décrite comme un processus dépendant du temps. La cinétique d'adsorption des cations se décompose en deux phases distinctes [40], la première phase rapide est une adsorption sur la surface extérieure. La deuxième phase, beaucoup plus lente, est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur du solide. Le métal forme alors de façon quasi-irréversible plusieurs liaisons de forte intensité avec des sites de fixation internes. Cette irréversibilité de la fixation se traduit par une hystérésis d'adsorption-désorption. L'équilibre d'adsorption dépend surtout de la vitesse de transfert qui dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne

opposées au transfert). On admet que ce sont les étapes de transfert de matière externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption régie par [14] :

- Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence,
- La concentration du soluté,
- La surface offerte et qui est liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.

II.4.2) Effet du pH

Particulièrement étudié par (Di Xu, et coll ,2007[52], Jun Huet coll 2008[53], SHAO Da Dong, et coll 2008[54], Q.H. Fan , et coll 2008[12], le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des cations métalliques sur des substrats minéraux. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition des cations.

Les études bibliographique indiquent que l'adsorption du nickel sur la bentonite est fortement dépendante du pH et de la concentration ionique [39, 52,54]. Le pH pourrait donc notablement influencer la fixation du nickel sur la bentonite comme il est signalé pour d'autres métaux tels que le cadmium [55], le césium [46], le fer [29,32,54], le plomb [54,57] et le chrome [58].

II.4.3) Etude thermodynamique et effet de la température

Di Xu, et coll [52] étudiaient les isothermes d'adsorption de Ni^{2+} sur la montmorillonite aux différentes températures et ont remarqué que l'isotherme d'adsorption à température élevée est plus haute que celle à basse température, c'est-à-dire que l'adsorption de Ni^{2+} sur la montmorillonite augmente avec l'élévation de la température. Une interprétation possible de l'adsorption est que les ions Ni^{2+} sont bien hydratés et pour s'adsorber sur montmorillonite, ils doivent perdre leur coquille d'hydratation, et ce processus de déshydratation a besoin d'énergie. Le même type de comportement a été rapporté par S.S. Tahir et coll[19] et Q.H. Fan et coll [12].

II.4.4) Modélisation des interactions physico-chimiques de surface

Les interactions solides/solution sont à la base des phénomènes de sorption des métaux lourds par des solides minéraux. Dans le cas de milieux poreux physiquement hétérogène, des processus physiques de rétention peuvent affecter le transfert d'un soluté réactif ou non. De ce fait, si le soluté en migration est réactif, des fixations plus ou moins réversibles sur la matrice vont intervenir.

De nombreux modèles existent pour décrire les différentes situations de rétention. Ils reposent tous sur un nombre limité de principes descriptifs et peuvent être regroupés en différentes catégories illustrées par la figure II.5.

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature [59] :

- Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface entre les ions et la surface chargée du matériau. Ce type met en jeu des sites acides localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution [52].

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

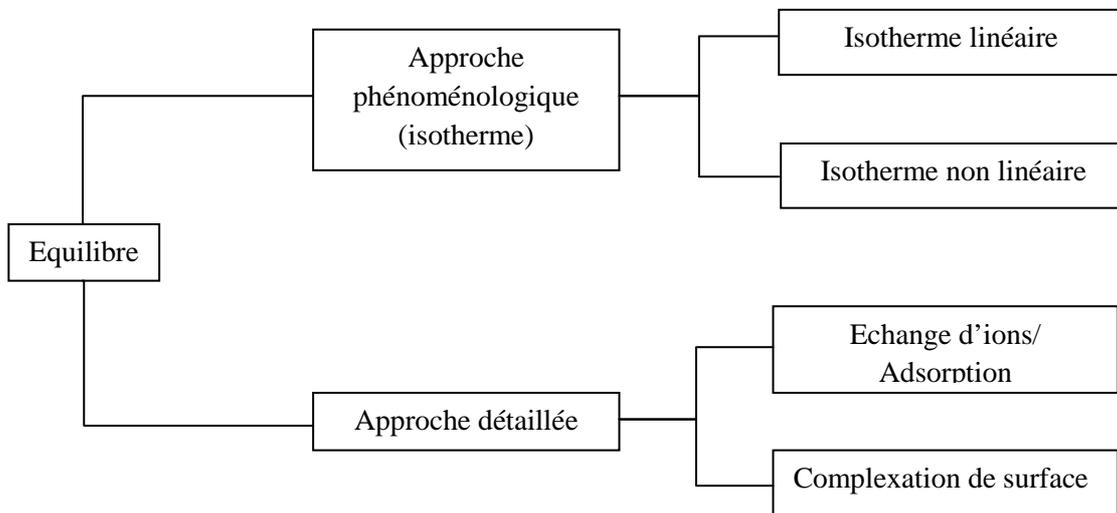


Figure II.5 Approche de classification des différents modèles de rétention.

II.4.4.1) Modélisation basée sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local

Les processus d'adsorption peuvent être modélisés à partir de modèles d'équilibre basés sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local ou avec des modèles cinétiques. Cette hypothèse consiste à considérer que les mécanismes d'adsorption sont instantanés par rapport aux échelles de temps caractéristiques de la rétention ou de la désorption [23]. Cette hypothèse assure alors que l'équilibre prévaut localement.

II.4.4.2) Les modèles d'équilibre par isotherme d'adsorption

La modélisation de l'adsorption, d'un soluté en phase liquide sur un matériau solide, emprunte certaines relations utilisées pour l'étude de l'adsorption de gaz sur un oxyde métallique dans des conditions réversibles. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat [16].

Les données bibliographiques montrent que les modèles de Freundlich et de Langmuir, initialement utilisés pour étudier l'adsorption de gaz à la surface des solides sont les plus fréquemment employés et décrivent convenablement le phénomène d'adsorption des métaux lourds sur la bentonite (Z. Klika, et coll 2006[46]) ; SHAO Da Dong, et coll 2008[54], S.S. Tahir, et coll 2005[60], D. M. Manohar, et coll 2005[48]).

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par différents chercheurs a permis dès 1940, de proposer cinq types d'isothermes (figure II.6) [15 ,49].

- **Isotherme de type I :**

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à micro pores de diamètre inférieur à 25 Å.

- **Isotherme de type II :** C'est la plus fréquemment rencontrée, elle s'obtient sur des solides peu poreux ou à macro pores supérieurs à 500Å°. Les poly couches apparaissent une fois que la surface est entièrement recouverte d'une couche mono moléculaire.

- **Isotherme de type III :** Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte d'une couche mono moléculaire.

- **Isotherme de type IV :** Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000Å°. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches poly moléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un ménisque.

- **Isotherme de type V :** Cette isotherme est similaire à l'isotherme du type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la poly couche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. C'est une isotherme très rare, caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV.

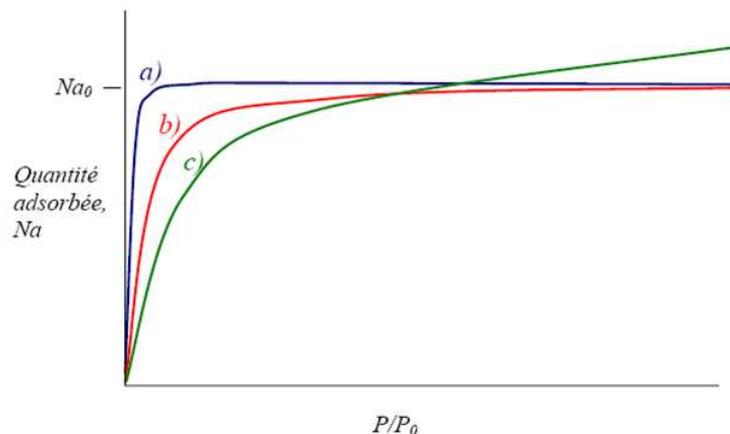


Figure II.6 représentation schématique des isothermes de type I

a. Isotherme d'adsorption linéaire

L'adsorption d'un métal peut souvent être considérée comme linéaire lorsque sa concentration est faible et le domaine de validité de cette hypothèse est souvent restreint. L'isotherme linéaire est la plus simple des modèles empiriques[18].

$$q_e = K_d \cdot C \quad \text{II.19}$$

avec:

q_e : quantité de l'espèce adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

C: concentration de l'espèce en solution à l'équilibre [mol/l]

K_d : coefficient de distribution (m^3/kg), supposé constant dans la zone de concentration C.

Cette relation repose sur les hypothèses suivantes :

- La capacité d'adsorption du milieu est illimitée,
- L'affinité chimique des sites réactionnels est constante..

La description de l'adsorption à l'aide d'un coefficient de distribution présente l'avantage de la simplicité.

b. Isotherme d'adsorption de Freundlich mono composé

L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique [23], qui contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites. Elle peut être appliquée à une adsorption non idéale sur les surfaces hétérogènes comme la sorption multicouches et elle est exprimée par les équations suivantes [62] :

$$q_e = K_F \times C^n \quad \text{II.20}$$

Avec :

K_F : coefficient d'adsorption,

n : intensité d'adsorption ($0 < n < 1$) pour une adsorption favorable de type I.,

Les coefficients K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme.

$$\log q_e = \log K_F + n \times \log C \quad \text{II.21}$$

A partir de ces données, il est possible de déterminer par régression le coefficient K_F qui intègre une certaine variabilité des propriétés du solide et des conditions opératoires, en particulier la C.E.C et le pH opératoire. Cela confère théoriquement à l'isotherme obtenue un certain potentiel d'adaptation.

c. Isotherme de Langmuir

En 1916, Irving Langmuir a édité une isotherme pour des gaz adsorbés sur les solides [61], qui a maintenu son nom. C'est une isotherme empirique dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. L'équation de Langmuir est probablement mieux connue et l'isotherme d'adsorption la plus largement appliquée [62]. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est basée sur l'hypothèse que l'adsorption maximum correspond à la monocouche saturée des molécules d'adsorbant sur la surface d'adsorbant avec de l'énergie constante [63].

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad \text{II.22}$$

L'équation linéaire prend la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad \text{II.22.1}$$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir(L/g) .

K_L donne la capacité de saturation théorique de monocouche. Les dispositifs essentiels de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimés en termes de séparation appelés constantes sans dimensions R_L , également appelée le paramètre d'équilibre qui est défini par l'équation suivante [62] :

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad \text{II. 23}$$

Avec :

C_0 : la concentration initiale en adsorbant (mg/L) et a_L (L/mg) est le connexe constant de Langmuir à l'énergie de l'adsorption. La valeur R_L indique la forme des isothermes pour être soit défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) soit irréversible [62].

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert des hypothèses :

- Un seul type de sites de surface de l'adsorbant est uniforme, c'est à dire tous les emplacements d'adsorption sont égaux,
- Un seul type d'adsorbant,
- Réaction instantanée et réversible,
- Pas d'interactions entre les espèces adsorbées.
- Les molécules adsorbées n'agissent pas les unes sur les autres,
- La cinétique d'adsorption ou de désorption ne dépend pas de l'occupation des sites voisins [64],
- Il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées par un site donné [61],
- L'enthalpie d'adsorption est la même pour tous les sites et ne dépend pas du degré de couverture de la surface et toute l'adsorption se produit par le même mécanisme,
- La surface du solide présente un nombre fini de sites d'adsorption,
- A l'équilibre, une fraction des sites est occupée et une fraction est libre,
- Une seule molécule peut être adsorbée sur chaque site.

d. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich a la forme suivante :

$$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2} \quad \text{II. 24}$$

Une forme linéaire de l'isotherme Dubinin-Radushkevich est :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad \text{II. 25}$$

Où :

q_m est la capacité théorique de saturation (mg/g),

β est une constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption par mole de l'adsorbant ($\text{mol}^2\text{J}^{-2}$), et ε est le potentiel de Polanyi qui est lié à la concentration d'équilibre comme suit :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{II. 26}$$

R : constante des gaz parfait.

La constante β donne une idée au sujet de l'énergie libre moyenne E (KJ/mole) d'adsorption par molécule d'adsorbant quand elle est transférée à la surface du solide de l'infini dans la solution et peut être calculée par le rapport :

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad \text{II. 27}$$

Ce paramètre fournit l'information si le mécanisme adsorption est l'adsorption d'échange ionique ou physique.

Si $8 < E < 16$ KJ/mole, le processus d'adsorption suit l'échange ionique, et si $E < 8$ kJ/mole, le processus d'adsorption est à caractère physique. Les forces physiques peuvent affecter l'adsorption [62], tandis que pour les valeurs de $E > 16$ kJ/mol, l'adsorption peut être dominée par la diffusion des particules [62].

e. L'isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin décrit le comportement de l'adsorption sur les surfaces hétérogènes, et elle est généralement appliquée sous la forme suivante [62] :

$$q_e = (RT/h) \ln(AC_e) \quad \text{II. 28}$$

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin peut être exprimée par :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad \text{II. 29}$$

Avec :

C_e : concentration de l'ion à l'équilibre (mole/l),

q_e : la quantité d'ion adsorbée à l'équilibre (mol/g),

$B = \frac{RT}{h}$ et A et h sont des constantes.

La validité des équations d'isotherme donne une déviation normale, Δq qui s'estime en utilisant l'équation suivant.

$$\Delta q = 100 \times \sqrt{\frac{\sum [(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}}) / q_e^{\text{exp}}]^2}{(n - 1)}} \quad \text{II. 30}$$

II.4.4.3) Les modèles d'équilibres thermodynamiques

La description phénoménologique des processus de rétention à l'aide d'isothermes est trop figée. Elle ne rend pas compte des variations des conditions physico-chimiques du milieu et repose sur des hypothèses limitatives. Des modèles thermodynamiques remédient à ces limitations. On distingue habituellement les modèles d'échange d'ions, purement thermodynamiques, et les modèles de complexation de surface qui font appel en plus à des notions d'interactions électrostatiques[18].

a. Les modèles d'échange d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles [18]. La phase solide, imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés, soit délocalisées, et les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions.

Le modèle d'échange d'ions ou modèles à loi d'action de masse est une approche macroscopique des réactions à l'interface solide-liquide reposant sur les hypothèses suivantes :

- Les sites de surface sont toujours occupés par des ions échangeables remis en solution durant les processus d'échange,
- La charge de surface demeure constante,
- Le nombre de sites d'échange disponibles pour la sorption est fixé. Cette quantité est appelée capacité d'échange cationique (CEC).

a.1 Applicabilité du modèle d'échange d'ions et domaine de validité.

Le modèle d'échange d'ions est souvent employé en génie chimique pour modéliser les procédés utilisant des résines synthétiques échangeuses d'ions ou des matériaux adsorbants et dans des domaines environnementaux variés comme l'irrigation ou l'acidification des sols. Ce modèle ne nécessite aucune hypothèse sur la répartition des ions à l'interface, contrairement aux modèles de complexation de surface. De plus, la modélisation par échange d'ions se prête bien à l'utilisation de plusieurs types de sites réactionnels différents. Cette multiplicité des types de sites correspond à une réalité clairement mise en évidence sur différentes argiles [40].

Cette approche, bien que très employée, présente plusieurs limites. Elle n'est pas en mesure de représenter les phénomènes d'adsorption de sphère interne qui traduisent une grande affinité de certains solutés pour la matrice [40].

b. Les modèles de complexation de surface

Les modèles d'échange d'ions classiques plutôt basés sur des descriptions de fixation en sphère externe à partir de lois d'actions de masse souvent écrites en terme de concentrations et plus encore les approches par isothermes d'adsorption ne sont pas adaptés pour décrire les résultats expérimentaux d'adsorption sur des matériaux comme la matière organique et les oxydes de fer. Des modèles, appelés modèles de complexation de surface

[40], ont été développés depuis plusieurs décennies pour représenter l'adsorption de sphère interne en intégrant l'influence électrostatique de la charge de surface.

Différentes représentations de l'interface solide-liquide ont été successivement conçues et ont conduit à différents modèles de complexation de surface : modèle à capacité constante, à couche diffuse, à triple couche.

b.1 Adsorption de sphère externe

Le cation adsorbé conserve sa sphère d'hydratation (figure II.7) et n'est pas en contact avec la matrice, c'est le cas des cations possédant une énergie d'hydratation élevée. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté.

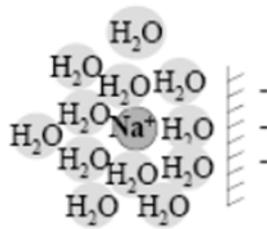


Figure II.7 : Complexe de sphère externe

b.2 Adsorption de sphère interne

Dans l'adsorption de sphère interne en revanche le cation perd son cortège de molécules d'eau (figure II.8) et forme une liaison chimique avec la surface de la matrice, c'est le cas des cations ayant une faible énergie d'hydratation.

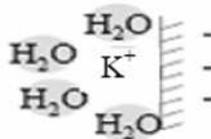


Figure II.8 : Complexe de sphère interne

II.4.5) Interactions entre les ions et la surface chargée des argiles

Quand l'argile est en suspension dans de l'eau, les ions adsorbés à la surface des particules solides peuvent diffuser légèrement et former une double couche ionique, composée d'abord d'une couche compacte à proximité de la surface du solide qui contient des ions de charge opposée à la surface du solide puis d'une couche diffuse au fur et à mesure de l'éloignement de cette surface qui contient des contre ions qui annulent progressivement la charge représentée par la couche compacte (figure II.9).

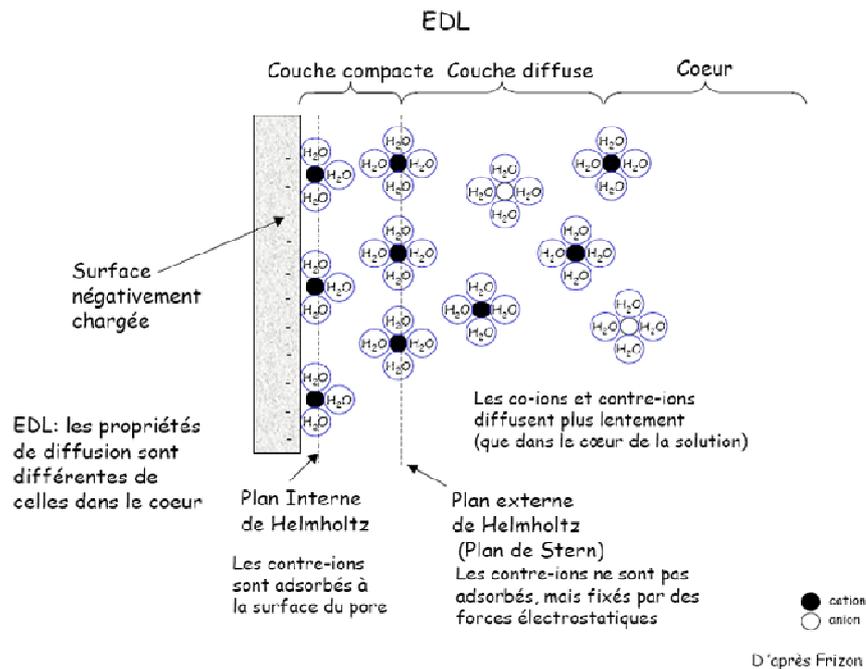
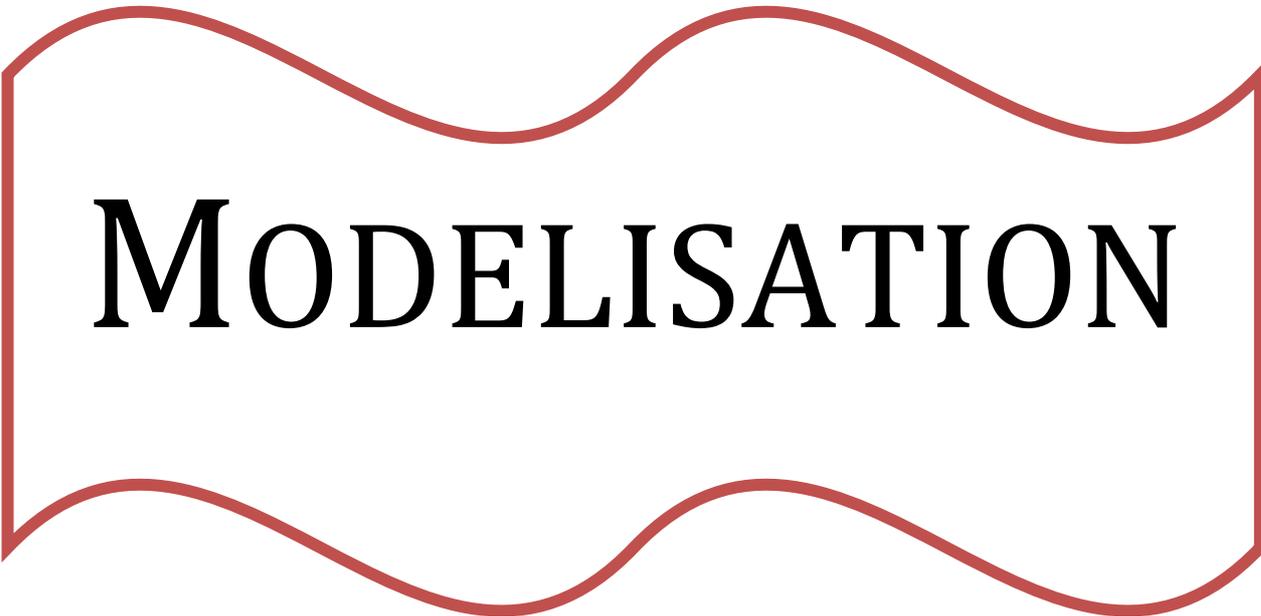


Figure II.9 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique.[18]

En supposant que les surfaces argileuses soient chargées négativement, les interactions entre cations minéraux et ces surfaces dépendent de trois facteurs [18] :

- du rayon des cations non hydratés,
- de la charge des cations,
- Et de leur énergie d'hydratation.

Un rayon ionique faible, une charge cationique élevée ou une énergie d'hydratation importante sont généralement à l'origine de liaisons fortes entre un cation et une surface négativement chargée. Pour des cations de même valence, le taux d'adsorption décroît lorsque le rayon ionique augmente.



MODELISATION

III.1) Généralités sur la modélisation :

III.1.1) Introduction

La notion de modèle en mathématiques se présente sous un double aspect : d'une part, les mathématiques permettent de modéliser, c'est-à-dire de représenter toutes sortes de situations, d'objets et de structures du monde réel [65], l'étude mathématique ou les simulations informatiques de ces représentations nous informant sur le monde réel ; d'autre part, cette notion précise et formelle de modèle, définie et étudiée en logique mathématique par la théorie des modèles, établit un lien précis entre objets syntaxiques (les formules) et structures mathématiques puis produit, sous la forme de théorèmes, toutes sortes d'informations sur la nature de ce lien, le tout constituant une théorie abstraite de l'activité de modélisation au sens précédent [65].

Il n'existe jamais de modèle unique : un modèle est toujours lié à ce que l'on veut en faire. De même, un modèle n'est jamais parfait et totalement représentatif de la réalité. On a donc tendance à orienter plus ou moins les paramètres pour étudier certains résultats en particulier.

III.1.2) Objectifs de la modélisation

Schématiquement, la modélisation peut avoir trois objectifs :

1. **décrire** (résumer) les données,
2. **prédire** (simuler), c'est à dire faire des inférences,
3. **expliquer** (comprendre), c'est à dire avoir des objectifs mécanistiques.

Description des données : Cet objectif consiste à présenter les données en réalisant un compromis entre la précision de l'information ainsi résumée et la nécessité de le faire avec un maximum d'économie.

Prédiction – Simulation : La simulation consiste à utiliser le système secondaire pour générer de nouvelles valeurs. Les objectifs de la simulation peuvent être pour :

- Compléter les informations, c'est à dire connaître les valeurs intermédiaires (**interpolation**) ou une valeur extérieure à l'intervalle observé (**extrapolation**).
- Faire des inférences, c'est à dire prédire ce que sera le comportement du système primaire lorsqu'on modifie les paramètres de structure du modèle ou encore son entrée.

Expliquer : Selon que l'on souhaite parvenir à l'un ou l'autre de ces objectifs, la modélisation sera réalisée selon des modalités différentes.

III.1.3) Les grandes étapes de la modélisation

La modélisation se déroule en 5 grandes étapes [67] :

- On se fixe les objectifs de la modélisation,
- On fait l'inventaire des informations données externes (loi, théorie, bibliographie), axiomes (vérités indémontrables), hypothèses, données expérimentales...
- On réalise un modèle (spécifications, construction en fonction des axiomes et hypothèses),
- On identifie les paramètres du modèle.
- On valide en confrontant le modèle à la réalité, et on tire des conclusions.

III.1.4) Comment élaborer un modèle ?

Le point de départ est toujours une question que l'on se pose sur une situation future et/ou si complexe qu'on n'y trouve pas la réponse de manière évidente. Pour trouver la réponse, il est nécessaire de limiter le champ du problème en recherchant les données qu'on imagine avoir un lien direct avec la question. Au cours de cette étape, on choisit le type de modèle général que l'on va utiliser, notamment en fonction des données dont on pense disposer.

Il faut ensuite construire le modèle : filtrer les données afin d'en extraire les « bruits », ces irrégularités ou ces événements accessoires qui masquent l'essentiel ; éventuellement, reconstituer les manquants, c'est-à-dire les objets qui manquent pour assurer la cohérence de l'ensemble (ex. le fonctionnement d'un paramètre dont on connaît l'existence mais sur lequel on ne dispose pas de données). C'est là qu'interviennent les outils mathématiques et informatiques, qui permettent un filtrage et une construction avec un minimum de subjectivité en un minimum de temps.

Le « substrat » restant constitue le modèle, ensemble de règles ou d'équations. Il faut décrire ces règles le plus complètement possible : leur importance relative, les données en entrée et en sortie, les outils mathématiques utilisés, les étapes par lesquelles il faut passer, les points de contrôle.

La dernière étape consiste à valider le modèle : en appliquant aux données filtrées les règles du modèle. Retrouve-t-on la situation initiale ? Si l'écart est trop important, il est nécessaire de se reposer la question des limites que l'on s'est fixées, ou de la pertinence des outils utilisés pour la modélisation [66].

III.1.5) Formulation du modèle

La formulation du modèle pourra se réaliser selon trois approches, empirique, théorique (modèles dits physiologiques) et mixte (empirico-théorique).

III.1.5.1) Modèle empirique ou modèle de données

Ce sont les données qui suggèrent le modèle et ces modèles empiriques ne postulent aucune connaissance concernant la structure interne (réelle) du modèle. Ces modèles ne prennent en compte que l'entrée et la sortie et ils tentent de les relier entre elles. Entre l'entrée et la sortie, il y a une boîte noire [65]. Les modèles empiriques sont essentiellement descriptifs. Leur valeur prédictive est faible sauf pour prédire ce que sera la réponse en fonction d'un stimulus survenant dans les mêmes conditions (cela implique la linéarité).

III.1.5.2) Les modèles théoriques (physiologiques)

Avec ces modèles, on a une connaissance réelle et à priori du système. Ils impliquent le recours aux données anatomiques, physiologiques, biochimiques.... Ces modèles sont beaucoup plus compliqués que les précédents. Leur objectif essentiel est de réaliser des simulations afin de tester des hypothèses.

III.1.5.3) Les modèles empirico-théoriques

Dans les modèles empirico-théoriques, on postule une structure simplifiée de la réalité physiologique (compartiment). On peut parler d'une structure en boîte grise par rapport

au modèle empirique pour lequel on avait une boîte noire entre l'entrée et la sortie du système [65].

III.1.6) Identification du modèle

Le but de l'identification est de calculer les paramètres des modèles à partir de la connaissance que l'on a de son comportement dynamique. Sur le plan pratique, on compare une série de données obtenues expérimentalement avec celles que prédit le modèle. Ensuite, on fait varier les paramètres du modèle jusqu'à l'obtention de la meilleure adéquation possible entre les données observées et les données calculées. L'identification est un problème théorique qui étudie la possibilité de déterminer de façon unique les paramètres du modèle lorsque sa structure est connue et que l'on connaît son entrée et sa sortie sans erreur. [66]

III.1.7) Typologie de modèle

Selon le sens de la modélisation on distingue :

- **Les modèles prédictifs**

La modélisation peut s'exercer du modèle vers le réel. Ces modèles mathématiques sont utilisés pour anticiper des événements ou des situations, comme prévoir le temps avec la météo. On parle de modèles prédictifs, dans lesquels des variables connues, dites « explicatives », vont être utilisées pour déterminer des variables inconnues, dites « à expliquer ».

- **Les modèles descriptifs**

La modélisation peut s'exercer du réel vers le modèle : dans ce cas, les modèles servent à représenter des données historiques. On parle de modèles descriptifs. L'objectif est de rendre compte, de manière interprétable, d'une masse d'informations.

III.2) Modélisation de la cinétique de fixation du Nickel sur une bentonite algérienne

III.2.1) Introduction

L'objectif principal de notre travail est de modéliser le transfert de matière dans un solide poreux qu'est la bentonite. Avant de développer un modèle décrivant les phénomènes se produisant dans un système, il est impératif d'avoir au moins une connaissance vague des paramètres qui les régissent, et plus nous avons d'informations sur un système, mieux nous pouvons prédire son évolution.

III.2.2) Caractérisation physico-chimique du solide

III.2.2.1) Analyse granulométrique

La granulométrie influence de façon primordiale les comportements physiques et mécaniques du matériau solide et toutes les propriétés liées à la teneur en eau et aux mouvements de celle-ci, (compacité, plasticité, force de pénétration, capacité de rétention, perméabilité.) [1].

Tableau III.1 : Résultats de l'analyse granulométrique de la bentonite.

| Classe en mm | Poids | Rendement pondéral (%) | Passants cumulés (%) | Refus cumulés (%) |
|--------------|-------|------------------------|----------------------|-------------------|
| L | 157.4 | 17.01 | 100.00 | 22.50 |
| 5 > L > 2.50 | 209.5 | 29.94 | 77.50 | 52.44 |
| 2.50 > L > 1 | 150.5 | 27.84 | 47.56 | 73.95 |
| 1 > L > 0.08 | 160.5 | 22.10 | 26.05 | 96.89 |
| L < 0.08 | 21.6 | 03.11 | - | 100.00 |
| | 699.5 | 100.00 | | |

III.2.2.2) Calcul du diamètre équivalent

Le diamètre de la sphère équivalente « d_p », ayant la même surface que la particule argileuse, est défini par :

$$d_p = \frac{\sum_i X_i}{\sum_i \frac{X_i}{d_i}} \quad III.1$$

Avec :

X_i , la fraction massique de produit recueilli entre deux tamis consécutifs.

d_i : le diamètre égal à la moyenne arithmétique de deux diamètres consécutifs. Le résultat obtenu est :

$$d_p = 0.279 \text{ mm.}$$

III.2.2.3) La masse volumique

Cette caractéristique est déterminée par pycnométrie et par l'emploi de benzène de masse volumique 0.8814 g/cm^3 . La masse volumique est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_M = \frac{m_s}{V_T - V_L} = \frac{m_s}{V_T - \frac{m_L}{\rho_L}} \quad III.2$$

Avec :

m_s : masse de bentonite en g ;

m_L : masse de benzène en g.

ρ_L : masse volumique du benzène à la température d'expérience en g/cm^3 .

V_T : volume du pycnomètre en ml.

La valeur obtenue est : $\rho = 2.75 \text{ g/cm}^3$.

III.2.2.4) La surface spécifique

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote [1].

Tableau III.2: Résultats de l'analyse par adsorption d'azote sur la bentonite naturelle [1]

| Caractéristiques | Grandeurs | Valeurs |
|---|--|---------|
| Surface (m ² /g) | Surface spécifique à p/p ₀ = 0.293 | 55.88 |
| | Surface spécifique BET | 56.44 |
| | Surface spécifique externe | 25.55 |
| | Surface des micropores | 30.89 |
| | Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des | 42.11 |
| | Surface spécifique cumulée par désorption BJH des | 68.07 |
| Volume (cm ³ /g).10 ³ | Volume des micropores par t-plot | 24.3 |
| | Volume de pore cumulé par adsorption BJH des pores | 89.49 |
| | Volume des pores cumulé par désorption BJH des pores | 100.27 |
| Taille des pores (Å) | Diamètre moyen des pores par adsorption BJH | 85.01 |
| | Diamètre moyen des pores par désorption BJH | 58.92 |

III.2.3) Analyse chimique

Pour l'analyse des échantillons de bentonite étudiée, les éléments à doser sont : Si, Al, Fe, Ca, Mg, K et Na. Ces éléments sont déterminés sous forme d'oxydes : SiO₂, CaO, MgO, K₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃ et Na₂O.

En plus de ces analyses, on détermine aussi les teneurs en eau présentes dans les minéraux phylliteux et en CO qui, à l'état de carbonates, est souvent associé aux minéraux des argiles dans les roches sédimentaires [1].

Tableau III.3 : analyses chimiques avec la fluorescence X de la bentonite naturelle.[1]

| | Perte au feu | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | P ₂ O | TiO ₂ | Fe ₂ O |
|-----|--------------|------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|
| (%) | 6.0600 | 65.09 | 17.10 | 0.52 | 2.82 | 0.12 | 2.53 | 2.56 | 0.06 | 0.36 | 2.68 |

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), a par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 50%), ce qui conduit à un rapport massique SiO₂/Al₂O₃ égale 3,80. Dans les argiles 2/1, du fait des nombreuses substitutions, les valeurs du rapport SiO₂/Al₂O₃ sont généralement comprises entre 2 et 4 . Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre [18].

III.2.4) Capacité d'échange cationique

Les argiles présentent comme de nombreuses autres substances des propriétés d'échange. Les propriétés d'adsorption sont directement liées à la structure des composants, en particulier à l'existence de lacunes ou d'espaces vides conduisant à une surface spécifique élevée. Ainsi, 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. [1]



Tableau III.4 : Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon de Bentonite.

| Elément | Teneur en meq/100g |
|-----------------------------------|--------------------|
| Na ⁺ | 36.7 |
| Mg ²⁺ | 46.0 |
| Ca ²⁺ | 11.0 |
| K ⁺ | 27.0 |
| S (Teneur en cation échangeables) | 120.7 |
| T (Capacité d'échange totale) | 122.3 |

Une simple analyse des résultats expérimentaux montre que les éléments échangeables prépondérants dans l'échantillon de bentonite sont donc le Magnésium et le Sodium.

III.2.5) Résultats d'adsorption du nickel sur la bentonite

Nous avons étudié la cinétique de sorption du nickel à 16°C. Pour cela, nous avons mis en oeuvre des expériences de type « batch » où le solide, prééquilibré à la température et au pH(7-8) voulus, est mis au contact de l'élément en trace (concentration initiale d'environ 100 mg.L⁻¹ . Lorsque le temps de contact (solide/ élément) désiré est atteint ,le solide et la solution sont séparés à la température de l'expérience. Le dosage de l'élément en trace dans la solution finale, par spectroscopie à absorption atomique de marque Perkin-Elmer, permet alors, par différence avec la concentration initiale, de déterminer la quantité sorbée q_t .

L'étude sur le nickel a été réalisée avec la bentonite naturelle du site de Maghnia(Ouest de l'Algérie) réduite à une granulométrie de 100 µm. Les expériences , effectuées sous agitation continue de 250trs/mn sont mises en oeuvre à partir d'une suspension dont le rapport solide/solution est de 5 g.L⁻¹.

Le calcul de la quantité de nickel fixée sur la bentonite (Q_t en mg/g) s'est fait par l'utilisation de l'équation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M_{bentonite}}$$

Avec :

C_t : concentration en Ni^{2+} de la solution à l'instant «t » en mg/l.

C_0 : concentration initiale en Ni^{2+} de la solution (100 mg/l).

V : volume de la solution de Nickel en L.

$M_{\text{bentonite}}$: quantité de bentonite utilisée en g.

Les résultats des essais regroupés dans le tableau III.5 sont représentés graphiquement par la courbe de figure III.1

Tableau III.5 : Fixation du cation Ni^{2+} de concentration initiale de 100mg/l sur la bentonite naturelle en fonction du temps de contact [1].

| t (min) | C_t (mg/l) | q_t (mg/g) |
|---------|--------------|--------------|
| 0 | 100.00 | 0.00 |
| 3 | 16.31 | 16.74 |
| 5 | 14.52 | 17.10 |
| 8 | 14.60 | 17.08 |
| 10 | 13.99 | 17.20 |
| 15 | 13.82 | 17.24 |
| 20 | 12.99 | 17.40 |
| 25 | 12.71 | 17.46 |
| 30 | 12.57 | 17.49 |
| 35 | 11.72 | 17.66 |
| 40 | 11.71 | 17.66 |
| 45 | 11.49 | 17.70 |
| 50 | 10.94 | 17.81 |
| 60 | 10.71 | 17.86 |
| 70 | 10.30 | 17.94 |
| 80 | 10.82 | 17.84 |
| 90 | 8.34 | 18.33 |
| 100 | 9.63 | 18.07 |
| 110 | 9.56 | 18.09 |
| 120 | 9.11 | 18.18 |
| 140 | 8.02 | 18.40 |
| 160 | 7.81 | 18.44 |
| 180 | 8.15 | 18.37 |

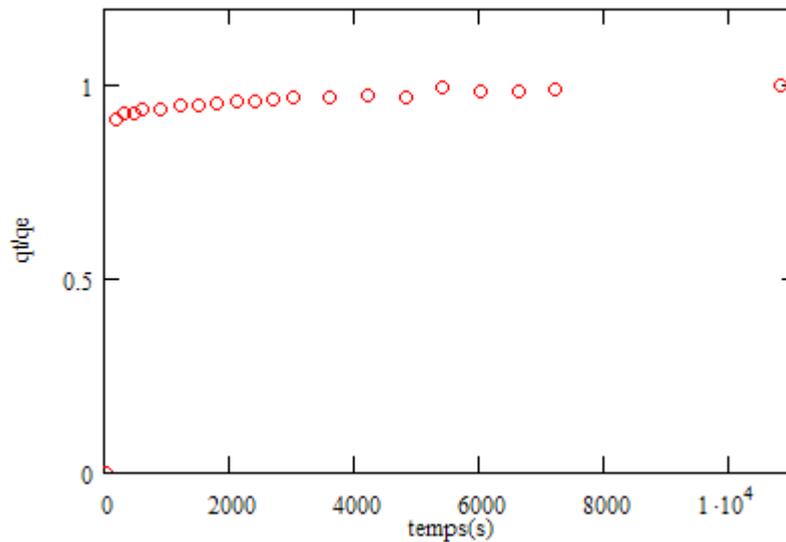


Figure III.1 : Fixation du cation Ni²⁺ de concentration initiale de 100mg/l sur la bentonite naturelle en fonction du temps de contact.

III.2.6) Modélisation

De nombreux modèles ont été proposés afin de décrire le transfert de matière dans les solides poreux. Certains auteurs considèrent l'adsorption comme étape limitant de transfert et la représentent par un modèle cinétique pseudo premier ou second ordre [68-71] tandis que d'autres considèrent deux phénomènes en même temps, c'est-à-dire une diffusion suivie d'une réaction chimique [72], ou bien une diffusion couplée à une adsorption caractérisée par un coefficient linéaire K_d [73].

III.2.6.1) Modèles cinétiques

L'étude cinétique est d'une grande importance pour définir l'efficacité d'un processus. Dans cette étape, nous supposons que les résistances externes et internes aux transferts de matière sont insignifiantes [25]. Plusieurs modèles cinétiques ont été employés pour simuler le transfert de matière solide- liquide.

a. Modèle cinétique de pseudo premier ordre (L'équation de Lagergren)

Lagergren (1898) [68, 73-74] a suggéré une équation de premier ordre qui peut être représentée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad III.4$$

q_e et q_t sont respectivement les quantités de métal adsorbées par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre et au temps t en (mg/g) et k_1 est la constante cinétique d'équilibre de pseudo premier ordre en min^{-1} [69] dont la valeur est donnée en tableau III.6

Par intégration entre les valeurs limites [73], nous obtenons :

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad III.5$$

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - e^{-k_1 t} \quad \text{III. 5.2}$$

Les résultats de la simulation de ce modèle sont représentés graphiquement par la figure III.2.

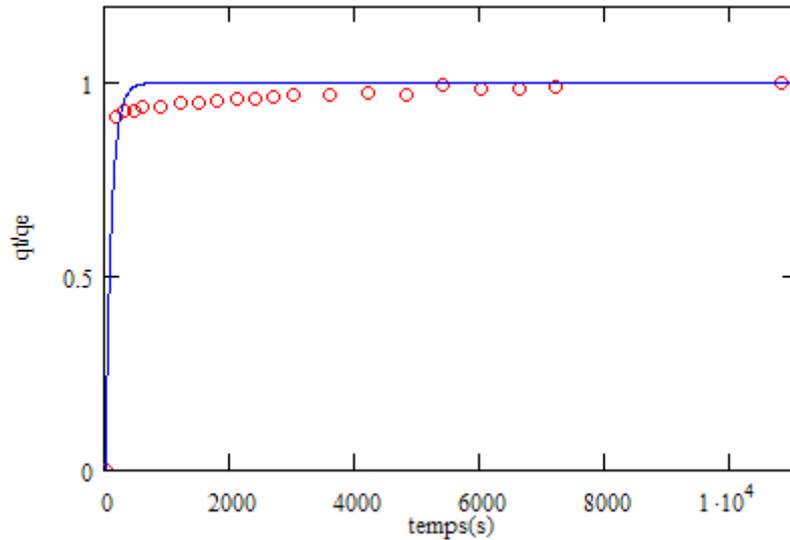


Figure III.2 : Simulation des données par le modèle cinétique du premier ordre

Tableau III.6 : Paramètres de la cinétique de pseudo premier ordre

| Paramètres | k_1 (s^{-1}) | R^2 |
|------------|--------------------|--------|
| Valeurs | 0.01 | 0.9637 |

b. Modèle cinétique de pseudo second ordre (Ho et McKay,)

Le modèle cinétique du second ordre [71- 70,74] est donné par l'équation III.6 ci-dessous:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{III. 6}$$

q_t : quantité de métal adsorbé à l'instant t ($mg.g^{-1}$).

q_e : quantité de métal adsorbé à l'équilibre ($mg.g^{-1}$).

k_2 : la constante cinétique d'équilibre d'ordre 2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

En intégrant l'équation ci-dessus et en tenant compte des conditions initiales, nous obtenons

$$\frac{1}{q_t - q_e} + \frac{1}{q_e} = -k_2 t \quad \text{III. 6.1}$$

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{1}{q_e k_2 t + 1} \quad \text{III. 6.2}$$

Cette équation est la formulation d'une cinétique de pseudo second ordre : Le tracé de l'évolution de q_t/q_e en fonction du temps aboutit à la courbe de la figure III .3.

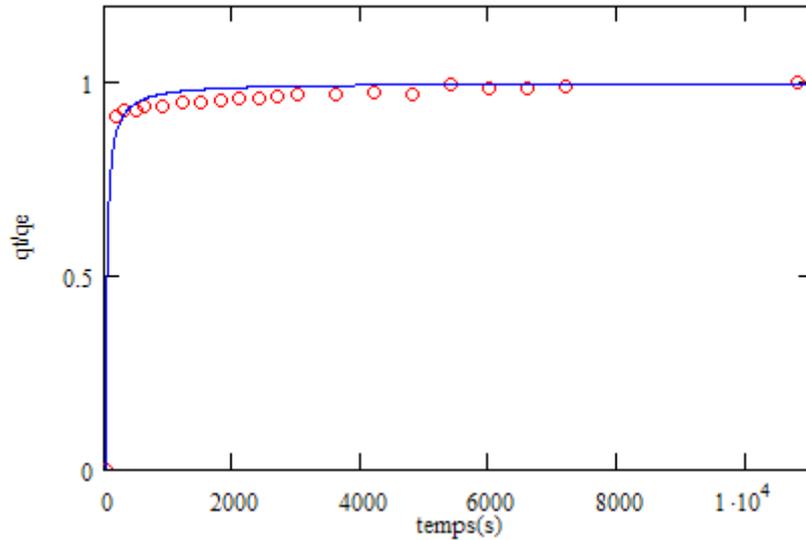


Figure III.3 : Simulation des données par le modèle cinétique du pseudo second ordre.

Les paramètres entrant dans cette équation prennent alors les valeurs mises en évidence par le tableau III.7 ci-dessous.

Tableau III.7: Paramètres de la cinétique de pseudo second ordre

| Paramètres | k_2 (g.mg ⁻¹) | R ² |
|------------|-----------------------------|----------------|
| Valeur | 0.002007 | 0.9879 |

c. Modèle cinétique de Langmuir

En 2008, Garikapati D. Kiran Babu, Bikram Singh [75] ont utilisé le modèle cinétique de Langmuir pour la simulation de la distillation d'huile Eucalyptus Cinerea, qui donne la quantité de l'huile extraite en fonction de temps de la même forme que l'isotherme pour des gaz adsorbés sur les solides en fonction de la concentration.

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{t}{b + t} \quad III.7$$

Avec :

b : constante d'équilibre de Langmuir(s⁻¹) et q_e la capacité d'adsorption théorique du solide. L'expression de nos résultats expérimentaux par le biais de la cinétique de Langmuir conduit à la courbe de la figure III.4 et au tableau III.8.

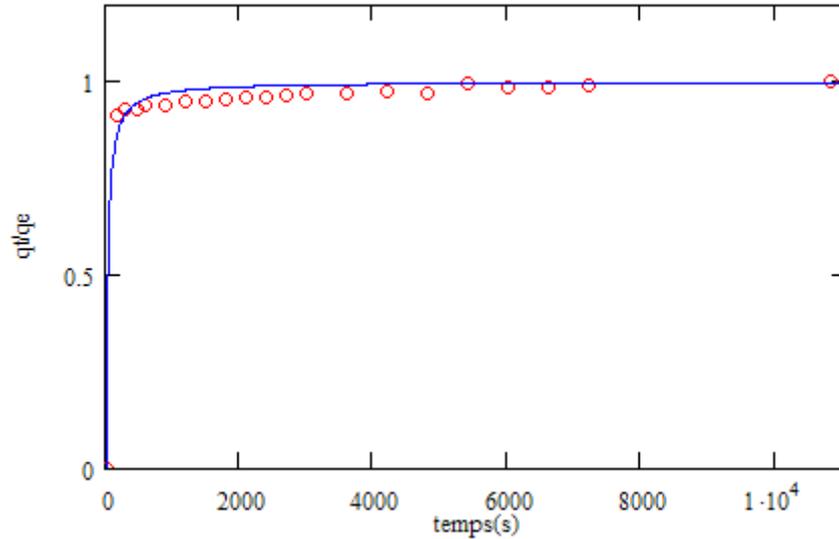


Figure III.4 : Simulation des données par le modèle cinétique de Langmuir

Tableau III.8: Paramètres de la cinétique selon Langmuir

| Paramètres | b(s) | R ² |
|------------|-------|----------------|
| Valeurs | 27.12 | 0.9852 |

III.2.6.2) Modèles diffusionnels

a. Modèle de K. Urano et H. Tachikawa

En raison de la nature poreuse de l'adsorbant, la diffusion intraparticulaire est prévue pour être l'étape limitant dans l'étude de transfert de matière. K.URANO et H.TACHIKAWA [76] ont proposé un autre modèle pour le calcul du coefficient de diffusion intraparticulaire pour les temps longs. Dans ce modèle la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse globale de sorption.

Ce coefficient est calculé en passant à la forme linéaire de la deuxième loi de Fick. Il est donné par :

$$-\log \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = \frac{4\pi^2 Dt}{2.303d^2} \quad III.8$$

Soit donc :

$$\frac{q_t}{q_e} = \sqrt{1 - e^{-\frac{4D\pi^2}{d^2}t}} \quad III.8.2$$

q_t : quantité de métal adsorbé à l'instant t (mg.g⁻¹),

q_e : quantité de métal adsorbé à l'équilibre $q_e = 18.37(\text{mg.g}^{-1})$,

D : coefficient de diffusion dans le solide (m².s⁻¹).

d : diamètre de la particule solide d=0.279 mm

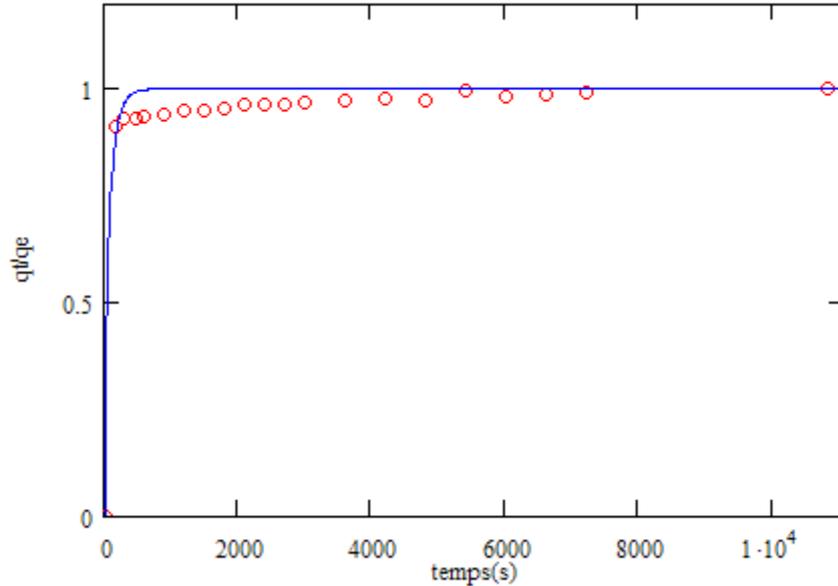


Figure III.5 : Simulation des données expérimentales par le modèle de K.Urano et H.Tachikawa

Le coefficient de diffusion trouvé est donné par le tableau III.9 ci-dessous :

Tableau III.9: Paramètres diffusionnels selon K.URANO et H.TACHIKAWA

| Paramètres | D(m ² /s) | R ² |
|------------|-----------------------|----------------|
| Valeurs | 1.8 10 ⁻¹¹ | 0.9699 |

b. Modèle de Crank

Si nous nous limitons aux cas où la diffusion est radiale, l'équation de la diffusion, pour un coefficient de diffusion constant, prendra la forme suivante [44] :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad III.9$$

C_s : concentration du soluté dans le solide en r à l'instant t .

La solution générale pouvant être appliquée quelque soit le sens du transfert du soluté : de la solution vers une sphère initialement exempte de soluté ou de la sphère vers un solvant initialement pur s'écrit :

$$\frac{C_s(t)}{C_s(\infty)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)e^{-Dq_n^2 t/R^2}}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \frac{R \sin(q_n r / R)}{r \sin(q_n)} \quad III.10$$

La solution correspondante au transfert liquide-solide dans les temps longs écrite en fonction de la masse totale du soluté dans la phase liquide à l'instant t rapportée à la même masse après un temps infini et en remplaçant $r=R$ dans l'équation (II.10), on aura :

$$\frac{q_R(t)}{q_R(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)e^{-Dq_n^2 t/R^2}}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \quad III.11$$

Les q_n représentent les solutions de l'équation caractéristique suivante :

$$\tan(q_n) = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2} \quad III.12$$

Et α est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\text{Volume solution}}{\text{volume solide} \cdot K} \quad III.13$$

Avec K : coefficient de partage du soluté entre les deux phases, solide et fluide.

$$\alpha = \frac{V_{sol}}{V_{solide} \cdot K} \quad III.14$$

$\frac{V_{sol}}{V_{solide}} = 549.45$, la valeur de ce rapport est assez élevée et nous pouvons approximer α par 549.451, $V_{sol}=200$ ml, $V_s = \frac{m_s}{\rho_s}$, $\rho_s = 2.75$ g/cm³, $m_s = 1$ g .

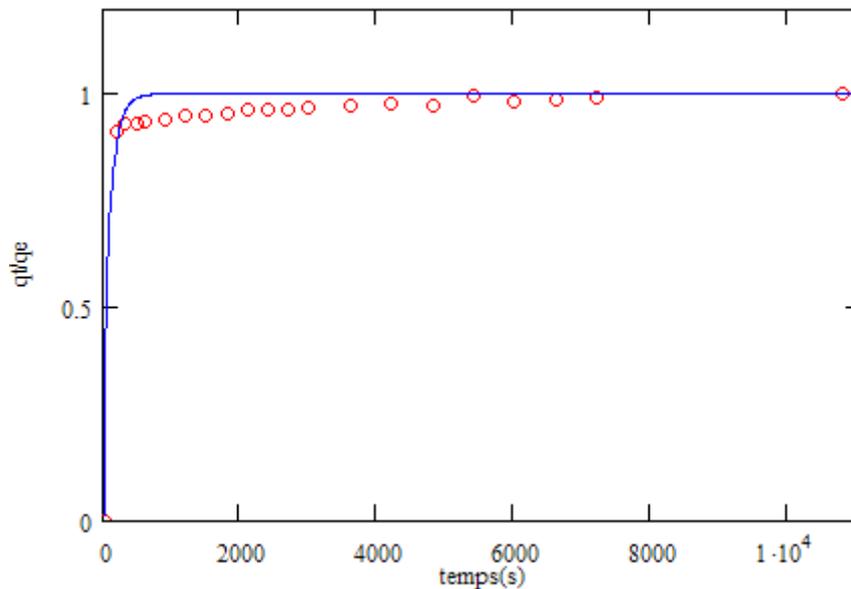


Figure III.6 : Simulation des données par le modèle de Crank

Tableau III.10: Paramètres diffusionnels selon le modèle de Crank

| Paramètres | D(m ² /s) | R ² |
|------------|-----------------------|----------------|
| Valeurs | 1.7 10 ⁻¹¹ | 0.9663 |

III.2.6.3) Conclusion sur l'application des modèles

Les deux types de modèles cinétiques et diffusionnels que nous avons essayé d'appliquer présentent des déviations par rapport aux résultats expérimentaux. En effet, les modèles appliqués précédemment rendent compte soit de la diffusion seule, soit de l'adsorption seule. Or, notre système est gouverné tantôt par l'adsorption (au début) tantôt par

la diffusion (temps longs), chose qui n'est pas prise en compte par les modèles simulés, d'où leurs insuffisance à reproduire fidèlement la cinétique de sorption.

III.3) Approche de modélisation

III.3.1) Analyse des résultats expérimentaux

Les résultats d'essai d'adsorption de nickel sur la bentonite montrent un piégeage des cations Ni^{++} très rapide, durant les trois premières minutes, plus de 80% du nickel qui se trouvait initialement en solution est retenu par la phase solide. Au-delà de cette période, nous remarquons une évolution lente de la quantité adsorbée en fonction du temps; après une heure de contact la courbe traduisant la quantité adsorbée en fonction du temps tend vers un palier et laisse supposer que l'équilibre de concentration entre les phases liquide et solide est atteint. Ce comportement nous pousse à penser que le phénomène de rétention du métal sur la bentonite se trouve régit par deux processus parallèles distincts et qui correspondraient aux deux étapes de la cinétique.

III.3.2) Identification des processus

La matière doit être transférée au sein de la matrice solide pour qu'elle puisse s'adsorber par la suite sur la surface de ce dernier. Il y a donc au moins deux phénomènes principaux qui gouvernent le processus de piégeage des cations à savoir la diffusion et l'adsorption. Ces deux phénomènes se produisent en même temps.

Vu sa nature moléculaire, le phénomène de diffusion est relativement lent, au fur et à mesure que le processus avance le gradient de concentration diminue et la diffusion devient lente. Lors de la caractérisation du solide (bentonite), nous avons constaté que la surface spécifique de la bentonite est de $56m^2/g$ et la surface des micropores est de $30m^2/g$ ce qui représente 55.3% [1].

Presque la moitié de la surface spécifique totale du solide peut être considérée comme externe; ce qui nous laisse supposer qu'une partie importante des sites adsorbants sont facilement accessibles. En d'autres termes, au voisinage de la surface externe, les ions de nickel sont abondants et ils n'ont pas besoin de diffuser au sein du solide pour s'adsorber sur sa surface interne. Lors des premières minutes, le piégeage de nickel est gouverné par le phénomène d'adsorption seul.

Il ne faudrait pas perdre de vue que le phénomène de transfert de matière par diffusion se fait en parallèle avec l'adsorption, mais lors des trois premières minutes l'adsorption gouverne la vitesse de piégeage des cations de nickel et la quantité qui diffuse dans le solide entre temps est faible voir négligeable devant la quantité adsorbée directement sur les sites externes.

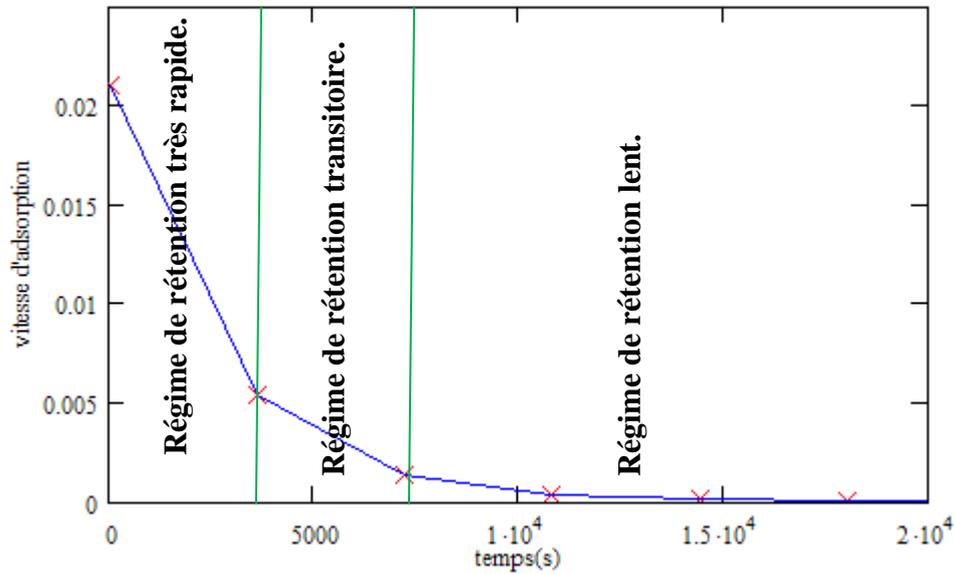
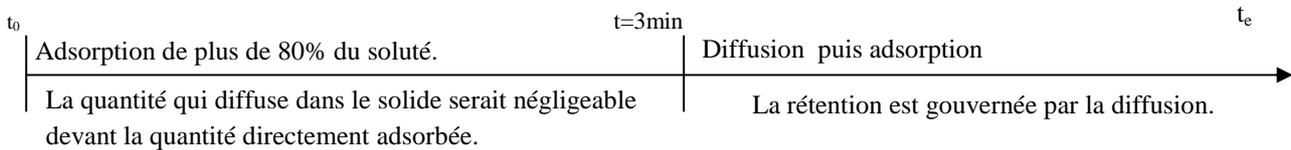


Figure III.7 : Variation de la vitesse de fixation

La décroissance rapide de la vitesse serait éventuellement due à la saturation des sites adsorbants de la surface externe facilement accessibles et la rétention devient lente par la suite. A ce stade là, l'adsorption et la diffusion coexistent toujours sauf que cette fois ci, c'est la diffusion qui gouvernerait la vitesse de dépollution de l'eau.

III.3.3) Construction d'un modèle

Les phénomènes discutés en dessus peuvent être placés sur l'axe des temps suivant :



Pour construire un modèle, nous nous proposons de considérer séparément les deux phénomènes observés, et d'attribuer à chacun un terme qui le décrit. Le modèle global serait ainsi la somme des deux termes diffusion et adsorption qu'on explicitera par la suite.

III.3.3.1) Explicitation des termes

III.3.3.1.1) Le terme de la diffusion

Ce terme reproduit le phénomène de diffusion et il peut être approximé dans ce cas par le modèle développé par J.Crank[44] pour le cas de diffusion dans une sphère d'un soluté dans un volume liquide fini parfaitement agité.

$$\frac{Y_t}{Y_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1 + \alpha)e^{-Dq_n^2 t/R^2}}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2} \tag{III. 15}$$

Ce modèle est basé sur les hypothèses listées ci-dessous :

- Les particules solides sont assimilées à des sphères de distance radiale caractéristique r .
- La masse volumique du solide reste constante durant toute l'opération d'adsorption.
- La température est constante.
- La répartition du soluté dans la solution est considérée comme étant uniforme (Agitation parfaite).
- A l'interface l'équilibre thermodynamique est atteint quasi-instantanément
- En prenant en considération la symétrie du problème, la concentration du soluté ne dépend que de la variable spatiale (r) et du temps.
- Le solvant est parfaitement agité, d'où une résistance au transfert côté liquide négligeable.
- Le coefficient de diffusion est supposé constant durant tout le processus de piégeage.

La série infini de ce modèle n'est pas trop facile à manier, nous nous proposons donc d'apporter quelques approximations pour la simplifier. Dans notre cas, le paramètre $\alpha \approx 549$ est de ce qui fait que les valeurs des solutions q_n de l'équation $\tan(q_n) = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2}$ soient séparés de π , nous pouvons donc approximer correctement les solutions q_n par πn , et le modèle de J.Crank[44] devient :

$$\frac{Y_t}{Y_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)e^{-D\pi^2 n^2 t/R^2}}{9+9\alpha+\pi^2 n^2 \alpha^2} \quad III. 15.1$$

Vu que α est assez élevé nous pouvons écrire :

$$\frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+\pi^2 n^2 \alpha^2} \approx \frac{6}{\pi^2 n^2} \quad III. 16$$

Soit donc :

$$\frac{Y_t}{Y_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\pi^2 n^2 t/R^2}}{n^2} \quad III. 15.2$$

Pour simplifier davantage ce modèle, nous nous proposons de prendre $n=1$ dans l'exponentielle tout en laissant n du dénominateur varier de un à l'infini.

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-D\pi^2 t/R^2}}{n^2} \quad III. 15.3$$

Sachant que :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6} \quad III. 17$$

Le modèle ci-dessus devient :

$$\frac{Y_t}{Y_e} = 1 - e^{-D\pi^2 t/R^2} \quad III. 15.4$$

Voyons l'erreur engendré par cette simplification :

Nous nous mettons dans le domaine des temps des expériences ($t < 10^4$ secondes), et nous ferons varier le paramètre D . L'erreur de l'approximation est défini par :

$$E(\%) = \left| \frac{\int_0^{10^4} \left\{ \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)e^{-D\pi^2 n^2 t/R^2}}{9+9\alpha+\pi^2 n^2 \alpha^2} \right] - \left[1 - e^{-D\pi^2 t/R^2} \right] \right\} dt}{\int_0^{10^4} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)e^{-D\pi^2 n^2 t/R^2}}{9+9\alpha+\pi^2 n^2 \alpha^2} \right] dt} \right| 100 \quad III.18$$

Tableau III.11 : Erreurs engendrées par les simplifications faites

| D(m ² /s) | > 10 ⁻¹⁰ | 10 ⁻¹⁰ | 10 ⁻¹¹ | 10 ⁻¹² | 10 ⁻¹³ | 10 ⁻¹⁴ |
|----------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| E(%) | 0.00 | 0.06 | 0.68 | 7.75 | 50.52 | 84.00 |

Certes cette approximation est bien entachée d'erreurs importantes, mais ça permet de simplifier le modèle.

Donc le terme traduisant la quantité de matière diffusant lentement est : $1 - e^{-D\pi^2 t/R^2}$.

III.3.3.1.2) Explicitation du terme traduisant l'adsorption

L'adsorption sur la surface du solide est rapide au départ, pour modéliser ce phénomène, nous nous posons sur l'hypothèse que le phénomène d'adsorption a une cinétique du premier ordre, soit donc :

$$\frac{dX_t}{dt} = k_1(X_e - X_t) \quad III.19$$

Avec k_1 constante de la cinétique d'adsorption.

$$\frac{dX_t}{X_e - X_t} = k_1 dt \quad III.19.$$

Par intégration entre les valeurs limites : $t=0, q_t=0$ et $t : q_t$ on aura

$$\int_{X_t=0}^{X_t} \frac{X_e - X_t}{X_e} = -k_1 t \quad III.19.1$$

$$\frac{X_t}{X_e} = 1 - e^{-k_1 t} \quad III.19.2$$

La combinaison linéaire des deux termes d'adsorption et de la diffusion mène au modèle global décrivant la cinétique de piégeage des ions décrit par l'expression suivante :

$$\frac{q_t}{q_e} = A_1(1 - e^{-k_1 t}) + A_2(1 - e^{-D\pi^2 t/R^2}) \quad III.20$$

A l'équilibre,

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 = A_1 + A_2 \Rightarrow A_1 = 1 - A_2 = A \quad III.21$$

D'où :

$$\frac{q_t}{q_e} = A(1 - e^{-k_1 t}) + (1 - A)(1 - e^{-D\pi^2 t/R^2}) \quad III. 20.1$$

Le paramètre A traduit la portion du soluté qui s'adsorbe sur des sites facilement accessibles, par conséquent, $1-A$ traduit la portion du soluté dont l'adsorption est précédée et gouvernée par la diffusion.

III.3.3.2) Application du modèle développé aux résultats expérimentaux :

III.3.3.3) Optimisation des paramètres

Les paramètres de ce modèle sont déterminés numériquement par les algorithmes de réajustement des paramètres en fonction des données expérimentales. En fin on aura la simulation par le modèle, et les valeurs des paramètres

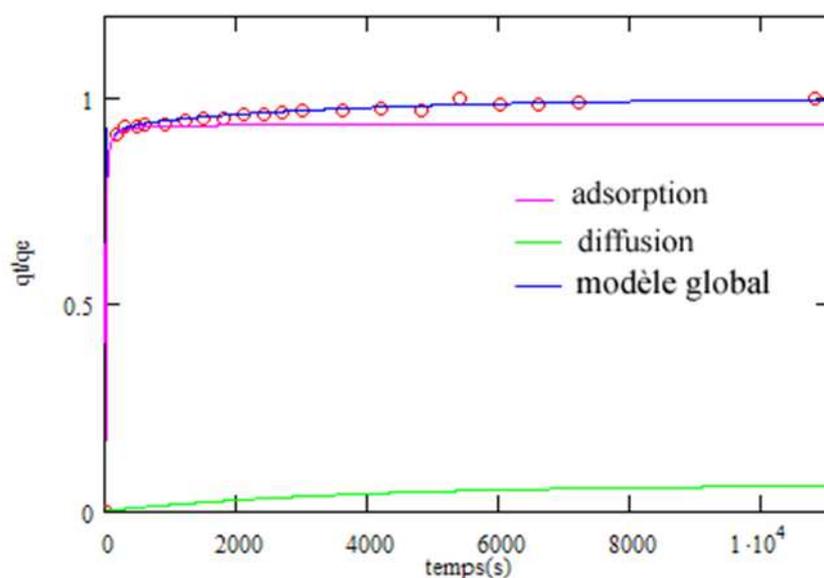


Figure III.8 : Simulation de fixation du nickel sur la bentonite par le premier modèle proposé

Tableau III.12 : Paramètres du modèle proposé

| Paramètres | D (m ² /s) | A | k ₁ (s ⁻¹) | R ² | Erreur engendrée |
|------------|------------------------|--------|-----------------------------------|----------------|------------------|
| Valeurs | 5.69 10 ⁻¹³ | 0.9227 | 0.02276 | 0.9999 | 15% |

III.3.4) Proposition d'un autre modèle

Nous nous basons sur la même approche pour proposer d'autres modèles en attribuant à chaque fois un modèle au terme diffusionnel et un modèle au terme adsorption. Ainsi, nous pouvons générer autant de modèles possibles pour reproduire les cinétiques de rétention de métaux lourds.

Par exemple, nous simulerons la phase rapide d'adsorption par le modèle cinétique de Langmuir et la diffusion par le modèle simplifié de J. Crank[44] (2^{ème} modèle proposé)

Le modèle proposé serait donc:

$$\frac{q_t}{q_e} = A \left(\frac{t}{b+t} \right) + (1-A)(1 - e^{-D\pi^2 t/r^2}) \quad III. 21$$

Les résultats des calculs effectués sont schématisés par la courbe de la figure III.9 et les valeurs des paramètres entrant dans l'expression de l'équation III.21 sont données dans le tableau III.13.

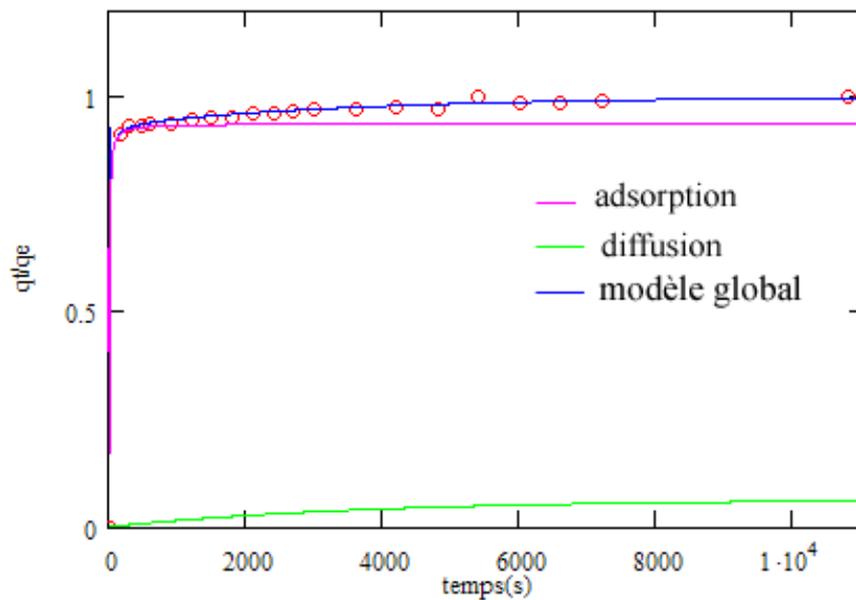


Figure III.9 : Simulation de fixation du nickel sur la bentonite par le deuxième Modèle Proposé

Tableau III.13 : Valeurs des paramètres du deuxième modèle

| Paramètres | D (m ² /s) | A | b (s) | R ² | Erreur engendrée |
|------------|-----------------------|--------|-------|----------------|------------------|
| Valeurs | 5.3 10 ⁻¹³ | 0.9363 | 4.448 | 0.9999 | 14.17% |

III.3.5) Modèle de la double constante de temps (Sovova [78])

L'équation avec deux constantes de temps, proposée par Spiro et Kandiah [77] qui ont modélisé la cinétique d'extraction du rhizome de gingembre avec de l'acétone et utilisée par Sovova et coll[78] pour la modélisation mathématique de l'hydrodistillation des huiles essentielles, est donnée par :

$$q_t = q_e \left(1 - f_1 e^{-\frac{t}{T_1}} - f_2 e^{-\frac{t}{T_2}} \right) \quad III. 22$$

$$f_1 = 1 - f_2$$

q_t : quantité de métal piégé a l'instant t

q_e : quantité de métal piégé à l'équilibre.

T_1, T_2 sont les constantes de temps pour deux procédés parallèles de diffusion par la particule.

f_1, f_2 sont les fractions du corps dissous répandant à deux taux différents.

La différence dans des taux de diffusion est expliquée par l'existence de structure sites sur la surface externe où le métal est facilement adsorbé que les sites situés dans les microspores. La figure III.10 et le tableau III.14 reflètent les résultats de la simulation par l'équation III.22.

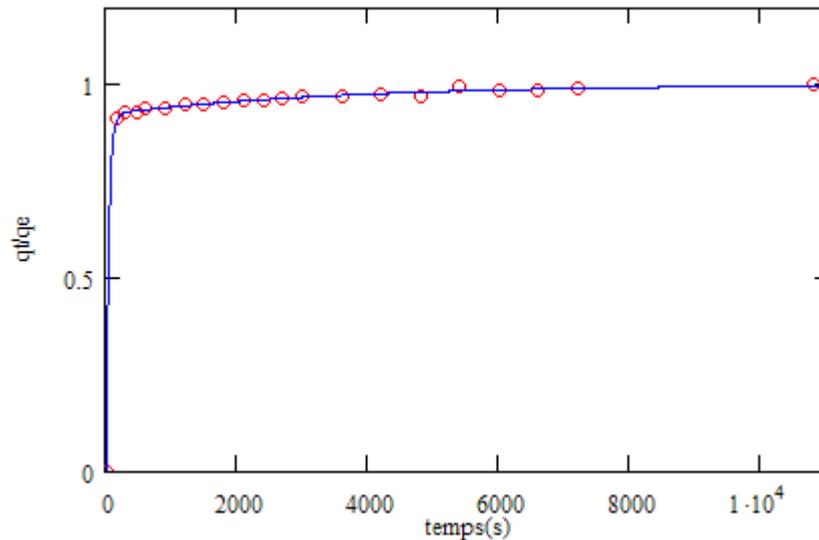


Figure III.10 : Simulation de fixation du nickel sur la bentonite par le modèle cinétique double constante de temps de Sovova.

Tableau III.14 : Valeurs des paramètres du modèle de Sovova

| Paramètres | f_1 | $T_1(s)$ | $T_2(s)$ | R^2 |
|------------|--------|----------|----------|--------|
| Valeurs | 0.9227 | 43.94 | 3494.06 | 0.9999 |

III.4) Comparaison des résultats obtenus

Tableau III.15 : Comparaison des valeurs de coefficient de diffusion obtenues par les différents modèles

| Modèle | $D(m^2/s)$ | R^2 |
|---------------------------------|-----------------------|--------|
| Crank | $1.70 \cdot 10^{-11}$ | 0.9670 |
| K Urano et H Tachikawa | $1.80 \cdot 10^{-11}$ | 0.9699 |
| 1 ^{er} Modèle proposé | $5.69 \cdot 10^{-13}$ | 0.9999 |
| 2 ^{ème} Modèle proposé | $5.30 \cdot 10^{-13}$ | 0.9999 |

Les résultats montrent que les modèles développés et prenant en considération simultanément les phénomènes de diffusion et d'adsorption simulent très bien le

comportement cinétique du système, ce qui n'est pas tout à fait le cas pour les modèles rapportés dans la bibliographie et impliquant exclusivement l'un ou l'autre des phénomènes.

Notons que les valeurs des coefficients de diffusion obtenues par les différents modèles montrent celles-ci sont de l'ordre de 10^{-13} m²/s dans le cas de notre approche alors qu'elles sont de l'ordre de 10^{-11} m²/s lorsque le processus est considéré purement diffusif comme rapporté dans la bibliographie [47]. A notre avis les valeurs des coefficients de diffusion obtenues par les modèles tenant compte que de la diffusion sont anormalement élevées du fait qu'ils n'expliquent pas l'augmentation rapide relative à la première phase du processus et que la quantité adsorbée lors de cette étape représente environ 80% de la quantité globale adsorbée.

III. 5) Application du modèle proposé à d'autres systèmes

Essayons d'appliquer le modèle développé précédemment aux résultats expérimentaux de piégeage du zinc toujours sur une bentonite algérienne. Les expériences ont été réalisées dans des conditions similaires à celles des expériences de piégeage de nickel réalisées précédemment [79].

Tableau III.15 : Cinétique de fixation du cation Zn²⁺ de concentration initiale de 100mg/l sur la bentonite naturelle [25].

| T (mn) | q _t (mg.g ⁻¹) |
|--------|--------------------------------------|
| 0 | 00,00 |
| 0,5 | 00,73 |
| 1 | 01,78 |
| 5 | 09,17 |
| 10 | 10,12 |
| 15 | 12,20 |
| 20 | 12,58 |
| 30 | 13,07 |
| 40 | 13,57 |
| 60 | 13,88 |
| 120 | 13,89 |

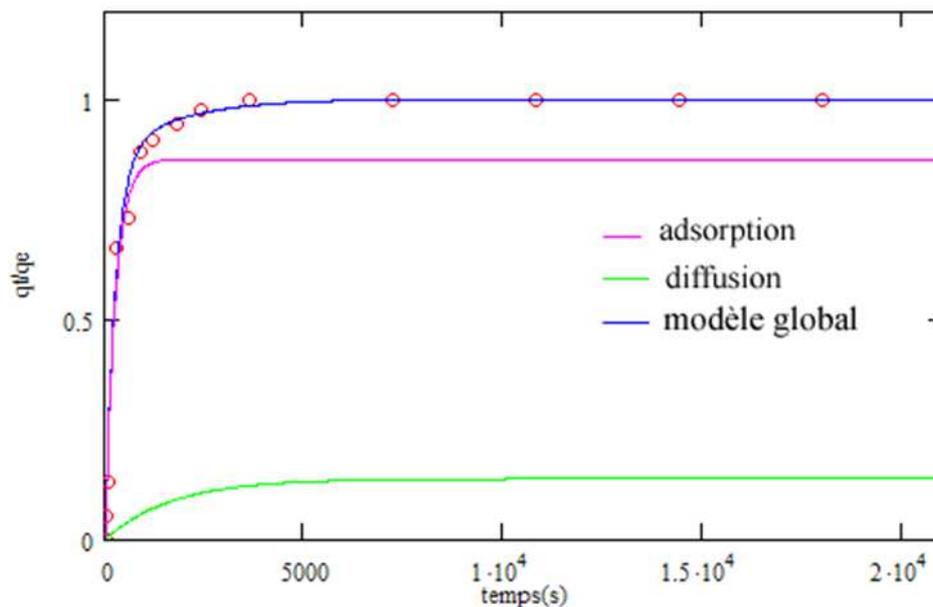


Figure III.11 : modélisation de fixation de zinc sur la bentonite par le premier modèle proposé.

Tableau III.16 : Valeurs des paramètres du modèle appliqué au système zinc bentonite

| Paramètres | D (m ² /s) | A | k ₁ (s ⁻¹) | R ² |
|------------|------------------------|--------|-----------------------------------|----------------|
| Valeurs | 7.72.10 ⁻¹³ | 0.7537 | 0.00303 | 0.9964 |

Nous remarquons que le modèle proposé s'applique très bien pour l'adsorption d'un autre métal (zinc) sur le même adsorbant (bentonite). Ce résultat nous semble très encourageant pour pouvoir prétendre à une généralisation des modèles proposés.

a.)Rétention du nickel (Ni⁺⁺) par une biomasse :

Dans un souci de généralisation du modèle nous allons dans cette partie l'appliquer à l'adsorption du nickel sur un autre type de support solide à savoir la biomasse.

La cinétique de rétention du nickel par une biomasse morte (*Streptomyces Rimosus*) a été étudiée par Selatnia et coll[80]. Les résultats de la simulation de la cinétique de rétention sont représentés par la figure(III.12).

Tableau III.17 : Fixation du cation Ni^{2+} de concentration initiale de 100mg/l sur la biomasse en fonction du temps de contact

| Temps (min) | C_f (mg Ni/l) | q_{ads} (mg Ni/g BM) |
|-------------|-----------------|------------------------|
| 0 | 100 | 0 |
| 5 | 23,71 | 25.43 |
| 10 | 19,21 | 26.93 |
| 20 | 14,83 | 28.39 |
| 30 | 12,13 | 29.29 |
| 40 | 6,94 | 31.02 |
| 60 | 5,23 | 31.59 |
| 75 | 4,48 | 31.84 |
| 90 | 4,4 | 31.87 |
| 105 | 4,4 | 31.87 |

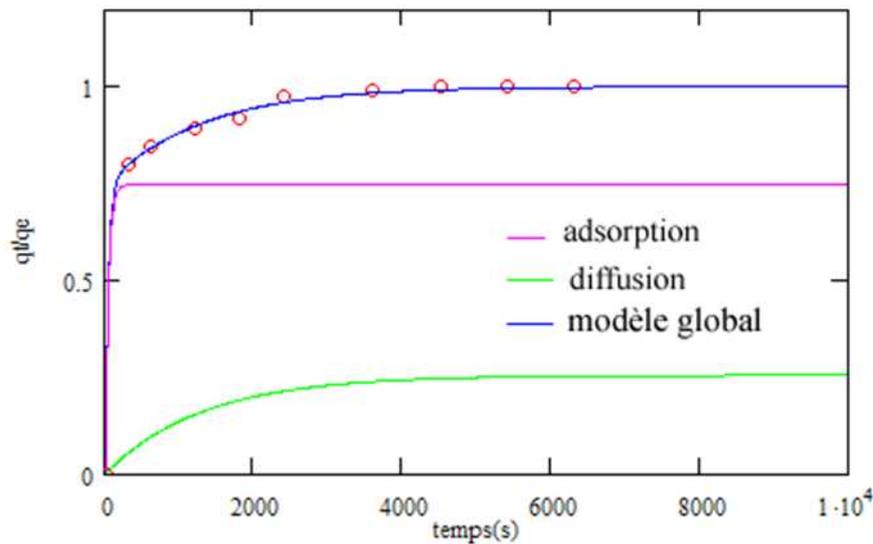


Figure III.12 : modélisation de fixation de Nickel sur la Biomasse par le premier modèle proposé

Tableau III.18 : Valeurs des paramètres du modèle appliqué au système Nickel biomasse

| Paramètres | D (m ² /s) | A | k_1 (s ⁻¹) | R ² |
|------------|-----------------------|------|--------------------------|----------------|
| Valeurs | $7.72 \cdot 10^{-13}$ | 0.75 | 0.23 | 0.999 |

Nous remarquons que les modèles proposés s'appliquent très bien pour l'adsorption du nickel sur un autre adsorbant (biomasse). Ce résultat est un autre indice nous laisse prétendre que les modèles proposés s'appliquent à divers solides.

Conclusion

Il s'avère bien que les modèles préposés peuvent être étendus à d'autres systèmes dont la cinétique de rétention peut être considérée comme la somme de deux termes traduisant l'adsorption et la diffusion.

III.6) Généralisation de l'approche adoptée

Pour voir quel est l'étendu de l'approche de modélisation adoptée, il est nécessaire de voir l'applicabilité des modèles construits sur la base de combinaison des différents termes traduisant la diffusion et l'adsorption existant dans la littérature. Le tableau III.19 résume les résultats obtenus par les différentes combinaisons appliquées à trois systèmes différents.

Tableau III.19 :Simulation des différentes combinaisons adsorption-diffusion

| Systèmes | Modèles | A | D (m ² /s) | Paramètres cinétiques | R ² |
|----------------------|--------------------|------|------------------------|-----------------------|----------------|
| Nickel- Bentonite | Tachikawa-ordre 1 | 0.89 | 4.44 10 ⁻¹³ | 0.1917 | 0.9999 |
| | Tachikawa-ordre 2 | 0.90 | 4.14 10 ⁻¹³ | 0.0340 | 0.9999 |
| | Tachikawa-Langmuir | 0.90 | 4.14 10 ⁻¹³ | 1.6120 | 0.9999 |
| | Crank-ordre 2 | 0.93 | 5.29 10 ⁻¹³ | 0.0120 | 0.9999 |
| | Crank-ordre 1 | 0.92 | 5.69 10 ⁻¹³ | 0.0228 | 0.9999 |
| | Crank-Langmuir | 0.94 | 5.30 10 ⁻¹³ | 4.4480 | 0.9999 |
| Nickel- Biomasse | Tachikawa-ordre 1 | 0.64 | 6.95 10 ⁻¹³ | 0.09280 | 0.9991 |
| | Tachikawa-ordre 2 | 0.63 | 6.78 10 ⁻¹³ | 0.61000 | 0.9993 |
| | Tachikawa-Langmuir | 0.65 | 6.89 10 ⁻¹³ | 4.1870 | 0.9991 |
| | Crank-ordre 2 | 0.74 | 8.45 10 ⁻¹³ | 0.0310 | 0.9995 |
| | Crank-ordre 1 | 0.72 | 8.48 10 ⁻¹³ | 0.9328 | 0.9996 |
| | Crank-Langmuir | 0.75 | 8.38 10 ⁻¹³ | 4.8700 | 0.9995 |
| Zinc-bentonite | Tachikawa-ordre 1 | 0.82 | 2.99 10 ⁻¹³ | 0.00334 | 0.9901 |
| | Tachikawa-ordre 2 | 0.51 | 1.26 10 ⁻¹² | 0.0004 | 0.9818 |
| | Tachikawa-Langmuir | 0.84 | 1.50 10 ⁻¹² | 164.90 | 0.9865 |
| | Crank-ordre 2 | 0.31 | 2.89 10 ⁻¹² | 0.00019 | 0.9906 |
| | Crank-ordre 1 | 0.76 | 7.96 10 ⁻¹³ | 0.00301 | 0.9964 |
| | Crank-Langmuir | 0.81 | 3.57 10 ⁻¹² | 208.70 | 0.9861 |

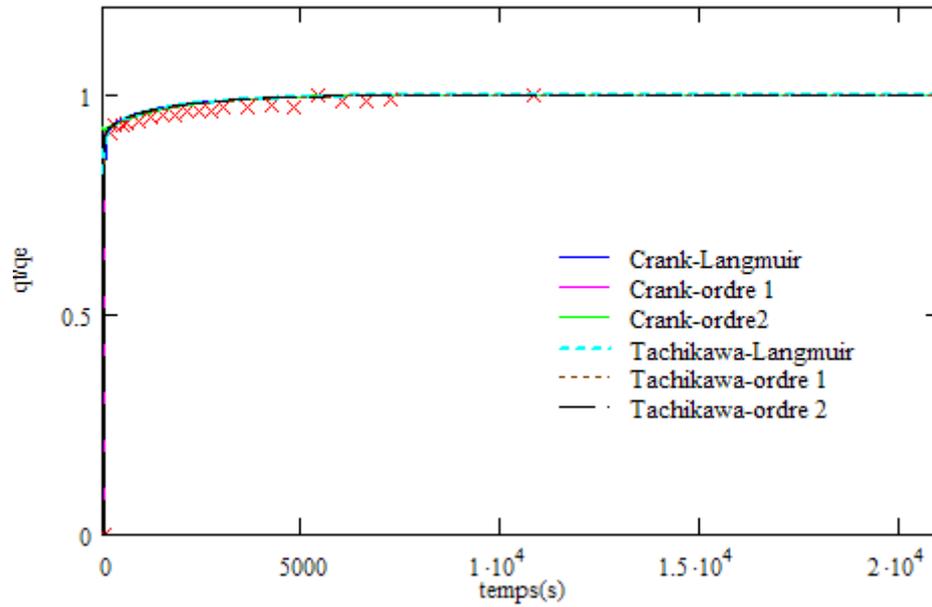


Figure III.13 : Application des différentes combinaisons au système Nickel-Bentonite

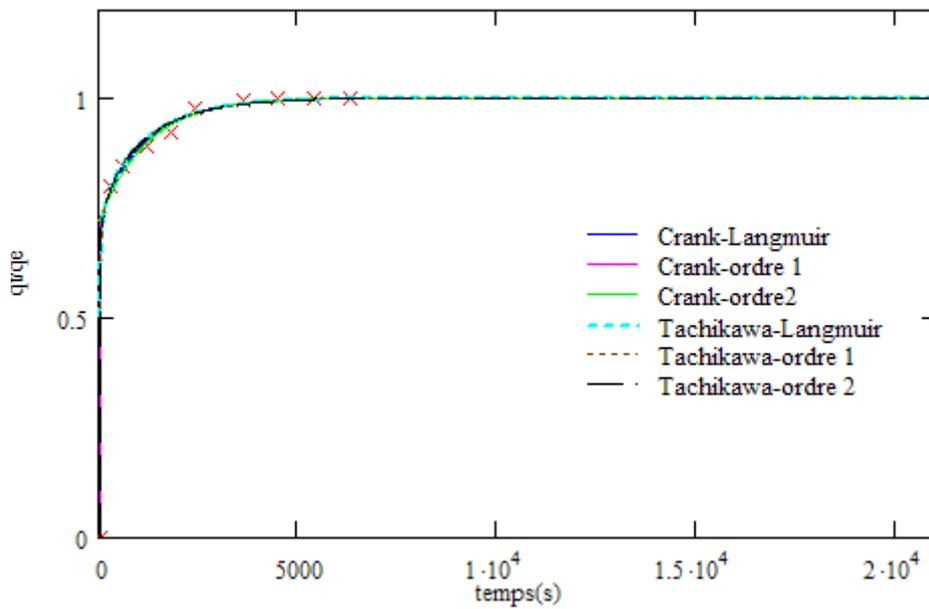


Figure III.14 : Application des différentes combinaisons au système Nickel-Biomasse

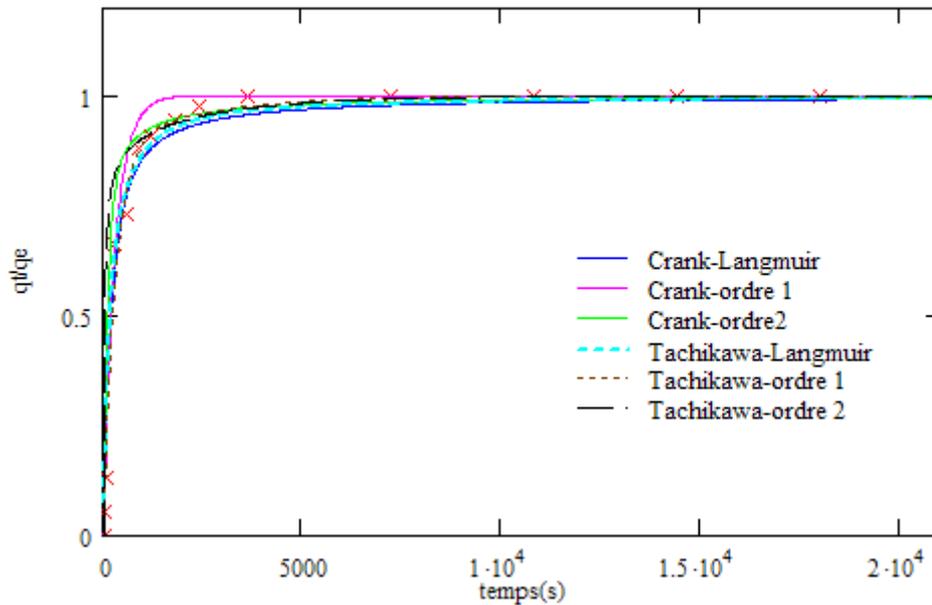


Figure III.15 : Application des différentes combinaisons au système Zinc-Bentonite

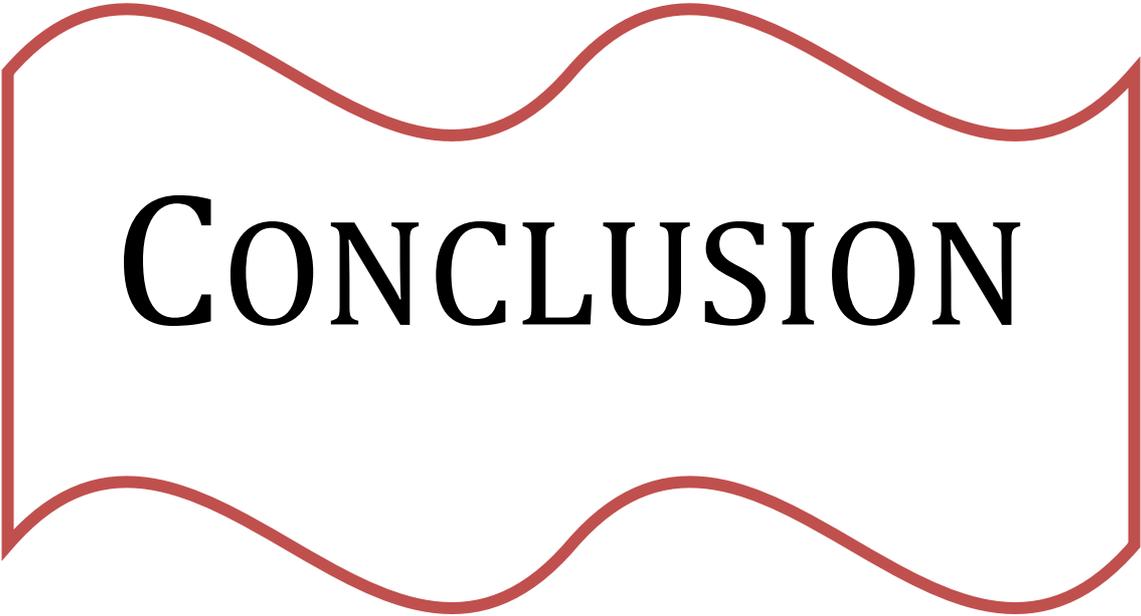
L'approche de superposition des phénomènes s'avère bien applicable au système Nickel-Bentonite, pour toutes les combinaisons de modèles diffusion, adsorption appliqués.

Pour le système Nickel-Biomasse les résultats de simulation obtenus par les modèles d'adsorption combinés au modèle de diffusion de Crank diffèrent de ceux obtenus par combinaison avec le modèle de Tachikawa. Ce qui nous laisse supposer que le modèles de Tachikawa ne représente pas tout à fait la diffusion.

Pour le système zinc bentonite les meilleurs résultats sont obtenus par les combinaisons faisant intervenir le modèle cinétique du premier ordre. Ceci serait dû au fait que l'étape rapide du système zinc-bentonite est de premier ordre.

La modélisation par superposition des phénomènes adsorption, diffusion, ainsi que l'estimation du coefficient de diffusion et la constante cinétique, dépend du choix des modèles traduisant chaque phénomène.

Ainsi, pour les systèmes étudiés le modèle cinétique pseudo premier ordre combiné avec le modèle simplifié de Crank s'avère le plus adapté pour la traduction de la cinétique de rétention.



CONCLUSION

L'objectif de ce travail est de développer un modèle qui traduit la cinétique de rétention du Nickel par la bentonite et permet d'atteindre les paramètres de transfert de matière tel que le coefficient de diffusion.

Les deux types de modèles cinétiques et diffusionnels existant dans la littérature, que nous avons essayé d'appliquer, présentent des déviations par rapport aux résultats expérimentaux.

En effet, les modèles appliqués précédemment rendent compte soit de la diffusion seule, soit de l'adsorption seule. Or, la rétention du nickel par la bentonite est gouvernée par deux phénomènes différents comme le montre l'évolution de la vitesse de sorption en fonction du temps, évolution très rapide au début du processus et relativement lente par la suite, chose qui n'est pas prise en compte par les modèles rapportés dans la bibliographie et appliqués précédemment. Cette insuffisance de traduire fidèlement le comportement du système nous a emmené à développer des modèles considérant la simultanéité de deux phénomènes l'un rapide et au début du processus et l'autre relativement lent par la suite, approche qui n'a été rencontrée dans aucun modèle développé dans le domaine.

La modélisation de la rétention du nickel par la bentonite demande la prise en compte de la diffusion et de l'adsorption.

Les modèles proposés reposent sur l'hypothèse de coexistence de la diffusion et de l'adsorption et déterminent la contribution de chaque phénomène au processus global. Nous avons aussi adapté le modèle développé par Sovova [78] pour les solides d'origine végétale à notre cas, du fait qu'il considère deux phénomènes parallèles caractérisés par deux constantes de temps, ce qui justifie l'analogie.

Dans le but d'avoir une idée sur la généralisation de notre approche, nous nous sommes proposés d'appliquer nos modèles à l'adsorption du zinc sur la bentonite et du nickel sur une biomasse. Les résultats de ces simulations sont très satisfaisants et laissent supposer que notre approche est assez générale et ne dépend pas du système adsorbant adsorbat, ce qui lui confère l'aptitude d'être appliquée dans un domaine assez large.

La précision obtenue par les modèles développés selon notre approche et la largeur du domaine où nous les avons testés, sont à notre avis des indices d'estimation de leur valeur, car tout modèle doit être précis et aussi général que possible pour pouvoir s'appliquer dans diverses situations.

- [1] **A.BENKORICH, A.MESBAHI** ; projet de Fin d'études «Caractérisation de la Bentonite et Essai de fixation du cation Ni⁺⁺» ENP, (2008).
- [2] [http://www.senat.fr/Traitement de l'eau et Métaux Lourds r/](http://www.senat.fr/Traitement%20de%20l'eau%20et%20Métaux%20Lourds%20r/)
- [3] **DAOUD Toufik** ; projet de Fin d'études «Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces rimosus »» ENP, (2007).
- [4] **GEORGETA POPESCU et LILIANA PASARE** ; « séparation des métaux lourds existants dans les eaux usées » UniversităŃii din Bucuresti.(2006)
- [5] **J. F. RICHARDSON ; J. H. HARKER ; J. R. BACKHURST** ; CHEMICAL ENGINEERING VOLUME 2 FIFTH EDITION(2002)
- [6] **MORREALE-PLETINCKX** ; <http://www.labosp.com/> « les métaux lourds ; S&P Laboratoires Belgique.
- [7] **C. Biney, A.T. Amuzu, D. Calamari, N. Kaba, I.L. Mbome, H. Naeve, O. Ochumba, O. Osibanjo, V. Radegonde et M.A.H. Saad**, Etude Des métaux Lourds (2006); Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain.
- [8] www.ifen.fr/indicateurs/indicateurs-de.../emissions-nationales-d-hydrocarbures-aromatiques-polycycliques-h
- [9] **M.O.BENABDERRAHMANE**; projet de Fin d'études «Biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus)» ENP, (2006).
- [10] ltp2.epfl.ch/Cours/Ph_trans_chapitre_10.pdf
- [11] http://www.geocities.com/edmassinissatableau_periodique.htm
- [12] **Q.H. Fan D.D. Shao , J. Hua, W.S. Wub, X.K. Wang** ; Comparison of Ni²⁺ sorption to bare and ACT-graft attapulgites: Effect of pH, temperature and foreign ions Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences ; Surface Science 602 (2008) 778–785.
- [13] **A. PICHARD** ; Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques ; « nickel et ses dérivés » ; I N E R I S ; (2006).
- [14] **Zoraida Zeledo´ n-Torun˜ o, Conxita Lao-Luque and Montserrat Sole -Sardans** ; Nickel and copper removal from aqueous solution by an immature coal (leonardite): effect of pH, contact time and water hardness ; Department d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals, Universitat Politècnica de Catalunya, Av Bases de Manresa 61-73, 08240-Manresa,Barcelona, Spain ; J Chemical Technology Biotechnology 80:649–656 (2005).

- [15] **S. Rengaraj, Kyeong-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon** ; Removal of nickel from water and synthetic nuclear power plant coolant water by ion exchange resins ; Department of Environmental Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology, Kwangju 500-712, South Korea (2001).
- [16] **TALIDI ABDELLAH**; thèse doctorat «Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. » Université MOHAMMED V – AGDAL, (2006).
- [17] <http://docinsa.insa-lyon.fr/these/pont.php/généralités sur les barrières étanches>
- [18] **Koffi Léon KONAN** ; thèse doctorat «Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium » université de Limoges, (2006).
- [19] **S.S. Tahir, Naseem Rauf** ; Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution ; Central Laboratory for Environmental Analysis, Environmental Protection Agency, Islamabad, Pakistan
J. Chemical Thermodynamics 35 (2003).
- [20] <http://www2.ulg.ac.be/urap/NF.htm>
- [21] <http://www.madagascar-diplomatie.ch/files/Mines/Gisement de Substances/argiles texte.pdf>
- [22] **Jérôme GAOMBALET** ; thèse doctorat «le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage» Ecole polytechnique, (2004).
- [23] **Ian C. BOURG ;these doctorat** ; Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets : Transport diffusif des traceurs ioniques (Na⁺, Sr²⁺, Cs⁺ et Cl⁻) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titration acide-base de la montmorillonite ;UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR (2004).
- [24] http://www2.ulg.ac.be/urap/cours/argiles/ argileschap_4.pdf
- [25] **S.TAAZIBT** ; projet de Fin d'études «Contribution à l'étude de la fixation du cation Zn⁺⁺ par une bentonite Sig» ENP, (2006)
- [26] http://www.nlwis-snite1.agr.gc.ca/apaq-aapq/doc/T16CEC_f.pdf
- [27] **Ian C. Bourg, Garrison Sposito, and Alain C. M. Bourg**
Modeling Cation Diffusion in Compacted Water-Saturated Sodium Bentonite at Low Ionic Strength.
Environmental. Science . Technoogie., (2007)
- [28] **M. BEN M'BAREK, L. ERRAIOUI, E. SRASRA & F. ZARGOUNI** « Application des bentonites du Paléogène du Nord-Est de la Tunisie comme adsorbant » Faculté des Sciences de Tunis ;(2002).
- [29] <http://www.ecoumenegolf.org/BEau/Usagebentonite.PDF>

- [30] **B.SERPAUD, R.AL-SHUKRY , M.CASTEIGNAU et MATEJKA** ; « Adsorption des métaux lourds(CU, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau :rôle du pH, de la température et la composition du sédiment ». revue des sciences de l'eau, 7(1994)
- [31] **N. SEGHAIRI, S. ACHOUR** ; **Courrier du Savoir** – N°04, Juin 2003, « influence du temps et du taux d'activation de la bentonite sur l'adsorption de l'aniline » Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur, Université de Biskra,(2003).
- [32] **S.S. Tahir, Naseem Rauf**, Removal of Fe(II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay ; Central Laboratory for Environmental Analysis, Pakistan Environmental Protection Agency, Islamabad, Pakistan (2004).
- [33] **F. AYARI1, E. SRASRA et M. TRABELSI-AYADI1**; « Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée». revue J. Physics. IV France 122 (2004)
- [34] **Lili Lian, Liping Guo, Chunjing Guo** ; Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite ; Northeast Normal University, Changchun, People's Republic of China
Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 126–131.
- [35] **Z. Boubberka, A. Khenifi, H. Ait Mahamed, B. Haddou, N. Belkaid, N. Bettahar, Z. derriche** ; Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite Facultie des sciences, USTO-MB, M'Nouer 1505, Oran, 31000, Algeria
Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 378–385
- [36] [http:// www.patricebacchin.fr/images/doc/teach/intro_tdm.pdf](http://www.patricebacchin.fr/images/doc/teach/intro_tdm.pdf)
- [37] <http://en.wikipedia.org/wiki/Diffusion>
- [38] **ASSELAH Amel** ; mémoire de magister «phénomènes de diffusion dans les solides d'origine végétale. » ENP,(2008).
- [39] **X. L. Tan1, J.Hu1, X. Zhou1, S.M.Yu2 and X. K. Wang** ; Characterization of Lin'an montmorillonite and its application in the removal of Ni²⁺ from aqueous solutions ; Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences,(2008) China.
- [40] **MARCOS Laurent** ; thèse doctorat ; étude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles ; l'Ecole des Mines de Nantes ;(2001)
- [41] **KOUADRI BOUDJELTHIA El Amin ;SALHI Farid** ; projet de fin d'études ; Développement de modèle de transfert de matière avec deux constantes de temps ; ENP (2008)
- [42] **DAOUD Toufik** ; projet de Fin d'études «modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol» ENP, (2005)

- [43] **Jean LEYBROS et Pierre FRÉMEAUX** ; Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés [J 2 780] « Extraction solide-liquide Aspects théoriques ».
- [44] **J. CRANK** ; the mathematics of diffusion
brunel university uxbridge Second Edition (1975).
- [45] **ISMAIL TOSUN** ; Modelling in transport phenomena A Conceptual Approach
Middle East Technical University ; Ankara, Turkey(2002)
- [46] Jean-Louis Auriault, Jolanta Lewandowska & Pascale Royer, About Non-Fickian Hyperbolic Diffusion, 18^{ème} Congrès Français de Mécanique, Grenoble, 27-31 (2007)
- [47] **Martin A. Glaus, Bart Baeyens, Michael H. Bradbury, Andreas Jakob, Luc R. Van Loon, and Andriy Yaroshchuk** ; Diffusion of ²²Na and ⁸⁵Sr in Montmorillonite: Evidence of Interlayer Diffusion Being the Dominant Pathway at High Compaction ;
Environmental. Science . Technoogie. (2007)
- [48] **D. M. Manohar, B. F. Noeline, and T. S. Anirudhan** ; Removal of Vanadium(IV) from Aqueous Solutions by Adsorption Process with Aluminum-Pillared Bentonite ; Ind. Eng. Chem. Res., (2005), 44 (17), 6676-6684•
- [49] **C. E. Chitour**, “Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide”
Tome 2, 2^{ème} édition (2004), OPU, Alger.
- [50] **F. Ayaria, E. Srasrab, M. Trabelsi-Ayadia** ; Retention of lead from an aqueous solution by use of bentonite as adsorbent for reducing leaching from industrial effluents ;
Faculté des Sciences de Bizerte, Zarzouna, Bizerte, Tunisia ;
Desalination 206 (2007) 270–278.
- [51] **Ayé mou D. ASSA** ; Phénomène de sélectivité d'échange cationique dans certains minéraux argileux 1. La sélectivité du potassium dans un système potassium-calcium ;
Université Nationale de Côte d'ivoire, Faculté des Sciences, B.P. 4322, Abidjan(2002).
- [52] **Di Xu, Xiang Zhou, Xiangke Wang** ; Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences
Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Science,
Applied Clay Science 39 (2008) 133–141.
- [53] **Jun Hu,1,2 Di Xu,2 Lei Chen,3 Xiangke Wang**
Characterization of MX-80 bentonite and its sorption of radionickel ; in the presence of humic and fulvic acids ; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 279, No.3 (2009)
China.
- [54] **SHAO DaDong XU Di, WANG SuoWei, FANG QiaoHui, WU WangSuo, DONG YunHui & WANG XiangKe** ; Modeling of radionickel sorption on MX-80 bentonite as a function of pH and ionic strength ;
SCIENCE IN CHINA PRESS; (2008)
- [55] **S. ACHOUR, L. YOUCEF** ; Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique ;

Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 02, (Juin 2003), pp. 68-81

[56] **Z. Klika, L. Kraus, and D. Voplka** ; Cesium Uptake from Aqueous Solutions by Bentonite: A Comparison of Multicomponent Sorption with Ion-Exchange Models ; Langmuir, (2007), 23 (3), 1227-1233.

[57] **Guodong Sheng, Suowei Wang, Jun Hu, Yi Lu, Jiaying Li, Yunhui Dong, Xiangke Wang** ; Adsorption of Pb(II) on Diatomite as Affected via Aqueous Solution Chemistry and Temperature Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects(2009).

[58] **S.S. Tahir, R. Naseem** ; Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay ; Environmental Analytical Laboratory, Pakistan Council of Scientific & Industrial Research, Islamabad, Pakistan (2006).

[59] **M, Trckova, L. Matlova ; L Dvorska ; I Pavlik** Kaolin, bentonite, and zeolites as feed supplements for animals: health advantages and risks ; Veterinary Research Institute, Brno, Czech Republic.(2004)

[60] **S.S. Tahir, Naseem Rauf** ; Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay Environmental Analytical Laboratory, Pakistan Council of Scientific & Industrial Research, Islamabad, Pakistan Chemosphere 63 (2006) 1842–1848.

[61] **Ronald W. Missen ; Charles A. Mims ; Bradley A. Saville** introduction to chemical reaction engineering and kinetics ; Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto (1998).

[62] **Emrah Bulut a, Mahmut O zacar a, I. Ayhan Sengil** ; Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design Sakarya University, 54100 Sakarya, Turkey Microporous and Mesoporous Materials 115 (2008) 234–246.

[63] **Z. Boubberka, A. Khenifi, H. Ait Mahamed, B. Haddou, N. Belkaid, N. Bettahar, Z. derriche** ; Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite ; USTO-MB, Oran Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 378–385.

[64] http://www.fpharm.uniba.sk/fileadmin/user_upload/english/Physical_Chemistry/5-Adsorption.pdf

[65]: <http://www.universalis.fr/>

[66]<http://iron.nuc.berkeley.edu/~bdwirth/Public/NE120/documents/Chap4.diffusion.pdf>

[67] http://physiologie.envt.fr/spip/IMG/pdf/modeles_generalites.pdf

[68] **YUH-SHAN HO** ; Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions ; School of Public Health, Taipei Medical University, Taipei (Taiwan) ointly published by Akadémiai Kiadó, Budapest Scientometrics, and Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Vol. 59, No. 1 (2004) 171.177

- [69] **Q. H. Hu, S. Z. Qiao, F. Haghseresht, M. A. Wilson, and G. Q. Lu** ; Adsorption Study for Removal of Basic Red Dye Using Bentonite ; Industry. Engineering. Chemical. Research., (2006), 45 (2), 733-738.
- [70] **P. Magnoux¹, Y. Boucheffa¹, M. Guisnet, G. Joly¹ et S. Jullian**
Mise en évidence de l'adsorption de l'isopentane dans les pores de la zéolithe 5A
Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 55 (2000).
- [71] **Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Shang-Chieh** ; Characteristics of Pseudo-Second-Order Kinetic Model Chemical Engineering Journal(2008).
- [72] **E.-H. Benyoussef a,*, S. Hasni a, R. Belabbes a, J.-M. Bessiere**
Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre Chemical Engineering Journal 85 (2002).
- [73] **Ian C. Bourg a,b,*, Alain C.M. Bourg a, Garrison Sposito** ; Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review ; Journal of Contaminant Hydrology 61 (2003).
- [74] **C. Namasivayam · D. Sangeetha** ; Removal and recovery of vanadium(V) by adsorption onto ZnCl₂ activated carbon: Kinetics and isotherms ; Environmental Chemistry Division, Department of Environmental Sciences, Bharathiar University, Coimbatore-641 046, India
Springer Science+Business Media, LLC (2006).
- [75] **Garikapati D. Kiran Babu*, Bikram Singh** ; Simulation of Eucalyptus cinerea oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production_
Biochemical Engineering Journal 44 (2009) 226–231
- [76] **Urano K, Tachikawa H.** Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 1. Preparation method and adsorption capability of a new adsorbent. Ind Eng Chem Res (1991);30:1897-9.
- [77] **Spiro M, Kandiah M.** Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with acetone
Department of Chemistry, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London
Int. J. Food Sci. Tech. (1989); 24: 601-612.
- [78] **Helena Sovová, Slavcho A. Aleksovskib** ; Mathematical model for hydrodistillation of essential oils ; Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojová 135, 16502 Prague, Czech Republic.
- [79] **F.MOHELLEBI, S.HADDOUM, F.MEZIANI, F. LAKEL** "Influence de l'activation acide sur les propriétés physico-chimiques et structurales d'une bentonite algérienne ainsi que sur la fixation du zinc à faible concentration", Recents Progrés en Génie des Procédés, Numéro 98-2009 2-910239- 72-1, Ed.SPGP.Paris.France.
- [80] **A.Selatnia, A.Madani M.Z.Bakhti, L.Kertous, Y.Mansouri, R.Yous**; Biosorption of Ni⁺² from aqueous solution by a NaOH treated bacterial dead streptomyces rimosus biomass. Minerals Engineering 17 (2004) 903-911.

Pour toutes informations complémentaires, n'hésitez
pas à nous contacter.
Bon Courage

Arab Sofiane : Arabsofiane15@gmail.com
Ghezali Amar : Ghezaliamar@gmail.com