

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme
D'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

**Caractérisation de la Bentonite et
Essai de fixation du cation Ni⁺⁺**

Proposé et Dirigé par :

F.MOHELLEBI

F.MEZIANI

Etudié par :

A.BENKORICHI

A.MESBAHI

Promotion 2008

E.N.P 10, Avenue Hassan Badi, 16200 El-Harrach, Alger.



DEDICACES

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

Celui que je respecte beaucoup et à qui je dois ce que je suis aujourd'hui, mon très cher Père.

A mon frère, à mes très chères sœurs, que dieu me les garde éternellement

A mes oncles et à ma tante zoulíkha

A mes amis abdelerezzak ; mohammed ; Belkacem ; Rezkí ; Lyes et au groupe Baya (Madjid ; slimane ; khaled ; Azzedine....)

A mes amis de Bouraoui Fares ; Midou ; Abdallah ; Hillel ; charaf ; sief ; Mustapha ; Yacine ; Karim Abbes ;

A ma très chère YAMINA

A ma promo et tous les gens qui me connaisse.

Je dédie ce modeste travail avec mes meilleur sentiments

MESBAHI Amine

DEDICACES

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.*

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

*A mes très chères sœurs, que dieu me les garde
éternellement heureuses.*

A mon frère, au quel je souhaite beaucoup de réussite.

A tous mes amis.



Abd ElMalek.

Remerciements

Ce travail à été réalisé au sein du laboratoire de valorisation des énergies fossiles dirigé par le Pr.C.E.CHITOUR

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à nos deux promotrices M^{me} F.MOHELLEBI et M^{me} F.MEZIANI pour avoir bien voulu nous confier ce sujet de recherche. Qu'elles veuillent bien trouver ici, l'expression de notre profond respect et de notre profonde gratitude pour l'aide, les conseils et les critiques objectives qu'elles nous ont prodigués tout au long de cette année en tant qu'élèves ingénieurs.

Nos remerciements vont, également, à Monsieur T.AHMED-ZAID, Enseignant à l'Ecole Nationale Polytechnique (Département Génie Chimique) pour avoir accepté de présider le jury, à M^{me} S.HADDOUM, à M^{me} A.MEFTI, Enseignantes à l'Ecole Nationale Polytechnique (Département Génie Chimique), pour l'honneur qu'elles nous font de juger ce travail.

Nous tenons à remercier tous ceux qui ont collaboré à l'accomplissement de ce travail pour l'aide matérielle et désintéressée qu'ils nous ont apportée.

Que tous les enseignants de notre Département soient remerciés pour avoir contribué avec tant d'abnégation à notre formation.

Enfin, que tous nos proches et amis trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude pour leur aide et surtout pour leur moral tout au long de ce travail.

ملخص

أردنا من خلال هذه المذكرة المشاركة في حماية البيئة ذلك و بمعالجة المياه المحملة بالمعادن الثقيلة بواسطة مادة (البنتونيت) محلية

هذا العمل يتمثل في تعيين القيم الحدية للعوامل التي يمكن أن تؤثر في الاتصال بين المحلول المحمل بالنيكل و الطين.

المادة المستعملة تم تثمينها في البداية في الحالة الطبيعية.

النتائج المتحصل عليها كانت جيدة و محفزة فهي تستحق التشجيع للاستمرار في البحث

Résumé :

L'objectif de la présente étude est de participer à la protection de l'environnement en traitant des eaux chargées en métaux lourds par un matériau d'origine local: la bentonite. Ce travail a porté sur l'optimisation des paramètres pouvant influencer le contact argile -solution chargée en Nickel. Le matériau utilisé a été caractérisé dans un premier temps à l'état naturel. Les résultats obtenus sont conséquents et encourageants pour la poursuite de cette recherche.

Mots clés: bentonite, adsorption, échange d'ions, métaux lourds.

Abstract:

This study aims at participating to the environmental protection by treating water charged with heavy metals by a local material: the bentonite. This work deals with the optimization of the parameters likely to influence the contact clay - solution charged with Nickel. The used material was first upgraded in the natural state. The obtained results are significant and encouraging to continue this research.

Key-words: Bentonite, adsorption , ion exchange, heavy metals.

SOMMAIRE

Introduction	1
--------------------	---

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Notions fondamentales sur les argiles

I.1) Introduction	3
I.2 Propriété physico-chimique	3
I.3) Types et structure de minéraux argileux	4
I.3.1) Minéralogie des argiles.....	4
I.3.2) Structure moléculaire microscopique des argiles	5
I.4) Comparaison de quelques caractéristiques des principales argiles.....	9

Chapitre II : Accent sur la Bentonite

II.1) Historique	10
II.2) Structure de la Montmorillonite	10
II.2.1) Structure multi échelle	10
II.2.2) Structure et composition	11
a) Hypothèse d'Hoffmann.....	12
b) Hypothèse de Mc Conald.....	13
c) Hypothèse d'Edelmann.....	13
II.3) Applications de la bentonite.....	14
II.4) Activation de la bentonite.....	15
II.4.1) L'activation thermique	15
II.4.2) L'activation chimique	15
II.4.3) L'activation par échange de cations	16
II.5) Propriétés.....	16
II.5.1) Capacité d'échange cationique (CEC)	16
a) Définitions	16
b) Les paramètres qui influent sur la CEC	18
II.5.2) La surface spécifique	18
II.5.3) Propriétés colloïdales	19
II.5.4) La propriété de gonflement.....	20
a) Définitions	20

b) Principales causes du gonflement	20
II.5.5) Rôle des argiles dans la rétention des métaux.....	21
a) Influence du pH.....	22
b) Cinétique de fixation.....	23
II.5.6) Les modèles de sorption	23
a) Les modèles de complexation de surface.....	24
b) Théorie des échangeurs d'ions	25
c) Interactions : smectites- cations.....	26
II.5.7) Modèles des Isothermes d'adsorption.....	27
a) Isotherme de Freundlich	28
b) Isotherme de Langmuir	28

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Caractérisation de la Bentonite Brute

III.1) Analyses physico-chimiques	30
III.1.1) Analyse granulométrique	30
III.1.2) Masse volumique	32
III.1.3) pH.....	32
III.1.4) Détermination de la capacité d'échange cationique.....	33
III.1.5) Mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote	35
III.2) Analyses chimique et structurale	43
III.2.1) Analyse chimique.....	43
III.2.2) Analyse thermique.....	45
III.2.3) Spectroscopie infrarouge	50
III.2.4) Détermination des phases phylliteuses par la Diffraction des Rayons X	54
III.3) Conclusion	59

Chapitre IV : Essai de fixation du cation Ni⁺⁺

IV.1) Le nickel	61
IV.2) Activation de la Bentonite.....	62
IV.2.1) L'activation thermique	62
IV.2.2) L'activation par attaque acide	63
IV.2.3) Conclusion	65

IV.3) Essai de fixation en fonction du temps	65
IV.3.1) Expériences	65
VI.3.2) Modèle cinétique	68
IV.3.3) Modèle diffusionnel	71
IV.4) Effet du pH sur la rétention du nickel	78
IV.5) Fixation du Nickel en fonction de la concentration initiale en cations Ni⁺⁺	80
IV.6) Analyse des isothermes d'adsorption.....	82
a) Le modèle de Langmuir	83
b) Le modèle de Freundlich.....	83
V) Conclusion Générale	86

Bibliographie

Annexe

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : a) Unité tétraédrique à cœur de silicium; b) Schéma d'une couche de tétraèdre avec arrangement hexagonal	5
Figure I.2 : a) Unité octaédrique b) Structure en couche à base d'octaèdres de Brucite $Mg(OH)_2$ ou de Gibbsite $Al(OH)_3$	5
Figure I.3 : Représentation schématique de quelques groupes de minéraux argileux TO (1:1) et TOT (2:1)	6
Figure I.4: Structure particulière de la Kaolinite	7
Figure I.5: Structure particulière de l'illite	7
Figure I.6: Structure particulière de la chlorite	8
Figure I.7 : Structure particulière de la smectite	8
Figure I.8: Photographies au Microscope Electronique à Balayage des argiles	9
Figure II.1 : Structure multi échelle de la montmorillonite	10
Figure II.2 : Structure de la montmorillonite	11
Figure II.3 : Distribution de la charge dans la montmorillonite	13
Figure II.4 : Structure de la montmorillonite d'après Edelman	14
Figure II.5 : Surfaces interne et externe des particules argileuses	18
Figure II.6 (a) Double Couche Gouy-Chapmann (b) Transport des éléments traces par les colloïdes	19
Figure II.7: Adsorption et absorption	22
Figure II.8:Processus d'adsorption	22
Figure II.9 : Les trois mécanismes d'adsorption de cation sur une surface argileuse. Exemple d'une Montmorillonite	24
Figure II.10 : Représentation schématique des mécanismes de complexation de surface	25

Figure III.1 : Distribution dimensionnelle en poids des éléments de la Bentonite ...	31
Figure III.2 : Préparation de la colonne de percolation	34
Figure III.3 : (a) Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute	39
Figure III.4 : Transformée BET	40
Figure III.5 : Courbe de la méthode t-plot de la bentonite brute	41
Figure III.6 : Distribution de la taille des pores de la bentonite brute	42
Figure III.7 : La fluorescence X	43
Figure III.8 : Localisation de l'eau dans les argiles	45
Figure III.9 : Mesure des variations de la température lors d'une analyse thermique différentielle	46
Figure III.10 : Analyse thermique de la Bentonite naturel	48
Figure III.11: Spectre infra rouge de la Bentonite brute	53
Figure III.12 : Principe de la diffraction	55
Figure III.13 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute	58
Figure IV.1 : Evolution de la capacité sorptionnelle de l'argile en fonction de l'activation	62
Figure IV.2 : Fixation du cation Ni^{++} de concentration initiale de 100mg.l^{-1} sur la bentonite Roussel en fonction de la concentration en H_2SO_4	64
Figure.VI.3 : Quantité adsorbée en fonction du temps	67
Figure IV.4: $\text{Log}\left(\frac{q_t}{q_e - q_t}\right) = f(t)$	69
Figure IV.5: $\frac{t}{q_t} = f(t)$	71
Figure. IV.7 : $\frac{q_t(t)}{q_e(\infty)}$ en fonction de \sqrt{t}	77

Figure. IV.8 : $\ln\left(1 - \frac{Q_t(t)}{Q_s(\infty)}\right)$ en fonction du temps	77
Figure. IV.9 : Evolution de la concentration du soluté dans la phase solide, en fonction du temps, pour les temps courts et les temps longs	78
Figure IV.10: Evolution du taux d'élimination en fonction du pH	80
Figure IV.11 : Influence de la concentration initiale en Ni^{++} sur la capacité d'échange de la bentonite	82
Figure IV.12: Donnée d'équilibre d'échange des ions Ni^{++} sur la Bentonite naturelle	83
Figure IV.13: Isotherme de Langmuir du Ni^{++} pour une bentonite naturelle	85
Figure IV.14: Isotherme de Freundlich du Ni^{++} pour une bentonite naturelle	85
Figure IV.15: Donnée d'équilibre d'échange des ions Ni^{++} sur la Bentonite naturelle	86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Caractéristiques des argiles	9
Tableau II.1 : Caractéristiques des minéraux	17
Tableau III.1 : Résultats analyses granulométrique de la bentonite	30
Tableau III.2 : Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon de Bentonite	34
Tableau.III.3 : Transformée BET	40
Tableau III.4 : Résultats de l'analyse par adsorption d'azote sur la bentonite brute	41
Tableau III.5 : Résultats de l'analyse chimique par fluorescence X	44
Tableau.III.6: ATD	46
Tableau.III.7: ATG	46
Tableau.III.8: Résultats de l'analyse thermique de l'échantillon de notre bentonite brute	49
Tableau III.9 : Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses et des impuretés de la bentonite brute	55
Tableau III. 10: Identification des différents minéraux argileux	57
Tableau III.11:les types de Monmorillonite	59
Tableau VI.1 : Influence de l'activation thermique sur la capacité sorptionnelle de l'argile ROUSSEL	62
Tableau IV.2 : Fixation du cation Ni ⁺⁺ de concentration initiale de 100mg.l ⁻¹ sur la bentonite Roussel en fonction de la concentration en H ₂ SO ₄	64

Tableau VI.3 : Fixation du cation Ni ²⁺ de concentration initiale de 100mg/l sur la bentonite naturelle en fonction du temps de contact	66
Tableau IV.4 : Cinétique de pseudo 1 ^{er} ordre	69
Tableau IV.5 : Cinétique de pseudo 2 ^d ordre	70
Tableau IV.6 : valeurs des constantes de vitesse	71
Tableau IV.7 : $\left(\frac{C}{C_0}\right)$ en fonction du temps	72
Tableau IV.8 : Evolution de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination en fonction du pH	79
Tableau IV.9 : Evolution de la capacité d'échange de la bentonite en fonction de la concentration initiale en nickel	81
Tableau IV.10 : Evolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre	83
Tableau IV.11 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich du Nickel pour une bentonite naturelle	84
Tableau IV.12 : Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich	86

LISTE DES SYMBOLES

T-O : une couche d'octaèdres plus une couche de tétraèdres.

T-O-T : une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques.

T-O-T-O : alternance entre une couche d'octaèdre et une couche tétraédrique.

CE: cations échangeables.

CEC : capacité d'échange cationique (meq/100g de produit).

Q: quantité adsorbée en mg/g de solide.

Q_m : capacité maximale d'adsorption.

Q_e : capacité d'échange à l'équilibre (mg/g).

S: masse de l'espèce adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant [mg.g^{-1}];

C: concentration de l'espèce en solution à l'équilibre [mg.l^{-1}]

C: concentration de la substance analysée en mol.dm^{-3} .

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 $C_0 = 100 \text{ mg/l}$,

C_s : La concentration du soluté dans la particule solide (g.m^{-3}).

C_B : La concentration de la bentonite (g.l^{-1}).

K_d : coefficient de distribution [l.g^{-1}] supposé constant dans la zone de concentration C.

K_f : capacité d'adsorption.

k_1 : constante de vitesse (min^{-1}).

K_2 : constante de vitesse ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

K : Le coefficient de partage.

I_0 : intensité de la radiation incidente

I: intensité de la radiation après absorption

ϵ : Coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire)

l: longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm.

λ : la longueur d'onde exprimée en μm .

γ : nombre d'onde exprimé en cm^{-1}

θ : Angle du rayon incident.

n : ordre de la réflexion.

n: intensité d'adsorption.

b: constante d'équilibre (l/mg).

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

d : équidistance entre les plans cristallographiques (h,k,l).

d_i : le diamètre égal à la moyenne arithmétique de deux diamètres consécutifs.

d_p : Le diamètre de la sphère équivalente (μm).

d_p : Le diamètre de la particule (μm).

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

m_B : 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.

T : Capacité d'échange totale (meq/100g de produit)

S : Teneur en cations échangeables

t : l'épaisseur statistique de la couche adsorbée.

BET : Brunauer, Emmet et Teller

BJH : Barrett –Joyner et Halenda.

TDA : L'analyse thermique différentielle.

ATG : L'analyse thermogravimétrique.

DTG : la dérivée de l'ATG par rapport au temps.

DRX : Diffraction aux rayons X.

IR : spectre-infra rouge.

pHi : Le pH initial.

V : volume de la solution de Nickel en l.

A : La surface spécifique par unité de masse de bentonite ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

D : Le coefficient de diffusion en m^2/s

β : Le coefficient de transfert de masse externe ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

ρ_{app} : La masse volumique apparente de la bentonite ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

S : La surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m^{-1}).

R : Rayon de particule (μm).

Introduction générale

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes s'accompagne d'une pollution des eaux et de l'atmosphère. Cette civilisation industrielle galopante modifie considérablement l'environnement et de ce fait peut altérer la santé des hommes.

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

Si l'efficacité et la sélectivité des résines échangeuses d'ions et du charbon actif ne sont plus à démontrer, leurs prix de revient élevés sont des inconvénients que l'on ne saurait négliger.

Il est donc intéressant de trouver un autre moyen d'épuration tout aussi efficace mais aussi plus économique. Pour répondre à ces différentes contraintes de la lutte contre la pollution, nous avons entrepris l'étude de la fixation du nickel sur une argile algérienne : la Bentonite de Maghnia (la Roussel). Le choix de cette argile nous a été fixé d'une part sa grande disponibilité en Algérie mais aussi par son bas prix de revient. Cette argile possède des propriétés particulières de rétention des métaux lourds.

Les propriétés spécifiques de ces argiles (hydratation, gonflement, piégeage des polluants, etc....) expliquent l'essentiel de leurs propriétés d'isolement et d'adsorption.

Pour mener à bien notre travail, nous avons commencé par rassembler tous les documents susceptibles de nous renseigner sur ce matériau. A bien des égards, les problèmes que posent la nature et les propriétés de montmorillonite, constituant prédominant des Bentonites, ne sont pas résolus et il ne faudra pas s'étonner des divergences et parfois même des contradictions que l'on rencontrera dans la littérature. Cependant, il ne fait aucun doute que la capacité d'échange de cations est une réalité chimique, une constante caractéristique d'un type d'argile et que l'on possède parfaitement les techniques d'échange de cations.

Ce présent mémoire peut être partagé en deux parties :

- La première partie essentiellement théorique traite des thèmes suivants :
 - ✓ Notions fondamentales sur les argiles en général et sur la Bentonite en particulier où nous détaillons sa structure et son comportement vis à vis des ions et des molécules.

- La partie expérimentale constituant la deuxième étape de ce travail comporte trois études distinctes :
 - ✓ La première traite des caractéristiques physico-chimiques, chimiques et structurales de l'argile Roussel de Maghnia à l'état naturel.
 - ✓ La deuxième partie traite de l'activation de cette argile par suite :
 - ❖ Du traitement à l'acide sulfurique à diverses concentrations massiques.
 - ❖ Du traitement thermique sous diverses températures.
 - ✓ Et enfin la dernière partie a porté sur la fixation du cation Ni^{++} sur la bentonite naturelle. De ce fait, il nous a fallu déterminer :
 - ❖ La cinétique d'échange du cation Ni^{++} sur l'argile.
 - ❖ L'influence de la concentration initiale en cation sur la capacité d'échange.
 - ❖ L'influence du pH de la solution sur le phénomène de rétention de cette argile par rapport au cation considéré.

Les résultats obtenus ont alors servi à la détermination de l'ordre de la réaction, de la constante de vitesse et des coefficients de diffusion externe et interne ce dernier à été obtenue d'un modèle simulant l'évolution de la concentration du soluté dans la phase solide en fonction du temps et ce, dans deux domaines de temps :

- Temps courts.
- Temps longs.

Nous avons aussi tenté de modéliser l'adsorption par l'application des équations décrivant les isothermes de type Langmuir et Freundlich

Partie Théorique

Chapitre I:

Notions fondamentales sur les argiles

I.1) Introduction

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégations physique et mécanique, puis par altération chimique. La famille des minéraux argileux regroupe tous les silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates.

Les minéraux argileux ont une structure ionique telle qu'ils interagissent fortement avec les molécules polaires de l'eau [1].

I.2) Propriétés physico-chimiques [2] :

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 :** Les argiles se présentent sous forme de particules hexagonales, en plaques ou en fibres. Leur petites tailles et leurs formes particulières confèrent aux argiles une surface spécifique (rapport surface / volume) très élevée. Cette particularité conditionne pour une partie un bon nombre de propriétés à l'échelle macroscopique (forte *capacité de sorption*, plasticité...).
- ✓ **La capacité de gonfler en présence d'eau :** Certains minéraux argileux (smectites, vermiculites, saponites) ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau en position *interfoliaire*, modifie la dimension des feuillets en provoquant leur gonflement. Si l'argile est confinée dans un espace clos, il se développe alors une pression de gonflement. Cette capacité d'hydratation et de gonflement peut être réversible ou non, selon les argiles, en fonction de la pression et de la température.
- ✓ **La capacité d'échanger des éléments avec leur environnement :** En fonction des substitutions dans les feuillets d'argile, ces derniers présentent une charge électrique négative. Pour la compenser, les argiles (smectites, illites, vermiculites, saponites) fixent des cations en position interfoliaire (Na^+ , Ca^{++} , K^+). Ces cations, entourés d'un nombre variable de molécules d'eau, ont la possibilité de s'échanger avec ceux contenus dans la solution environnante, en fonction du degré d'affinité pour la surface de l'argile. Cette Capacité d'Échange Cationique (CEC) est une caractéristique mesurable expérimentalement.
- ✓ **La capacité de fixer certains éléments à leur surface :** Dans certaines conditions (pH...), les argiles ont la capacité de fixer une molécule ou un ion grâce à la présence de sites réactionnels (SiOH ou AlOH) à leur surface, et plus particulièrement en bordure des feuillets.

- ✓ **Une grande plasticité** : Cette propriété traduit la malléabilité bien connue des matériaux argileux. Cela signifie que l'argile est capable de se déformer, à l'échelle macroscopique, sous l'action d'une contrainte physique externe (une pression, par exemple).
- ✓ **Une bonne capacité de compaction** : Cela signifie qu'en comprimant les argiles dans un récipient (moule), il est possible d'obtenir des matériaux, de formes variés et de grande densité (2 tonnes / m³ par exemple).
- ✓ **La possibilité de constituer un milieu étanche** : De par leurs formes et leurs structures, les argiles constituent des *matériaux poreux*, dont les pores ont des tailles très variés. La compaction tend à faire disparaître les pores les plus gros entraînant la diminution de la porosité. De plus, les argiles, compactées même faiblement, et en présence d'eau, constituent des milieux de très faible perméabilité dans lesquels les mouvements de fluides et d'espèces en solution sont très lents.
- ✓ Les argiles ont **bien d'autres propriétés**, comme le durcissement à la chaleur, la capacité de former des *suspensions colloïdales*...

C'est la sollicitation d'une ou de plusieurs de ces propriétés qui justifie l'emploi des argiles dans les nombreuses applications industrielles et la poursuite des recherches en vue de nouvelles utilisations.

I.3) Types et structure des minéraux argileux

I.3.1) Minéralogie des argiles

Les minéraux argileux sont composés par l'assemblage en réseaux cristallins, d'eau (H₂O), de silice sous forme de silicate (SiO₃) et d'aluminium sous la forme d'alumine (Al₂O₃) [3]. Une particule d'argile est formée d'un empilement de feuillets élémentaires constitués par l'association de deux unités structurales de base [1]:

Le tétraèdre de silice SiO₄ (T) :

Les cristaux de silicate s'organisent en un réseau plan dont ses éléments ont la forme d'un tétraèdre [3].

Les atomes d'oxygène disposés au sommet d'un tétraèdre régulier enserrant un atome de silicium (figure I.1) [1].

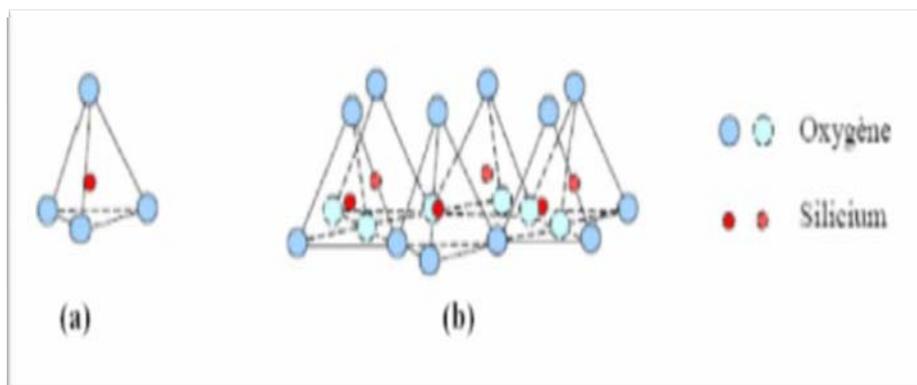


Figure I.1 : a) Unité tétraédrique à cœur de silicium; b) Schéma d'une couche de tétraèdres avec arrangement hexagonal

✚ **L'octaèdre d'alumine $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ et éventuellement de magnésium $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ (O) :**
Les cristaux d'alumine s'organisent également en réseaux plan, mais dont les éléments ont la forme d'un octaèdre [3].

Les 6 ions hydroxydes enserrent un atome d'aluminium ou de magnésium (figure I.2) [1].

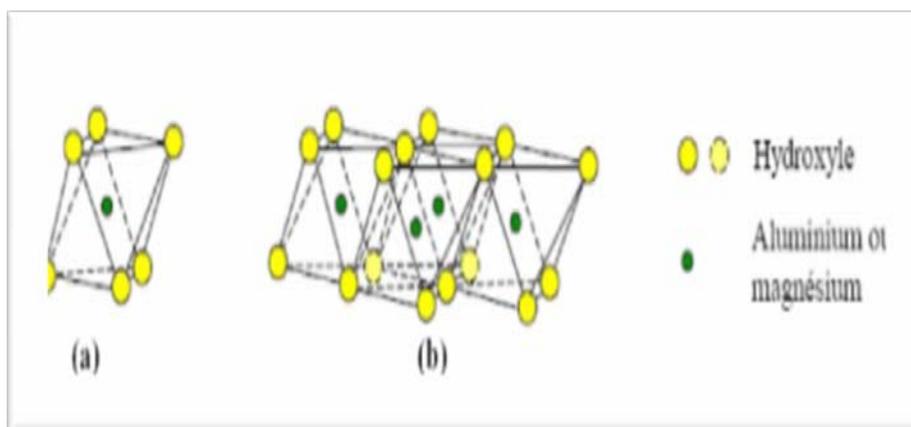


Figure I.2 : a) Unité octaédrique b) Structure en couche à base d'octaèdre de Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$

I.3.2) Structure moléculaire microscopique des argiles

Tous les différents minéraux argileux sont des combinaisons de ces deux plans élémentaires Si et Al entre eux et avec d'autres minéraux annexes tels le potassium K, le sodium Na, et le chlore Cl [3].

Les minerais d'argile sont classifiés dans des groupes selon le nombre de couches et leur structure en cristal. Chaque groupe est divisé en sous-groupes selon leur produit chimique, composition en feuilles octaédriques, nature des cations interfoliaire (figure I.3) [4].

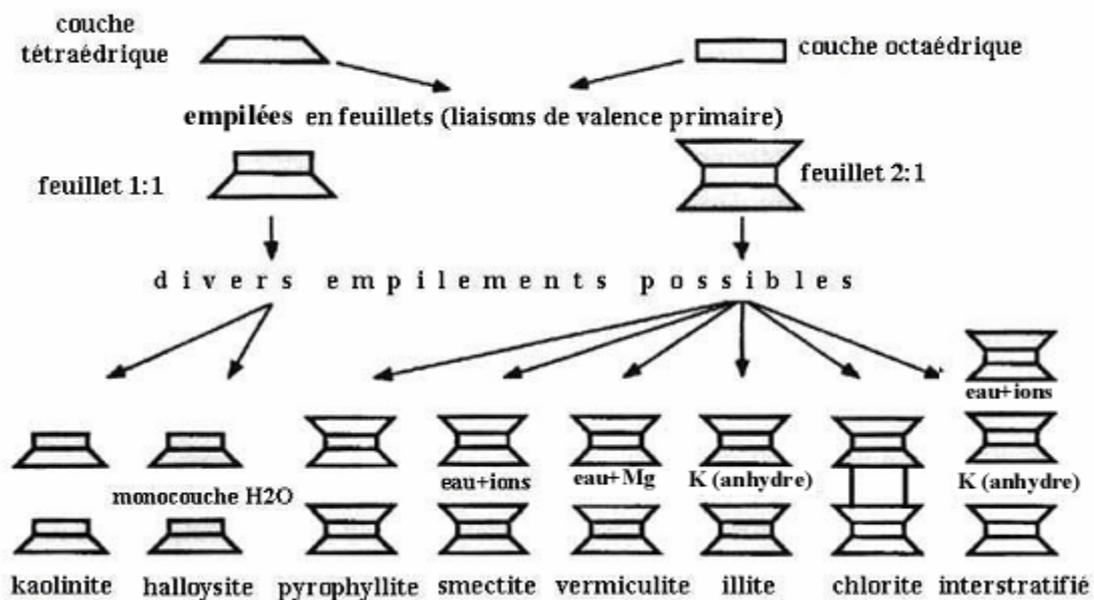


Figure I.3 : Représentation schématique de quelques groupes de minéraux argileux TO (1:1) et TOT (2:1).

Les phyllosilicates sont composés de couches tétraédriques (notées T) dont l'épaisseur est environ 3Å: l'Oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé par un atome de Silicium ou d'Aluminium, et de couches octaédriques (notées O) dont l'épaisseur est environ 4Å: les octaèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'Oxygène ou des hydroxydes OH et leur centre par un atome d'Aluminium ou de Magnésium.

Ainsi, les tétraèdres SiO_4 forment des feuillets bi-dimensionnels qui sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2 :1 ou 1 :1[5].

Les quatre principaux minéraux argileux sont les suivants :

➤ **La kaolinite (Si_4O_{10}) $\text{Al}_4(\text{OH})_8$:**

C'est le minéral qui constitue la majeure partie des Kaolins, argiles traditionnellement utilisées pour la poterie et les porcelaines ; les Kaolins sont constitués de très fines particules de Kaolinite mêlées à du quartz, du feldspath et du mica. La Kaolinite résulte principalement de l'altération superficielle (sous climat chaud et humide) ou hydrothermale des roches granitiques et gneissiques [3].

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche de silice et d'une couche d'alumine. Entre les différents feuillets de kaolinite, le contact se fait entre un plan contenant les ions hydroxydes OH^- de l'octaèdre, et celui contenant les ions d'oxygène O^{2-} du tétraèdre ; dans ce

cas, les liaisons interfoliaires résultent de l'effet composé de liaisons hydrogène et de forces de Van der Waals ; ce qui se traduit par un lien assez fort. Les particules de la Kaolinite sont stables et leur structure élémentaire n'est pas affectée par la présence d'eau. (Figure I.4) [1].

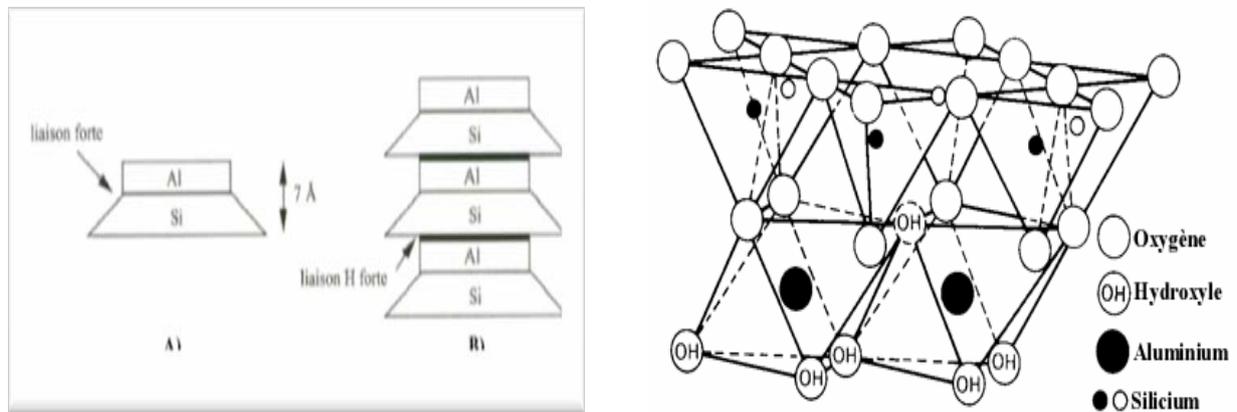


Figure I.4: Structure particulière de la Kaolinite [1]

➤ **L'illite $(K, H_2O)_2 Si_8 (Al,Fe,Mg)_{4,6} O_{20} (OH)_4$:**

C'est surtout une argile de sédimentation marine qui possède une structure identique à celle de la montmorillonite [1].

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. Dans les couches de silice, un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+} . Le déficit de charges qui en résulte est compensé par les ions potassium K^+ qui assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets (Figure I.5) [1].

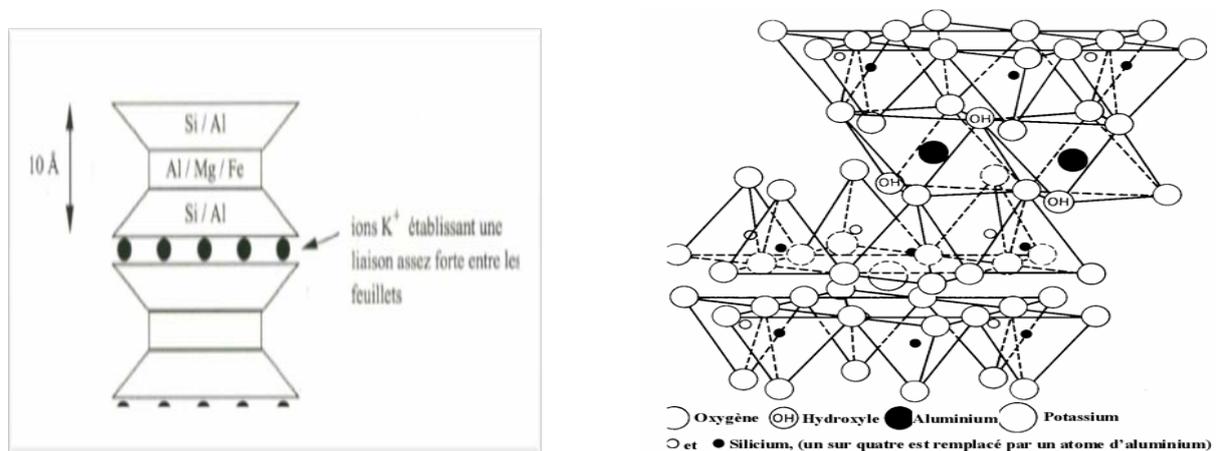


Figure I.5: Structure particulière de l'illite [1]

➤ **Les chlorites $(\text{OH})_4(\text{Si},\text{Al})_8(\text{Mg},\text{Fe})_6\text{O}_{20}$:**

C'est une argile moins fréquente que les trois précédentes (sauf en traces) et elle résulte de l'altération de la biotite en particulier (mica noir des granites, des gneiss ou des schistes). Elle a un feuillet d'une épaisseur double de celui de la Kaolinite, soit 14 Å, comprenant un feuillet brucitique.

Dans les chlorites, la charge négative produite par le remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} est neutralisée par la charge positive produite par les feuillets de brucite généré par le remplacement de Mg^{2+} par Al^{3+} (figure I.6).

Le feuillet brucitique est parfois incomplet, sa liaison est donc alors assez faible et permet l'introduction de l'eau [3].

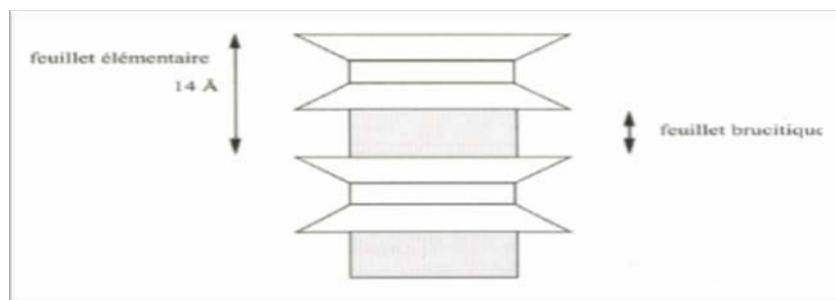


Figure I.6: Structure particulière de la chlorite [3]

➤ **Les smectites $(\text{OH})_4 \text{Si}_8 (\text{Al}, \text{Mg}) \text{O}_{20}, n\text{H}_2\text{O}$:**

Le feuillet élémentaire est composé comme pour l'illite, d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. Un ion Al^{3+} est remplacé par un ion Mg^{2+} dans les couches d'alumine (figure I.7). [1]

Cette structure lors de son empilement met en contact une fois sur deux, deux couches d'atome d'oxygène en provenance de Si. Il en résulte à cet endroit, une énergie de liaison entre feuillets très faible et en conséquence l'eau pourra rentrer et se fixer entre ces feuillets. Les feuillets auront tendance à s'écarter et l'argile qui sera constituée par ce minéral sera donc gonflante. [3]

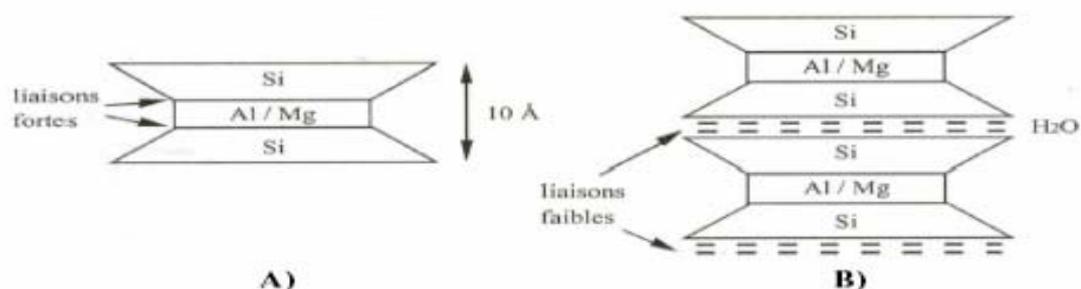


Figure I.7 : Structure particulière de la smectite [1]

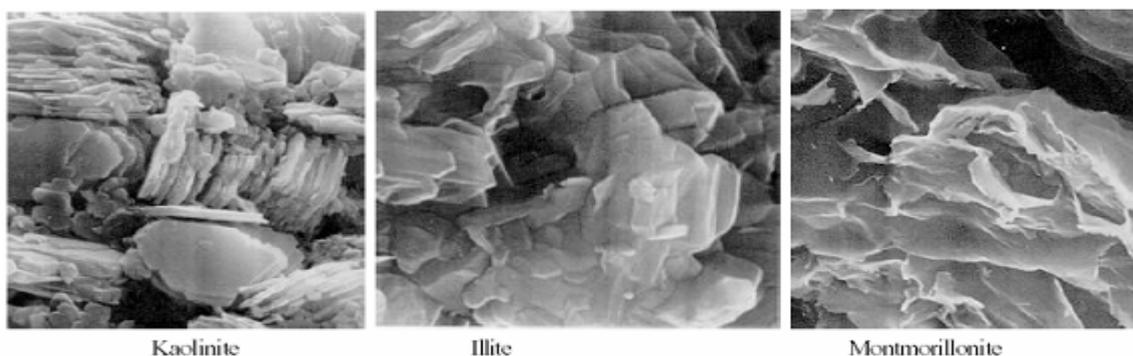
I.4) Comparaison de quelques caractéristiques des principales argiles :

Le tableau I.1 nous montre la grande surface spécifique et capacité d'échange cationique de la montmorillonite par rapport aux autres familles ce qui lui prête des propriétés de gonflement et de rétention des métaux lourds plus importante.

Tableau I.1 : Caractéristiques de quelques argiles

Minerai	Lien de couche intercalaire	Hauteur de la couche	Surface spécifique (m ² /g)	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	Liaison hydrogène fort	7.2 Å	10-20	3-15
Montmorillonite	Liaison Oxygène-Oxygène très faible	9.6 Å	700-840	80-150
Illite	Ions K ⁺ : liaison forte	10 Å	65-100	10-40
Vermiculite	Liaison faible	10.5-14 Å	870	100-150
Chlorite	Liaison forte	14 Å	-	10-40

Les observations au microscope électronique à balayage (figure I.8) permettent de voir les particularités des différentes familles. La morphologie des plaquettes de kaolinite est assez régulière. Ces particules argileuses se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, allongées et parfois réduites à des losanges, dont la taille est de l'ordre du micromètre. De plus, elles sont souvent empilées les unes sur les autres (cristaux accolés face à face) pour constituer des amas. Les particules d'illite sont de taille et de dimension variables (latte ou plaquette hexagonale). Les plaquettes semblent plus petites que celles rencontrées dans la kaolinite. Enfin, les plaquettes de montmorillonite présentent une morphologie assez irrégulière, désordonnée sans aucune forme particulière, ne permettant pas de distinguer les plaquettes élémentaires. Cela suggère une forte tendance à l'agglomération de cette argile [6].

**Figure I.8: photographies au Microscope Electronique à Balayage des argiles**

Chapitre II:
Accent sur la Bentonite

II.1) Historique

La bentonite est une dénomination technique de la Montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés près de Montmorillon dans la Vienne [7]. Elle se rencontre dans la nature sous forme de mélanges très hétérogènes et en particulier dans les bentonites auxquelles elle confère des propriétés particulières.

Les bentonites découvertes dès 1928 contiennent au moins 75% de Montmorillonite [8,9]. La Montmorillonite provient en fait de la transformation naturelle de cendres volcaniques dont l'altération s'est produite, il y a des millions d'années, par lessivage acide ou alcalin [10].

II.2) Structure de la Montmorillonite

II.2.1) Structure multi échelle [5] :

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. La Figure. II.1 schématise les différentes unités structurales.

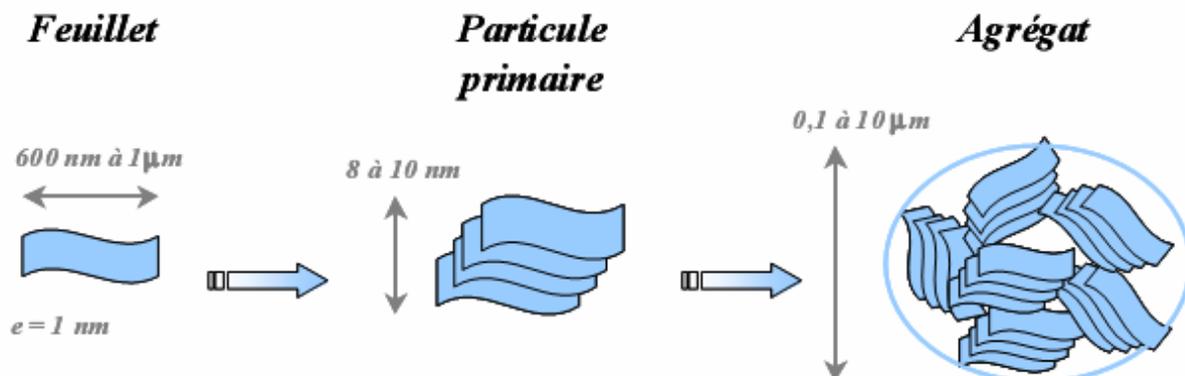


Figure II.1 : Structure multi échelle de la montmorillonite

- **le feuillet**

Le feuillet est assimilable à un disque ou à une plaquette qui possède des dimensions latérales de l'ordre du micron et une épaisseur d'environ un nanomètre. Ces plaquettes sont considérées comme relativement souples et déformables.

- **la particule primaire ou tactoïde**

La particule primaire est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives de type Van der Waals. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur et la taille de la particule est à peu près constante; ainsi, lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire augmente mais il y a moins de feuillets dans une particule.

- **l'agrégat**

L'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions.

Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

II.2.2) Structure et composition

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initial). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé Montmorillonite dont la structure est schématisée par la figure II.2. La montmorillonite 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.

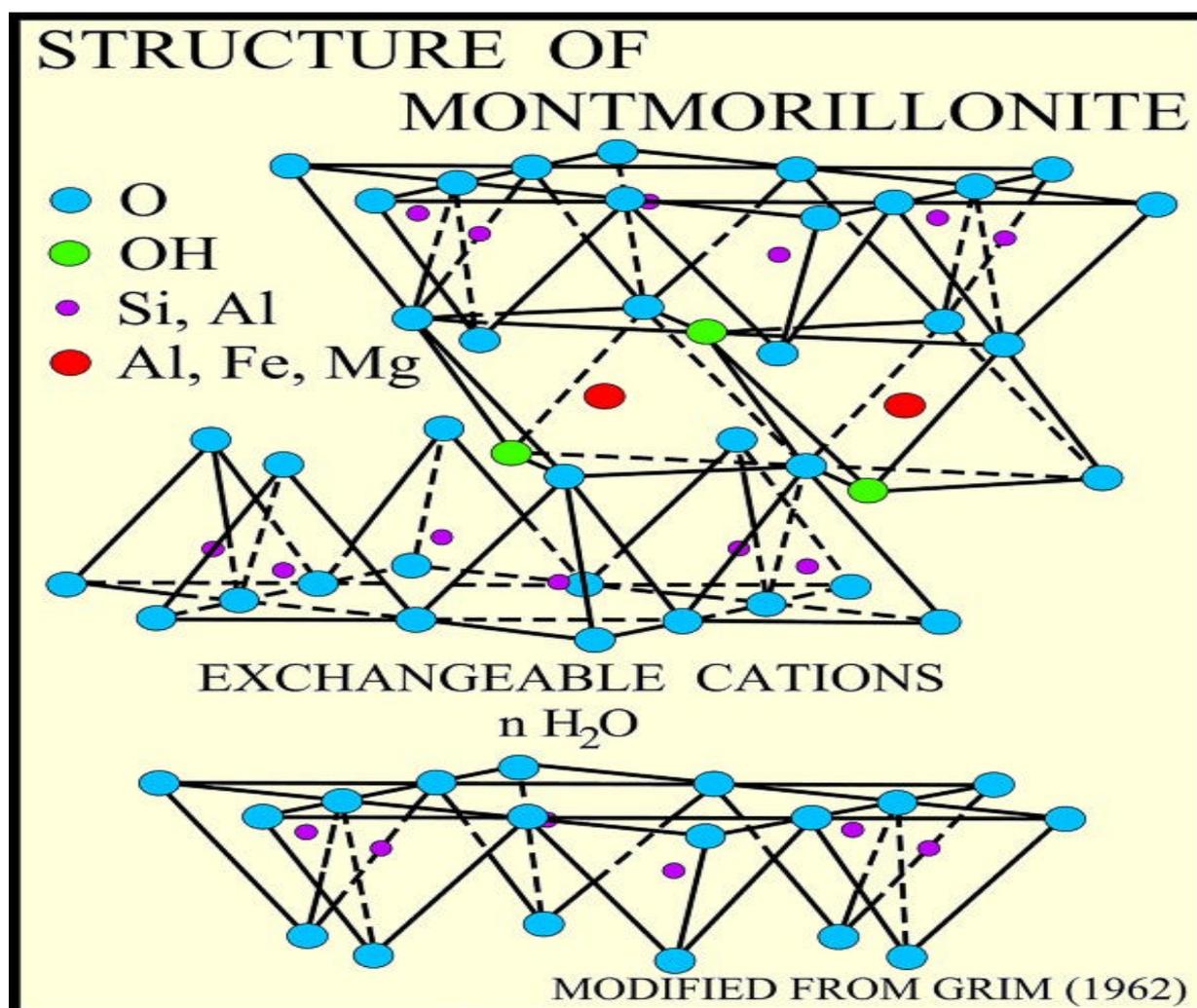
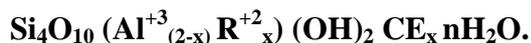


Figure II.2 : Structure de la montmorillonite

La formule générale de la montmorillonite est (pour la demi-maille) [11].



Avec : R^{+2} : Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2}

Al peut être remplacé par Fe^{+3} , Cr^{+3}

x : charge du feuillet.

CE : Cation interfoliaire Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} .

a) Hypothèse d'HOFMANN-HENDRICKS-MARSHALL

D'après Hoffmann et collaborateurs [12], 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 (figure II.3).

Des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. Ainsi, les particules de la montmorillonite se dispersent en suspension colloïdale; c'est pour cela que les dimensions du réseau de la montmorillonite dans la direction où les différentes couches se superposent ne sont pas fixées, elles peuvent varier de 9.6 Å dans le cas où il n'existe pas de molécules polaires entre les couches jusqu'à une séparation complète des couches dans le cas contraire. Il est à noter que les ions Al^{3+} de la couche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions Fe^{3+} sans pour autant changer la structure du feuillet; par contre, la substitution des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} aux ions Al^{3+} entraîne un déficit de charges positives.

Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs (Na^+ , Ca^{2+} , ...) se placent dans les intervalles entre feuillets. Les bentonites diffèrent les unes des autres par la teneur en impuretés formées, généralement, de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn, Si, etc.

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.

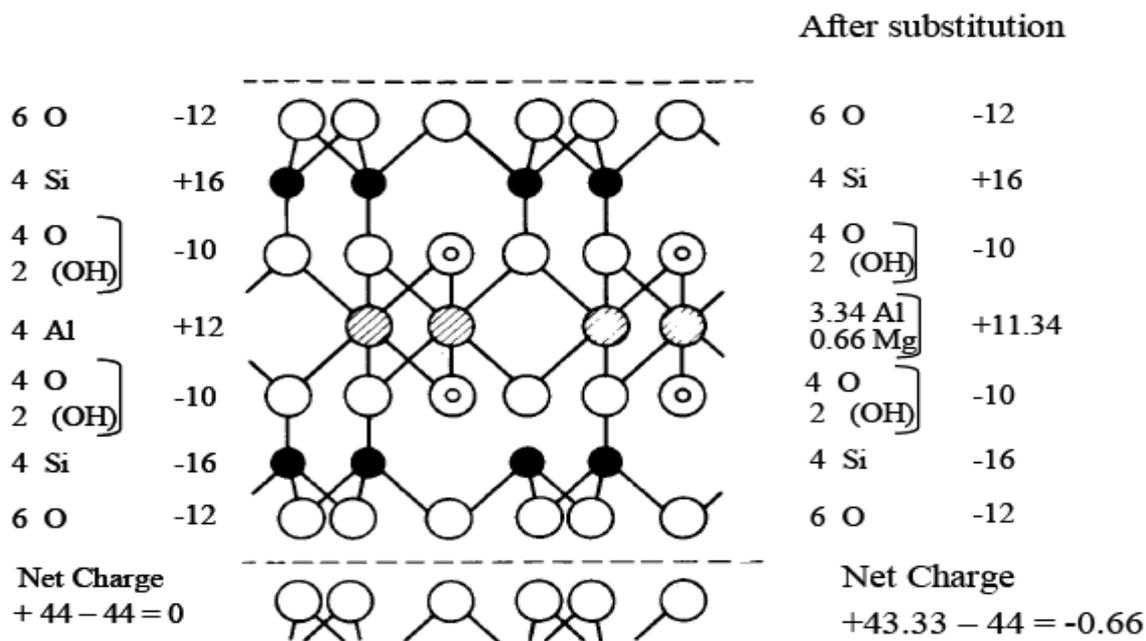
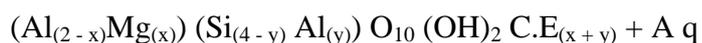


Figure II.3 : Distribution de la charge dans la montmorillonite

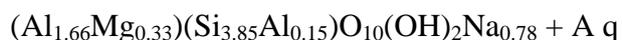
b) Hypothèse de Mc Conald

Mc Conald [12], 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 Si^{4+} ou Al^{3+} .

La formule de la montmorillonite est donnée, en général, comme suit:



La formule moyenne étant [2]:



Où C.E représente les cations échangeables et Aq désigne la solution aqueuse.

c) Hypothèse d'Edelmann

Edelmann et collaborateurs [13] 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 (figure II.4).

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.

Elles contiennent au moins 75% de montmorillonite, cependant, d'autres argiles

minérales à savoir l'illite et la kaolinite peuvent également y être présentes. Quoique certaines bentonites soient relativement pures, le contenu en minéraux non argileux est rarement inférieur à 10%. La composition en montmorillonite varie d'une bentonite à une autre.

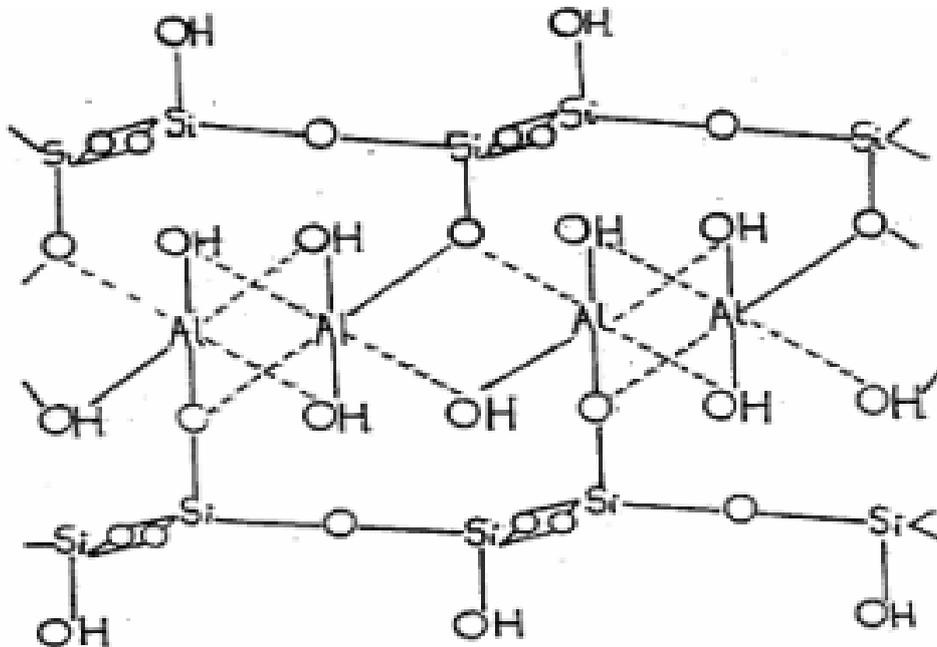


Figure II.4. Structure de la montmorillonite d'après Edelmann

II.3) Applications de la bentonite [14]

Il existe 2 types de bentonites :

- la bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique.
- la bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, a des applications parapharmaceutiques dont les résultats restent à prouver, notamment dans le domaine du système digestif. Des tribus indigènes d'Amérique du sud, d'Afrique et d'Australie ont longtemps employé l'argile de bentonite pour cet usage.

En raison de ses fonctionnalités rhéologiques, la bentonite a un comportement . Des petites quantités de bentonite en solution aqueuse forment un mélange visqueux, dont la viscosité baisse lorsque l'effort mécanique qui lui est appliqué augmente.

A concentration élevée, (60 g/l), les solutions de bentonite prennent la texture d'un gel [15].

Le débouché le plus important de la bentonite se situe dans les techniques du génie civil, particulièrement dans l'étanchéité des édifices, la construction de digues, la pose de canalisations, l'édification de tunnels, l'injection de sol, la réalisation de fondations spéciales (parois moulée, barrettes, pieux)...

D'autres utilisations reposent sur ses facultés d'absorption [16] :

- ✓ comme adjuvant pour nourriture animale,
- ✓ comme dégraissant et décolorant,
- ✓ pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment,
- ✓ pour les boues de forages,
- ✓ pour la fabrication des moules de fonderie,
- ✓ pour le bouletage du minerai de fer,
- ✓ comme additif aux amendements des sols.

II.4) Activation de la bentonite

II.4.1) L'Activation thermique

L'activation thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant suite à la libération de surfaces actives occupées par l'eau d'adsorption.

Le séchage d'une bentonite à une température de 110°C, permet d'éliminer l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure. Une augmentation de cette température jusqu'à 700°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telles que les carbonates de calcium, ce qui affecte les pores et la surface spécifique de la bentonite et par conséquent sa capacité adsorptionnelle [13].

II.4.2) Activation chimique

Une amélioration de la capacité adsorptionnelle lors d'un traitement par les acides conduira à la formation de « bentonite acide » qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium. Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative, qui serait immédiatement compensée par un ion H^+ de l'acide de traitement, conférant ainsi le caractère acide aux argiles activées et duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption.

D'après d'autres chercheurs, l'activation chimique des argiles par traitement acide est dû 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 entraînait l'effondrement.

L'acide le plus utilisé est l'acide sulfurique car il présente un avantage particulier lié à sa pureté et à la solubilité de ses sels.

II.4.3) 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.

Ils existent quatre facteurs principaux qui favorisent l'échange de cations:

1. les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'aluminosilicates, sont rompues, ce qui fait augmenter la proportion des charges libres.

Le broyage fin diminue la dimension des particules d'argile et augmente le nombre de liaisons cassées. Ainsi 30% de la capacité d'échange des bentonites dépend du broyage.

2. Le remplacement des cations de haute valence par des cations de plus faible valence, induit la présence de charges libres (Al^{3+} peut être remplacé par Ca^{2+} , Mg^{2+}).

La structure est non équilibrée, ce qui conduit à des échanges cationiques très intéressants (80% des échanges sont dues à cette raison) dans le cas de la bentonite.

3. L'existence de groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets pouvant être parfaitement remplacés par des cations H^+ . Généralement, l'échange sur la surface est plus important qu'entre les feuillets, puisque la pénétration des cations est gouvernée par la taille de celle-ci et la distance entre ces feuillets.

Il existe d'autres modes d'activation telles que :

- L'activation hydrothermale;
- L'activation par les acides organiques;
- L'activation par radioactivité.

II.5) Propriétés

II.5.1) Capacité d'échange cationique (CEC)

a) Définitions

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des

milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone interfoliaires) des cristaux [17].

- La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes [17]. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'introduisent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [18].
- La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2/1 ; elle dépend donc des *charges permanentes* [17]. la substitution la plus fréquente est celle de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles [18].

Tableau II.1 caractéristiques des minéraux

Minerai	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus importantes (dans la gamme de 80~150 meq/100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique [19].

Exemple : calcul théorique de la CEC d'une montmorillonite

La capacité d'échange est définie comme la quantité de cations retenus par l'ensemble des charges négatives de 1g d'argile à pH 7. Elle s'exprime en milli-équivalents (meq) pour

100g d'argile. Le meq est égal à $(\text{charge}/\text{masse}) \cdot 1000$; il est égal à une centimole de charge unitaire par kilogramme de matière sèche (Cmol/kg). La capacité d'échange est calculée suivant la relation :

$$\text{CEC} = (\text{charge}/\text{masse}) \cdot 1000 \cdot 100$$

Soit une montmorillonite dont la demi-maille a pour formule : $\text{Si}_4 \text{O}_{10} \text{Al}_{1.7} \text{Mg}_{0.3} (\text{OH})_2 \text{Na}_{0.3}$. La masse de la demi-maille est égale à 367g ; la charge est égale à 0.33 donc

$$\text{CEC} = (0.33/367) \cdot 1000 \cdot 100 = 89.9 \text{ meq}/100\text{g}$$

Cette valeur de 89.9 meq/100g correspond à la capacité d'échange des sites interfoliaires. Il s'y ajoute la CEC liée aux surfaces externes des cristaux. L'ensemble varie de 100 à 120 meq/100g.

b) Les paramètres qui influent sur la CEC:

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. Elle varie également avec le coefficient de sélectivité des cations. De ce fait, les méthodes d'analyses ont été standardisées à pH=7 de manière à pouvoir comparer les mesures de la CEC entre différentes argiles [17].

II.5.2) La surface spécifique :

La surface spécifique d'une argile S_0 correspond à la somme des surfaces de tous les sites échangeables accessibles à un ion ou une molécule donnés. Ces sites jalonnent face basales et bordures des cristaux en proportions variables suivant le type de minéral et les conditions locales de pH. La valeur maximum de la surface spécifique d'un phyllosilicate est égale à la somme des surfaces de toutes les faces de chacun des feuillets élémentaires (figure II.5).

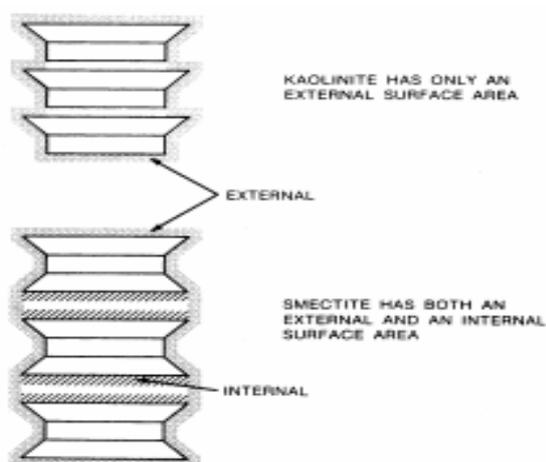
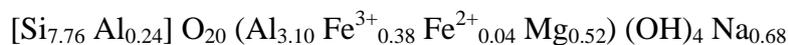


Figure II.5 – Surfaces interne et externe des particules argileuses

Le calcul théorique est basé sur la « formule structurale » du minéral considéré et sur les paramètres de sa « maille unité ». Prenons l'exemple d'une montmorillonite étudiée par McEwan (1961) dont la composition est la suivante :



$$a=0.521 \text{ nm et } b=0.902 \text{ nm}$$

la masse de la maille est égale à 750.22 g; si on considère que leur bordures sont négligeables, la surfaces des feuillet est approximativement égale à $2ab=0.9399 \text{ nm}$. le calcul de S_0 se fait comme suit :

$$S_0 = \frac{2ab \cdot N_A}{M} = \frac{(0.9399 \cdot 10^{-28})(6.022 \cdot 10^{23})}{750.22} \cong 754.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

N_A = nombre d'Avogadro $6,022 \cdot 10^{23}$ molécule/mol

La valeur calculée d'environ $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ peut être considérée comme représentant la surface spécifique maximale pour un phyllosilicate dont toutes les espèces inter foliaires sont accessibles pour l'échange d'ions ou de molécules. Si, pour des raisons structurales, certaines espèces interfoliaire sont inaccessibles (cations K^+ ou NH_4^+ fixés irréversiblement dans les phyllosilicates à charges interfoliaire élevées), la surface spécifique diminue [17].

II.5.3) Propriétés colloïdales

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles [20].

Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées (figure II.6. (a) et (b)).

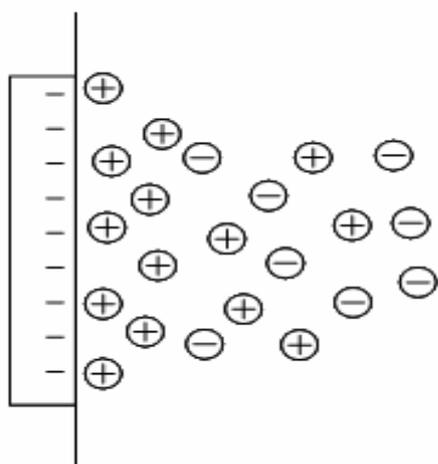


Figure II.6 (a) Double Couche Gouy-Chapmann

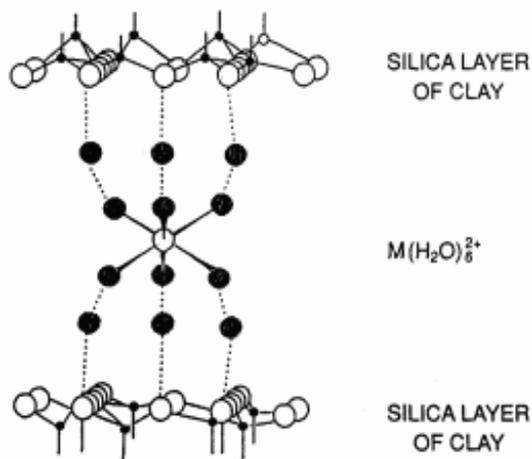


Figure II.6 (b) Transport des éléments colloïdaux

II.5.4) La propriété de gonflement

a) Définitions

Les argiles sont des matériaux poreux chargés électriquement et présentant des propriétés de rétention d'eau et d'échange cationique. La mise en œuvre des argiles comme constituants des barrières ouvragées autour des déchets radioactifs en stockage souterrain a fortement motivé l'étude du comportement de l'eau et des ions dans les pores microscopiques des argiles, appelés « espaces interfoliaires ».

Dans ce type de porosité, les cations et les molécules d'eau se trouvent entre deux feuillets d'argile chargés négativement. Pour les faibles taux d'hydratation, les cations et l'eau sont confinés en couches bidimensionnelles caractérisées par une forte concentration ionique (l'ordre de 10 molécules d'eau par ion) [20].

La notion d'eau absorbée sur les surfaces ne correspond pas à la même réalité physique pour tous les types d'argiles. En effet, les minéraux neutres (kaolinite, pyrophyllite, talc, serpentines), ou de charge interfoliaire élevée (supérieure à 0.8 pour Si_4O_{10}) tels qu'illites et micas ainsi que les chlorites n'ont de capacité d'adsorption que sur les surfaces externes des cristaux. Quelle que soit la pression partielle d'eau dans leur environnement, la distance inter-réticulaire ne varie pas. Tel n'est pas le cas des smectites ou vermiculites qui sont capables d'adsorber des molécules d'eau dans leurs espaces interfoliaires. Ces molécules dont le nombre croît avec le pression partielle d'eau s'organisent en couches et augmentent la distance inter-réticulaire. Ainsi pour la montmorillonite Wyoming saturée par Na^+ la distance inter-réticulaire varie de 9.60 Å (0 couche d'eau) à 12.5 Å (1couche), 15.5 Å (2 couches) puis 18.8 Å (3couches) lorsque P/P_0 augmente [21].

b) Principales causes du gonflement [22]

La recherche bibliographique a permis de mettre en évidence quatre principaux phénomènes expliquant les causes du gonflement. Nous allons détailler le 1^{er} phénomène :

- Hydratation par adsorption,
- Hydratation par osmose,
- Hydratation par capillarité,
- Transformations chimiques.

➤ Hydratation par adsorption

Les argiles sont principalement caractérisées par un déséquilibre électrique dû à une substitution isomorphe de cations dans la structure octaédrique des feuillets. Il en résulte alors

la formation de la double couche diffuse due à la fixation des cations échangeables qui s'installent à la surface des feuillets du fait des forces électrostatiques qui sont les suivantes.

1/Forces d'attractions

Généralement causées par les forces de Van Der Waals entre les feuillets voisins,

2/Forces de répulsion

Ayant plusieurs composantes (interaction des doubles couches associées aux deux feuillets, énergie d'hydratation des cations compensateurs).

Ces deux forces décroissent rapidement avec la distance inter-particulaire.

Quant à la force de répulsion, elle diminue également avec l'augmentation de la concentration en électrolytes.

Le gonflement est d'autant plus élevé que les potentialités de développement des doubles couches sont importantes. Cette double couche dépend de la nature des minéraux argileux et des cations compensateurs.

Les cations sont liés aux feuillets par des forces de nature électrostatique et possèdent la propriété d'être échangeables. Cette facilité d'échange sera aussi un facteur influant sur le gonflement.

Le classement général admis est le suivant



D'après cette série, le lithium est le plus facile à remplacer alors que l'aluminium est le plus difficile.

II.5.5) Rôle des argiles dans la rétention des métaux [20]:

Les éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols sont rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes. L'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du réactant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. Les argiles interviennent suite à leurs propriétés d'adsorption et d'absorption et leur capacité à former des complexes organo-minéraux et la précipitation. (argile-oxyde-humus). La figure II.7 rappelle ces propriétés.

- la précipitation, engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral;
- l'absorption, correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide (figure II.7);
- l'adsorption, correspondant à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments dissous (figure II.7), Il s'agit de processus complexes que l'on peut schématiser (Figure. II.8).

La surface argileuse est chargée négativement (charge fixe). Cette charge est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, ces cations définissent la charge diffuse ou couche de Gouy. Les ions de la couche diffuse sont adsorbés. Ils pourront être cependant échangés avec d'autres ions si la composition de la solution change. Si les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles (adsorption spécifique), la couche fixe incorpore des ions et la couche de Gouy devient chargée négativement.

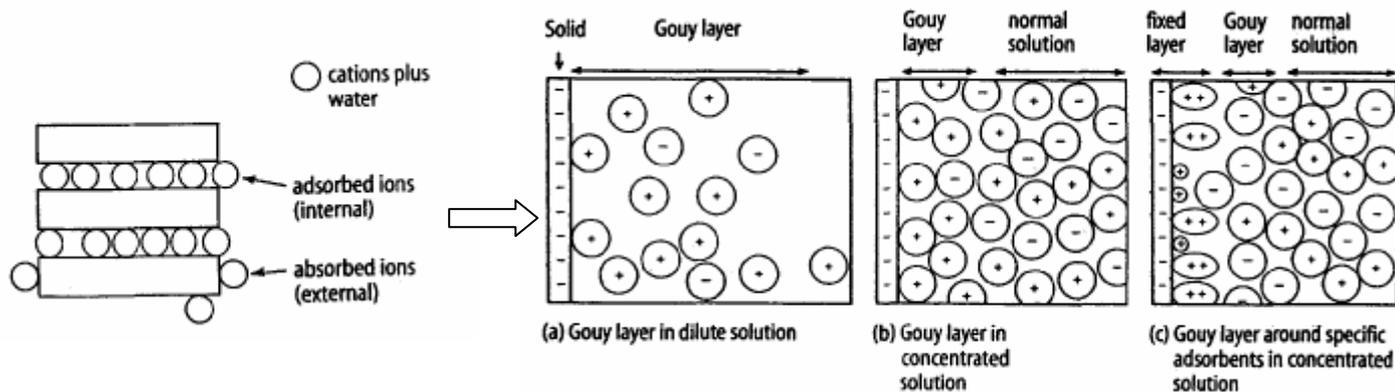


Figure. II.7: adsorption et absorption

Figure.II.8: processus d'adsorption

- l'échange d'ions, correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (ex : inter foliaire), par un ion présent à l'état dissous.

a) Influence du pH

Dans la plupart des cas, l'adsorption des métaux traces augmente avec le pH. De façon générale, en milieu acide, l'échange de cations prédomine [23], alors que l'adsorption de sphère interne est prépondérante à pH neutre ou alcalin [24].

Lorsque le pH augmente, la proportion de métal fixé augmente sur une plage de pH étroite [25]. Ce phénomène a été clairement observé pour la fixation de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur deux montmorillonites par Barbier et al., (2000) [26]. Deux facteurs expliquent ce phénomène.

Lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent se céder leurs protons et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu [27].

b) Cinétique de fixation

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernent la cinétique de fixation. Ils vont de temps courts (quelques minutes à 2 heures) [28, 29, 30] ; jusqu'à des durées dépassant 24 heures [31, 32, 33].

Selon Auboiron (1998) [30], d'après ses résultats expérimentaux sur la fixation de plomb et de zinc sur la montmorillonite-Ca du Wyoming, l'adsorption est une réaction assez rapide qui atteint l'équilibre en moins de 30 minutes. Christensen [34,35] a montré que 95% du cadmium est fixé dans les 10 premières minutes sur deux sols naturels. La fixation continue ensuite mais très lentement. La cinétique d'adsorption des cations se déroule en deux phases. La première phase rapide est une adsorption sur la surface extérieure des matériaux.

La deuxième phase, beaucoup plus lente, est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur de l'oxyde [36]. Le métal forme 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.

Les expériences de fixation étant effectuées à surface constante et pour un rapport liquide/solide déterminé (masses de bentonite et de solution fixés), il est possible de rechercher assez simplement la dépendance de la vitesse par rapport à la concentration en métal dissous [27].

II.5.6) Les modèles de sorption

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

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature [37] :

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

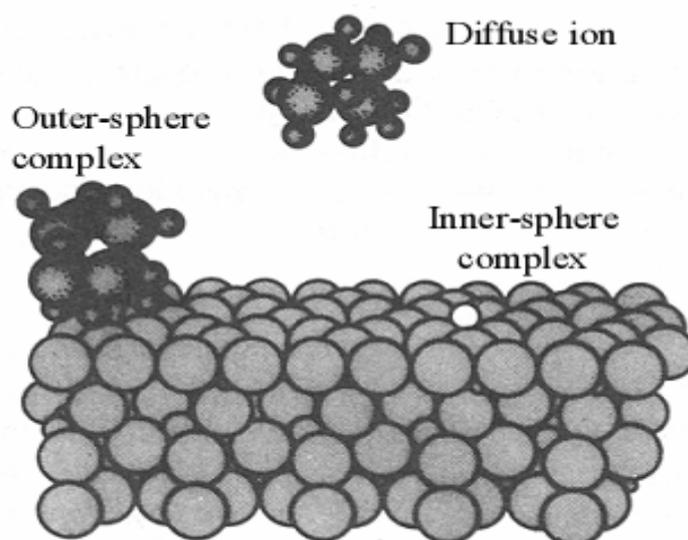


Figure II.9 : Les trois mécanismes d'adsorption de cation sur une surface argileuse. Exemple d'une Montmorillonite

a) Les modèles de complexation de surface

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories. Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne. Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe (Figure II.9). De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voire covalentes [38].

L'importance relative des deux mécanismes de sorption, dépend de la composition chimique de la solution. La sorption d'uranyle sur les sites d'échange cationique, négativement chargés, est favorisée quand la solution aqueuse a un faible pH et une faible concentration des cations concurrents [39].

➤ Les différents mécanismes d'adsorption : (figure.II.10)

Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés [40].

Tout d'abord il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles.

Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe qui incluent la sphère de solvatation des cations.

Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme "d'adsorption" met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante.

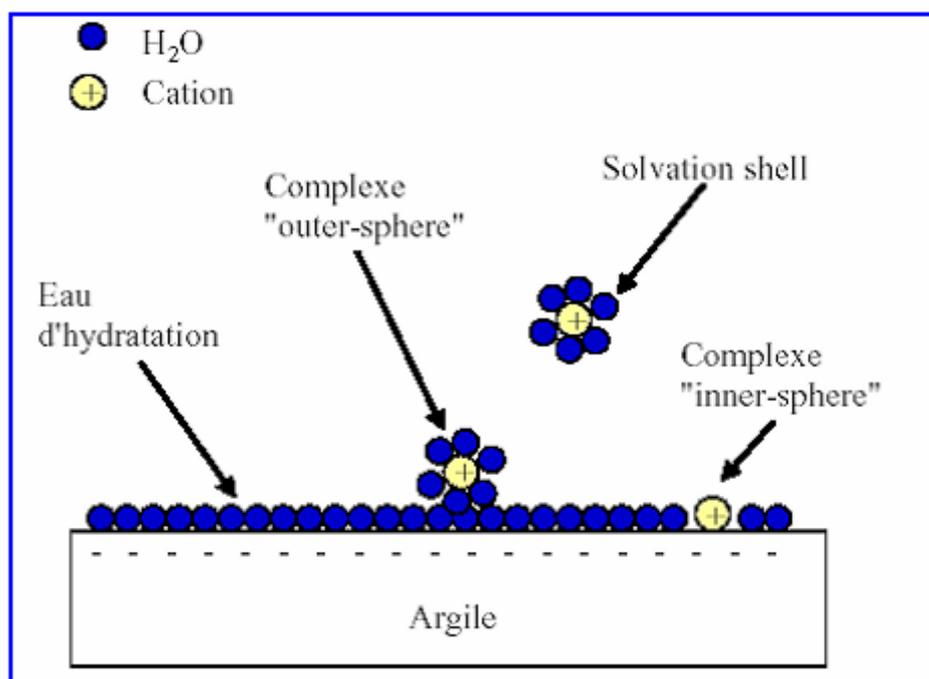


Figure II.10 : Représentation schématique des mécanismes de complexation de surface

b) Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes [6] :

La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) 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. L'ensemble {solide, ions compensateurs} constitue la phase échangeuse d'ions. Sa charge totale nette doit être nulle.

Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions

isomorphiques au sein du cristal argileux). On considère que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions.

c) Interactions [41]: smectites- cations

D'après la structure des smectites décrite précédemment, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations. La surface externe des particules d'argile se compose de la surface basale, négativement chargée, et des bordures des particules, constituées de sites acido-basiques. Un troisième site est accessible aux cations : il s'agit de l'espace inter foliaire, sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante.

➤ Réactions cations – sites acides en bordure des feuillets

Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux, ce sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH, en bordures de feuillets argileux.

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations.

➤ Echange d'ions dans l'inter feuillets

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

La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Le plan d'atomes d'oxygène présent à la surface d'une smectite est appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium.

Si des substitutions suffisamment nombreuses de Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Par ailleurs les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs lorsque le milieu est suffisamment acide. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation.

II.5.7) Modèles des Isothermes d'adsorption

Les modèles fournissent une relation entre la concentration C d'une espèce en solution et la quantité S de cette espèce adsorbée par unité de masse (ou parfois de volume) de substrat. Cette relation permet alors de réduire le nombre d'inconnues dans l'équation de convection-dispersion et simplifie considérablement la modélisation [42, 43].

Le coefficient de distribution exprime la distribution de l'élément considéré entre phase solide et phase liquide par le rapport des concentrations de l'élément dans les deux phases à l'équilibre (respectivement x_i et X_i). Il correspond donc à la pente de la partie linéaire des courbes de rétention:

$$K_d = D = \frac{X_i}{x_i} \quad II.1$$

Le coefficient de distribution a été essentiellement utilisé pour caractériser la rétention de cations à faibles concentrations, par des matériaux polyphasés comme les sols [44]. L'isotherme linéaire est le plus simple des modèles empiriques. La relation est la suivante :

$$S = K_d \cdot C \quad II.2$$

Avec:

S : masse 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 [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]

K_d : coefficient de distribution [$\text{l} \cdot \text{g}^{-1}$] 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 mais l'utilisation du K_d est en général très critiquée. Dans la plupart des cas le concept de coefficient de distribution est inadapté à la description de l'adsorption. Yong et

Mohamed (1992) [45], fons remarqué que très peu d'isothermes obtenues expérimentalement ont une allure linéaire sauf aux très faibles concentrations. K_d est un paramètre dépendant des conditions physico-chimiques: concentration en sites de surface, composition chimique de la solution aqueuse (présence de complexants, de cations compétiteurs), quantités adsorbées, pH [46, 47].

a) Isothermes de Freundlich

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$S = K_F \cdot C^n \quad \text{II.3}$$

Avec :

K_f : capacité d'adsorption;

n : intensité d'adsorption.

Ce modèle a été très utilisé pour décrire l'adsorption des métaux traces et des pesticides.

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

$$\log S = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C \quad \text{II.4}$$

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit de fonctions puissance, elles ne tendent pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration s'élève. Les argiles ayant un déficit de charge fini (exprimé par la valeur de la CEC), ce modèle ne peut théoriquement pas s'appliquer à une description complète de l'adsorption sur les minéraux argileux.

b) Isotherme de Langmuir

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$Q_e = Q_m \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{II.5}$$

Avec:

b : constante d'équilibre [l/mg].

Q_m : capacité maximale d'adsorption [mg/g]

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 les hypothèses suivantes:

- un seul type de sites de surface;
- un seul type d'adsorbant;
- réaction instantanée et réversible;
- pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

Contrairement à l'isotherme de Freundlich, l'existence d'une valeur de plateau (S_m) implique un nombre fini de sites d'adsorption et explique la plus large utilisation de l'isotherme de Langmuir (ou d'équations dérivées) pour l'étude de l'adsorption de métaux (Al, Pb, Zn, Cd, Cu, Hg) par exemple sur des argiles [48, 49, 50, 51].

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

Partie expérimentale

Chapitre III:

Caractérisation de la Bentonite brute

III.1) Analyses physico-chimiques

III.1.1) Analyse granulométrique

a) Introduction

La composition granulométrique influence de façon primordiale les comportements physiques et mécaniques du matériau sol, 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,...) [52].

L'analyse granulométrique permet de déterminer la distribution dimensionnelle en poids des éléments d'un matériau, et comprend :

*Un tamisage sous l'eau pour la distribution dimensionnelle en poids des particules de dimensions supérieures ou égales à 80 microns.

*Une sédimentométrie pour la distribution dimensionnelle en poids des particules de dimensions inférieures à 80 microns.

b) Résultats de l'analyse granulométrique

Les résultats de l'analyse granulométrique sont donnés dans le tableau III.1

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

Classe en mm	Poids	Rendement pondéral (%)	Passants cumulés (%)	Refus cumulés (%)
L > 5	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		

Les résultats sont aussi présentés par des courbes appelées courbes granulométriques, figure(III.1) pour l'identification exacte du matériau, et pour permettre de prévoir certaines propriétés de ce matériau.

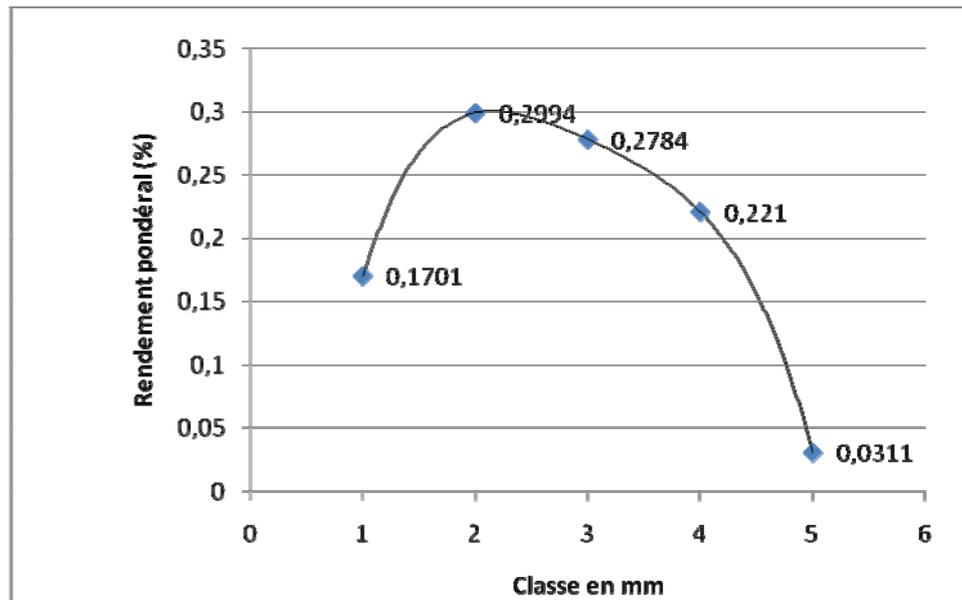


Figure III.1 (a) : Distribution dimensionnelle en poids des éléments de la Bentonite

c) Calcul du diamètre équivalent

Le diamètre de la sphère équivalente « dp », ayant la même surface que la particule argileuse, est défini par formule ci-dessous :

$$dp = \frac{\sum X_i}{\sum \frac{X_i}{d_i}} \quad III.1$$

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 :

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

d) Conclusion

La texture est celle d'un sol sableux, légèrement à partiellement graveleux, et faiblement argilo limoneux.

Selon la classification ASTM (Annexe n°01) nous pouvons avoir la distribution de la taille des particules suivante :

Fraction sable : **79.88%**

Fraction graviers : **17.01%**

Fraction argilo- limoneux : **3.11%**

III.1.2) La masse volumique

➤ Conditions opératoires

Pour la mesure de la masse volumique, nous disposons des moyens suivants :

- D'un pycnomètre de volume V_T .
- D'une masse m_B de bentonite broyée et séchée à 105-110 °C.
- De benzène de masse volumique 0.8814 g/cm³ à la température de l'expérience. (T=19°C).

Nous avons introduit une masse m_B de bentonite, préalablement séchée sous T = 105-110°C jusqu'à poids constant, dans le pycnomètre. Le benzène a été utilisé, à une température expérimentale de 19°C, pour combler le vide existant entre les particules. Nous avons choisi le benzène parce qu'il a la propriété de ne pas mouiller la bentonite. Nous avons opéré sous vide et ce, pour permettre au benzène d'occuper tout le volume offert. Le dégazage se poursuit jusqu'à ce que les bulles d'air disparaissent dans le benzène. Pendant ce temps, il faut veiller à ce que le dégazage soit lent afin d'éviter la cristallisation du benzène.

➤ Calcul de la masse volumique :

La masse volumique est déterminée par la formule suivante :

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

Avec :

m_B : 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/cm³.

V_T : volume du pycnomètre en ml.

La valeur obtenue est :

$$\rho_M = 2.75 \text{ g/cm}^3.$$

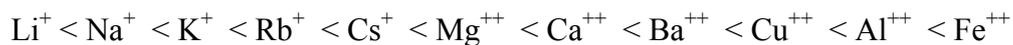
D'après les valeurs des masses volumiques trouvées pour celles de SIG ($\rho=2.094$ g/cm³) et DAR-EMBAREK ($\rho=2.653$ g/cm³), notre argile est relativement plus lourde.

III.1.3) pH

La procédure de mesure est la suivante : on met dans un bécher une masse de bentonite de 2g dans un volume d'eau distillée de 100ml, puis on procède à une agitation du mélange pendant 30 minutes afin d'homogénéiser la solution (la température de la solution est de 20°C). Le pH = 10.24 montre une basicité de la bentonite qui serait due aux sels solubles basiques notamment des carbonates, bicarbonates alcalins ou les silicates, qui rentrent généralement dans la composition des bentonites [53].

III.1.4) Détermination de la capacité d'échange cationique**a) Généralités**

Les argiles présentent comme de nombreuses autres substances des propriétés d'échange. (Résines, Gels colloïdaux...). 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 liée à la fois à la taille et à la charge des ions.

**b) Technique expérimentale :****b.1) Généralités**

L'échangeur est caractérisé par deux grandeurs essentielles :

- La capacité d'échange totale (T) qui est la quantité maximale de cations que peut fixer l'échangeur. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100g de produit.
- Sa teneur en cations échangeables (S) : qui est la quantité totale des cations effectivement retenus. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100g de produit.

Pour la détermination de la capacité d'échange cationique, il existe plusieurs méthodes telles que la méthode de fixation de l'ammonium ou de calcium. Le calcium est un des ions dominants dans les sols et dont la force de fixation est élevée.

La méthode utilisée est celle de SCHOLLENBERGER [54]. Cette méthode consiste à déplacer tous les cations par une solution normale d'acétate d'ammonium (pH = 7) dont l'excès est éliminé par une solution d'alcool éthylique à 95%. Dans la seconde percolation, le sel utilisé est le chlorure de potassium 1N. La colonne de percolation est schématisée par la figure III.2.

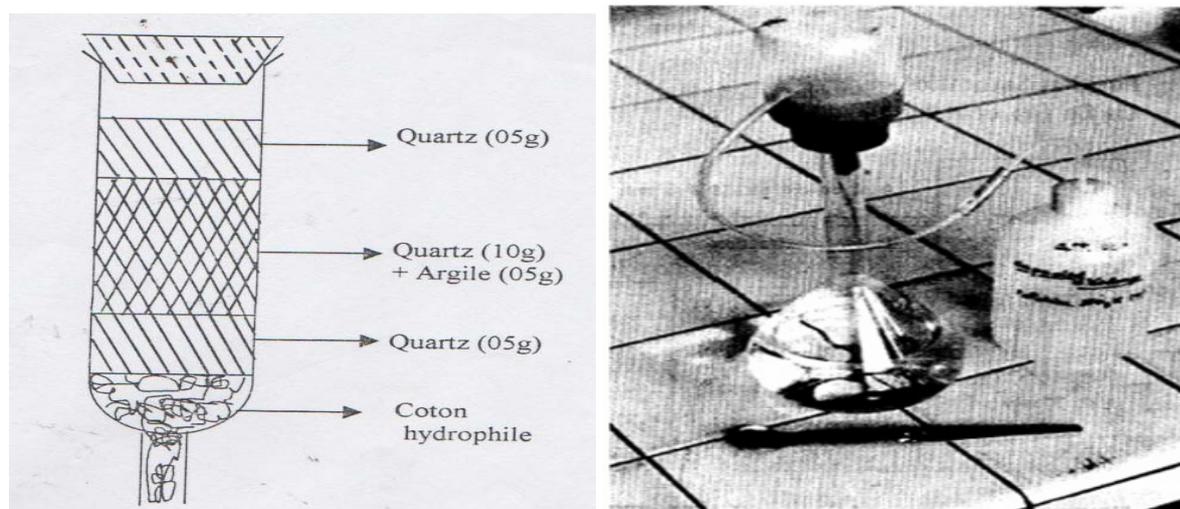


Figure III.2 : Préparation de la colonne de percolation.

c) Résultats expérimentaux et interprétation :

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon de Bentonite.

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

Pour les cations divalents, le magnésium est l'élément le plus prépondérant (46.0 meq/100g) soit quatre fois la quantité de calcium (11.0 meq/100g). Pour les cations monovalents, l'élément le plus prépondérant est le sodium (36.7 meq/100g).

Les éléments échangeables prépondérants dans l'échantillon de bentonite sont donc le **Magnésium** et le **Sodium**.

La capacité d'échange total (T) est supérieure à la somme des cations échangeables (S). La différence (T-S) est de 1.4 meq/100g de produit sec.

Cette différence (T-S) peut être due :

- soit à la méthode utilisée (méthode dynamique),
- soit aux sels employés dont la dimension des molécules sont relativement élevée,
- soit à la présence probable d'autres cations tels que Cu⁺⁺, Fe⁺⁺, Mn⁺⁺, ...

III.1.5) Détermination de la surface spécifique**a) Généralités**

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.

Les surfaces mesurées par adsorption d'azote correspondent aux surfaces externes car l'azote n'a pas accès aux espaces interfoliaires. La surface accessible à l'azote va dépendre de la texture et de la taille des particules des matériaux.

Cette technique consiste à injecter un volume V_1 d'azote gazeux, jusqu'à une pression P_0 , dans une enceinte maintenue à -196°C et contenant l'échantillon de poudre à étudier. Comme la température du milieu est proche de la température de condensation de l'azote, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface de la poudre. La pression d'azote dans l'enceinte va alors diminuer jusqu'à une pression d'équilibre P_1 . Une fois cet équilibre atteint, on injecte dans l'enceinte un volume V_2 d'azote, jusqu'à obtenir de nouveau la pression P_0 .

Lorsque l'équilibre en pression est atteint, après adsorption du gaz sur l'échantillon, on a la pression P_2 . On poursuit sur ce principe jusqu'à ce que la pression d'équilibre après adsorption soit égale à la pression P elle-même. La courbe représentant les rapports P_1/P_0 , P_2/P_0 ... en fonction des volumes d'azote injectés V_1 , V_2 ... permet, par son exploitation à l'aide de la théorie BET, de déterminer la surface spécifique et la distribution de pores de l'échantillon.

b) Méthode BJH d'adsorption et désorption

Le volume total des pores et la distribution en taille des pores, déterminés par la méthode BJH peuvent être calculés à partir des données des isothermes l'adsorption ou de désorption du gaz [32,55]. La distribution en taille des pores déterminés à partir des données de la désorption d'azote et de la distribution obtenue à partir de la phase de l'intrusion de porosimètre à mercure décrivent de la même façon la structure des pores.

La mesure de la surface spécifique de même que la dimension des pores (volume et diamètre) est basée sur l'adsorption et la désorption d'un gaz (azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température. Ce phénomène est appelé physisorption. Les gaz en dessous de leur température critique ont tendance à être adsorbés sur un solide, du fait des forces de Van der Waals et/ou l'interaction dipolaire.

Cette méthode détermine le rapport volume/surface de la distribution des méso pores en tenant compte du changement de l'épaisseur de la couche adsorbée et de la condensation dans le centre des pores.

La pression relative mesurée (P/P_0), combinée avec la mesure du volume de gaz adsorbé permettent d'obtenir six types de mesures :

1. Surface spécifique BET.
2. Surface spécifique Langmuir.
3. Mesure du volume et de l'aire des microspores.
4. Les isothermes d'adsorption et de désorption.
5. Distribution des méso pores.
6. Volume total des pores.

➤ **Surface spécifique**

La connaissance de la Surface Spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application.

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide (dite équation BET) permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche (V_m). La surface spécifique est calculée d'après l'équation BET [45] :

$$\frac{1}{Q\left(\frac{P_0}{P} - 1\right)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C - 1}{Q_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{III.3}$$

Avec :

Q : quantité adsorbé en mmol/g.

Q_m : quantité d'une monocouche en mmol/g.

C : constante caractéristique du couple adsorbat –adsorbant, liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction de l'adsorbat.

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience en mmHg.

Le tracé de la droite $\frac{1}{Q(\frac{P}{P_0}-1)}$ en fonction de $(\frac{P}{P_0})$ de pente $\frac{C-1}{Q_m C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m C}$. Conduit à la détermination de Q_m et C.

La surface spécifique (S_{BET}) est alors calculée à partir de Q_m par l'équation suivante :

$$S_{BET} = Q_m N_a \sigma \quad III.4$$

Q_m : Quantité d'une monocouche en mol/g.

N_a : Nombre d'Avogadro $6.022 \cdot 10^{23}$ molécules/mol.

σ : L'aire de la section transversale occupée par chaque molécule de l'azote (0.162 nm^2).

La molécule d'azote est caractérisée par une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$. Ces valeurs sont données pour une température de 77 K. Le domaine de validité de la transformée linéaire BET est limité aux valeurs de $\frac{P}{P_0}$ allant de 0.02 à 0.35.

➤ Evaluation de la microporosité : Méthode t-plot

Afin de mettre en évidence la microporosité, on fait appel à la méthode t-plot qui consiste à décrire l'épaisseur statistique(t), des couches adsorbées en fonction de la pression relative, P/P_0 . Le principe de cette méthode appliqué à la bentonite brute repose sur la comparaison de l'isotherme de l'échantillon étudié à celle d'un échantillon de référence non poreux à la même température: si le matériau étudié est non-poreux, alors la fonction $Q=f(t)$ est une droite passant par l'origine [32,55].

En revanche, si le matériau présente une microporosité, la linéarité de cette fonction ne s'observe qu'à partir d'une certaine valeur de t , et la droite ne passe pas par l'origine. Dans les deux cas, la surface est proportionnelle à la pente de la droite. Dans le second cas la quantité de l'adsorbât accessible aux micropores est atteinte en extrapolant la portion linéaire jusqu'à l'axe des ordonnées. Il faut souligner aussi que le choix de l'échantillon de référence est très important et repose sur la valeur de C_{BET} et sur la structure.

La méthode t -plot est basée sur le traçage de la quantité d'azote adsorbé (Q) sur le solide non-poreux en fonction de t , l'épaisseur statistique de la couche adsorbée, t , est calculée à partir de l'expression:

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0.5} \quad \text{III.5}$$

b) Technique expérimentale :

Les isothermes d'adsorption de N_2 des échantillons de bentonite ont été obtenues sur un appareil TRISTAR 3000 (Micromeritics).

Approximativement 0.74 g d'échantillon a été dégazé à 200°C pendant 24 heures sous un vide poussé. Une isotherme a été alors obtenue à la température de l'azote liquide (77.3K) (figure III.3). Sa transformée BET et la distribution de la taille des pores sont représentées respectivement par les figure III.4 et III.5. Cette dernière est déterminée à partir de la phase d'adsorption de l'isotherme d'adsorption de l'azote (méthode BJH).

La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode BET, dans le domaine $0.02 \leq P/P_0 \leq 0.35$. Le volume des micropores, la surface spécifique des micropores et la surface externe, principalement la surface des méso pores ont été déterminés par la méthode t -plot [33,55]. La différence entre la surface spécifique BET et la surface spécifique externe est désignée comme étant la surface spécifique des micropores.

➤ Calcul de surface spécifique par la méthode de BET

On trace la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. L'allure de la courbe obtenue est schématisée par la figure.III.3

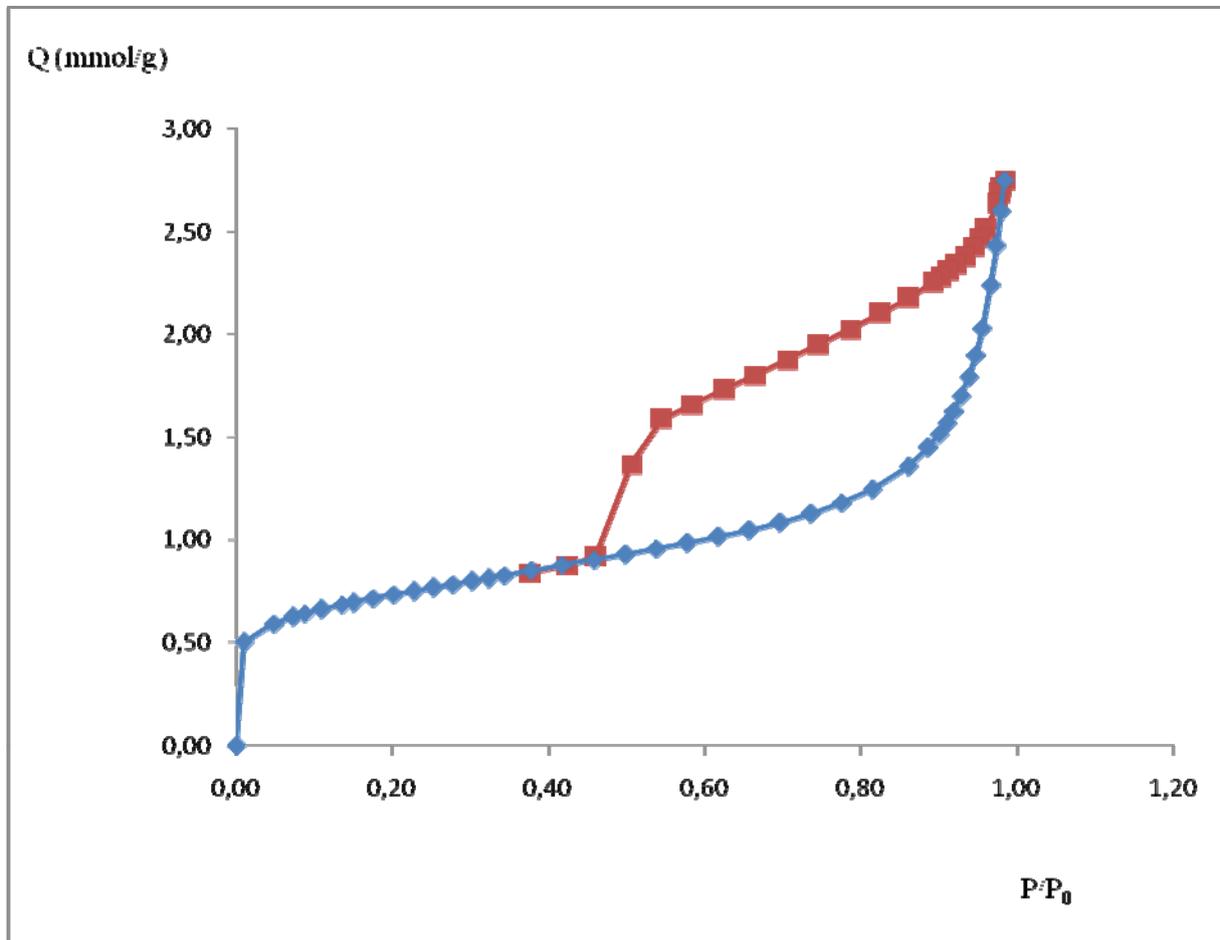


Figure III.3 : (a) Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute.

L'isotherme obtenue est de type IV. Pour déterminer donc Q_m ci-dessous nous nous basons sur l'équation de B.E.T

$$\frac{1}{Q\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C-1}{Q_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad III.6$$

Pour ce faire, nous traçons $\frac{1}{Q\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}$ en fonction de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ dans le domaine $0.02 \leq \left(\frac{P}{P_0}\right) \leq 0.35$

Le tableau III.3 regroupe les valeurs nécessaires à ce tracé schématisé par la figure III.6.

Tableau.III.3 : Transformée BET

(P/P°)	(P°/P)	Quantité adsorbée (mmol/g)	$\frac{1}{Q\left(\frac{P_0}{P} - 1\right)}$
0,05	20,66	0,59	0,09
0,07	13,66	0,62	0,13
0,09	11,39	0,64	0,15
0,11	9,11	0,66	0,19
0,14	7,40	0,68	0,23
0,15	6,65	0,69	0,25
0,18	5,69	0,71	0,30
0,20	4,96	0,73	0,34
0,23	4,40	0,75	0,39
0,25	3,95	0,77	0,44
0,28	3,60	0,78	0,49
0,30	3,31	0,80	0,54
0,32	3,09	0,81	0,59
0,34	2,91	0,83	0,63

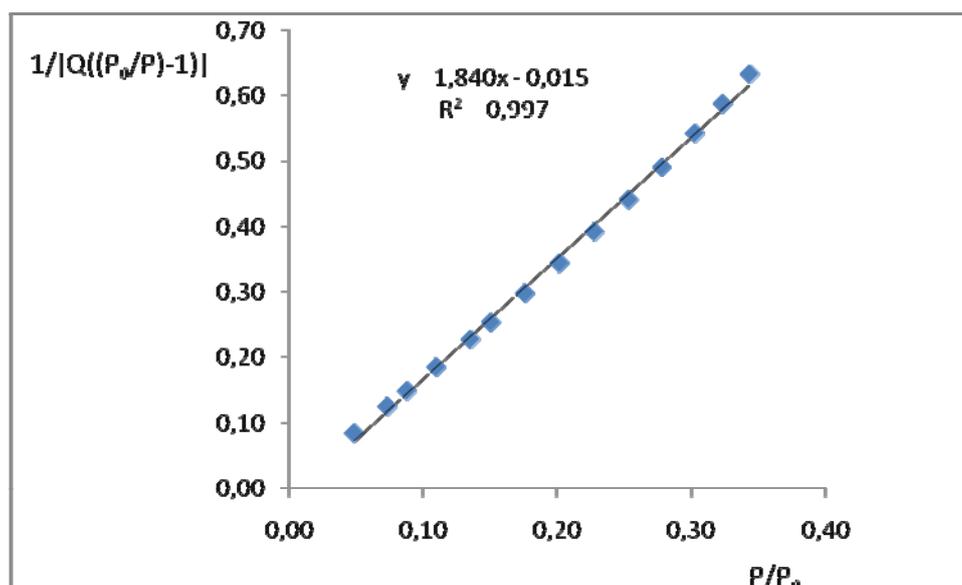


Figure III.4 : Transformée BET

L'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m C}$ nous donne une valeur $\frac{1}{Q_m C} = -0,015$ et la détermination de la pente de cette droite nous donne une valeur $\frac{C-1}{Q_m C} = 1,840$ nous pouvons de ce fait déterminer $C = -121,67$ et $Q_m = 0,55 \text{ mmol/g}$.

La surface spécifique a calculée par l'équation III.4 et nous trouvons :

$$S_{BET} = 56,44 \text{ m}^2/\text{g}$$

Le tableau III.4 ci-dessous, récapitule l'ensemble des données obtenues par l'adsorption d'azote sur un échantillon d'argile Roussel à l'état brut :

Tableau III.4 : Résultats de l'analyse par adsorption d'azote sur la bentonite brute.

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 pores	42.11
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des pores	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

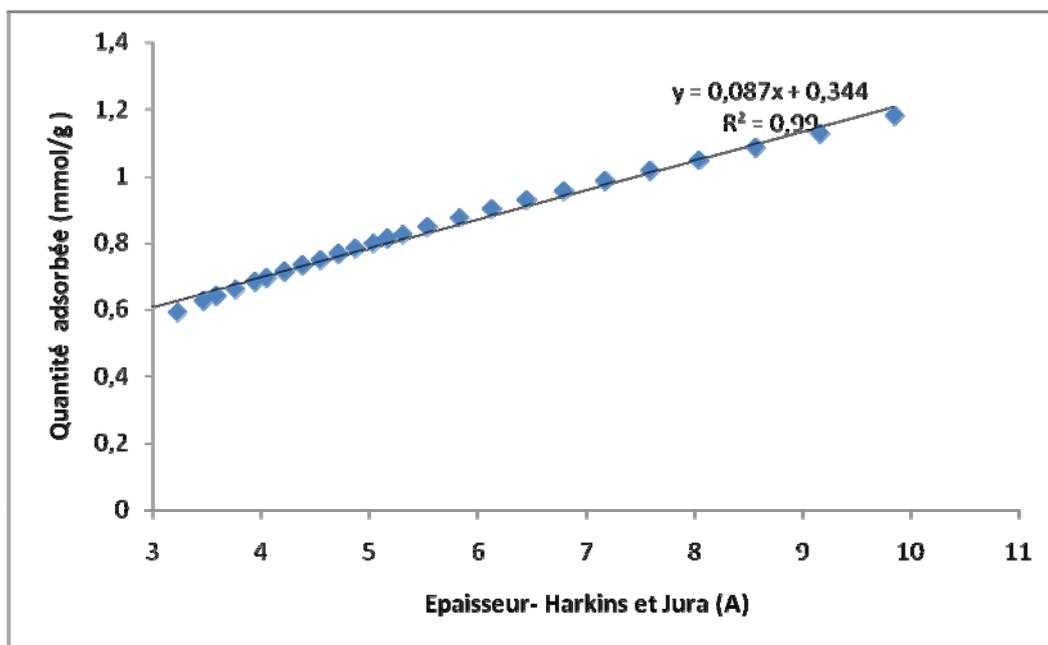


Figure III.5 : Courbe de la méthode t-plot de la bentonite brute.

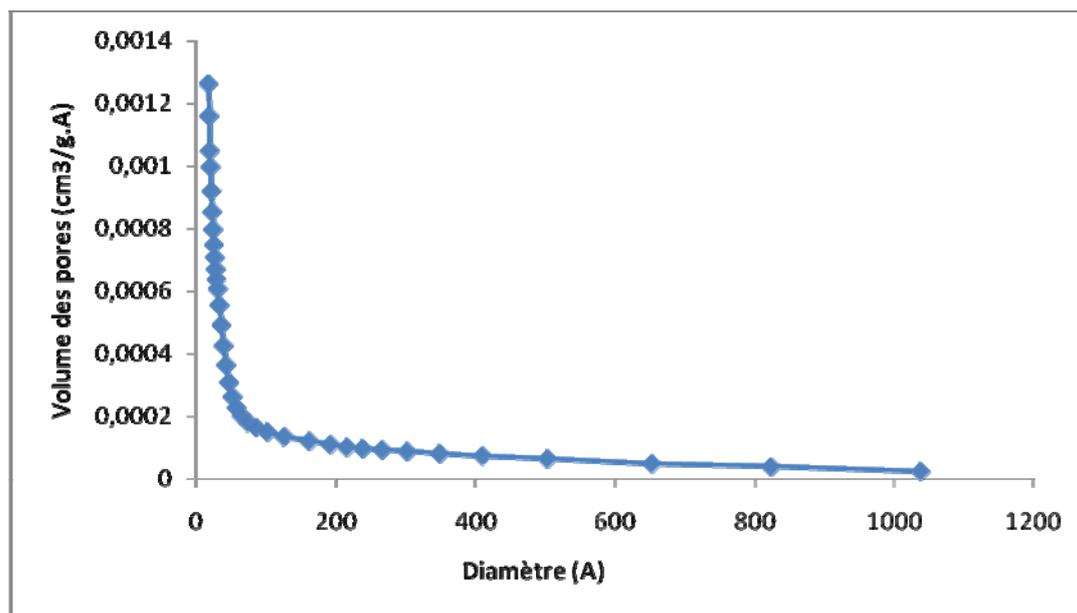


Figure III.6 : Distribution de la taille des pores de la bentonite brute.

d) Conclusion

Les valeurs résumées dans le tableau III.4, et qui caractérisent les propriétés micro structurales de la bentonite brute montrent que ce matériau est méso poreux ; car nous avons un faible volume microporeux de $24.310^{-3} \text{ m}^3/\text{g}$, et une surface spécifique égale à $56.44 \text{ m}^2/\text{g}$.

La différence des volumes et des diamètres des pores s'explique aussi par le fait que l'isotherme de désorption dans la détermination de la distribution de la taille des pores est influencée par la forme des pores (bouteille d'encre, ...), quand la pression est réduite, le liquide s'évaporera des larges pores, mais les pores ayant des canaux étroits restent remplis, ce qui donne des valeurs différentes de la taille des pores par les deux branches d'adsorption.

Les isothermes de type IV, comme c'est le cas de l'échantillon de bentonite étudiée, sont observées pour des solides ayant des pores compris entre 15 et 1000 \AA . Une propriété caractéristique, est que la branche d'adsorption de l'isotherme n'est pas la même que la branche de désorption de l'isotherme et une boucle d'hystérésis est observée.

III.2) Analyse chimique et structurale

III.2.1) Analyse chimique

a) Généralités

L'analyse chimique est une méthode directe qui permet d'évaluer la composition des échantillons en termes de pourcentages d'oxydes.

La composition chimique de la bentonite a été déterminée par la méthode classique d'analyse des silicates. Elle consiste à obtenir l'élément à doser sous la forme d'un composé soluble que l'on précipite. Ce précipité doit être séparé de la solution mère, par filtration puis lavage, séché ou calciné et enfin pesé. Connaissant la nature du précipité, on détermine le poids de l'élément recherché dans le précipité et dans l'échantillon initial.

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 : SiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et Na_2O .

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 carbonate, est souvent associé aux minéraux des argiles dans les roches sédimentaires [53].

b) Fluorescence X

Quand un matériau est irradié par une source émettant des photons ou des particules de grande énergie (de 5 à 60 keV), on observe une photoluminescence située dans le domaine des rayons X, produite par les atomes ionisés. L'étude du spectre correspondant montre qu'il s'agit de radiation de fluorescence dont les longueurs d'ondes sont des caractéristiques des atomes et elles sont indépendantes des combinaisons chimiques dans laquelle ils se trouvent.

La fluorescence X n'est pas applicable pour déterminer les éléments en-dessous du bore ($Z=5$) et en-dessus de l'uranium ($Z=92$). Pour les éléments légers, les énergies de liaison sont très faibles, ce qui entraîne des longueurs d'onde des raies caractéristiques très grandes.

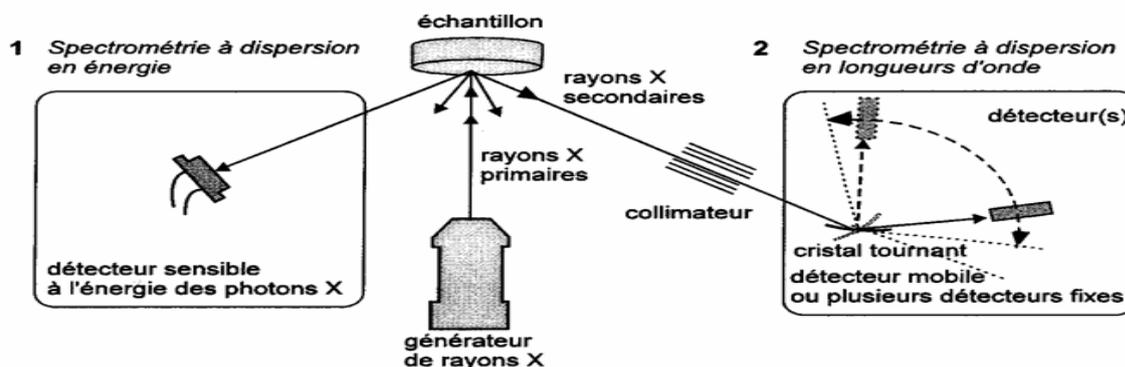


Figure III.7 : La fluorescence X

La Fluorescence X donne accès à l'analyse des éléments traces, avec toutefois une sensibilité moindre que les techniques performantes d'absorption atomique, émission de plasma ou activation neutronique [52].

c) Perte au feu :

La perte au feu a été obtenue par calcination de l'échantillon à 1000 °C et ce, jusqu'à poids constant. Elle inclut l'eau combinée, liée au réseau ainsi qu'un peu de l'eau adsorbée non structurale résiduelle, les matières organiques, les sels solubles volatils éventuellement présents (F⁻, S⁻...), CO₃⁻, CO₂ (carbonate alcalino-terreux) [52].

d) Résultats expérimentaux et interprétation :

Les analyses ont été faites selon la norme NFP 15-467 au CETIM, à l'aide de l'appareil Philips Analytical.

Les résultats obtenus pour la composition chimique de la bentonite brute, sont donnés par le tableau III.5 :

Tableau III.5 : Analyses chimiques avec la fluorescence X.

N°	Nom échantillon (1-20)	Perte au feu(%)	Somme des conc. (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
1	Bentonite	6.0600	99.900	65.09	17.10	0.52	2.82	0.12	2.53	2.56	0.06	0.36	2.68

- Le rapport SiO₂/Al₂O₃ de la bentonite égale à 3.8 peut être expliqué par la grande teneur en SiO₂ (silice libre). 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 entre 2 et 4 [57].
- La teneur en K₂O, Na₂O et MgO est très élevée. Le magnésium, sodium, et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette teneur très élevée, suggérerait aussi la présence de dolomite, MgCa(CO₃)₂.

III.2.2) Analyse thermique

a) Généralités

Les minéraux argileux comprennent différents types d'eau ou d'ions OH^- dans leur structure, caractérisés par leur énergie de liaison (Fig.III.8).

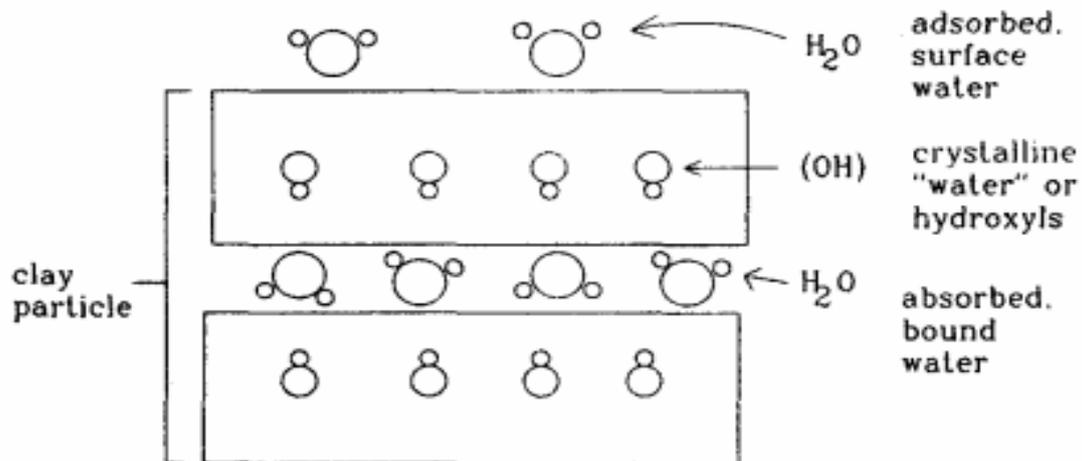


Figure III.8 : Localisation de l'eau dans les argiles[20].

-L'analyse thermogravimétrique (TGA) consiste à suivre la perte en poids d'un minéral argileux en fonction de la température de chauffe :

- perte de l'eau adsorbée, généralement vers 80-90°C, correspondant à une perte en poids de 1%;
- perte de l'eau zéolitique, i.e. l'eau comprise dans les canaux des argiles fibreuses, il s'agit d'une quantité fixée et limitée se produisant vers 100-150°C;
- perte de l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire, disposée en 1 ou 2 couches, vers 100-200°C;
- perte des ions OH^- de la structure (eau cristalline), débutant à partir de 500°C.

-L'analyse thermique différentielle (TDA) est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un minéral est chauffé (figure III.9). Les variations de températures sont reportées en fonction du temps et de la température. La courbe enregistre les pertes d'eau (réactions endothermiques généralement, - sur la figure III.9) Mais aussi les recristallisations et les recombinaisons (réactions exothermiques, + sur la figure III.9).

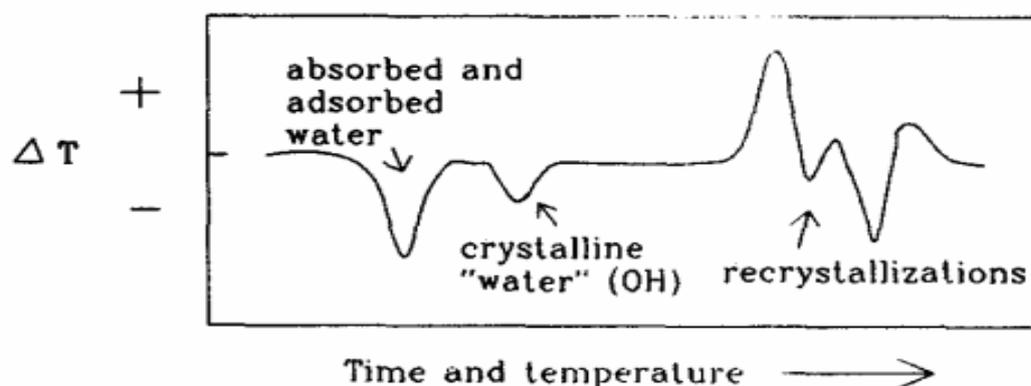


Figure III.9 : Mesure des variations de la température lors d'une analyse thermique différentielle [20].

Ces méthodes sont importantes dans le domaine des céramiques. Pour information, les données DTA et TGA pour différentes argiles, sont mises en évidence respectivement par les tableaux III.6 et III.7.

Tableau.III.6:ATD [20]

Mineral	Perte en poids 300-1000°C	Constituent	Reaction	Pics (°C)
Kaolinite	14%	OH-Al	Déshydroxylation	550-600
Illite	5%	H ₂ O adsorbé	Déshydratation	150-160
Montmorillonite	5%	OH-Fe, Al	Déshydroxylation	500-800
		OH-Mg	Déshydroxylation	900-920
		H ₂ O adsorbé	Déshydratation	100-250
		OH-Al	Déshydroxylation	670-710
		OH-Mg	Déshydroxylation	850-900
Chlorite	14%	OH-Fe	Déshydroxylation	500-600
		OH-Al	Déshydroxylation	500-750
		OH-Mg	Déshydroxylation	650-850

Tableau.III.7: ATG [20]

Minéral	Perte en poids 10-20°C	Perte en poids 200-300°C	Perte en poids 500-600°C	Perte en poids >600°C
Montmorillonite	12	3	4	-
Kaolinite	1	-	14	-
Illite	1	2	5	-
Chlorite	1-2	-	-	8-12

b) Technique expérimentale :

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

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

Notre Bentonite a été finement broyée, est introduite dans un creuset en platine. La masse pesée est de 716mg. La vitesse de chauffe a été de 10°C/minute.

c) Résultats expérimentaux et interprétation :**c.1) Analyse thermique différentielle (ATD).**

Les argiles sont généralement caractérisées en ATD par deux groupes de pics endothermiques.

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

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

La figure.III.10 représente le thermogramme de notre Bentonite brute.

Cette courbe thermo différentielle fait apparaître les accidents caractéristiques des minéraux argileux.

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

Au niveau de cette première inflexion, on note de faibles perturbations dues à la présence de cations divalents (Ca^{++} et Mg^{++} ...)

Le second pic endothermique s'étale entre 640 et 740°C et présente un maximum à 680°C. Il marque la déshydratation. Il s'agit du départ des premiers hydroxyles de la couche octaédrique.

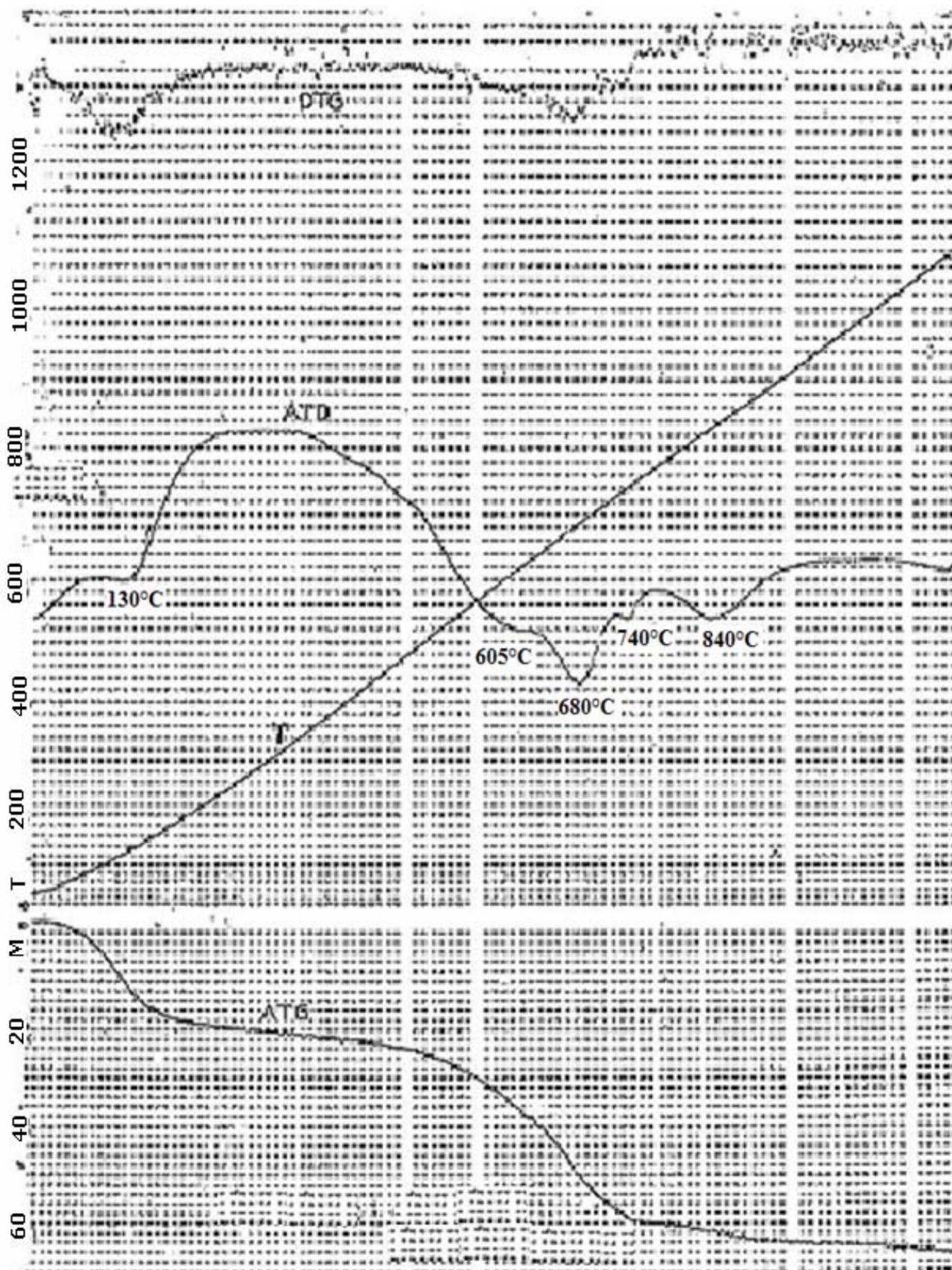


Figure III.10 : analyse thermique de la Bentonite naturelle

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

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

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

- Le premier s'étale de 530 à 620°C avec un maximum à 605°C.
- Le deuxième de 720 à 760°C avec un maximum aux environs de 740°C.

c.2) Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure.III.10 relative à notre Bentonite Brute fait apparaitre un départ d'eau d'hydratation de l'ordre de 3,16% et ce, entre 20 et 260°C. Cette perte appréciable d'eau est suivie par une perte faible et progressive d'eau jusqu'à 340°C.

Le départ de l'eau de constitution s'amorce aux environs de 350°C et se prolonge jusqu'à 770°C.

Cette perte d'eau est de l'ordre de 5,58%. Le tableau.III.7 représente les résultats de l'analyse thermique (ATG et ATG) de notre Bentonite brute.

Tableau.III.8: Résultats de l'analyse thermique de l'échantillon de notre Bentonite brute

Minéral	Premier inflexion		Deuxième inflexion		Troisième inflexion
	T° de déshydratation °C	Perte en eau %	T° de déshydratation °C	Perte en eau %	T° de déshydratation et de destruction du réseau cristallin
Montmorillonite	20-350	3.16	640-740	5.58	810-920
Illite			530-620°C		720-760°C

d) Conclusion :

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

En outre, l'examen de la figure.III.10 nous amène à faire les constatations suivantes :

- Appartenance de notre Bentonite brute naturelle à la famille des argiles Montmorillonitiques.
- Présence d'une partie qui appartient à la famille des illites.
- Présence d'impureté comme le quartz.

III.2.3) Spectroscopie infrarouge (FTIR)**a) Principe**

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celles entre les états de vibration sont relativement faibles. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements.

Les vibrations peuvent être classées en deux catégories: les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaire où l'on distingue quatre types: le cisaillement, la rotation, le balancement et la torsion.

La spectrophotométrie infrarouge présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux. Dans le cas des montmorillonites, les vibrations les plus caractéristiques sont celles des liaisons Si-O, Si-O-M(VI), (M(VI) = Al, Mg, et Fe en position octaédrique), M(VI)-OH et O-H [52].

L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature des cations dans le site octaédrique et du taux d'occupation.

b) Spectre infrarouge

Le spectre d'absorption se présente sous forme d'un graphique portant la transmission T en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en μm ou du nombre d'onde $1/\lambda$, noté γ et exprimé en cm^{-1} . La transmission est fréquemment exprimée en pourcentage; elle est donnée par le rapport: $T = I/I_0$. Elle est liée à l'absorbance A (densité optique) par la relation suivante:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{III.7}$$

I_0 : intensité de la radiation incidente

I: intensité de la radiation après absorption

ε : Coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire)

l: longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm.

C: concentration de la substance analysée en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

c) Technique expérimentale :

Les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque Perkin Helmer à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en KBr.

La méthode de spectroscopie infrarouge consiste à préparer, à partir de la poudre à analyser et du KBr, des pastilles fines. Les échantillons en poudre sont préalablement broyés pendant cinq minutes et le KBr est séché pendant au moins vingt-quatre heures à 120°C . La pastille est préparée avec un mélange de 95% massique de KBr et 5 % de l'échantillon à analyser ; elle est ensuite pressée à $10 \text{ torr}/\text{cm}^2$ pendant deux minutes.

d) Interprétation des résultats

La figure.III.11 présente le spectre infrarouge d'un échantillon de bentonite étudiée. Nous remarquons la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines

Groupements OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre $3200\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$ et entre $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$.

- la bande qui s'étale entre $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

- la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3440 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH^- de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1}).
- les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3440 cm^{-1}
- la bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

Liaisons Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- la bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al^{3+}) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

Liaisons M(VI)-OH (M=Al, Mg, Fe)

Dans les montmorillonites, les vibrations Al(VI)-OH se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de 815-915 cm^{-1} , c'est le cas de l'échantillon analysé de la bentonite brute qui présente un pic à 850 cm^{-1} . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées. Les vibrations Mg-O, localisées à 530 cm^{-1} , sont difficiles à distinguer car elles apparaissent dans le même domaine des vibrations de déformation Si-O.

Liaisons Si-O-M(VI)

La notation M(VI) désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm^{-1} . Deux bandes distinctes sont enregistrées aux environs de 528 et 478 cm^{-1} ; elles sont attribuées, respectivement aux vibrations de déformation Si-O-Al(VI) et Si-O-Mg(VI).

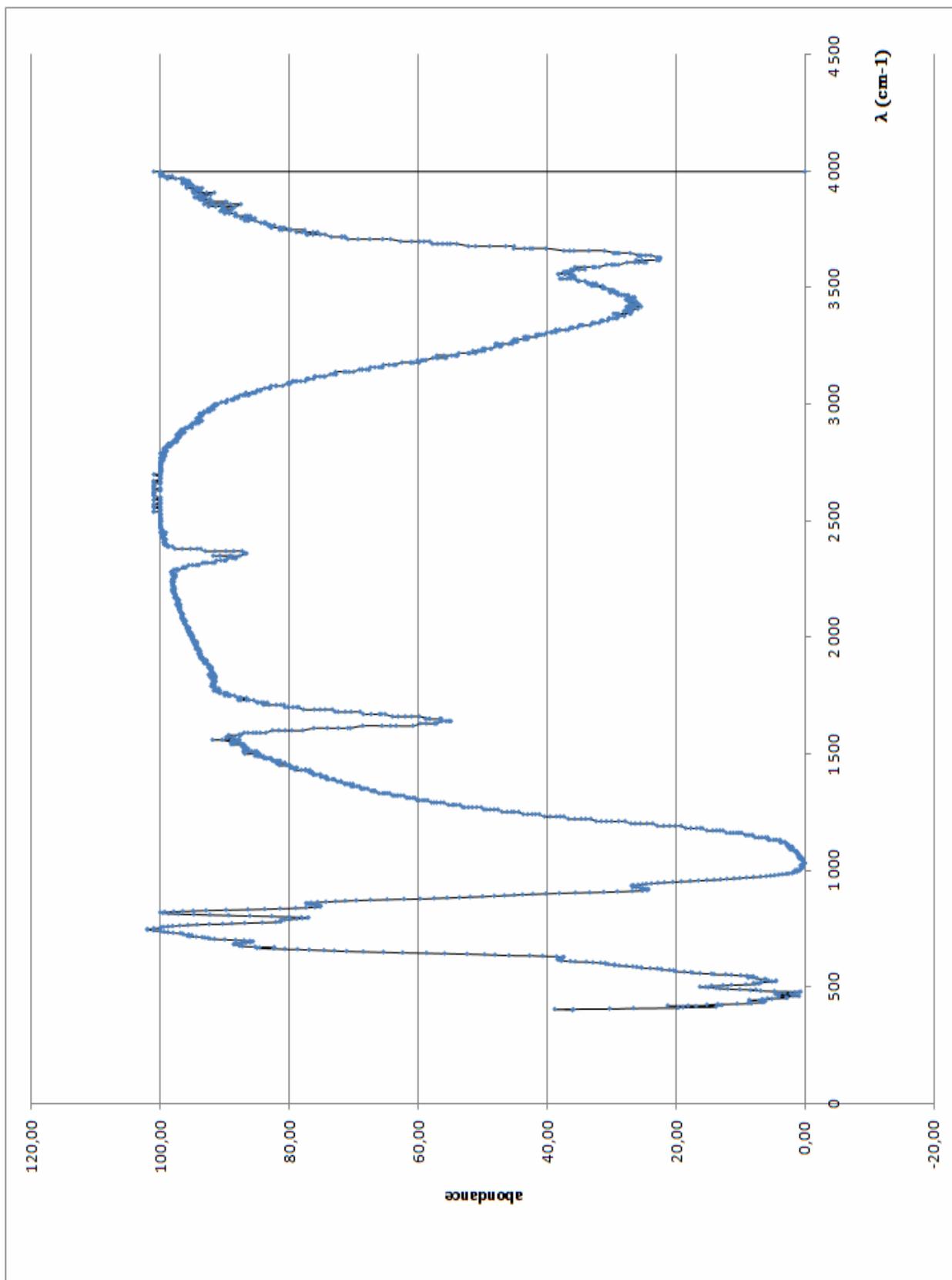


Figure III.11: Spectre-Infra Rouge de la Bentonite brute

III.2.4) Diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une étape essentielle dans l'étude d'une argile. Elle permet, entre autre, la détermination des différentes phases minérales du matériau et de la distance interfoliaire. Elle fait partie des connaissances indispensables pour l'analyse de l'évolution structurale du matériau.

a) Principe de la méthode

On applique une différence de potentiel entre une cathode et une anode. Les électrons arrachés à la cathode bombardent la cible, l'anode. Il y a, alors, interaction électrons-matière, d'où production de rayons X. Enfin, grâce à un monochromateur ou un filtre, seule la raie du composant de l'anode est sélectionnée. C'est ce rayonnement d'émission K_{α} du composant de l'anode est sélectionnée. C'est ce rayonnement monochromatique qui va interagir avec le matériau à étudier et permettre d'enregistrer les diagrammes de diffraction. Le tube à rayons X est refroidi grâce à une circulation d'eau. Il faut une pression et un débit minimaux si l'on veut que l'appareil fonctionne.

L'équivalence entre l'angle de réflexion et la distance interréticulaire d (h, k, l) est donnée par la Loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{III.8}$$

Avec :

d : équidistance entre les plans cristallographiques (h, k, l).

θ : Angle du rayon incident.

n : ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Lorsqu'un rayon X, incident, de longueur d'onde λ arrive sur une famille de plans réticulaires (h, k, l), séparés d'une distance d , sous un angle, il y a le phénomène de diffraction obéissant à la loi de Bragg. Le rayon diffracté est dévié d'un angle 2θ .

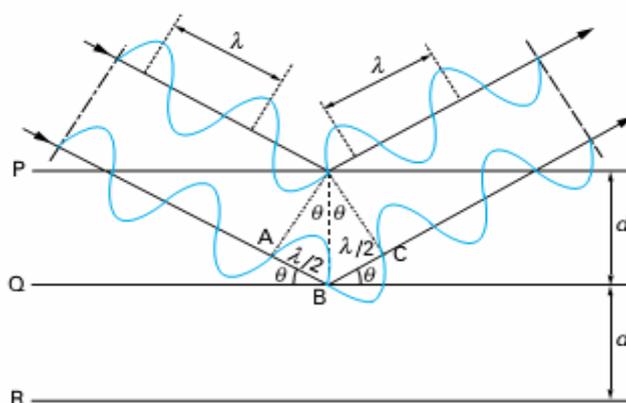


Figure III.12 : Principe de la diffraction

Les angles de diffraction et distances inter-réticulaires de quelques phases argileuses et impuretés selon la norme ASTM sont représentés dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses et des impuretés de la bentonite brute.

Phases argileuses					
Montmorillonite			Illite		
2θ	d (Å)	Plans hlk	2θ	d (Å)	Plans hlk
19.84	4.47	110,020	34.65	2.58	100
23.62	3.76	20	54.08	1.69	133
25.91	3.44	005			
27.88	3.19	114			
34.65	2.58	006			
41.37	2.16	007			
62.07	1.49	060			

Impuretés								
Quartz			Dolomite			Calcite		
2θ	d (Å)	Plans hlk	2θ	d (Å)	Plans hlk	2θ	d (Å)	Plans hlk
20.89	4.23	320,221	22.10	4.02	101	29.97	2.99	104
26.53	3.35	101	30.92	2.89	104	39.58	2.27	113
36.55	2.45	117	59.97	1.45	211			
40.34	2.23	111						
45.85	1.97	201						
63.97	1.45	113						
68.34	1.37	203						
73.67	1.28	104						

b) Résultats expérimentaux et interprétation :**b.1) Appareillage et conditions expérimentales**

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre «X'PERT PRO MPD» Philips équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre. Le détecteur interfacé est de type à gaz xénon.

Les paramètres de mesures sont :

- Tension / intensité : 40KV/55mA ;
- Radiation αK du cuivre : 1.54056Å ;
- Filtre : Nickel ;
- Balayage en 2θ : de 0 à 100° ;
- Step size en 2θ : 0.03° ;
- Température d'analyse : 25°C.

b.2) Résultat de l'analyse minéralogique par diffraction X

La diffraction des rayons X (DRX) nous permet de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute et de préciser autant que possible la nature des minéraux argileux.

Le spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute est montré sur la figure III.13.

b.3) Traitement du spectre et identification des minéraux argileux :

Après diffraction, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Dans ce spectre, on peut convertir les valeurs angulaires en espace basal d (en angströms) en appliquant la Loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde λ (1.5406) de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident.

L'utilisation des normes ASTM, nous a permis d'identifier les phases argileuses et les impuretés composant la bentonite brute. L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute révèle la présence des minéraux suivants :

Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

Le tableau III.10 montre les angles de diffraction et les distances réticulaires de chaque composant. D'après ces résultats de la diffraction des rayons X, les phases cristallines majeures contenues dans la bentonite brute sont les minéraux suivants: la montmorillonite (M) et le quartz (Q) : SiO_2 .

Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite.

L'examen du diffractogramme d'un échantillon de bentonite brute, montre la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à $d = 4.46 \text{ \AA}$ et $2\theta = 19.91^\circ$, et des impuretés cristallines (quartz). Cela nous permet de nous assurer de l'identité du produit brut comme étant de la bentonite. Par contre les pics à ($d=2.56 \text{ \AA}$, $2\theta=34.95^\circ$) et à ($d=1,68 \text{ \AA}$, $2\theta=54.91^\circ$) sont attribués à la présence de l'illite.

Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à ($d=3,34 \text{ \AA}$, $2\theta= 26.72^\circ$) et à ($d=4,24 \text{ \AA}$, $2\theta=20.91^\circ$) comme impureté majeure dans la bentonite brute. La calcite à ($d=2,99 \text{ \AA}$, $2=29.89^\circ$) et ($d=2,28 \text{ \AA}$, $2 =39.54^\circ$) existe en très faible quantité sur l'échantillon. Les réflexions à ($d=4,04 \text{ \AA}$, $2\theta=22.00^\circ$) et à ($d=1,54 \text{ \AA}$, $2\theta=60.04^\circ$) sur le spectre prouvent la présence de dolomite.

Tableau III. 10: Identification des différents minéraux argileux.

Intensité	2θ	d_{hkl} exp	d_{hkl} ASTM	Plans hkl	Nature des phases
7999.32	26.72	3.34	3.35	101	Q
3074.71	19.91	4.46	4.47	110,020	M
2329.32	20.91	4.24	4.23	320,221	Q
815.12	22.00	4.04	4.02	101	D
699.46	23.60	3.77	3.76	20	M
453.71	25.84	3.45	3.44	005	M
1567.8	27.77	3.21	3.19	114	M
1301.43	34.95	2.56	2.58	006-100	M-I
961.03	36.59	2.45	2.45	113	Q
456.5	39.54	2.28	2.27	113	C
407.37	42.52	2.16	2.16	007	M
504.1	54.91	1.68	1.69	133	I
516.44	60.04	1.54	1.54	211	D
765.61	62.04	1.50	1.49	060	M
426.56	68.32	1.37	1.37	203	Q
421.85	25.80	3.45	3.44	005	M
338.66	29.89	2.99	2.99	104	C

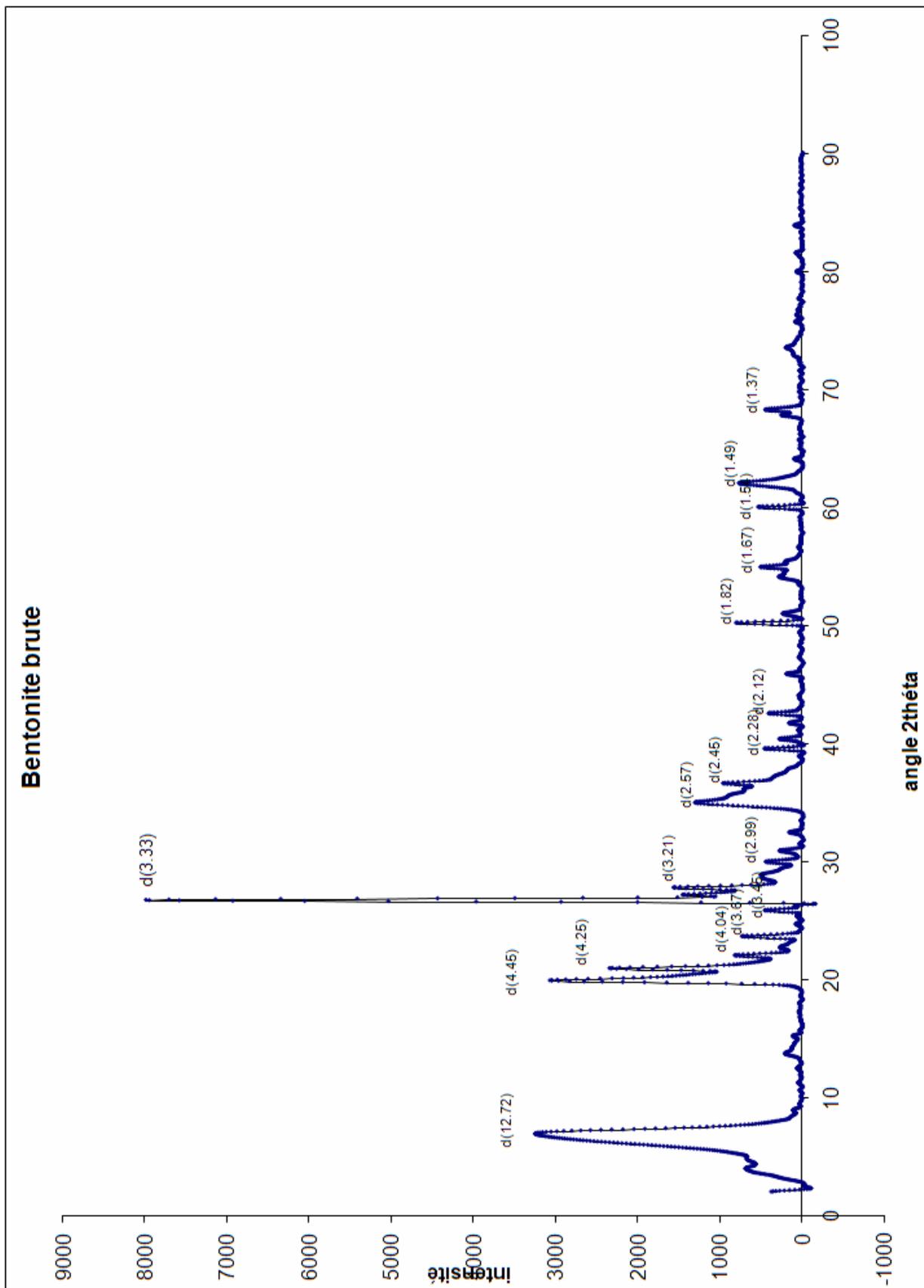


Figure III.13 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute

L'identification de notre bentonite a été faite par comparaison avec 5 minéraux de référence de type montmorillonite donnés dans le tableau.III.11, selon la méthode de « HANAWALT » [48].

Tableau. III.11:les types de Monmorillonite

Type de montmorillonite	Formule chimique	Distances réticulaires
Mont. 14 Å	$\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{xH}_2\text{O}$	13.6, 4.47, 3.34, 3.23
Mont. 15 Å	$\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{xH}_2\text{O}$	15.0, 5.01, 4.50, 3.02
Mont. 15 Å	$\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{xH}_2\text{O}$	13.6, 4.46, 3.13, 2.56
Mont. 18 Å	$\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{xH}_2\text{O}$	17.6, 9.00, 4.49, 1.50
Mont. 21 Å	$\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{xH}_2\text{O}$	21.5, 4.45, 3.15, 2.56

L'identification de notre bentonite se réfère à celle du type 14 Å, c'est une montmorillonite sodique de formule : $\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{xH}_2\text{O}$

c) Conclusion

Le diffractogramme de la bentonite brute montre que le minéral argileux prépondérant est la montmorillonite. Elle est caractérisée par un pic intense aux environs de l'angle ($2\theta=19.90^\circ$ $d= 4.48 \text{ \AA}$) et une série de pics d'intensité variable présentés dans le tableau III.10.

III.3) Conclusion

Les analyses physico-chimiques (DRX, Analyse thermique, spectroscopie IR,...) effectuées sur l'échantillon d'argile, montrent qu'il s'agit bien d'une montmorillonite.

Ainsi, la composition chimique déterminée à partir des différents oxydes dans l'échantillon montre qu'il s'agit d'une Bentonite magnésique.

La DRX montre des pics intenses caractéristique de la montmorillonite, notamment aux valeurs ($d = 4.46\text{\AA}$, $2\theta = 19.91^\circ$), ($d = 3.19\text{\AA}$ et $2\theta = 27.77^\circ$) et ($d = 3.76\text{\AA}$ et $2\theta = 23.60^\circ$).

La spectroscopie infrarouge présente des bandes de vibrations très caractéristiques des montmorillonites comme les élongations O-H entre $3200\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3440 cm^{-1} , Si-O à 1040 cm^{-1} . Les vibrations $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ se manifestent à 920 cm^{-1} , et aux vibrations de déformation Si-O- Al^{VI} et Si-O- Mg^{VI} à 528 et 478 cm^{-1} .

La prépondérance de la montmorillonite est révélée aussi par les pics d'ATD dans l'intervalle de température $[20, 350]$ avec un maximum à 130°C , $[640, 740]$ avec un

maximum à 680°C et [810,920] et aussi avec un maximum à 840°C. Concernant les autres caractéristiques de cette bentonite : elle est basique, son pH est de 10.24.

L'adsorption de l'azote nous ont permis de déterminer la microstructure de cette bentonite. Ainsi, la surface spécifique déterminée par la méthode BET est de 56.44 m²/g. En utilisant la méthode t-plot, on a trouvé une valeur du volume microporeux égale à 24.3 10⁻³ cm³/g, le diamètre des pores calculé par la méthode BJH est égal à 85 Å, ce qui montre qu'il s'agit d'un matériau méso poreux.

Chapitre IV:
Essai de fixation du cation Ni^{++}

IV.1) Le nickel

a) Généralités

Le nickel a été découvert par Axel Fredrik Cronstedt (Suède) en 1751. L'Étymologie du nom: vient de l'allemand kupfernichel signifiant cuivre du diable ou cuivre de Saint Nicolas. Le nickel 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. Dans les conditions habituelles, il ne réagit pas avec l'air humide.

Le nickel (Ni) est un oligoélément existant sous différentes formes, dont le nickel divalent est la forme la plus répandue en biologie. Il intervient dans le métabolisme de la méthionine. Les sources alimentaires majoritaires de nickel sont le chocolat, les fruits secs et les légumineuses. Le nickel est un composé 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 et de matériaux magnétiques [59].

b) Propriétés physico-chimiques

Nombre atomique: 28	Nombre d'oxydation: +2
Groupe: 10	Rayon atomique: 124.6 pm
Période: 4	Densité (g/dm ³): 8902 (298 K)
État physique (20°C): solide	Volume molaire (cm ³ /mol): 6.59 (298 K)
Configuration électronique: [Ar] 3d ⁸ 4s ²	Électronégativité: 1.91
Masse atomique relative: 58.6934(2)	

c) Toxicités du Nickel :

Le nickel métal et ses composés inorganiques sont considérés comme étant assez peu toxiques. En revanche, certains composés organiques comme le nickel tétracarbonyle sont extrêmement toxiques et possèdent un fort potentiel allergène et mutagène. La cancérogénicité du nickel se manifeste essentiellement par inhalation. Les composés du nickel sont classés dans la catégorie 1 «cancérogènes pour l'homme» et le nickel métallique dans la catégorie 2B «cancérogènes possibles pour l'homme » par l'Agence internationale de recherche sur le cancer (IARC, 1990) [60]. Le Centre français de Recherche et d'information Nutritionnelles (2001) a recommandé une limite de sécurité (LS) de 600µg/j qui correspond au seuil d'apparition de toxicité du nickel.

IV.2) Activation de la Bentonite

A l'état naturel, la plupart des sorbants ont une activité sorptionnelle réduite. Pour améliorer cette propriété, nous leur faisons subir une activation chimique ou physique.

IV.2.1) Activation thermique

La bentonite réduite à une granulométrie de $100\mu\text{m}$, après concassage, broyage et tamisage été préalablement séchée sous $T = 105 - 110^\circ\text{C}$ jusqu'à poids constant.

L'activation thermique de cette argile s'est faite sous des températures de $100 - 120 - 160 - 180 - 200 - 250$ et 300°C . L'activation a durée 6^{H} et la vitesse de chauffe a été de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

IV.2.1.1) Fixation du Nickel

Les différents échantillons argileuse à l'état activé ont été par la suite mis en contact avec des solutions de Ni^{++} à 100 mg.l^{-1} le temps de contact argile activée/solution a été de 8^{H} ces contacts solide-liquide ont été réalisés sous agitation continue de $250\text{tr}/\text{mn}$.

Les résultats obtenus quant à la quantité Q_e (mg.g^{-1}) de Nickel adsorbé sur l'argile sont mis en évidence par le tableau IV.1

Tableau.VI.1 : Influence de l'activation thermique sur la capacité sorptionnelle de l'argile ROUSSEL (MAGHNIA)

T °C	Qe (mg/g)
100	18,20
120	18,65
160	18,60
180	18,12
200	17,30
250	15,74
300	15,30

Ces résultats sont schématisés par la figure IV.1

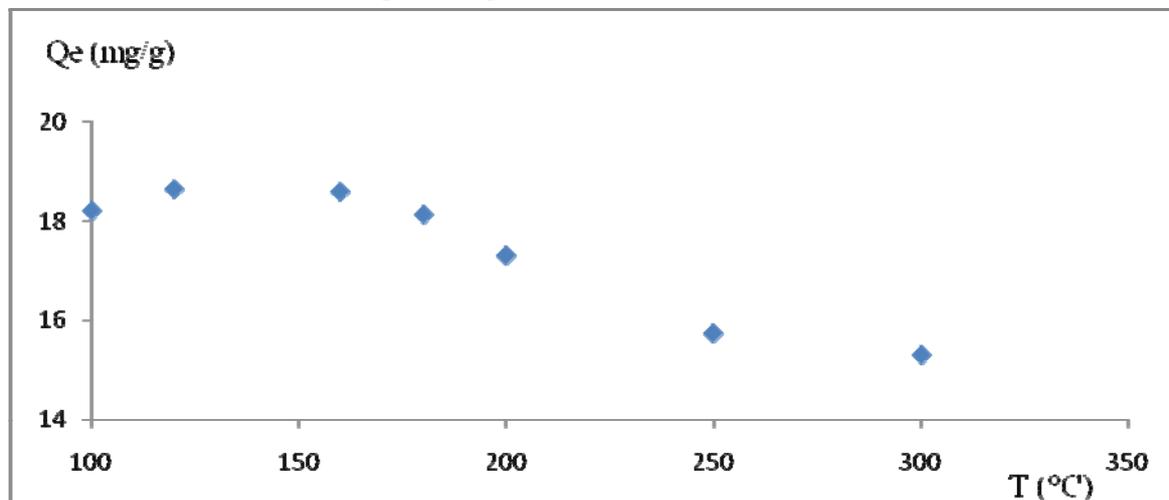


Figure IV.1 Evolution de la capacité sorptionnelle de l'argile en fonction de l'activation thermique

IV.2.1.2) Interprétations des résultats :

La courbe présente un maximum dans l'intervalle de température 120-160°C. Dans la partie qui précède ce maximum, la capacité d'échange augmente faiblement puis après 160°C, elle diminue rapidement. Le séchage à faible température $T < 160^\circ\text{C}$ libère peu à peu les sites d'échange (disparition de l'eau de mouillage).

Une augmentation de cette température au-delà de 160°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction de la structure cristalline de notre argile, ce qui affecte les pores et la surface spécifique de la bentonite et par conséquent sa capacité adsorptionnelle. La bentonite utilisée présente apparemment une structure cristalline fragile vu qu'une température de 160°C suffit pour provoquer un début de destruction du réseau cristallin.

IV.2.2) Activation par attaque acide

Dans le but de déterminer les conditions optimales d'activation acide de l'argile, nous avons utilisé un agent d'activation chimique qui est l'acide sulfurique à diverses concentrations.

Concentration H_2SO_4 : 0 – 3 – 5 – 8 – 13 – 19 – 23 – 36 % massique.

a) Préparation de l'échantillon :

La bentonite est déshydratée jusqu'à poids constant à l'étuve sous $T = 105 - 110^\circ\text{C}$. Ensuite, nous lui faisons subir un broyage et un tamisage. Nous recueillons alors les fractions argileuses de 100 μm .

b) Technique d'activation acide :

Le mélange bentonite-acide, introduit dans un réacteur de 1000 cm^3 , est porté à une température de 98 °C, température qui sera maintenue constante durant toute la durée du processus d'activation.

Pour éviter une attaque locale trop vive de l'argile, nous maintenons une agitation continue pendant toute la durée du traitement.

Le temps de contact bentonite-acide est fixé à 6^h et ce, à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 98°C environ.

La bentonite activée est ensuite filtrée et lavée avec H_2O distillée jusqu'à ce que la totalité des anions SO_4^{--} introduits par ce traitement acide soient éliminés.

La bentonite ainsi obtenue est une bentonite sous forme hydrogène.

IV.2.2.1) Fixation du nickel

Les échantillons argileux ainsi obtenus sont alors mis en contact avec des solutions aqueuses de Nickel à 100 mg/l.

Le temps de contact Bentonite-solution de Nickel a été fixé à 8 heures, la quantité de bentonite activée à 1g et la solution de Nickel à traiter à 200ml.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.2 et sont schématisés par la courbe de la figure IV.2.

Tableau. IV.2 : Fixation du cation Ni^{++} de concentration initiale de 100mg.l^{-1} sur la bentonite Roussel en fonction de la concentration en H_2SO_4

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ en % massique	quantité de Ni^{+2} fixé (mg/g)
0	18,44
3	16,06
5	15,39
8	14,86
13	14,61
19	14,30
23	14,22
36	14,20

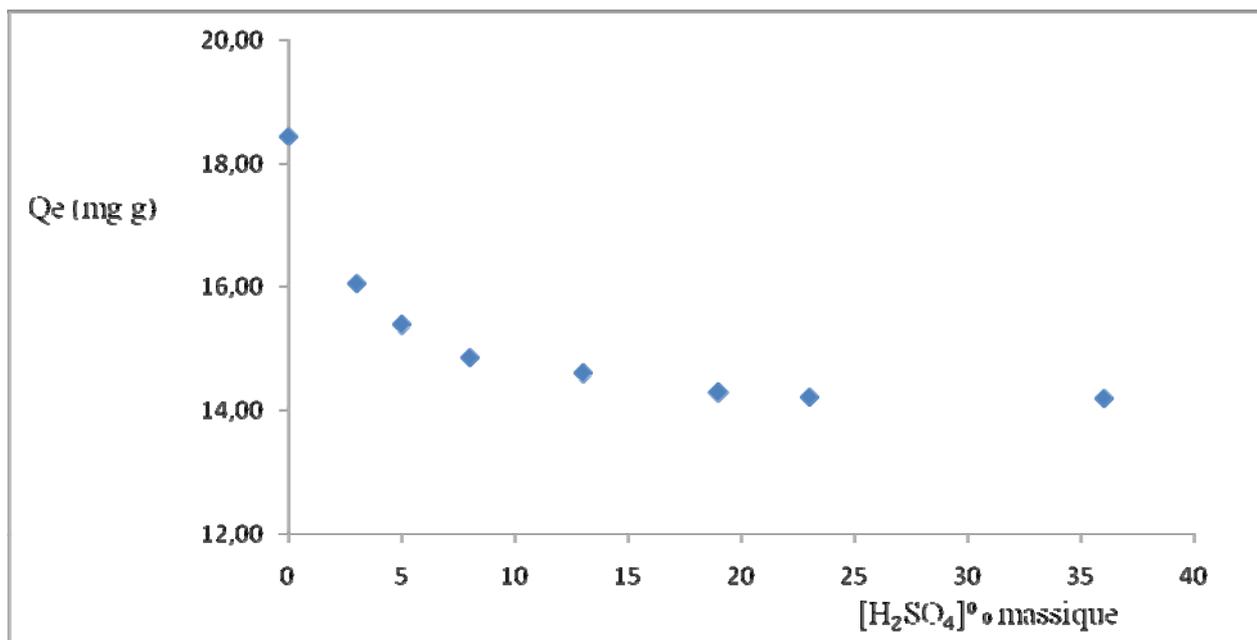


Figure IV.2 : Fixation du cation Ni^{++} de concentration initiale de 100mg.l^{-1} sur la bentonite Roussel en fonction de la concentration en H_2SO_4

IV.2.2.2) Interprétations des résultats :

D'après les chercheurs, l'activation chimique des argiles par traitement acide est dû 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.

Ce qui explique la diminution de capacité d'adsorption de notre bentonite dû à l'effondrement rapide de la structure après activation.

IV.2.3) Conclusion

Ces deux types d'activation de la bentonite (thermique et chimique) ont mis en évidence l'impact néfaste de ce type d'activation sur la capacité sorptionnelle de notre argile. Cette dernière semblerait être de structure cristalline assez fragile pour que le processus d'effondrement du réseau cristallin l'emporte sur tout autre processus compétitif tel que la libération des sites actifs.

Nous poursuivons donc notre recherche avec de la Bentonite naturelle juste séchée à 105-110°C.

IV.3) Essai de fixation du Ni⁺⁺ en fonction du temps sur la bentonite naturelle**IV.3.1) Expériences**

Nous avons étudié le temps nécessaire pour une fixation de nickel maximum sur la bentonite à l'état naturel, préalablement broyée, tamisée à 100µm et séchée à 105-110°C.

Pour ce faire, nous avons adopté pour le facteur considéré, les valeurs suivantes :

- ✓ Temps de contact (mn) : 0-3-5-8-10-15-20-25-30-35-40-45-50-60-70-80-90-100-110-120-140-160-180.

Ces valeurs ont été expérimentées avec des solutions aqueuses de nickel à 100mg.l⁻¹.

Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes :

- V_{solution de nickel} = 200 ml.
- T_{expérience} = 16°C.
- M_{bentonite} = 1g.
- Vitesse d'agitation = 250 tours/min.
- pH_i = 7.66
- Concentration initiale en Ni²⁺ = 100 mg/l.

Les résultats de nos essais regroupés dans le tableau VI.3 sont représentés graphiquement par la courbe de figure VI.3.

Tableau VI.3 : Fixation du cation Ni²⁺ de concentration initiale de 100mg/l sur la bentonite naturelle en fonction du temps de contact

t (min)	C _t (mg/l)	Q _t (mg/g)	E (%)
0	100,00	0,00	0,00
3	16,31	16,74	83,69
5	14,52	17,10	85,48
8	14,60	17,08	85,40
10	13,99	17,20	86,01
15	13,82	17,24	86,18
20	12,99	17,40	87,01
25	12,71	17,46	87,29
30	12,57	17,49	87,43
35	11,72	17,66	88,28
40	11,71	17,66	88,29
45	11,49	17,70	88,51
50	10,94	17,81	89,06
60	10,71	17,86	89,29
70	10,30	17,94	89,70
80	10,82	17,84	89,18
90	8,34	18,33	91,66
100	9,63	18,07	90,37
110	9,56	18,09	90,44
120	9,11	18,18	90,89
140	8,02	18,40	91,98
160	7,81	18,44	92,19
180	8,15	18,37	91,85

Le calcul de la quantité de nickel fixée sur la bentonite (Q_t en mg/g) s'est fait par des équations suivants :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M_{\text{bentonite}}} \quad \text{IV.1}$$

$$E(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) 100 \quad \text{IV.2}$$

Avec :

- C_t : concentration en Ni²⁺ de la solution à l'instant «t» en mg/l.
- C₀ : concentration initiale en Ni²⁺ de la solution C₀= 100 mg/l,
- V : volume de la solution de Nickel en l.
- M_{bentonite} : quantité de bentonite utilisée en g.

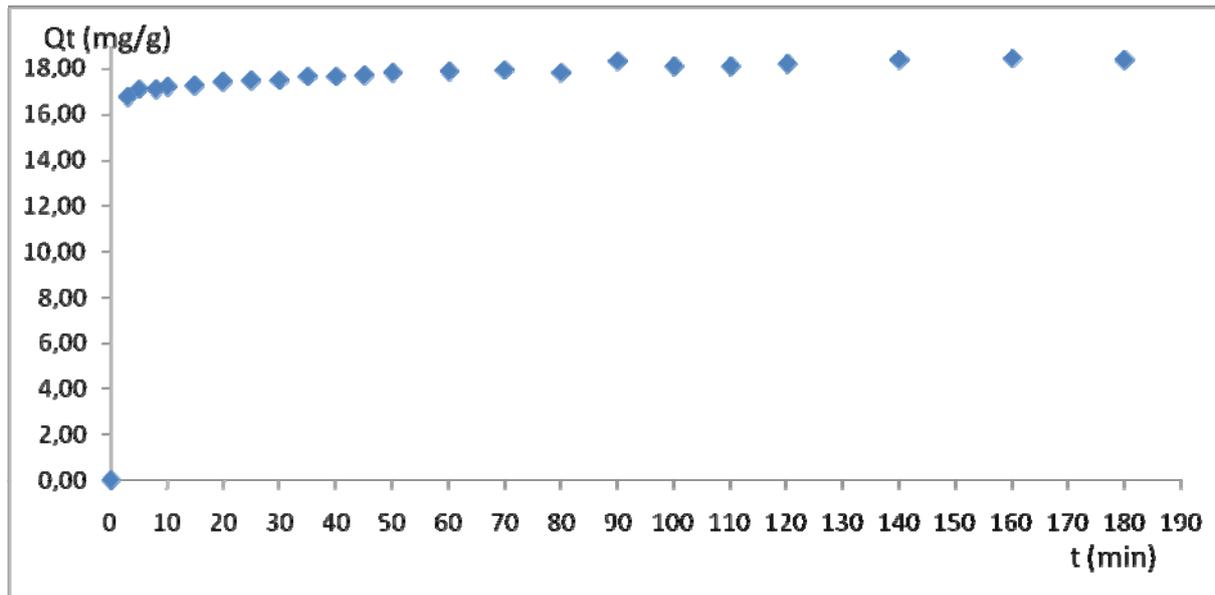


Figure VI.3 : Quantité adsorbée en fonction du temps

La figure VI.3 et représente l'allure de la cinétique d'échange du cation Ni^{++} à la concentration de 100mg/l. Il ressort, de la figure VI.3, les points suivants :

- ✓ l'équilibre d'échange est rapidement atteint
- ✓ il existe deux phases :
 - la première phase est très courte et est caractérisée par un taux d'élimination très important. En effet, au bout de 03 minutes de contact, la bentonite a retenu près de 80% de nickel.
 - la deuxième phase, relativement longue, est caractérisée par un taux d'élimination qui progresse lentement jusqu'à la saturation (92% du nickel). Nous remarquons que pour des temps de contact plus longs, la quantité de nickel fixée sur la bentonite subit une augmentation insignifiante. Ceci peut être expliqué par l'occupation de la majorité des sites d'échange dans l'argile durant les trois premières minutes de contact. Au-delà de 140 minutes, nous n'observons pas de changement dans la quantité de nickel fixée sur la bentonite. Cela voudrait dire peut être que l'échange ne se fait plus ou encore que la quantité est nulle par suite d'une fixation d'ions Ni^{++} équilibrée par un passage en solution.

La cinétique d'échange est rapide car le cation Ni^{++} a une bonne diffusion (de la solution vers la couche de liquide entourant la particule argileuse, de la couche limite vers le grain échangeur et dans le grain échangeur). D'autre part, les dimensions du cation Ni^{++} sous

forme hydratée lui permettent de pénétrer entre les feuillets de la montmorillonite dont la distance peut varier de 5Å° (état anhydre) à 20Å° (état hydraté) et se fixer sur l'argile.

VI.3.2) Modèle cinétique

L'étude cinétique est d'une grande importance pour définir l'efficacité d'un processus.

Dans cette étape, nous supposons que les résistances aux transferts de masse externes et internes sont insignifiantes.

Deux modèles cinétiques ont été employés afin de déterminer les constantes de vitesse d'échange.

a) la cinétique est de pseudo 1er ordre

Elle obéit alors à l'équation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{IV.3}$$

Avec :

k_1 : constante de vitesse (min^{-1}).

q_t : capacité d'échange à l'instant «t» (mg/g).

q_e : capacité d'échange à l'équilibre (mg/g).

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = \int_0^t K_1 dt$$

Après l'intégration, nous trouvons :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}(q_e) - K_1 t$$

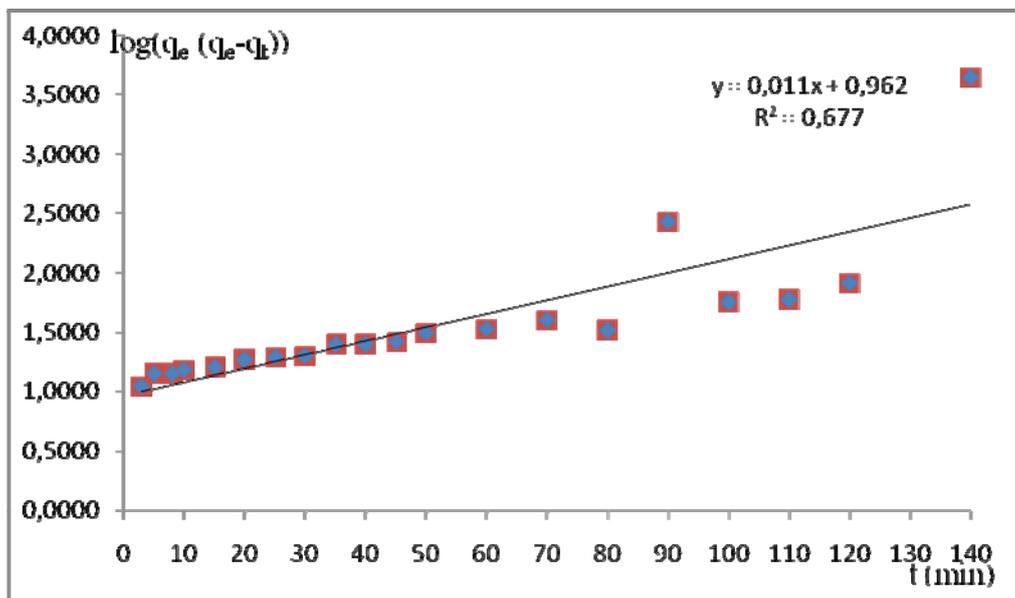
Le pseudo modèle de premier ordre de Lagergreen est : $\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$

$$\text{Log} \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{IV.4}$$

Nous traçons le graphe $\text{Log} \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = f(t)$ (figure VI.4, tableau VI.4).

Tableau IV.4 : Cinétique de pseudo 1^{er} ordre

t (min)	$\text{Log}\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right)$
0	0
3	1,04
5	1,15
8	1,14
10	1,19
15	1,20
20	1,27
25	1,29
30	1,30
35	1,39
40	1,39
45	1,42
50	1,50
60	1,53
70	1,60
80	1,51
90	2,43
100	1,75
110	1,77
120	1,92
140	3,65

Figure IV.4: $\text{Log}\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = f(t)$

b) La cinétique est de 2^{ème} ordre

L'équation de la cinétique de 2^{ème} ordre est la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

IV.5

Avec :

K_2 : constante de vitesse ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

q_t : capacité d'échange à l'instant «t» (mg/g).

q_e : capacité d'échange à l'équilibre (mg/g).

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int_0^t K_2 dt$$

Après l'intégration, nous trouvons :

$$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = K_2 t$$

Le pseudo modèle de second ordre est :

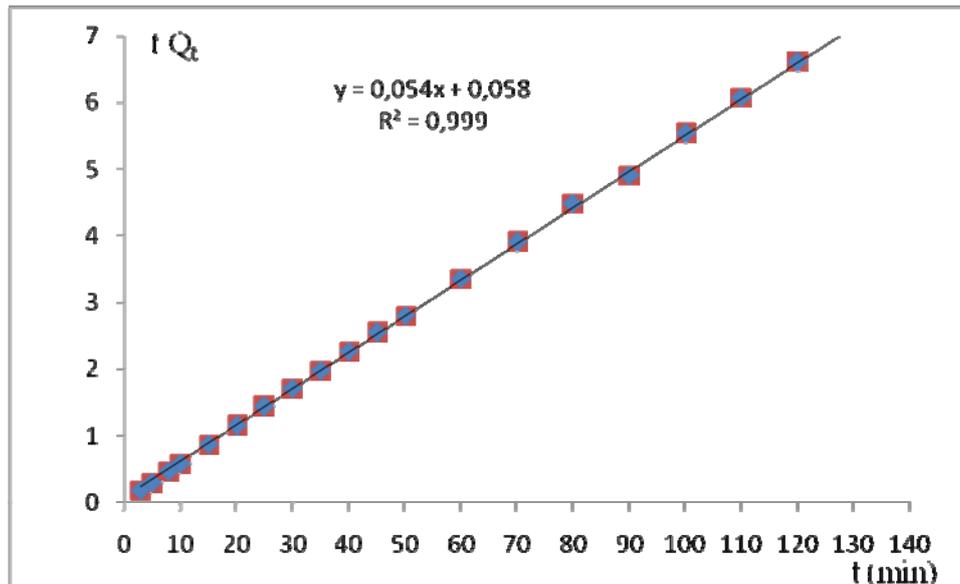
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e}$$

IV.6

Nous traçons le graphe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ (Figure VI.5, tableau VI.5)

Tableau IV.5 : Cinétique de pseudo 2^d ordre

t (min)	Q_t (mg/g)	t/Q_t
0	0,00	0,00
3	16,74	0,18
5	17,10	0,29
8	17,08	0,47
10	17,20	0,58
15	17,24	0,87
20	17,40	1,15
25	17,46	1,43
30	17,49	1,72
35	17,66	1,98
40	17,66	2,27
45	17,70	2,54
50	17,81	2,81
60	17,86	3,36
70	17,94	3,90
80	17,84	4,48
90	18,33	4,91
100	18,07	5,53
110	18,09	6,08
120	18,18	6,60
140	18,40	7,61

Figure IV.5: $\frac{t}{q_t} = f(t)$

c) Interprétations des résultats

La modélisation des isothermes d'adsorption du nickel sur notre bentonite naturelle a donné des résultats qui concordent beaucoup mieux avec une cinétique de 2^{ème} ordre. Les valeurs des constantes de vitesse de réaction pseudo 1^{er} ordre et seconde ordre sont données dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Valeurs des constantes de vitesse

Cation Ni ²⁺			
Réaction pseudo 1 ^{er} ordre		Réaction seconde ordre	
K ₁ (min)	R	K ₂ (g/mg.min)	R
2,53.10 ⁻²	0.677	7.10 ⁻²	0.999

IV.3.3) Modèle diffusionnel

IV.3.3.1) Détermination du coefficient de transfert de masse externe : [61]

La concentration à la surface du matériau dépendra de la diffusion à travers la couche limite. Le modèle proposé par Weber et Morris, Mc Kay et Poots, McKay et al a été choisi. Ce modèle suppose que la concentration du métal à la surface (C_s) est négligeable à t=0, et par conséquent la diffusion intraparticulaire est négligeable. Le coefficient de transfert de matière est alors défini par la relation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \beta A(C - C_s)$$

IV.7

Avec :

C : La concentration du soluté dans le liquide à l'instant t (g/m^3).

C_s : La concentration du soluté dans la particule solide (g/m^3).

A : La surface spécifique par unité de masse de bentonite ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Telle que :

$$A = \frac{6}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad \text{IV.8}$$

β : Le coefficient de transfert de masse externe ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

q : La quantité en (mg) du métal adsorbé par (g) de bentonite (mg/g).

C_0 : La concentration initiale du soluté dans la solution (mg/l).

C_B : La concentration de la bentonite ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$).

d_p : Le diamètre de la particule (m).

ρ_{app} : La masse volumique apparente de la bentonite ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

$$\frac{dC}{dt} = -\beta \cdot S \cdot (C - C_s) \quad \text{IV.9}$$

Avec

S : La surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m^{-1}) est telle que :

$$S = \frac{6C_B}{d_p \rho_{app}} \quad \text{IV.10}$$

$$A \ t \rightarrow 0 \Rightarrow \begin{cases} C_s \approx 0 \\ C_t = C_0 \end{cases}$$

$$\left[\frac{dC_t}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -\beta S C_0$$

Le terme βS est déterminé à partir de la pente de la courbe $\left(\frac{C_t}{C_0} \right) \alpha t \rightarrow 0$

$$\frac{C_t}{C_0} = -\beta S \cdot t \quad \text{IV.11}$$

Nous traçons de la courbe $\left(\frac{C_t}{C_0} \right)$ en fonction du temps (Figure IV.6, Tableau IV.7).

Tableau IV.7 : $\left(\frac{C_t}{C_0} \right)$ en fonction du temps

t (min)	C_t (mg/l)	C_t/C_0
0	100,00	1,00
3	16,31	0,16
5	14,52	0,15
8	14,60	0,15
10	13,99	0,14
15	13,82	0,14

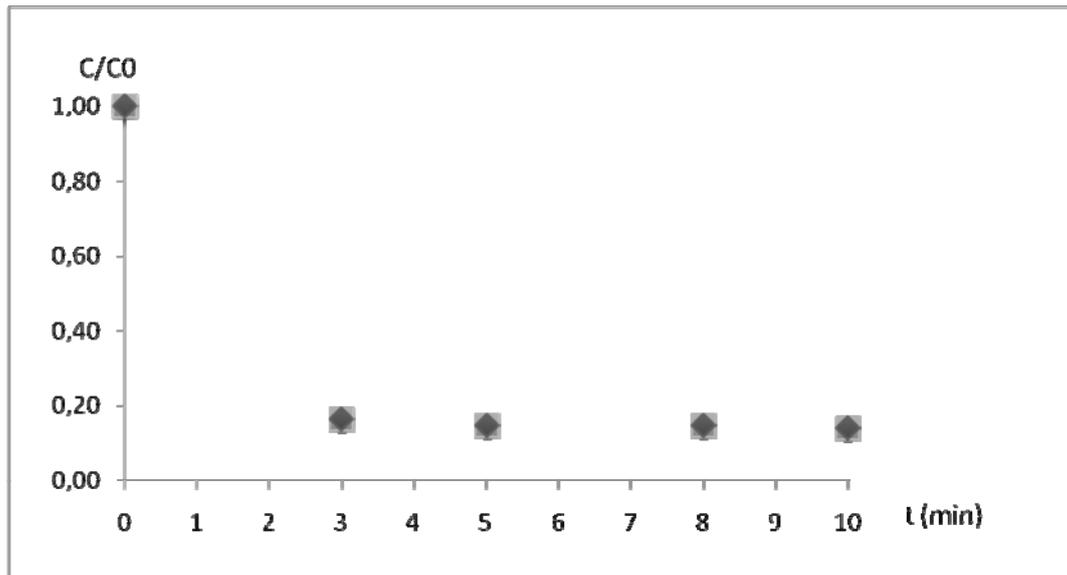


Figure IV.6 : $\left(\frac{C}{C_0}\right)$ en fonction du temps

Nous déterminons la pente à l'origine comme suit :

$$\text{pente} = -\beta S$$

$$\text{Et nous trouvons } \beta = 2,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

IV.3.3.2) Modèle de transfert de matière intra particulaire :

a) Présentation du modèle

Le modèle que nous allons présenter est basé sur le mécanisme de transfert de matière d'une phase liquide parfaitement agitée vers un solide.

Afin de décrire le processus de transfert de matière, nous utiliserons plusieurs hypothèses simplificatrices [62,63]:

- Les particules solides sont assimilées à des sphères de distance radiale caractéristique R, qui reste constante durant la fixation.
- La masse volumique du solide reste constante durant toute l'opération de fixation.
- La température est constante.
- La solution sera considérée comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes.
- La répartition initiale du soluté dans le solide est considérée comme étant uniforme.
- 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.

- La solution est parfaitement agitée, d'où une résistance au transfert côté liquide négligeable, et la vitesse de processus considéré est régie uniquement par la diffusion dans le solide.
- Le coefficient de diffusion est supposé constant durant tout le processus de fixation

Compte tenu du modèle que nous proposons et des conditions expérimentales dans les quelles nous nous sommes placés, les conditions aux limites sont traduites par les relations suivantes :

- **Conditions initiales**

- à l'état initial $t = 0 \quad \forall x < R \quad C_s(r, 0) = 0$ et $C_l(0) = C_0$

- **Conditions aux limites**

- au centre de la particule, la concentration du soluté du fait de la symétrie et telle que

$$r = 0 \quad \forall t \neq 0 \quad \frac{dC_s(r,0)}{dr} = 0$$

- à l'interface, il y a équilibre des concentrations :

$$C_s(R, t) = k C_l(t)$$

Où k est le coefficient de partage.

- à l'interface, nous considérons l'égalité des débits massiques du soluté entrant dans la phase solide et celui sortant de la phase solide.

a.1) Résolution des équations de transfert de matière :

Plusieurs solutions ont été rapportées dans la bibliographie (Crank, 1975 [64]) selon le sens de transfert et le domaine de temps.

Au voisinage de l'équilibre, on parlera de temps longs et au début du processus, c'est-à-dire, bien loin de l'équilibre, on parlera de temps courts.

Parmi les solutions proposées de l'équation de transfert de matière, nous citerons :

- La solution générale pouvant être appliqué quelque soit le transfert du soluté : de la solution vers une sphère initialement exempte de soluté ou de la sphère vers un solvant initialement pur.

$$\frac{Q_s(t, r)}{Q_s(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 \alpha (1+\alpha) R}{9 + 9 \alpha + q_n^2 \alpha^2 r} e^{-D q_n^2 t / R^2} \frac{\sin(q_n r / R)}{\sin(q_n)} \quad IV.12$$

$Q_s(t)$: La quantité de nickel adsorbé par le solide à l'instant t (mg/g).

$Q_s(\infty)$: La quantité de nickel adsorbé par le solide à l'infini (17.66 mg/g).

α : Rapport des quantités de soluté dans le solide et dans le liquide à l'équilibre.

q_n : Solution caractéristique.

D : Coefficient de diffusion (m²/s).

R : Rayon des particules solide (m).

La solution correspondant au transfert dans le sens liquide-solide selon Crank(1975) [64].

➤ **Pour les temps courts**, Définis comme étant les premiers instants de l'adsorption.

Crank propose l'utilisation de l'équation suivante :

$$\frac{Q_s(t)}{Q_s(\infty)} = 6 \left(\frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{nR}{\sqrt{Dt}} \right] - 3 \frac{Dt}{R^2} \quad V.13$$

En négligeant le deuxième terme du second membre devant sa racine et l'apport de la Série, l'équation précédente s'écrit donc :

$$\frac{Q_s(t)}{Q_s(\infty)} = 6 \left(\frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad IV.14$$

$$\text{Alors } Q_s(t) = \left(6 \left(\frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) Q_s(\infty) \quad IV.15$$

➤ **Pour les temps longs:**

Supposons que la sphère occupe l'espace $r < R$, alors que le volume du bain de la solution (à l'exclusion de l'espace occupé par la sphère) est V. le solide initialement ne contienne pas de soluté, et la concentration du soluté dans la solution est toujours uniforme et initialement C_0 .

La quantité totale de soluté adsorbé par la sphère est Q_s après un temps t est exprimée comme une fraction de la quantité correspondante après un temps infini par la relation suivante [64]:

$$\frac{Q_s(t)}{Q_s(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 \alpha (1+\alpha)}{9 + 9 \alpha + q_n^2 \alpha^2} e^{-D q_n^2 t / R^2} \quad IV.16$$

Le q_n est la racine différente de zéro de l'équation (IV.17):

$$\tan q_n = \frac{3 q_n}{2 + \alpha q_n^2} \quad IV.17$$

Avec α Donné par l'équation (IV.18) :

$$\frac{1}{1+\alpha} = \frac{V_l C_l(0) - V_s C_s(\infty)}{V_l C_l(0)} \quad IV.18$$

Où V_l : Volume de liquide (0,2 l).

$C_l(0)$: La concentration initiale du Nickel dans liquide (100 mg/g).

$C_l(\infty)$: La concentration a l'infini du Nickel dans le liquide (8,15 mg/l).

Avec $\alpha = \frac{1}{\alpha}$

Prenons le premier terme de l'équation (IV.16) :

$$\frac{Q_s(t)}{Q_s(\infty)} = 1 - \frac{6 \alpha (1+\alpha)}{9 + 9 \alpha + q_1^2 \alpha^2} e^{-D q_1^2 t / R^2} \quad IV.19$$

$$\text{Alors } Q_s(t) = \left(1 - \frac{6 \alpha (1+\alpha)}{9 + 9 \alpha + q_1^2 \alpha^2} e^{-D q_1^2 t / R^2} \right) Q_s(\infty) \quad IV.20$$

$$\text{Et } \ln \left(1 - \frac{Q_s(t)}{Q_s(\infty)} \right) = \ln \left(\frac{6 \alpha (1+\alpha)}{9 + 9 \alpha + q_1^2 \alpha^2} \right) - \frac{D q_1^2 t}{R^2} \quad IV.21$$

b) Détermination des coefficients de diffusion

Notre adsorption se fait dans les premiers instants d'une manière très rapide. Pour cela nous prendrons en considération l'intervalle de temps [0 ; 10] minutes.

- ❖ La valeur du coefficient de diffusion pour les **temps courts** été déterminé en représentant le rapport $\frac{Q_s(t)}{Q_s(\infty)}$ en fonction de \sqrt{t} dans la figure IV.7

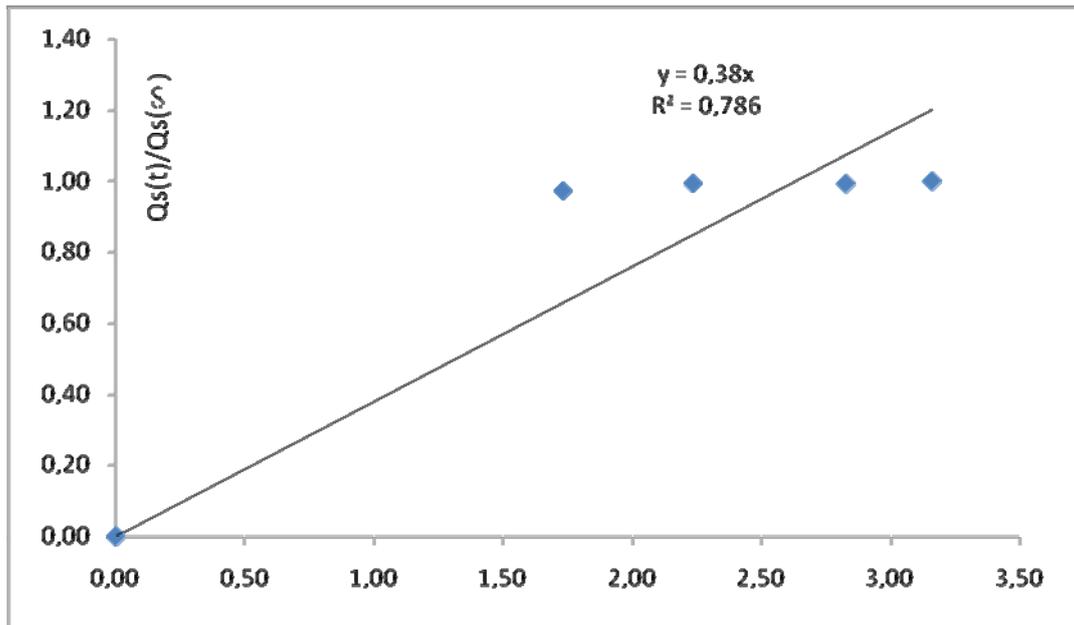


Figure. IV.7 : $\frac{Q_s(t)}{Q_s(\infty)}$ en fonction de \sqrt{t}

La pente $6 \left(\frac{D}{s^2}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}}$ de la droite passant par l'origine donne par calcul la valeur du coefficient de diffusion, évaluée à :

$$D = 3,15 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

- ❖ La valeur du coefficient de diffusion pour les **temps longs** été déterminé en représentant $\ln\left(1 - \frac{Q_s(t)}{Q_s(\infty)}\right)$ en fonction du temps dans la Figure IV.8

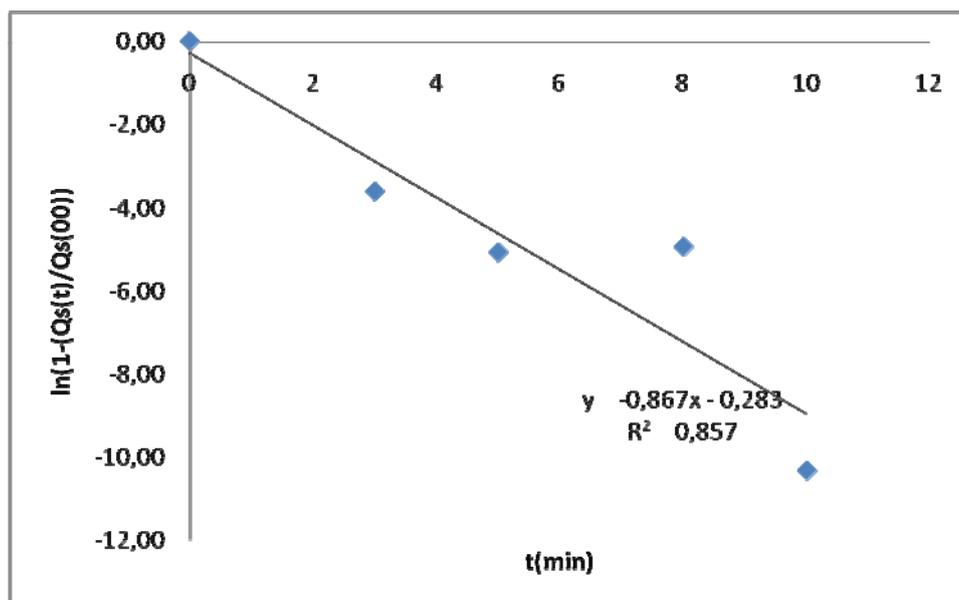


Figure. IV.8 : $\ln\left(1 - \frac{Q_s(t)}{Q_s(\infty)}\right)$ en fonction du temps

La droite obtenue a pour pente $-Dq_1^2/R^2$ et d'ordonnée à l'origine $\ln\left(\frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+q_1^2\alpha^2}\right)$

La détermination du coefficient de diffusion nécessite donc la connaissance de la valeur de q_1 qui est le premier terme de la solution de l'équation $\tan q_n = \frac{2q_n}{3+\alpha q_n^2}$

La valeur de α est calculée par la relation IV.18 et nous trouvons : $\alpha = 0,92$
Alors la valeur de α est 11,27

Cette valeur est supérieure à 9, nous pouvons donc selon la bibliographie, comme tendant vers l'infini.

D'après Cranck [64] quand α tend vers l'infini on a q_1 prend la valeur $q_1=3.1416$. (Annexe n°02)

Le coefficient de diffusion alors déterminé est $D= 2.19.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

c) Simulation de la cinétique d'adsorption

Nous pouvons, à l'aide des équations des temps courts(IV.15) et temps longs (IV.20), tracer l'évolution de la concentration du soluté dans la phase solide dans les deux domaines du temps.

La figure IV.9 regroupe les points expérimentaux et les courbes cinétique correspondantes aux temps courts (IV.15) et aux temps longs(IV.20).

Nous traçons $Q_s(t)$ en fonction du temps pour les temps courts et pour les temps longs

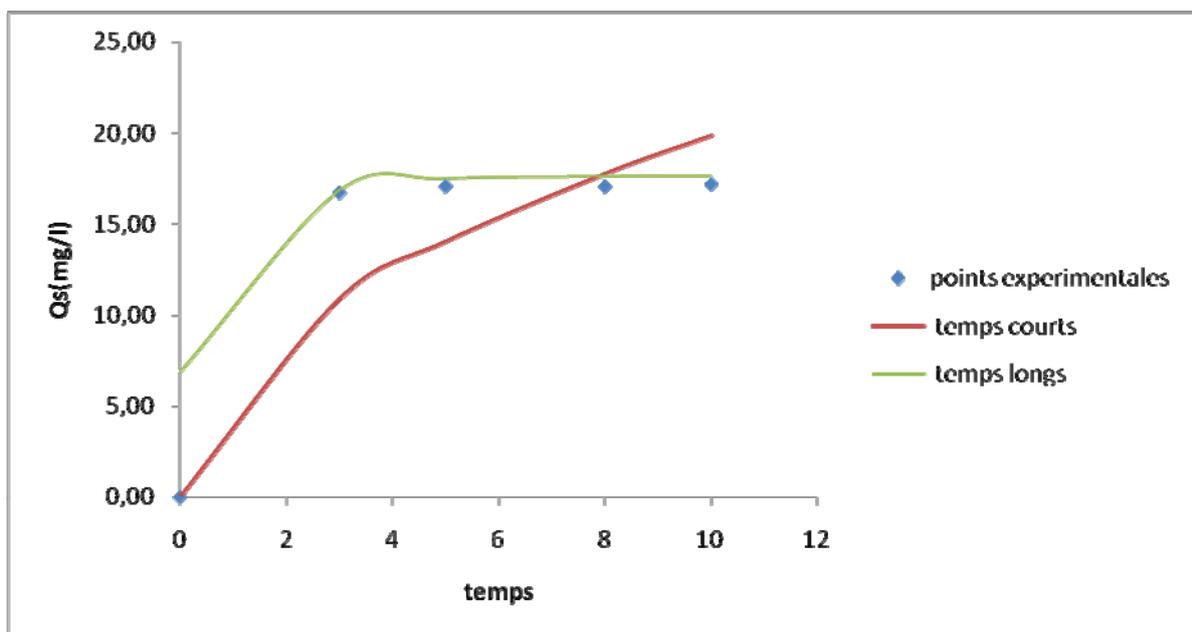


Figure. IV.9 : Evolution de la concentration du soluté dans la phase solide, en fonction du temps, pour les temps courts et les temps longs.

d) interprétations des résultats

Nous remarquons bien d'après la figure .IV.9 que le modèle qui nous permet de déterminer le profil de l'évolution de la concentration en fonction du temps est bien celui du modèle des temps longs.

$$D = 2.19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

IV.3.3.3) Conclusion :

La comparaison des valeurs de coefficient de diffusion externe ($\beta = 2.28 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) et interne ($D = 2.19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) montre que la résistance au transfert de masse externe est négligeable.

IV.4) Effet du pH sur la rétention du nickel

Pour déterminer l'influence du pH sur la capacité de sorption de la bentonite, des solutions ont été préparées à différents pH : de la valeur 1.47 à la valeur 8.60 par emploi d'HCl 1N et de NaOH 1N.

a) Conditions opératoires :

- $V_{\text{solution de nickel}} = 200 \text{ ml}$.
- $T_{\text{expérience}} = 16^\circ\text{C}$.
- $M_{\text{bentonite}} = 1 \text{ g}$.
- Vitesse d'agitation = 250 tours/min.
- Concentration initiale en $\text{Ni}^{2+} = 100 \text{ mg/l}$.
- temps de contact = 2 heures.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.8 et représentés graphiquement par les figures IV.10 et IV.11.

Tableau IV.8 : Evolution de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination en fonction du pH

pHi	C_e mg/l	Q_e (mg/g)	E(%)
1,47	32,90	26,84	67,10
1,97	25,62	29,75	74,38
3,17	25,86	29,66	74,14
4,11	25,91	29,63	74,09
5,30	25,03	29,99	74,97
6,31	23,42	30,63	76,58
7,77	23,34	30,66	76,66
8,60	22,71	30,92	77,29

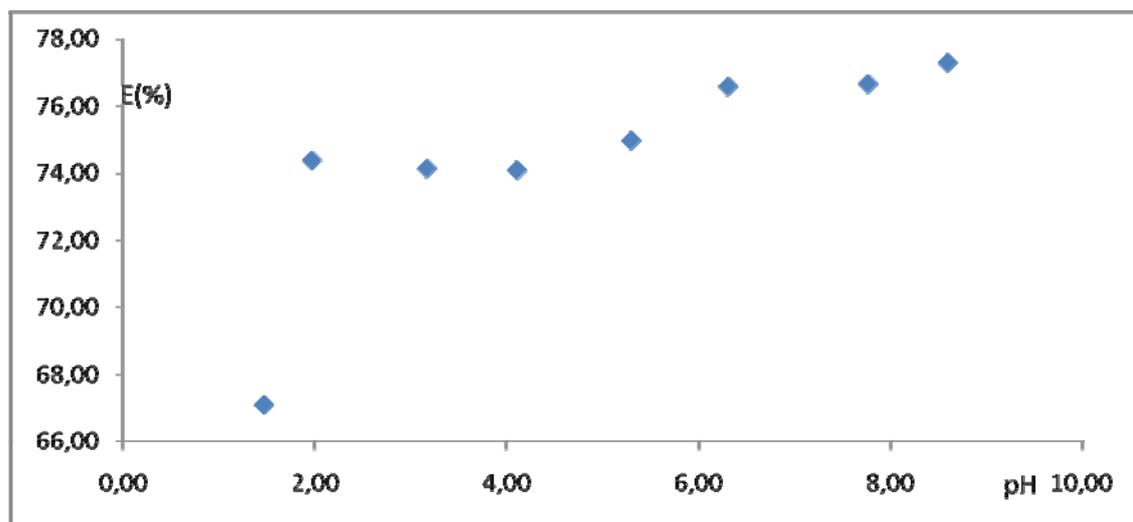


Figure IV.10: Evolution du taux d'élimination en fonction du pH.

b) Interprétations des résultats :

La figure IV.10 montre le changement dans la rétention du nickel par la Bentonite à différents pH initiaux. Nous remarquons que l'adsorption du nickel passe de 67.1%, pour un pH égal à 1.47, jusqu'à 76.5% pour un pH égal à 6.31. La variation de l'adsorption reste constante jusqu'à une valeur de pH proche de 9.

Le taux d'élimination du nickel le plus élevée, (79.06%) se situe à pH égal 8.08.

Lorsque la solution de nickel est acide, jusqu'à des pH proche de 7, le mécanisme d'adsorption par échange ionique est favorisé. A ces valeurs de pH, les cations échangeables présents sur les sites d'échange à savoir Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} sont échangés avec les cations Ni^{++} présents dans la solution[37,51].

Dans le cas où la solution est légèrement basique, l'adsorption par complexation de surface est favorisée. Le mécanisme principal passe de l'échange ionique à la complexation de surface avec l'augmentation de pH. Lorsque le pH augmente, l'espèce aqueuse dominante du nickel change en $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})^{-3}$ et $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ de faible charge, ces espèces sont d'une compétitivité plus faible pour l'échange ionique [65,66].

En général l'influence du pH est négligeable car il n'améliore pas beaucoup le rendement (une augmentation de 10%)

IV.5) Fixation du Nickel en fonction de la concentration initiale en cations Ni⁺⁺

Afin de déterminer l'efficacité d'échange de la bentonite naturelle en notre possession vis à vis du nickel, nous allons déterminer le comportement de cette argile en fonction des différentes concentrations initiales en métal. Les résultats sont obtenus après avoir adopté les

a) conditions opératoires suivantes :

- V_{solution} de nickel = 200 ml.
- pH = 7,66.
- Temps de contact = 8 heures,
- Vitesse d'agitation = 250 tours/min,
- $C_{\text{bentonite}}$ = 5 g/l,
- $T_{\text{expérience}}$ = 22°C.
- $dp = 100\mu\text{m}$

Pour le paramètre étudié, les valeurs choisies s'échelonnent entre 10 et 300 mg/l. Les calculs effectués ainsi que leur représentation graphique sont mis en évidence par le tableau IV.9 et la figure IV.12.

Tableau. IV.9 : Evolution de la capacité d'échange de la bentonite en fonction de la concentration initiale en nickel

Co (Ni ⁺⁺) (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
10	6,99	6,03
20	14,43	11,15
30	23,10	13,80
40	32,40	15,20
60	51,83	16,34
70	61,50	17,01
80	71,10	17,80
100	90,90	18,22
200	190,85	18,30
250	240,62	18,76
300	290,54	18,92

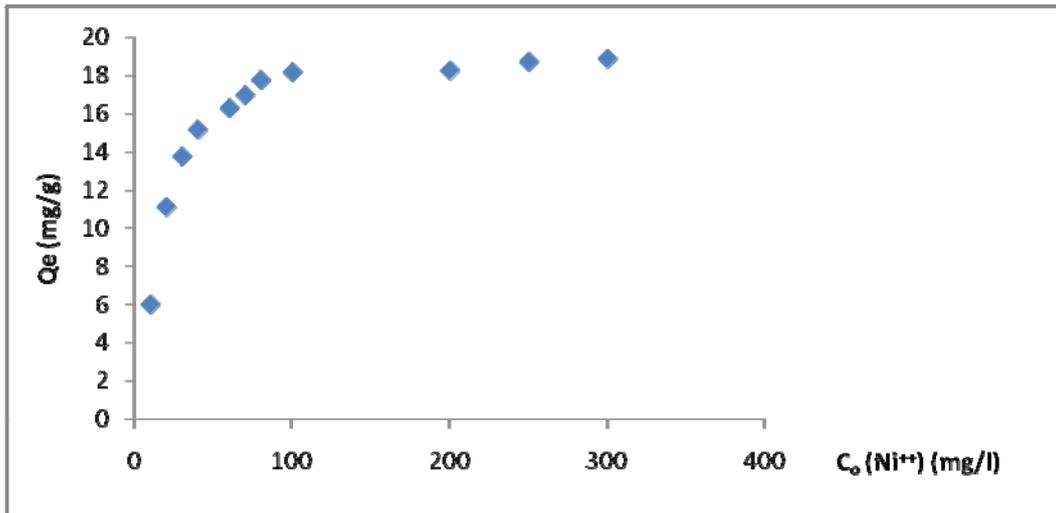
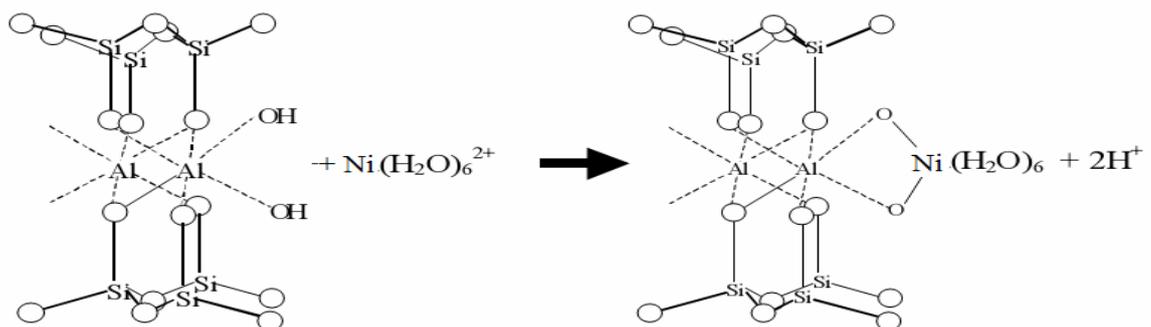


Figure IV.11 : Influence de la concentration initiale en Ni^{++} sur la capacité d'échange de la bentonite

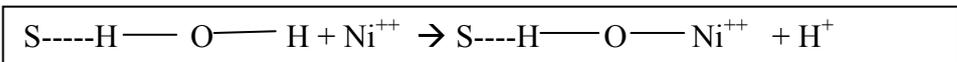
b) Interprétations des résultats

D'après la figure IV.11, nous constatons que la capacité d'adsorption de l'argile augmente avec l'accroissement de la concentration initiale en métal et ce, jusqu'à une valeur de 100mg/l. Au-delà de cette valeur, nous remarquons la stabilisation de la quantité adsorbée. Ceci s'explique par le fait que dans les solutions diluées, la mobilité des ions nickel est grande, ainsi l'interaction de cet ion avec l'adsorbant augmente.

Selon plusieurs auteurs [67,68], aux très faibles concentrations dans la solution, aurait d'abord lieu la fixation des cations sur des sites de forte réactivité chimique mais de faible aire (surface latérale).



Puis pour les plus fortes concentrations en solution, un second site de plus faible réactivité chimique mais de plus forte aire (surface basale) interviendrait alors que les sites de forte réactivité chimique seraient quasiment saturés.



Où S désigne un oxygène des surfaces (la sphère d'hydratation de Ni^{++} n'est pas représentée).

IV.6) Analyse des isothermes d'adsorption

Dans un souci d'optimiser les paramètres du processus d'échange, nous avons tenté de modéliser les courbes d'équilibre que nous avons obtenues. Pour cela, nous avons représenté les variations de la quantité d'échange en ions Ni^{++} . Q_e en fonction de leur concentration à l'équilibre C_e (tableau IV.10 Figure IV.12). Deux équations d'isothermes ont été testées (tableau IV.10 et figures IV.13 et IV.14). Il s'agit notamment de celles de Langmuir et de Freundlich.

Tableau IV.10 : Evolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre

C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)
6,99	6,03
14,43	11,15
23,10	13,8
32,40	15,2
51,83	16,34
61,50	17,01
71,10	17,8
90,90	18,22
190,85	18,3
240,62	18,76
290,54	18,92

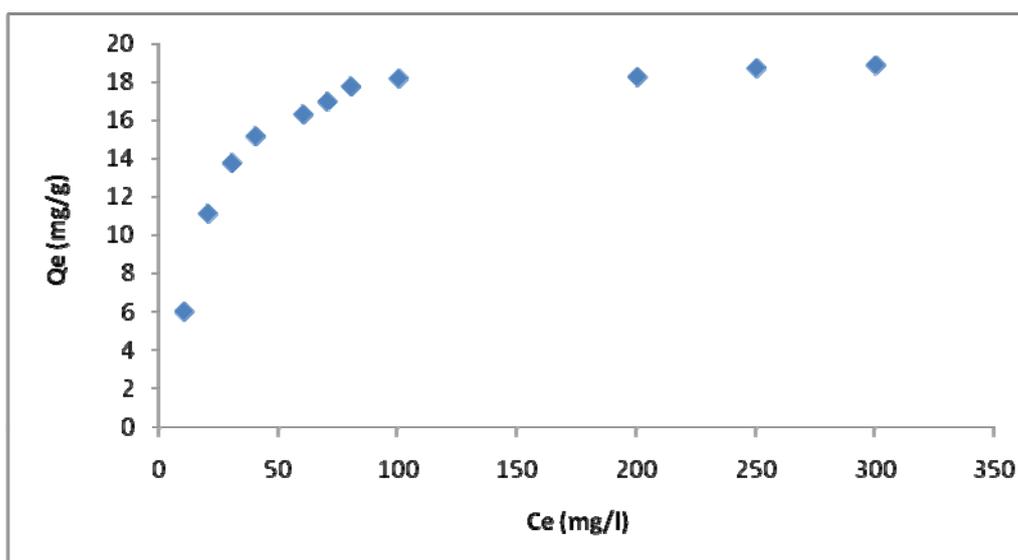


Figure IV.12: Données d'équilibre d'échange des ions Ni^{++} sur la bentonite naturelle

a) Le modèle de Langmuir

Ce modèle est basé sur l'équation suivante

$$Q_e = Q_m \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{IV.22}$$

Où

Q_e : Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de bentonite à l'équilibre (mg.g⁻¹),

Q_m : Quantité maximale d'ions métalliques adsorbée par unité de masse de bentonite (mg.g⁻¹),

C_e : Concentration d'adsorption à l'équilibre (mg.g⁻¹),

b : Constante qui est relative à l'affinité des sites d'adsorption (l.mg⁻¹).

Cette équation peut être simplifiée par l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \text{IV.23}$$

b) Le modèle de Freundlich

L'équation du modèle prend la forme suivante :

$$Q_e = k_F \cdot C_e^n \quad \text{IV.24}$$

Avec : k_F et n des constantes caractéristiques de l'équation de Freundlich. Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad \text{IV.25}$$

Tableau IV.11 : Isothermes de type Langmuir et de type Freundlich

Ce (mg/l)	Qe (mg/l)	Langmuir	Freundlich	
		Ce/Qe	lnCe	lnQe
6,99	6,03	1,16	1,80	1,94
14,43	11,15	1,29	2,41	2,67
23,10	13,80	1,67	2,62	3,14
32,40	15,20	2,13	2,72	3,48
51,83	16,34	3,17	2,79	3,95
61,50	17,01	3,62	2,83	4,12
71,10	17,80	3,99	2,88	4,26
90,90	18,22	4,99	2,90	4,51
190,85	18,30	10,43	2,91	5,25
240,62	18,76	12,83	2,93	5,48
290,54	18,92	15,36	2,94	5,67

Les représentations des isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été faites respectivement sur la base de l'utilisation de la transformation linéaire de l'équation de Langmuir ($C_e/Q_e=f(C_e)$) : figure IV.13) et sur la base du tracé de $\ln Q_e=f(\ln C_e)$ (figure IV.14).

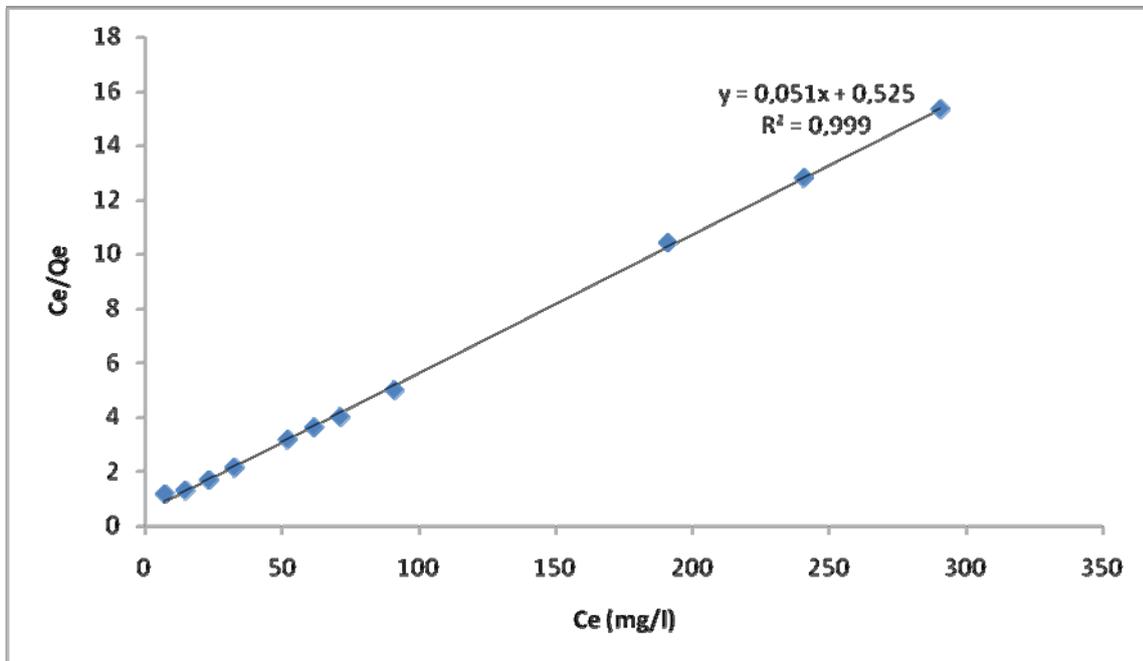


Figure IV.13: Isotherme de Langmuir du Ni⁺⁺ pour une bentonite naturelle

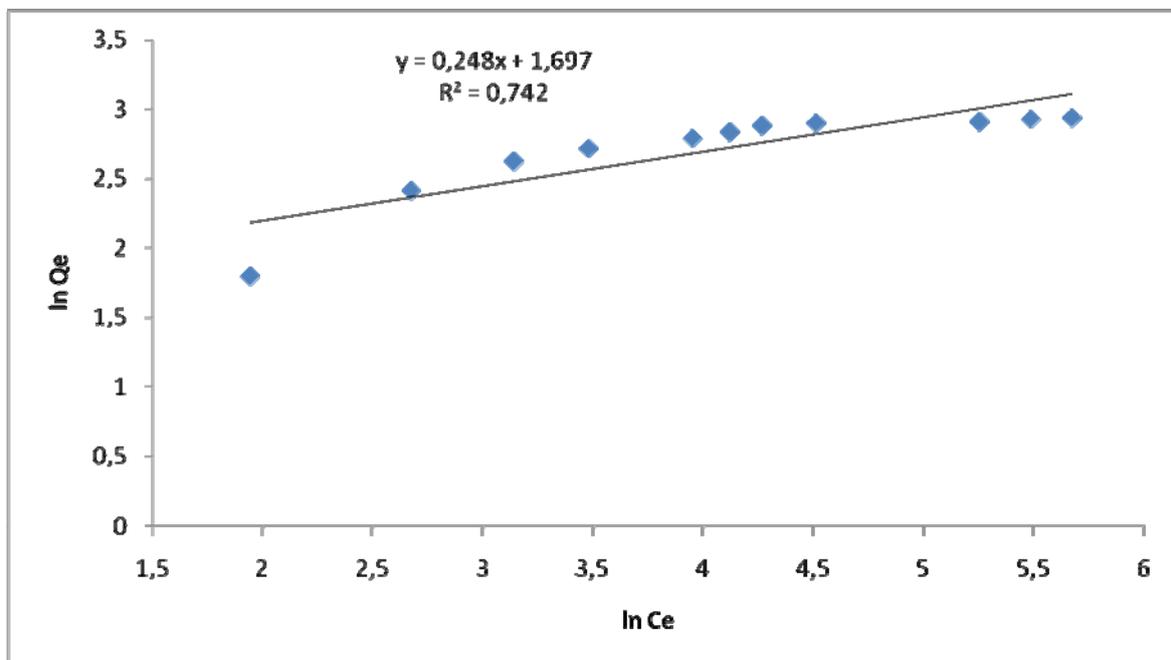


Figure IV.14: Isotherme de Freundlich du Ni⁺⁺ pour une bentonite naturelle

Les paramètres caractérisant les modèles de Langmuir et de Freundlich sont rassemblés dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich

Bentonite naturelle		
Cation Ni ⁺⁺		
Langmuir	Q _m (mg/g)	19.61
	b	0.10
	R ²	1.00
Freundlich	K _F	5.46
	n	4.03
	R ²	0.74

c) Simulation de la cinétique d'adsorption

Il ressort des figures IV.13 et IV.14 que c'est l'équation de Langmuir qui modélise au mieux le contact solution nickel-argile choisie. La figure IV.15, qui représente la comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec ceux donnés par les modèles d'adsorption avec lesquels nous avons travaillé, confirme notre conclusion donnée ci-dessus.

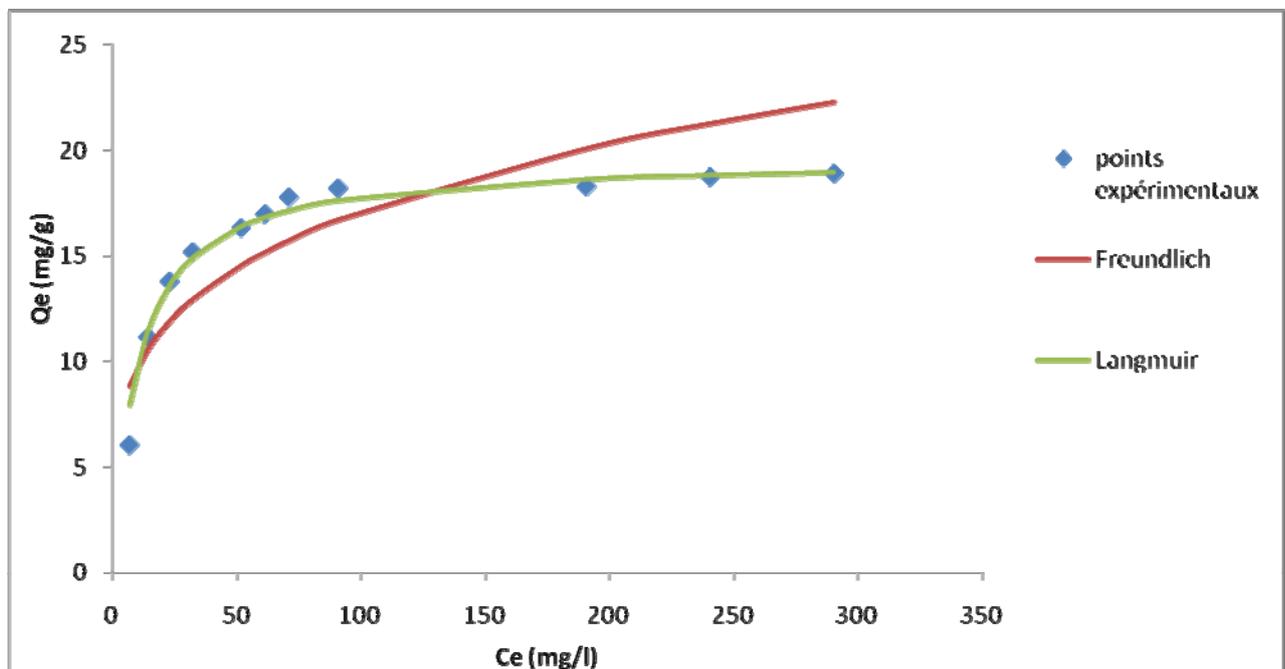


Figure IV.15: Données d'équilibre d'échange des ions Ni⁺⁺ sur la bentonite naturelle

Conclusion générale

Ce travail a porté d'une part sur l'établissement de la fiche signalétique de notre argile et d'autre part sur l'étude du comportement de la Bentonite Roussel de Maghnia vis-à-vis du cation Ni^{++} .

Les caractérisations physico-chimique et structurale de l'argile en notre possession ont mis en évidence :

- L'appartenance de notre argile à la famille des silicates de type Montmorillonite. En effet, l'analyse chimique donne un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égale à 3.8. Ce qui est, d'après la bibliographie, l'indice caractéristique de présence de Montmorillonite quand la valeur de ce rapport oscille entre 2 et 4.
- La diffraction aux rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge ainsi que, l'analyse thermogravimétrique confirment cette présence prépondérante de ce minéral argileux qu'est la montmorillonite.
- En outre, par cette caractérisation fine, nous avons pu déceler de l'illite et du quartz dans notre argile qui est bien une Bentonite. Cette argile d'après l'ATD, subit une déshydratation en trois étapes.
- La détermination des cations échangeables montre que les éléments échangeables prépondérants sont le Mg^{++} et le Na^{++} .
- La valeur élevée de la capacité d'échange total de cette Bentonite ($T=122.3$ meq/100g) est l'indice d'une structure lacunaire qui est vraisemblablement responsable de sa propriété sorptionnelle.
- La basicité de l'argile ($\text{pH}=10.24$) est dû certainement à une forte teneur on sels d'alcalins et d'alcalino-terreux.
- La surface spécifique étant par définition liée à la structure du composé, la valeur trouvée par la méthode B.E.T ($S=56.44$ m^2/g) peut être attribuée à la structure feuilletée de ce sorbant et à sa porosité.

Les traitements acide et thermique sont, d'après les résultats obtenus, néfastes pour la capacité sorptionnelle de l'argile. Ces activations s'accomplissent non seulement à travers l'apparition de nouveaux sites d'échange mais surtout à travers l'élimination des cations en position octaédrique donc à travers une destruction de la structure cristalline de ce sorbant.

L'étude de la fixation du Nickel sur la Bentonite activée nous a donc permis de constater que ces modes d'activation diminuent l'activité de cette argile. En effet, à l'état naturel, la Bentonite échange mieux le cation Ni^{++} .

Cette argile fixe le cation Ni^{++} dans un temps très court ($t=3$ minutes, 80% de Ni^{++} retenus). L'équilibre est atteint au bout d'un temps $t < 10$ minutes. Cette cinétique est très bonne car la plupart des facteurs sont favorables (vitesse d'agitation, température d'expérience, rayon des particules, etc....).

L'application du modèle développé par Crank pour les temps longs semble bien correspondre à nos points expérimentaux. Le coefficient de diffusion global apparent déterminé est de l'ordre de $2.19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. La diffusion externe ($\beta=2.28 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) est élevée. Ce n'est donc pas l'étape limitante de notre processus.

La fixation de Ni^{++} sur la Bentonite augmente avec le pH dans l'intervalle considéré $1.47 \leq \text{pH} \leq 8.60$. L'effet maximum est atteint pour un pH de l'ordre de 7.

Le tracé des isothermes d'adsorption du Nickel sur cette Bentonite nous conduit vers le modèle de type Langmuir.

Cette étude qui n'est pas une fin en soi est nécessaire pour une éventuelle application des bentonites Algériennes dans le traitement des eaux résiduaires industrielles. Les résultats obtenus sont encourageants car la Bentonite Roussel à l'état naturel est celle qui répond au mieux à nos aspirations.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Magazine “Le Monde du génie civil” édition 03, Décembre 2007.
- [2] <http://www.andra.fr/sciences/argile.html>.
- [3] **P. Mouroux, P. Margron, J.C. Pinte** « La construction économique sur sols gonflants » Manuels et Méthodes n°14. Edition BRGM (1988).
- [4] **Jérôme GAOMBALET** ; thèse de doctorat ; « LE GONFLEMENT DES ARGILES ET SES EFFETS SUR LES OUVRAGES SOUTERRAINS DE STOCKAGE » Ecole polytechnique de Marseille ; mars 2004.
- [5] **Ségolène HIBON** - Thèse en Matériaux Polymères et Composites INSA de Lyon – 2006.
- [6] **Koffi Léon KONAN** ; thèse de doctorat « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium » L'UNIVERSITE DE LIMOGES, 2006.
- [7] **Deribere, M., Esme, A.**, «la bentonite », Dunod, 2 Edition, 1943.
- [8] **Davis, C.W., Vacher, H.C.**, Technical Paper, N° 438, US Bureau Minis., Washington,(1928).
- [9] **Frylander, J.H.**, Rev.Prod.Chim.etAct.Sc. 32,325,1929.
- [10] **Mohellebi, F.** thèse doctorat «Analyse et régénération des huiles usagées » Département Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 18octobre 2001.
- [11] **BOUGHERRA HADDA**, « Elaboration de catalyseurs à base de Bentonite et de Kieselguhr. Application au craquage catalytique des hydrocarbures et du Gasoil. Département Génie Chimique ; ENP juin 2001
- [12]. **G. Edelmann et J. C. L. Favejee**, "On the cristal structure of montmorillonite and hallosite", Ed. Kriste, 102, 417, (1940).
- [13] **A. Bendjama**, thèse de magister « Etude des bentonites Algériennes..» ENP, Alger, (1982).
- [14]**M. Carretero**, “Clay minerals and their beneficial effects on human health” Applied clay Science 21 (2002), p155-163.

- [15] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Bentonite>.
- [16] **ANDRIANARISOA R.** (1979) – L’argile montmorillonitique d’Ampasimpotsy. Rapp. 1980 Serv. Géol. Mad.
- [17] **Alain .Meunier** « Argiles ».Edition scientifique GB.(2002)
- [18] **Caillère S., Hénin S., Rautureau M.,** Minéralogie des argiles *Tomes 1 et 2. Paris: Masson.* 184p et 189 p, (1982).
- [19] **J. M. Adams And S. Evans;** “determination of the cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry » Edward Davies Chemical Laboratories, University College of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23 1NE, U.K. (24 April 1978).
- [20] **Gillot, Jack .E.** « Clay engeneering Geology » John Wiley & Sons, Inc. 1984
- [21] **Société Française de la Neutronique.** Revue « les échos de la SFN », N°05 ,Décembre 2007.
- [22] **M^{elle} : Fatima Zohra AZZOUZ ;** mémoire de magister « Contribution a l’étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen », 2006.
- [23] **Alberga L., Holm T., Tiravanti G., Petruzelli D.,** Environ. Technol. 15, 245, (1994).
- [24] **Alloway B. J.,** Heavy metals in soils. Kluwer Academic Press, Second edition, (1990).
- [25] **Sigg L., Stumm W., Behra P.,** Chimie des milieux aquatiques. *Paris : MASSON,* p391,
- [26] **Barbier F., Duc G., Petit-Ramel M.,** Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces,* 166, 153-159,(2000).
- [27] **Nevila JOZJA ,** Etude de Matériaux Argileux Albanais.Caractérisation « Multi-Échelle» d’une Bentonite Magnésienne. Impact de l’interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de Doctorat, Université d’Orléans, (2003).
- [28] **Garcia-Miragaya J., Page A. L.,** Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal,* 41, 718-721, (1977).

- [29] **Staunton S., Roubaud M.**, Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite : Effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clay and Clay Minerals*, 45, 251-260, (1997).
- [30] **Auboiroux M.**, Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. *Thèse Université d'Orléans. France*, (1998).
- [31] **Elprince A. M., Vanselow A. P., Sposito G.**, Heterovalent, ternary cation exchange equilibria : NH_4^+ - Ba^{2+} - La^{3+} exchange on montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 964-969, (1980).
- [32] **Siantar D. P., Fripiat J. J.**, Lead retention and complexation in a magnesium smectite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 169, 400-407, ,(1995).
- [33] **Kim Y., Cygan R. T., Kirkpatrick R. J.**, ^{133}Cs NMR and investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60,1041-1052, (1996).
- [34] **Christensen T. H.**, Cadmium soil sorption at low concentration : I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air and Soil Pollution*, 21, 105-114, (1984a).
- [35] **Christensen T. H.**, Cadmium soil sorption at low concentration : II. Reversibility, effect of changes in solute composition and effect of soil aging. *Water, Air and Soil Pollution*, 21, 115-125, (1984b).
- [36] **Coughlin B. R., Stone A. T.**, Nonreversible adsorption of divalent metal ions Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Pb (II) onto goethite : Effects of acidification, Fe (II) addition and picolinic acid addition. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2445-2455, (1995).
- [37] **Naim Muhammad** "Hydraulic, Diffusion, and Retention Characteristics of Inorganic Chemicals in Bentonite" A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor of Philosophy in Civil Engineering Department of Civil and Environmental Engineering College of Engineering University of South Florida, June 18, 2004.

- [38] **S. P. Hyun et coll.**, “Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 250, No. 1 (2001) 55–62.
- [39] **S.J. Kim**, “Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 250 (1), 55 – 62.
- [40] **L. Kraepiel et coll.**, “A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite” *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 43–54 (1999).
- [41] **KORICHI Smain**, « Etude de l’activation de la bentonite algérienne par des méthodes classiques et sous irradiations micro-ondes. Application à l’adsorption de l’Uranium ». Thèse de magister. Département Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 2006.
- [42] **Weber W. J. Jr., McGinley P. M., Katz L. E.** (1991) –Sorption phenomena in subsurface systems : Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 25, (5), 499-528.
- [43] **Wierenga P. J., Brusseau M. L.** (1995) –Water and contaminant transport in the vadose zone. *Environmental Hydrology, Water Science and Technology Library*. 15, Chap., 6, Ed. Vijay P. Singh.
- [44] **Triller K. G., Gerth J., Brummer G.** (1984) –The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: Procedure for partition of bound forms and their interpretation. *Geoderma*, 34, 1-16.
- [45] **Yong R. N., Mohamed A. M. O.** (1992) –A study of particle interaction energies in wetting of unsaturated expansive clays. *Can. Geotech. J.*, 29, 1060-1070.
- [46] **Sigg L., Stumm W., Behra P.** (1994) –Chimie des milieux aquatiques. Paris : MASSON, 391p.
- [47] **Goyette M. L., Lewis B. A. G.** (1995) –dK in screening-level ground-water contaminant-transport model. *J. Environ. Eng.*, 121, (7), 537-541.
- [48] **McBride M. B., Bloom P. R.** (1977) –Adsorption of aluminium by a smectite : II. An Al^{3+} - Ca^{2+} exchange model. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 1073-1077.

- [49] **Viraraghavan T., Kapoor A.** (1994) –Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. Applied Clay Science, 9, 31-49.
- [50] **Brigatti M. F., Corradini F., Franchini. G. C., Mazzoni S., Medici L., Poppi L.** (1995) –Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-water : exchange of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution, Applied Clay Science, 9, 383-395.
- [51] **Roehl K.E., Czurda K.** (1998) -Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners. Applied Clay Science. 12. pp 387-402.
- [52] **Mac Pansu, Jacques Gautheyrou** “L’analyse du sol”, Ed. Springer (2003).
- [53] **I. Voinovitch et coll.**, “L’analyse des silicates” Editions Scientifiques Hermann, (1962).
- [54] **Pelloux** « Méthodes de détermination des cations échangeables et de la capacité d’échange dans les sols » Bulkorston, Paris, 1971.
- [55] **A. Pall Webb et Clyde Orr**, “Analytical Methods in Fine Particle Technology” Micromeritics Instrument Corporation, Nocross, GA USA.
- [56] **C. E. Chitour**, “Physico-chimie des Surfaces: l’adsorption gaz-solide et liquide-solide” Tome 2, 2^{ème} édition (2004), OPU, Alger.
- [57] **Davies J. et Binner J. G. P.**, "The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 20, pp. 1539-1553, 2000.
- [58] **Powder diffraction file** (JCPDS) Inorganic phases, Inter. Cent. for diffraction data, USA 1987.
- [59] **Ministère fédéral allemand de la Coopération économique et du Développement.** Documentation pour l’étude et l’évaluation des effets sur l’environnement 1987.
- [60] **IARC**, Monographs on evaluation of carcinogenic risks to humans. World health organization, Lyon V 49, p.257, 1990.
- [61] **S.TAAZIBT** ; Contribution à l’étude de la fixation du cation Zn^{++} par une bentonite Sig. Mémoire de fin d’étude juin 2006.

- [62] : **D.Defives**, « Efficacité des opérations de Génie chimique » Willey, New York,1960
- [63]: **W.K.Lewis & Withman W.G.** “Industrial engineering chemical”, 16,1924 pp 121
- [64] **crank.**” the mathematics of diffusion” clarendon press.oxford 1975
- [65] **D. Morris et coll.**, “Optical spectroscopic studies of the sorption of UO_2^{2+} species on a reference smectite” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (1994), 3613-3623.
- [66] **G. Echevarria et col**, “Effect of pH on the sorption of uranium in soils” *Journal of Environmental Radioactivity* 53 (2001) 257-264.
- [67] **Gorgeon L.**, "Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux", Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6, 1994.
- [68] **Viallis-Terrisse H.**, "Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles", Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, 2000.

Annexe

ANNEXE N°01

Classification granulométrique ASTM

granulat	Lims et Argiles	Sable Fins	Sable Moyen	Sable Grossier	Gravier Fins	Gravier Grossier	Cailloux
Diamètre (mm)	0-0.075	0.075-0.5	0.5-2	2-15	15-20	20-75	75-250

ANNEXE N°02

Les solutions de $\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2}$

Fractionnel uptake	α	q ₁	q ₂	q ₃	q ₄	q ₅	q ₆
0	∞	3.1416	6.2832	9.4248	12.5664	15.7080	18.8496
0.1	9.0000	3.2410	6.3353	9.4598	12.5928	15.7207	18.8671
0.2	4.0000	3.3485	6.3979	9.5029	12.6254	15.7054	18.8891
0.3	2.3333	3.4650	6.4736	9.5567	12.6668	15.7888	18.9127
0.4	1.5000	3.6909	6.5665	9.6255	12.7265	15.8326	18.9341
0.5	1.0000	3.7264	6.6814	9.7156	12.7928	15.8924	19.6048
0.6	0.6667	3.8711	6.8246	9.8369	12.8948	15.9779	19.0784
0.7	0.4286	4.0236	7.0019	10.0039	13.6424	16.1082	19.1032
0.8	0.2500	4.1811	7.2169	10.2153	13.2953	16.3211	19.2098
0.9	0.1111	4.3395	7.4645	10.5437	13.6133	16.6821	19.2366
1.0	0	4.4934	7.7253	10.9041	13.6662	17.2208	20.2723