

1 EX
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE SANITAIRE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE DE LA FIXATION
DU PLOMB DISSOUS
PAR UNE BENTONITE

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

^{me}
M. G. NEZZAL

F. BENKESSIOUER

^{me}
M. G. NEZZAL



PROMOTION : JANVIER 1984

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE SANITAIRE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE DE LA FIXATION DU PLOMB DISSOUS PAR UNE BENTONITE

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

^{me}
M. G. NEZZAL

F. BENKESSIOUER

^{me}
M. G. NEZZAL



PROMOTION : JANVIER 1984

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللَّهُمَّ عَلِّمْنَا مَا يَنْفَعُنَا
وَإَنْفَعْنَا كَمَا
عَلَّمْتَنَا

ك

***** R E M E R C I E M E N T *****
*_**_*_*_*_*_*_*_*_*_*_*_*_*_*_*_*_*

C'est avec un grand plaisir pour moi de pouvoir exprimer mes remerciements et toute ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Ces remerciements vont tout particulièrement à :

- Mme G. NEZZAL, Maitre de Conférences et Chef du Département de Génie Sanitaire pour m'avoir guidé tout au long de cette étude.
- M. D. ACHOUR, Enseignant au département de Génie Sanitaire, pour son aide précieuse, sa gentillesse et le soutien moral qu'il a su m'apporter.
- M. NAMANE, enseignant au département de Génie Sanitaire, pour son aide sympathique.
- M. N. MABROUK, Technicien au Laboratoire de Génie Sanitaire, pour l'aide matérielle et sa gentillesse.
- M. GUERRAK, Responsable et enseignant au département de Mines et Métallurgie, pour son aide matérielle.
- M. A. MEZAOUI, responsable au laboratoire de traitement des eaux à l'I.N.A, pour sa gentillesse et son aide efficace.
- M. Le Directeur et le Chef de laboratoire du L.C.R.F, pour leur aide précieuse.

Mes remerciement vont également aux membres du Jury, qui ont bien voulu m'honorer de leur présence et accepter la critique de ce travail.

***  E D I C A C E S ***
- * - * - * - * - * - * - * - * - * -

A mon père et ma mère

A mon fiancé

A mes frères Brahim, A.E.K et Khaled

A mes soeurs

A tous ceux qui me sont chers

A mes amis (es) et camarades

Je dédié ce travail

*** F A T I H A ***
*

T A B L E D E S M A T I E R E S

| | Page |
|--|------|
| <u>Introduction</u> | 1 |
| <u>Partie Théorique :</u> | |
| <u>Chapitre I : Pollution par le plomb</u> | 3 |
| I - 1. Généralités..... | 3 |
| I - 2. Propriétés physiques et chimiques du Plomb..... | 3 |
| I - 3. Pollution par le plomb..... | 4 |
| I - 3 - 1. Sources de rejets industriels contenant le plomb..... | 4 |
| I - 3 - 2. Transport et distribution dans l'environnement..... | 4 |
| I - 3 - 3. Toxicité du plomb..... | 5 |
| I.3.3.1. Effets biologiques sur Flore et Faune aquatiques.... | 5 |
| a - Effets sur les algues..... | 5 |
| b - Effets sur les microorganismes..... | 5 |
| c - Effets sur les invertébrés..... | 6 |
| d - Effets sur les poissons..... | 6 |
| I.3.3.2. Effets biologiques pour l'Homme..... | 7 |
| 1°/ Sources de contamination..... | 7 |
| a - Plomb dans les aliments..... | 7 |
| b - Plomb dans l'eau et les boissons..... | 7 |
| c - Plomb dans l'air..... | 7 |
| d - quantités de plomb ingérées par l'Homme..... | 8 |
| 2°/ Métabolisme du Pb chez l'Homme..... | 8 |
| a - Absorption..... | 8 |
| b - Circulation et rétention..... | 8 |
| c - Excretion..... | 8 |
| d - bilan..... | 9 |
| 3°/ Toxicologie du Pb pour l'Homme..... | 9 |
| a - les indicateurs du Pb..... | 9 |
| b - le saturnisme..... | 10 |
| I - 3 - 4. Normes Internationales..... | 11 |
| <u>Chapitre II : La bentonite et l'échange d'ions</u> | 13 |
| II - 1. Généralités..... | 13 |
| II - 2. Origine des bentonites..... | 13 |
| II - 3. Formule et structure..... | 14 |
| II - 4. Principales utilisations des bentonites..... | 15 |
| II - 5. L'échange d'ions dans les bentonites..... | 15 |

| | |
|--|----|
| II - 5 - 1. Définition..... | 15 |
| II - 5 - 2. Généralités..... | 15 |
| II - 5 - 3. Origines de l'échange de cations dans la bentonite.... | 16 |
| II - 5 - 4. Localisation des cations échangeables..... | 16 |
| a - cations internes..... | 17 |
| b - cations superficielles..... | 17 |
| II - 5 - 5. Fixation de l'eau..... | 17 |
| II - 5 - 6. Sélectivité..... | 18 |
| II - 5 - 7. Capacité d'échange des bentonites..... | 19 |
| A - La capacité d'échange totale : C_T | 19 |
| B - La teneurs en cations échangeables: C_E | 19 |
| II - 6. Cinétique hétérogène et réaction d'échange..... | 20 |
| II - 6 - 1. Généralités..... | 20 |
| II - 6 - 2. Processus d'échange..... | 20 |
| II - 6 - 3. Phénomène de diffusion..... | 21 |
| II - 6 - 3 - 1. Cinétique de transfert de matière..... | 21 |
| II - 6 - 3 - 2. Notion de mobilité ionique..... | 22 |
| II - 6 - 3 - 3. Diffusion normale..... | 22 |
| II - 6 - 3 - 4. Relation de NERNST - EINSTEIN..... | 23 |
| II - 6 - 3 - 5. Influence de la viscosité et la température.. | 23 |
| II - 6 - 3 - 6. Diffusion superficielle..... | 23 |
| II - 6 - 4. Réaction d'échange..... | 23 |
| 1°/ vitesse de réaction..... | 23 |
| 2°/ constante d'équilibre..... | 25 |
| Chapitre III : Elaboration des échantillons-Activation | 26 |
| III - 1. Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite utilisée.. | 26 |
| III - 1-1. Origine de l'échantillon..... | 26 |
| III - 1 - 2. Mesure du pH..... | 26 |
| III - 1 - 3. Colloïdalité..... | 26 |
| III - 1 - 4. Masse volumique..... | 27 |
| III - 1 - 5. Pouvoir d'absorption..... | 27 |
| III - 1 - 6. Surface spécifique..... | 28 |
| III - 1 - 7. Composition chimique et structurale de la bentonite.. | 28 |
| III - 1 - 7 - 1. Composition chimique..... | 29 |
| III - 1 - 7 - 2. Composition structurale..... | 30 |
| III - 2. Activation de la bentonite..... | 30 |
| III - 2 - 1. Généralités sur les activations..... | 30 |
| III - 2 - 2. Activation acide de la bentonite..... | 30 |
| III - 2 - 3. Préparation des échantillons..... | 31 |
| III - 2 - 4. Mode opératoire..... | 31 |

| | |
|--|----|
| III - 3 - Etude des bentonites activées..... | 32 |
| <u>Chapitre IV : Methode d'analyse.....</u> | 34 |
| IV - 1 - La spectrophotométrie d'absorption atomique..... | 34 |
| IV - 1 - 1. Généralités..... | 34 |
| IV - 1 - 2. Principe..... | 34 |
| IV - 1 - 3. Avantages et Inconvénients de la méthode..... | 35 |
| IV - 1 - 4. Appareil et conditions d'utilisation..... | 35 |
| IV - 1 - 5. Courbe d'étalonnage..... | 36 |
| <u>Partie Expérimentale</u> | |
| <u>Chapitre V: Etude de la fixation du Pb sur la bentonite</u> | 37 |
| Résultats expérimentaux..... | |
| V - 1. Fixation du Pb en fonction de la concentration de $H_2 SO_4$ | 37 |
| d'activation..... | |
| V - 2. Détermination du rapport optimal bentonite (g)/solution (ml)... | 40 |
| V - 3. Etude de la cinétique d'échange..... | 40 |
| V - 4. Influence du pH sur la fixation du Pb par la bentonite..... | 49 |
| V - 5. Influence de la salinité sur la fixation du Pb..... | 51 |
| V - 6. Influence de la présence des cations Na^+ et Ca^{++} sur la | |
| fixation du Pb..... | 53 |
| V - 7. Détermination du choix de coagulant et sa concentration.... | 56 |
| <u>Chapitre VI. Proposition d'un schéma d'une installation...</u> | |
| de détosication des eaux usées d'un atelier de fabrication | |
| de batteries et accumulateurs..... | 59 |
| VI - 1. Introduction..... | 59 |
| VI - 2. Description de l'installation..... | 59 |
| VI - 3. Calculs..... | 60 |
| CONCLUSION . | 62 |

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

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Dans les sociétés industrielles avancées, les équilibres géochimiques sont perturbés, les métaux s'accumulent ou migrent; ceux qui sont toxiques posent un problème fondamental. Et chacun sait que les métaux lourds ont tous des propriétés toxiques, soit à l'état d'élément, soit à l'état combiné. Tous se trouvent dans le milieu naturel à de faibles doses et certains sont indispensables, car ils entrent dans la constitution d'enzymes. Cependant si le milieu est surchargé en métaux lourds, les animaux et les végétaux en absorbent plus qu'il n'en faut et cet excès devient toxique. Chez l'homme le seuil de toxicité est d'autant plus bas que l'élément est moins utile. Ainsi le plomb et le mercure sont les plus toxiques.

Le danger n'est pas seulement lié à l'absorption d'une dose toxique, mais à une accumulation de doses considérées séparément comme toxiques.

Bien que les substances toxiques rejetées ne représentent qu'une part relativement faible parmi les déchets des industries, le danger qu'ils constituent pour l'environnement justifie de sérieuses préoccupations en ce qui concerne leur élimination. En effet si les éléments toxiques sont solubles il existe un risque de contamination des eaux qui peut avoir une action d'intoxication directe ou indirecte sur la santé de l'homme: directe par inhalation, par absorption d'eau contaminée, indirecte en suivant un cheminement par la chaîne alimentaire avec accumulation chez les animaux comme le poisson.

L'introduction dans une eau naturelle, d'effluents industriels contenant des polluants toxiques peut aussi avoir des conséquences néfastes sur la flore et sur la faune aquatique.

La Méditerranée, comme toutes les mers fermées, est plus polluée que les océans. Des teneurs en mercure et en plomb importantes y ont été détectées. La contamination des chaînes alimentaires est très inquiétante, le thon est particulièrement touché et des analyses alimentaires ont souvent présenté des teneurs de Mercure, plomb et arsenic supérieures au seuil tolérable.

Devant la gravité de ce problème et dans le but de la protection, des populations exposées, contre une contamination par les rejets toxiques et la préservation du milieu naturel contre toute forme de pollution, on est amené à rechercher des techniques de traitement et d'élimination de polluants des eaux industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel et étudier la possibilité d'un éventuel recyclage de ces eaux afin de pallier au problème de gaspillage d'eau, dans les industries.

Parmi les méthodes d'épuration des eaux usées industrielles, le traitement physico-chimique par échange d'ions, entre une résine minérale naturelle qui est la bentonite et une eau polluée représentée par une solution minérale de nitrate de plomb, a été retenu.

Le choix du sorbant naturel nous a été fixé par sa disponibilité en Algérie la simplicité de son mode d'utilisation, son action ménagée sur les caractéristiques de l'eau, son prix de revient modique, sa propriété particulière de fixer de nombreuses substances et sa grande capacité d'échange (600 150 méq/100g)

La présente étude comporte deux parties :

* Une partie théorique traitant les thèmes suivants:

- la pollution par le plomb
- la bentonite et l'échange d'ions
- méthode d'analyse du plomb

* Une partie expérimentale traitant:

- activation de la bentonite
- étude de la fixation du plomb sur la bentonite en fonction de la variation des conditions opératoires.

/// ARTIE // THEORIQUE

-----ooOoo-----

C H A P I T R E -I- POLLUTION PAR LE PLOMB
-o-

I-1- Généralités.

Le plomb est un métal assez répandu sur le globe et sa concentration dans la croûte terrestre est de l'ordre de 8 à 20 ppm. Le plomb est présent dans divers minerais mais le plus abondant d'entre eux est la galène dans lequel le plomb se trouve sous forme de sulfure. La plus grande partie du plomb du commerce est tirée de ce minerai.

I-2- Propriétés physiques et chimiques du plomb.

Le plomb est un métal bleuâtre ou gris argent, mou et lourd, de numéro atomique 82, de masse atomique 207,19 et de densité 11,34 à 20 °C. Il fond à 327,5 °C et sous la pression atmosphérique, bout à 1740 °C. On en connaît 4 isotopes naturels qui sont par ordre d'abondance Pb^{208} - Pb^{206} - Pb^{207} - Pb^{204} . (5)

Bien que l'atome de plomb ait 4 électrons de valence, seuls deux d'entre eux s'ionisent aisément. L'état d'oxydation usuel du plomb dans ses composés inorganiques est donc (2+) plutôt que (4+).

Les sels inorganiques du plomb (II), le sulfure de plomb et les oxydes de plomb sont généralement peu solubles. Font exception le nitrate, le chlorate, et , à un degré moindre le chlorure. Tableau N° 1 (5).

| Dénomination | Formule | Solubilité dans l'eau froide |
|--------------------|-------------------|------------------------------|
| Acétate | $Pb(C_2H_3O_2)_2$ | 443 |
| Nitrate | $Pb(NO_3)_2$ | 365,2 |
| Chlorure | $PbCl_2$ | 9,9 |
| Chlorate | $Pb(ClO_3)_2$ | Très soluble |
| Sulfate | $PbSO_4$ | 0,0425 |
| Carbonate | $PbCO_3$ | 0,0011 |
| Tetraethyle plomb | $Pb(C_2H_5)_4$ | Insoluble |
| Tetramethyle plomb | $Pb(CH_3)_4$ | Insoluble |

T A B L E A U N ° 1

I-3- POLLUTION PAR LE PLOMB

I-3-1. Sources de rejets industriels contenant du plomb.

Les diverses industries de transformation du plomb contribuent dans une large mesure à la pollution de l'environnement par le plomb, pollution atmosphérique par les rejets de fumées et pollution des eaux superficielles par le rejet d'eau résiduaire.

On citera principalement:

- les usines de raffinage et de fonderie du minerai de plomb (fonte primaire et secondaire du plomb).
- les mines de plomb (extraction).
- les fabriques de batteries d'accumulateurs: emploi de plomb le plus important (environ 44% de la consommation mondiale de plomb). (2)
- les fabriques de pigments au plomb: utilisées pour les peintures extérieures.
- les fabriques de câbles: gainage des câbles.
- les fabriques de plomb tétraéthyle utilisé comme additif dans les carburants (essence). La pollution en plomb provient des boues des réservoirs où l'on stocke l'essence contenant le plomb tétraéthyle.
- les ateliers de traitement de surface qui ont pour objet de transformer la surface d'un métal pour assurer une finition correcte. Les rejets toxiques sont constitués par les bains usés, les eaux de rinçage et les eaux de lavage des filtres, qui retiennent les impuretés dans les bains, et les eaux de nettoyage des ateliers. Exemple: Le tréfilage des aciers recouverts d'une couche de plomb. (7).

I-3-2. TRANSPORT ET DISTRIBUTION DANS L'ENVIRONNEMENT.

Du point de vue de l'équilibre des masses, le transport et la distribution du plomb émanant des sources mobiles ou stationnaires dans les milieux ambiants, se font surtout par l'atmosphère. De gros rejets peuvent avoir lieu dans des eaux naturelles ou sur le sol par suite de la retombée des particules entraînées par l'air. Celles-ci sont probablement très dispersées et diluées, car la durée de rétention atmosphérique des petites particules est assez longue, elle varie avec divers facteurs: courants aériens, précipitations...etc.

Malgré la forte dilution du plomb aéroporté qui se produit durant le transport à la sortie des centres d'activités humaines, on a des preuves qu'à long terme s'est produite une accumulation globale du plomb. Des études menées dans les glaciers au Groëland ont montré que la glace formée vers

1750 contenait 25 fois plus de plomb que celle dont la formation estimée remontait aux environs de l'an 800 avant J.C.

De 1750 à 1940, la concentration a régulièrement augmentée (5)

On a représenté sur le schéma N° (4) la contribution du plomb aéroporté à l'apport du plomb total.

I-3-3. TOXICITE DU PLOMB.

I-3-3-1. Effets biologiques sur flore et faune aquatiques

D'une manière générale, les auteurs s'accordent à dire que ce sont les composés solubles du Pb qui sont toxiques pour la vie aquatique. Cependant le Pb insoluble, dans certaines circonstances peut être également toxique. ELLIS (1937) a montré qu'une suspension de sulfure de Pb insoluble causait la mort des poissons en deux mois. (2).

a)- Effets sur les algues.

J.L. MALANCHUK et G.K. GRUENDLING ont étudié la toxicité du nitrate de Pb pour cinq espèces d'algues d'eau douce. Ils se sont basés sur la fixation du carbone radioactif pour mesurer la toxicité du nitrate de Pb, et ont déterminé la concentration de Pb causant une réduction de 50 % de la fixation du CO₂, cette concentration étant désignée par ED₅₀ (dose moyenne effective). Nous reportons quelques uns de leurs résultats: (2).

Les ED₅₀ pour 3 des espèces testées (Anabaena, chlamydomonas, et cosmarium) sont comprises entre 15 et 18 ppm.

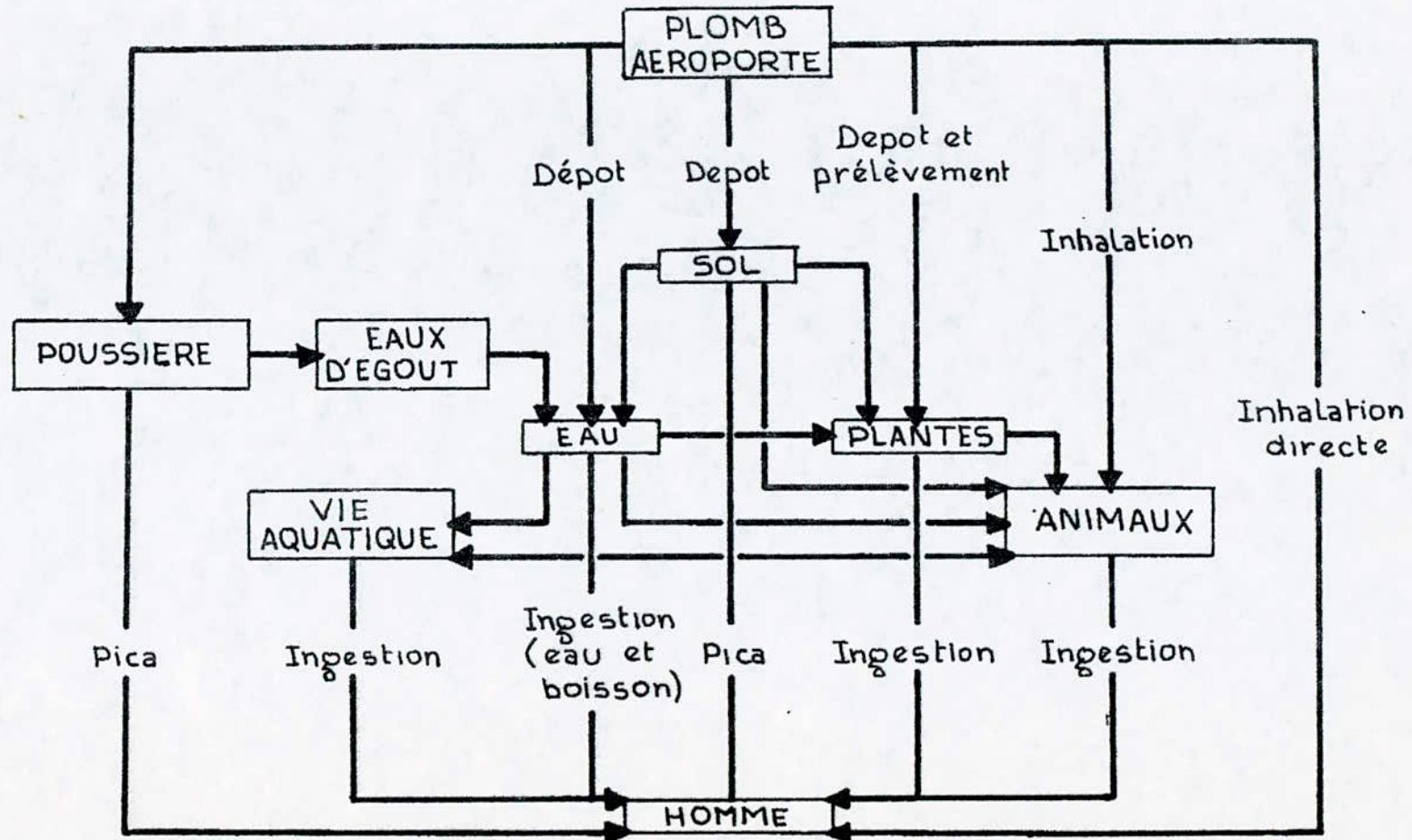
Une desmidée Cosmarium a une ED₅₀ de 5ppm seulement.

b)- Effets sur les microorganismes.

Les microorganismes sembleraient très résistants vis-à-vis du plomb. Des expériences ont été menées sur des microorganismes de boues activées. Les résultats obtenus ont montré que pour des concentrations de plomb allant jusqu'à 20 ppm, aucun effet n'est constaté sur les microorganismes. Leur croissance est totalement inhibée pour une concentration de 100 ppm.

Le tableau N°2 ci-dessous donne les seuils toxiques pour divers microorganismes aquatiques exposés durant 4 jours à des solutions de nitrate de plomb pH=4,5 . t°=24°C .

CONTRIBUTION DU PLOMB AEROPORTE A L'APPORT TOTAL DE PLOMB



Schema(1)

| MICROORGANISME | Seuil de concentration toxique en Pb mg/l |
|----------------|---|
| Daphnia | 5,0 |
| Scendesmus | 2,5 |
| Escherichia | 1,3 |
| Microregma | 1,25 |

c)- Effets sur les invertébrés.

Le crustacé d'eau douce " Daphnia " est sensible au plomb. Pour des tests de toxicité réalisés avec de l'eau du lac supérieur (dureté 45mg/l), la DL₅₀ sur deux jours était de 0,45mg/l, la valeur sur 3 semaines n'était pas tellement inférieure, soit 0,3mg/l. Par contre d'autres espèces d'invertébrés peuvent être résistantes vis-à-vis du plomb. La DL₅₀ sur 7 jours, pour des larves d'éphémères, de perles et de phryganes est comprise entre 16 et 64 mg/l.

d)- Effets sur les poissons.

La plupart des renseignements concernant les effets biologiques du plomb sur les poissons sont obtenus à partir d'expériences en laboratoire. "La limite admissible" du plomb dans les poissons, calculée à partir de "la dose journalière admissible" par l'homme est de 6ppm. Le calcul est fait en considérant un homme de 70 kg, consommant journalièrement 100 g de poissons la DJA du plomb pour l'homme étant estimée à 8,5 µg/kg. D'après des expériences de dosage du plomb dans un mammifère marin, pour illustrer sa distribution dans les tissus durs dont principalement le squelette que dans les tissus mous tels que les graisses et les muscles. Ces résultats sont semblables à ceux déterminés chez l'homme. La toxicité des différents composés du Pb varie selon la dureté de l'eau. Un même produit est plus toxique en eau douce qu'en eau dure. Des travaux de BROWN V.M. ont montré que le seuil létal du plomb pour la truite arc-en-ciel dans les eaux très douces (dureté de 10 mg/l) est d'environ 0,8mg/l. Dans de l'eau d'une dureté de 50 mg/l il serait d'environ 1,2mg/l. Dans les eaux plus dures, la solubilité du plomb diminue (toxicité diminue) à un point tel que la concentration du Pb soluble n'est plus suffisante pour provoquer la mort.

La toxicité du plomb augmente avec une réduction de la concentration en oxygène dissout dans l'eau.

I-3-3-2. Effets biologiques pour l'homme.

1)- Sources de contamination.

La contamination de l'homme par le plomb peut avoir plusieurs sources majeures dont principalement l'atmosphère des villes et des ateliers de transformation de métal, les aliments et boissons contaminées par le plomb.

a/- Plomb dans les aliments.

Les enquêtes sur la contamination des aliments par le plomb (légumes, fruits, oeufs, viande de bétail, chair de poissons...) ont montré que ceux-ci pouvaient contenir des taux parfois élevés de plomb. Les concentrations dans les végétaux varient selon le mode de culture, principalement, emploi d'insecticides au plomb, mais surtout selon le lieu de culture; en effet, au voisinage des routes fréquentées, il arrive que la végétation en contienne jusqu'à 500 ppm (en poids) de plomb provenant des gaz d'échappement des véhicules. (2).

b/- Plomb dans l'eau et les boissons.

L'exposition humaine au plomb par l'intermédiaire de l'eau est généralement faible comparée à celle qui est due à l'air et aux aliments. (5).

Le plomb peut être présent aussi dans le lait, bière, jus de fruits, alcools. La concentration en plomb dans l'eau du robinet dépend surtout des matériaux utilisés pour les canalisations du système d'adduction d'eau. (2).

c/- Plomb dans l'air.

La quantité de plomb inhalée par l'homme est très variable et dépend principalement de la concentration de plomb dans l'air, au lieu de travail et au domicile et également de l'ampleur de l'activité physique du sujet, celle-ci déterminant le taux de ventilation. Les taux de plomb dans l'atmosphère étant en relation étroite avec l'importance du trafic routier, d'après un rapport de l'O.M.S., la quantité de plomb inhalée dans les villes pourrait atteindre 100 µg/jour selon le degré d'urbanisation, la situation topographique, les conditions atmosphériques et le type d'habitat(2).

d/- Quantités de plomb ingérées par l'homme.

La dose quotidienne moyenne apportée à un sujet non professionnellement exposé se situe entre 200 et 400 ug de plomb (ingestion + inhalation).

D'après des études réalisées sur des sujets canadiens, pour une dose quotidienne moyenne de 175 ug de plomb, 140 ug seraient par les aliments, 20 ug par l'eau et 15 ug par l'air. Néanmoins la dose quotidienne moyenne d'un français semble plus élevée : 300 à 500 ug par jour, cette différence étant imputée par les auteurs à la forte consommation de vins en France. (2).

2)- Métabolisme du plomb chez l'homme.

a)- Absorption.

Les deux grandes voies d'absorption du plomb par l'organisme sont les voies digestives et respiratoires, la pénétration cutanée du plomb inorganique étant insignifiante et négligeable sauf en cas d'altération de la peau.

b)- Circulation et rétention.

Le plomb passe dans le sang où plus de 95 % est lié aux globules rouges alors que 5 % seulement reste dans le plasma. Le plomb a une grande affinité pour les os. A l'état stable, plus de 90 % du plomb absorbé par l'organisme se trouve dans le squelette. (2).

c)- Excrétion

L'excrétion du plomb se fait presque essentiellement par voie gastrointestinale. Environ 90 % du plomb ingéré est éliminé dans les matières fécales. L'excrétion urinaire peut être aussi importante mais est en générale très lente.

L'excrétion du plomb par la transpiration, la salive et les phanères (cheveux) ongles est considérée comme insignifiante. (2).

d)- Bilan.

Selon KEHOE (1961) il ne se produit pas d'accumulation de plomb chez l'homme, les taux excrétés étant équivalents aux taux absorbés.

Nous reportons ci-après le calcul du bilan selon cet auteur. (2)

Tableau N° (3)

| Apport quotidien en mg | | excrétion quotidienne en mg | |
|------------------------|------|-----------------------------|-----------|
| par les aliments | 0,31 | par les fécès | 0,32 |
| par l'eau | 0,02 | par l'urine | 0,03 |
| par l'air | 0,02 | - - - - - | - - - - - |
| total | 0,35 | total | 0,35 |

D'autres auteurs pensent cependant qu'une certaine quantité de plomb s'accumule avec l'âge dans l'organisme humain. Selon SCHROEDER et TIPTON (1968) sur 50 ans, la quantité de plomb accumulée serait environ 121mg (gamme de 51 à 205 mg), ce calcul reposant sur le postulat d'une rétention quotidienne de 7 ug de plomb (de 3 à 11 ug). (2)

3)- Toxicologie du plomb pour l'homme.

Le plomb n'est pas un élément essentiel à la vie et est, au contraire, considéré jusqu'à maintenant comme un poison.

a)- Les indicateurs de plomb.

Le meilleur indicateur de contamination de l'homme par le plomb est certainement la teneur trouvée dans les os puisque c'est dans le squelette que le plomb se concentre le plus. Néanmoins, du fait de la difficulté de réaliser des dosages sur ces tissus pour un être vivant, on a choisi le sang et l'urine pour établir la valeur approximative de l'absorption du plomb par l'organisme.

- Le plomb dans le sang.

Les taux de plomb de sang peuvent être divisés en trois catégories:

* les valeurs inférieures à 40 ug/l sont normales.

* 400 ug/l < C < 800 ug/l dénotent une absorption de plomb au dessus de la moyenne mais en deça des limites de toxicité.

C > 800 ug/l, des symptômes d'empoisonnement peuvent apparaître. (2).

Les taux de plomb dans l'urine sont plus faciles à obtenir que les taux de plomb dans le sang mais d'un autre côté ils constituent un indicateur moins fiable de l'absorption de plomb car ils dépendent de plus de variables que les taux dans le sang. Les mesures les plus valables sont celles effectuées sur 24 heures. Le taux normal dans l'urine se situe en moyenne à environ 35 ug/l (2).

b)- Le saturnisme.

Le plomb et ses composés sont tous toxiques pour l'homme et pour les animaux. Cependant les empoisonnements aigus sont relativement rares. La dose dangereuse pour un homme adulte paraît comprise entre 30 et 60 grammes d'acétate de plomb. L'intoxication lente et insidieuse par le plomb provoque des troubles graves que l'on classe sous le terme général de "saturnisme". Elle provoque l'avortement dans 66 % des cas, la mortalité infantile 73 %, la dégénérescence, et prédispose à la tuberculose.

Le saturnisme latent provoqué par l'absorption prolongée de 1 mg au moins de plomb par jour présente les symptômes suivants:

- "le liséré gingival ardoise" de BURTON constitué par un dépôt de sulfure de plomb qui sertit le collet des dents antérieures et des dents cariées dans 58 % des cas.

- "les taches de GLUBER" ou tatouages de la face interne des joues dues à l'action de l'hydrogène sulfuré de la bouche sur le plasma chargé de plomb des capillaires.

- anémie précoce, modérée, avec diminution de l'hémoglobine; teint saturnin, blafard.

- élévation de la teneur en plomb du sang: le sang normal contient de 0,020 à 0,070 mg de plomb pour 100 cm³.

- troubles de la chronaxie des muscles extenseurs des doigts et de la main par atteinte toxique du nerf radial.

Le saturnisme récent se manifeste surtout par des accidents paroxystiques survenant à des sujets au teint jaune terreux et aux conjonctives décolorées.

- coliques précoces et très fréquentes (70 % des cas) provoquant des douleurs vives et violentes à l'abdomen.

- des vomissements bilieux et une constipation rebelle.

- des paralysies saturnines polynécrotiques frappent les muscles extenseurs dans 42 % des cas.

- des accidents nerveux aigus ou méningo-encéphalite saturnisme.

Le saturnisme ancien groupe les troubles suivants:

- l'hypertension permanente avec ses conséquences classiques:

- la goutte saturnine.

La cachexie saturnine dans laquelle domine l'anémie grave, l'asthénie et l'amaigrissement, évolue lentement vers la mort.

Le plomb absorbé par le système digestif est en partie retenu par le foie, évacué par la bile, par les urines et surtout dans la salive. Une faible fraction de métal ingéré passe dans le sang.

MORRIS a constaté que la quantité de plomb contenue dans les os humains croît avec l'âge et que cet accroissement porte surtout sur les membres inférieurs(7)

I-3-4. NORMES INTERNATIONALES.

a)- Tableau comparatif des normes de qualités des eaux d'alimentation dans quelques pays : (20).

| Pays | Normes internationales | C.E.E. | | Canada | R.F.A. | Italie | France |
|------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------|---------------------|---------------------|-------------------|----------------------|
| Paramètres | conc. max. ou conc. min.-max. | epide Niveau guide | Cono. maximales | conc.max ou min-max | conc.max ou min-max | exemple d'analyse | conc: max ou min-max |
| températures(°C) | - | 12 | 25 | - | - | - | 12 |
| pH | - | 6,5
8,5 | 9,5 | 6,5-8,3 | 8;5-9,5 | 7-8,3 | 7-8,5 |
| dureté (d°F) | - | 35 | - | 18 | - | - | - |
| plomb (mg/l) | 0,1 | 0,3 | 2 | 0,05 | 0,04 | 0 | 0,05 |

Tableau N° 4

La dose journalière admissible de plomb provenant d'aliments et de boissons a été provisoirement fixée à 0,005 mg par kg. de poids corporel.

b)- Tableau comparatif de normes de rejets pour quelques pays.

| | R . F . A . | | FRANCE | | SUISSE | |
|-------------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| | rejet en cours d'eau | vers un station d'épuration. | rejets suivant niveau de traitement. | industries des traitements de surface | rejets en cours d'eau | rejets en égout ou avant STEP. |
| températures
(° C) | 20-28 | 35 | 30 | - | 30 | 60 |
| pH | 05-10 | 6,5-9,5 | 5,5-8,5 | - | 6,5-8,5 | 6,5-9 |
| Plomb
(mg/l) | | | | 0,1 | 0,5 | 0,5 |

T A B L E A U N ° 5

CHAPITRE II . LA BENTONITE ET L'ECHANGE D'IONS

-o-

II-1- Généralités.

Les argiles sont des matières connues depuis l'antiquité mais la connaissance de leur constitution minéralogique s'est élaborée au cours du 19^e siècle.

La bentonite est l'une des dénominations techniques de la montmorillonite qui est son principal constituant minéralogique.

KNIGHT utilisa le terme bentonite pour la première fois vers la fin du 19^e siècle pour désigner une argile montmorillonitique particulière découverte près du Fort Benton (U.S.A.)

La bentonite est un minéral très tendre, onctueux qui se présente généralement en masses compactes et dont la couleur varie du blanc gris au blanc verdâtre, allant parfois jusqu'au rose plus ou moins clair.

Le minéral est facilement attaqué, particulièrement soluble dans l'acide chlorhydrique; il est totalement décomposé par l'acide sulfurique. Sa densité est généralement voisine de 2,04. (11).

II-2. Origine des bentonites.

Il est difficile de préciser, à partir de la littérature actuelle, les conditions de formation de la montmorillonite.

En effet, les identifications effectuées sur la base des rayons X ne permettent pas toujours de distinguer les montmorillonites des minéraux voisins, famille des beidellites.

D'après la thèse de G. Millot (11) la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en bases, particulièrement en magnésium et de pH légèrement ou nettement alcalin.

La montmorillonite domine alternativement avec l'illite dans les sols désertiques. Elle apparaît comme produit d'altération de roches éruptives de types acides. Dans le gisement de Maghnia, en Algérie, la montmorillonite résulte de l'altération de rhyolites (11).

L'altération hydrothermale liée aux gaz résiduels du processus magmatique peut également conduire à la formation de la montmorillonite.

La formule brute de la maille constituant le minéral de la bentonite est la suivante: $(Si_4 Al_2 O_{10}(OH)_2)_2$

Les cristaux de montmorillonite sont des particules très petites. Un cristal de montmorillonite isolé ne permet pas d'obtenir de diffraction de rayons X, aussi existe-t-il plusieurs suppositions quant à la structure des montmorillonites. Selon Hoffman, Marshall (1936) et Hendriks (1942), une unité structurale de montmorillonite est constituée de feuillets dont l'arrangement fondamental est le suivant:

une couche centrale d'octaèdres d'aluminium est disposée entre deux couches de tétraèdres de silicium (Fig.1). Les sommets de ces derniers sont orientés vers la couche d'octaèdres; les couches de tétraèdres et d'octaèdres sont combinées de manière à ce que les sommets de chaque couche forment une des surfaces de base des couches d'octaèdres dans laquelle se trouve des groupes hydroxyles (OH). Il existe des atomes d'oxygène qui sont communs aux deux couches. Ces atomes peuvent occuper une partie des places des groupes (OH). Il peut y avoir également des couches composées uniquement d'atomes d'oxygène ce qui explique la présence de liaisons fortes dans un plan et des liaisons faibles dans un autre.(Fig. 3)

Cette importante particularité explique le mécanisme de gonflement des bentonites. Certaines molécules (eau, molécules organiques polaires) pénètrent entre les feuillets en les écartant. Au fur et à mesure, les particules de bentonite gonflent pour subir finalement un clivage le long des feuillets ces derniers se dispersent alors en suspension colloïdale.

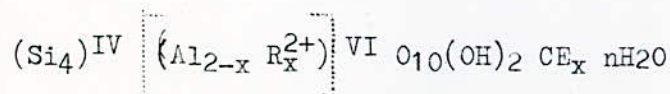
Les substitutions ioniques isomorphes sont très courantes:

- dans le feuillet tétraédrique Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+}
- Dans le feuillet octaédrique Al^{3+} est remplacé facilement par Fe^{2+} ou Mg^{2+}

Il en résulte un déséquilibre du réseau montmorillonitique qui est dû à un déficit de charges positives et qui peut être compensé par des cations $H^+, Na^+, Ca^{++}, \dots$ qui se placent dans les intervalles entre les feuillets, sur la face externe plane aux endroits stériquement les moins encombrés et les plus proches des centres déficitaires.

L'aluminium Al^{3+} peut parfois être remplacé par Fe^{3+} , mais là sans apparition de déficience ionique.

La formule brute de la montmorillonite devient:



R_x peut être Mg⁺⁺, Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺

CE_x: indique le cation compensateur placé en dehors du feuillet; il peut être: H⁺, Na⁺, Ca⁺⁺...

x: est le nombre de cations compensateurs, il varie dans la montmorillonite entre 0,5 et 0,85.

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

EDELMANN et FAVEJEE ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite, où les tétraèdres de silicium dans les deux couches sont dirigés dans des directions opposées. Dans certains tétraèdres de Si des groupes (OH) remplacent des atomes d'oxygène (FIG. 2)

II-4. Principales utilisations des bentonites.

Les utilisations des bentonites sont de nos jours de plus en plus nombreuses. On cite leurs fonctions en tant que:

- terres décolorantes activées.
- catalyseurs dans le craking catalytique.
- boues de forage
- agent d'agglomération des graviers et de sels additifs au ciment, agent d'imperméabilisation, en génie civil.

II-5. L'échange d'ions dans les bentonites.

II-5-1. Définition.

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles, comportant dans leurs structures moléculaires des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique, et sans altération ou solubilisation, les ions positifs ou négatifs, fixés sur ces radicaux, contre des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide à leur contact (20)

II-5-2. Généralités.

C'est à THOMAS WAY (11) en 1850 que l'on doit la mise en évidence du fait qu'au contact de la terre ou de l'argile, une solution saline voit sa composition modifiée; une partie de ses cations disparaissent et se trouvent remplacés stœchiométriquement par d'autres: c'est le phéno-

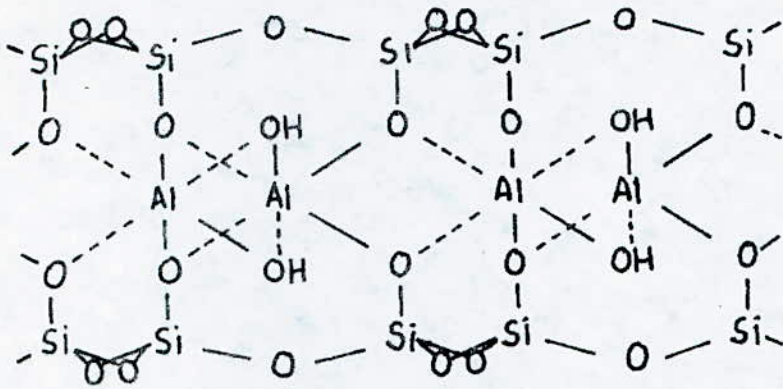


Fig 1

Schéma structural de la montmorillonite d'après
HOFMANN, MARSHALL et HENDRICKS

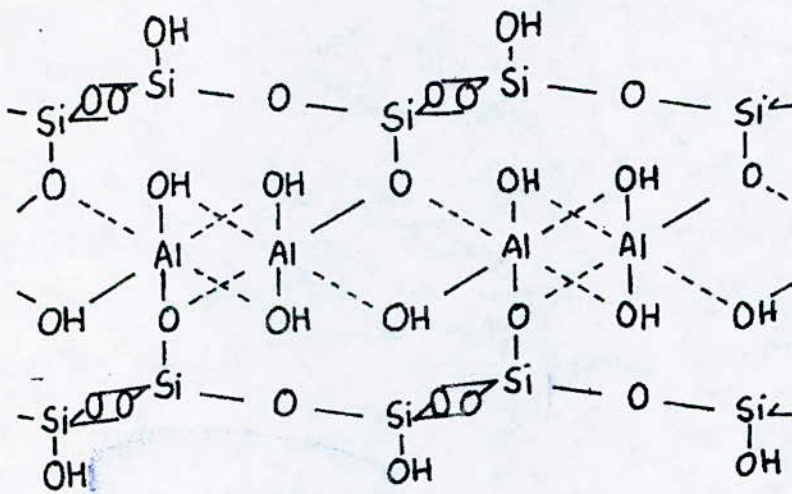
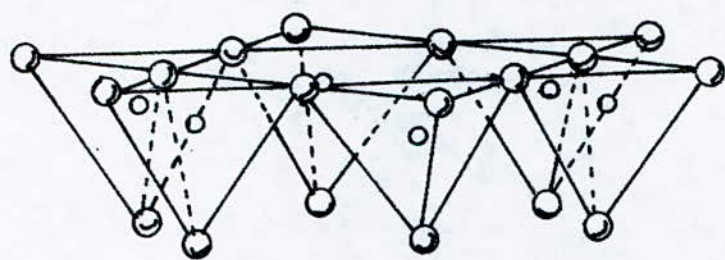
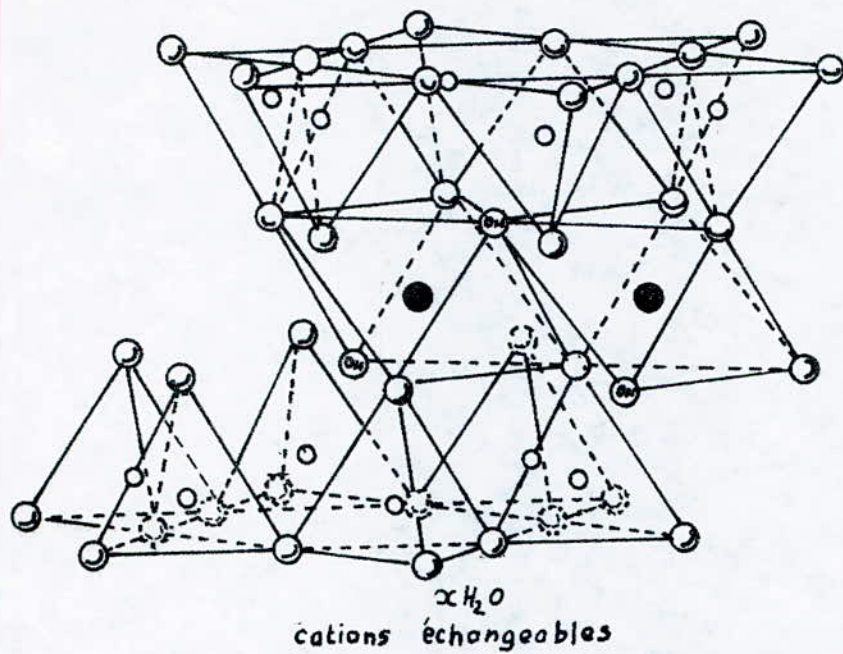


Fig 2

Schéma d'EDELMAN et FAVEJEE



⊙ oxygene ○ Hydroxyle ● AL, Fe, Mg

○ Si occasionnellement AL

fig 3
 Structure de la Montmorillonite

mène d'échanges d'ions dû aux silico-aluminates du sol.

II-5-3. Origine de l'échange de cations dans la bentonite.

Les échangeurs d'ions doivent leurs propriétés à la nature particulière de leur squelette. LORSQU'en site tétraédrique Si^{4+} est substitué par Al^{3+} et qu'en site octaédrique Al^{3+} est substitué par des cations de valence inférieure comme Mg^{2+} ; l'équilibre des charges n'est pas atteint; la neutralité électrique sera alors assurée par la présence de cations compensateurs (K^+ , Ca^{2+} , Na^+ ...) qui servent de lien entre les feuillets. Les minéraux ayant de faibles déficits de charges et de cations échangeables de valence variable ne présentent qu'une faible attraction de feuillet à feuillet; ceci facilite la pénétration de molécules d'eau entre les feuillets en les écartant.

Ainsi, le fait que les intervalles entre les feuillets soit accessibles à l'eau rend les cations compensateurs accessibles aux échanges réversibles avec les cations des solutions salines mis au contact de l'argile. Cet effet est d'autant plus marqué que les cations échangeables ont une valence plus élevée. En effet, les déficits de charges sont la plupart du temps "monovalents", il faut donc, pour compenser la charge d'un cation polyvalent qu'une certaine surface du minéral intervienne. Par contre, la charge des cations est très concentrée et exerce sur les molécules d'eau une polarisation intense le décollement s'en trouve facilité ainsi que le citent CAILLERE et HENIN(11)

Dans la montmorillonite, les cations compensateurs s'identifient donc aux cations échangeables et le taux de substitution détermine sa capacité d'échange. Les cations échangeables saturant la montmorillonite sont dans la plupart des gisements constitués par le calcium.

II-5-4. Localisation des cations échangeables.

Pendant longtemps, on a admis que la totalité des cations échangeables de la montmorillonite se situaient dans les intervalles entre les feuillets. Il en serait ainsi si les particules avaient des dimensions considérables. Or il faut noter que le diamètre des particules est de l'ordre de 300 Å et que leur épaisseur est de 100 Å. Ainsi, en plus des cations insérés entre les feuillets, il existe des cations localisés à la surface des particules.

a)- Cations internes.

Du fait de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique, et de Al^{3+} par des ions de valence inférieure comme Mg^{2+} dans la couche octaédrique, des charges non compensées sont produites entre les feuillets et qui sont responsables à 80 % de la capacité totale d'échange. Le gonflement de la montmorillonite, qui correspond à une hydratation interne permet les réactions entre ces cations et les ions présents dans le milieu dispersif. (12-13-14-15)

b)- Cations superficiels.

Les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'alumino-silicates sont rompues à cause du broyage, ce qui provoque une augmentation de charges libres. Elles représentent 20 % de la capacité d'échange(11-12-13-14)

II-5-5. Fixation de l'eau.

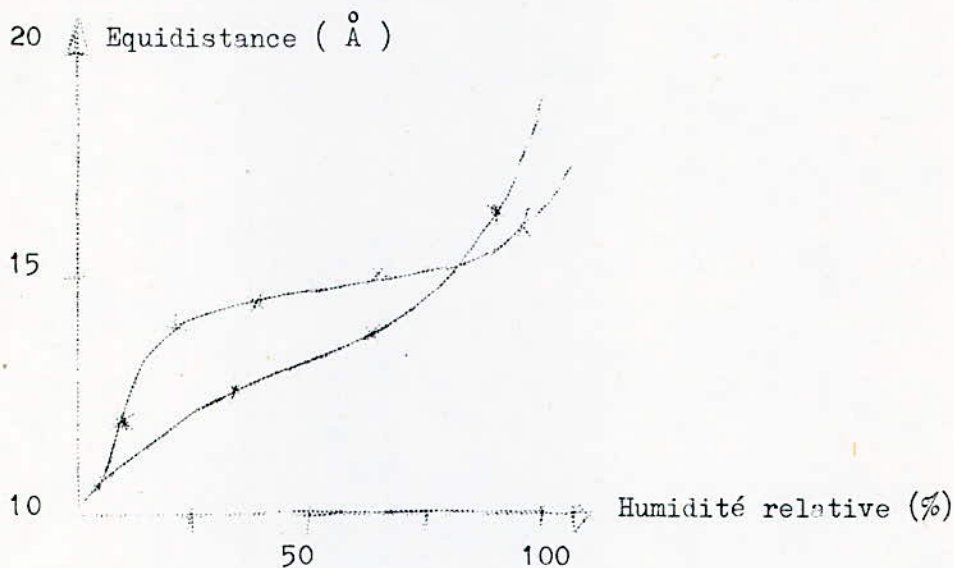
Quand on met certaines argiles au contact de l'eau on constate que l'équidistance entre les cristallités s'accroît: il y a gonflement.

La montmorillonite; dont le nombre de feuillets dans une particule primaire est de l'ordre de 10 (15), peuvent s'écarter à des distances variables. Les phénomènes de gonflement dépendent de la nature du cation échangeable: l'hydratation d'une montmorillonite sodique semble se produire progressivement et continue d'ailleurs en présence d'un excès d'eau. Au contraire, dans le cas de la montmorillonite calcique, on observe dès le début de l'hydratation une augmentation brutale de l'équidistance qui passe de 10 Å à 14 Å environ.

Celle-ci se maintient à cette valeur jusqu'à une humidité relative d'environ 80 pour passer ensuite à 17,5 Å où elle se fixe à nouveau.

On observe ceci sur les deux courbes présentées ci - dessus. (11)

VARIATION DE L'EQUIDISTANCE DES FEUILLETS D'UNE MONTMORILLONITE SUIVANT
 QUE CES CATIONS ECHANGEABLES SOIENT Ca ou Na
 -o-

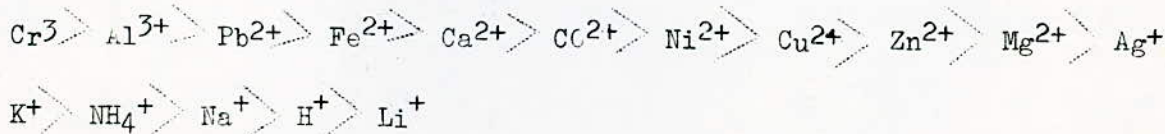


D'après M. Kenzie, les cations fixés dans les espaces interlamellaires sont ceux qui attirent en premier lieu l'eau entre les feuillets qui va s'organiser en couches moléculaires planes (15) autour de lui. Les cations polyvalents ont une action plus intense que les monovalents (J. Mering), leur taille joue aussi un rôle puisqu'ils se logent plus ou moins étroitement dans l'enveloppe constituée par les molécules d'eau. La nature du cation échangeable joue donc ici un rôle important dans l'hydratation des bentonites.

II-5-6. Selectivité.

Les argiles colloïdes essentiellement électronégatives peuvent fixer pratiquement tous les cations. Cependant il existe un certain ordre d'affinité lié à la fois à la charge électrostatique puis au nombre atomique ou le rayon des ions.

Pour les échangeurs de cations fortement acides (forme H⁺), les affinités respectives sont de l'ordre suivant:

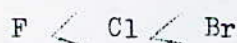
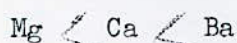


Parmi les règles empiriques présidant aux échanges d'ions, on cite (21)

1 A des concentrations aqueuses faibles, à des températures ordinaires le potentiel d'échange croît avec la valence de l'ion qui va être échangé



2 A des concentrations aqueuses faibles, à des températures ordinaires et à valence constante, le potentiel d'échange augmente avec le nombre atomique



II-5-7. Capacité d'échange des bentonites.

La capacité (ou pouvoir d'échange) d'un échangeur est la masse des ions susceptibles d'être fixés par l'unité de volume (ou de masse) de cet échangeur.

On distingue deux grandeurs caractérisant l'échangeur

-A. La capacité d'échange totale CT:

Elle représente la quantité maximale des cations qu'il peut échanger. C'est une constante et l'on exprime généralement en milliéquivalents/ 100 g d'échangeur sec.

-B. La teneur en cations échangeables CE:

Elle représente la quantité totale de cations effectivement échangés . Elle s'exprime dans la même unité que CT. On l'appelle aussi la capacité utile de l'échangeur.

Nous avons toujours :



Pour la montmorillonite, la capacité d'échange totale est de l'ordre de 60 à 150 méq/100g d'argile.

II - 6 - Cinétique hétérogène et réaction d'échange:

II - 6 - 1 - Généralités:

Quand des phases différentes jouent un rôle dans le déroulement de la réaction on dit que la cinétique est hétérogène. En fait il est souvent difficile de savoir dans quelle mesure une cinétique est homogène ou pas. Un mécanisme cinétique comprend souvent des étapes se faisant en phase homogène et d'autres se faisant à la frontière de phases différentes.

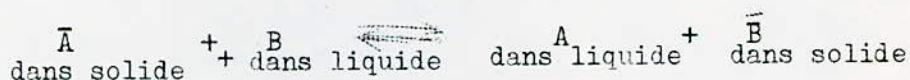
Aussi dans le cas d'une transformation hétérogène, l'avancement de la réaction est la conséquence du déplacement de l'interface réactionnel, mais pour que, sur cette zone de localisation mobile, le phénomène se produise, il faut que les réactifs, liquides ou gazeux, y parviennent. Dans ces conditions, la réaction est aussi le résultat de la diffusion qui doit se faire à travers les produits jusqu'à l'interface.

II-6-2. Processus d'échange

Considérons la réaction d'échange entre une phase solide R-M, de cation échangeable (M^+) et de groupement fixe (R^-), et une solution contenant par exemple des cations Pb^{2+} introduits par $Pb(NO_3)_2$ en solution aqueuse.



soit encore, sous la forme générale:



Pour que l'échange se déclenche, le cation Pb^{2+} en solution doit faire le trajet à travers la masse de la solution, le film entourant la particule solide et les espaces de pores de la particule de l'échangeur. De même le cation échangeable (M^+) est soumis au processus inverse (30).

A la lumière de ce qui précède, le mécanisme d'échange peut donc se résumer aux étapes suivantes:

- 1 - Diffusion de l'ion B à travers la solution vers la phase solide.
- 2 - Diffusion de l'ion B à travers la couche limite
- 3 - Diffusion de l'ion B à travers le grain de bentonite
- 4 - Echange de l'ion B par A à l'intérieur du grain de bentonite
- 5 - Diffusion de l'ion A vers l'extérieur du grain de bentonite
- 6 - Diffusion de l'ion A dans la couche limite
- 7 - Diffusion de l'ion A dans la solution loin du grain de bentonite.

Si la solution est agitée, elle est à tout instant homogène et on suppose qu'il n'existe pas de gradient de concentration dans la solution sauf dans un film liquide autour du grain où l'agitation ne se produit pas et où les espèces ne se déplacent que par diffusion (couche limite de diffusion).

Dans ce cas les étapes 1) et 7) sont négligées, la concentration supposée constante dans la solution.

Le procédé est donc ramené à la diffusion des ions dans le film et à l'intérieur de la phase solide, la vitesse du procédé étant déterminée par l'étape la plus lente.

II - 6 - 3. Phénomène de diffusion

Deux phases différentes ne peuvent réagir de loin, mais seulement dans la région où toutes les deux sont présentes, donc sur leurs surfaces communes, ce qui suppose des circulations de matière de l'intérieur des phases vers leur périphérie.

Celles-ci peuvent avoir lieu soit par convection ou mouvement général de fluide produit par agitation, soit par diffusion ou mouvement préférentiel de tel ou tel constituant, produit par une différence dans les valeurs locales des concentrations de ce constituant: La diffusion tend précisément à les égaliser.

La convection est souvent un phénomène parasite qui peut être sinon supprimé du moins limité, tandis que la diffusion est en général à considérer.

Plus la réaction chimique sur une interface est rapide, plus elle a tendance à modifier les concentrations dans cette région; leurs valeurs diffèrent ainsi de celles dans la masse même des phases, la matière diffuse vers les régions de moindres concentrations (27).

Soit la réaction d'échange (*) entre une phase solide et une phase liquide, les ions mobiles de l'échangeur et de la solution vont diffuser en sens inverse, mais cette diffusion naturelle est trop faible, alors on fait appel à des moyens d'agitation mécanique qui ont pour objet de mélanger les différentes phases mises en jeu afin de favoriser leur contact et surtout de réaliser une turbulence locale ou généralisée qui améliore la cinétique.

Toutefois si l'agitation est nécessaire, il est des cas où elle doit être modérée sous peine d'être nuisible (28)

II-6-3-1. Cinétique de transfert de matière:

Le transfert de matière est la migration d'un constituant d'un système depuis une région de l'espace où sa concentration est élevée vers une autre région où sa concentration est moindre.

Cette migration peut avoir lieu sous l'influence du mouvement Brownien (on dit que l'on a affaire à la diffusion moléculaire), soit sous l'influence des turbulences à l'intérieur du fluide (on dit que l'on a affaire à la diffusion turbulente).

II-6-3-2. Notion de mobilité ionique:

Sous l'action d'un potentiel chimique (Energie) un ion est soumis à une force motrice proportionnelle au gradient de potentiel:

$$\vec{F} = - \text{grad } \mu$$

avec $\mu = \mu_0 + RT \ln C$

F : force motrice: Newton (N)

μ : potentiel chimique (J. mol⁻¹)

R : constante des gaz parfaits (J/mol.°K)

T : la température absolue du milieu (°K)

C : concentration de l'ion considéré (mol/l)

ion en mouvement:

L'ion est soumis à la force de frottement: (Loi de Stockes)

$$\vec{R} = - K \vec{v} = - 6\pi\eta r \vec{v}$$

La vitesse limite est telle que: $\vec{F} = - \vec{R}$

soit : $\vec{v} = \frac{\vec{F}}{6\pi\eta r} \implies \boxed{\vec{v} = \vec{F} \cdot U}$

U = mobilité (m² . s⁻¹ . J⁻¹)

si \vec{F} est ramenée à la mole \implies (mole m² . s⁻¹ . J⁻¹)

k : coefficient de frottement; fait intervenir, la viscosité du solvant et la dimension des particules: $k = 6\pi\eta r$.

Donc la mobilité ionique est le rapport de la vitesse acquise par l'ion à la force motrice chimique, elle dépend de l'ion lui même et du milieu dans lequel il se déplace (viscosité).

II-6-3-3. Diffusion Normale:

Elle concerne le mélange des molécules de différentes substances par l'effet de leur mouvement thermique aléatoire et celui de leurs collisions jusqu'à ce que est atteinte une composition uniforme.

i) La vitesse de diffusion dans une direction donnée x, par exemple, est liée au gradient de concentration $\frac{\partial c}{\partial x}$, par la première loi de FICK.

$$v = \frac{dN}{dt} = - D_A \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Régime permanent})$$

ou D est le coefficient de diffusion et A l'aire de la surface de contact.

ii) Les variations de concentrations en fonction du temps et de la distance sont données par la seconde loi de FICK.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{Régime dynamique})$$

NB:

L'expression suivante est une estimation de la distance que parcourt un ion unique pendant un temps de diffusion ($\bar{x}^2 = 2 Dt$) $\implies D = \frac{\bar{x}^2}{2t}$

II - 6 - 3 - 4. Relation de NERNST-EINSTEIN :

Cette relation donne le coefficient de diffusion en fonction de la mobilité (à dilution infinie)

$$D_i = RT \mu_i \quad [D_i] = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

En général D_i est donnée par la littérature dans certains milieu (solution aqueuse) à une certaine température (20 ou 25°C).

II-6-3-5. Influence de la viscosité et la température:

$$\frac{D_i}{T} = \text{constante} \implies D_i \propto T$$

La diffusion est favorisée par:

- une faible viscosité de la solution
- une température élevée (2 à 3% par °C)

II.6.3.6. Diffusion superficielle

On a constaté expérimentalement que la vitesse du transfert des ions échangés est plus grande que la vitesse des ions qui ne le sont pas.

Ce phénomène est lié au transfert de matière dans une couche à la surface de l'échangeur.

On calcule le coefficient de diffusion superficielle d'après l'équation suivante: (23).

$$D_s = \frac{1}{2} \bar{v}_s x_s \exp(-E/RT)$$

D_s = Coefficient de diffusion superficielle

v_s = vitesse moyenne des ions

x_s = libre parcours moyen en phase superficielle

E = énergie d'activation de la diffusion superficielle

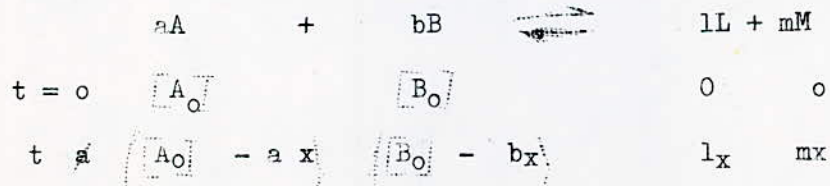
R = constante des gaz parfaits

T = température absolue en degré KELVIN

II - 6 - 4. Réaction d'échange : 1°/ vitesse de réaction

- a. Degré d'avancement d'une réaction :

soit la réaction chimique suivante :



La vitesse de la réaction est alors :

$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{a} \frac{d([A_0] - ax)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Elle est ainsi la même quelle que soit la substance envisagée.

Ecrivons que la vitesse possède les ordres α et β

$$\begin{aligned} v &= K [A]^\alpha [B]^\beta \\ &= K ([A_0] - ax)^\alpha ([B_0] - bx)^\beta \end{aligned}$$

L'équation cinétique s'obtient en égalant les deux expressions de la vitesse:

$$\frac{dx}{dt} = K ([A_0] - ax)^\alpha ([B_0] - bx)^\beta$$

b) vitesse de réaction dans le processus d'échange:

Pour l'échange d'ions Pb^{2+} de la solution par les ions M^+ de la bentonite, le processus est représenté par l'équation:



GILLILAND et BADDOUR (30) proposent une expression pour la vitesse de la réaction d'échange:

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = K \left(c(1 - \bar{c}) - \frac{\bar{c}}{K} (c_0 - c) \right)$$

où : C_0 = concentration initiale de Pb^{2+} de la solution (meq/cm³)

\bar{c} = " de l'ion Pb^{2+} dans la bentonite (meq/cm³)

c = " de Pb^{2+} dans la solution (meq/cm³)

K = constante de vitesse de la réaction

$$K = \frac{1}{\frac{a}{K_1} + \frac{C_0}{K_0 K_s}} = \frac{1}{R'_e + R'_s}$$

où : $R'_1 = \frac{K}{K_e}$: résistance dans la couche limite

$R'_s = \frac{C_0}{K_0 \cdot K_s}$: résistance dans la bentonite

a = capacité volumétrique de la résine (meq/cm³)

K_1 = coefficient de transfert de matière dans la solution

K_s = coefficient de transfert de matière dans la bentonite

$R'_0 = \frac{a}{K_e} + \frac{C_0}{K_0 K_s}$: détermine la résistance globalr de transfert de matière du procédé.

c. - Recherche de l'ordre d'une réaction: méthode des essais successifs:

On donne à la fonction $[A] = f(t)$ différentes représentations graphiques correspondant à différentes valeurs hypothétiques de l'ordre; par exemple on portera $[A]$ en fonction de t , ou bien $\log(A)$ en fonction de t , ou bien encore $1/[A]$. On reconnaît évidemment dans ces trois modes de représentation ceux qui conduisent à une droite, l'ordre de la réaction est respectivement 0, 1 ou 2. Par suite si pour le cas étudié, un des modes de représentation conduit à une droite, c'est que la vitesse possède l'ordre correspondant (27).

2°/ Constante d'équilibre :

En considérant la réaction d'échange (1); un nombre de cations M^+ quittant l'échangeur pour la phase liquide, le même nombre d'équivalents Pb^{2+} pénètrent dans l'échangeur. Une fois l'équilibre atteint, on constate que les concentrations relatives des ions $[M]_1 / [Pb]_1$ dans l'échangeur et $[M]_s / [Pb]_s$ dans la solution, ne sont pas identiques, ceci restant vrai quelque soient les ions considérés.

Le rapport entre ces deux concentrations est:

$$K_{Pb}^M = \frac{[M]_s / [Pb]_s}{[M]_1 / [Pb]_1} = \frac{[M]_s \times [Pb]_1}{[Pb]_s \times [M]_1}$$

K_{Pb}^M est appelé coefficient de partage ou d'équilibre.

Il varie en fonction de divers facteurs dont notamment la quantité d'ions déjà fixés.

La constante d'équilibre de l'échange a été définie par GILLILAND et BADDOUR (30) comme :

$$K = \frac{\bar{c} (C_0 - c)}{c (1 - \bar{c})}$$

Par définition, aussi, la constante d'équilibre est égale au rapport des constantes de vitesse des réactions directe et inverse (15):

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}$$

CHAPITRE III. PREPARATION DES ECHANTILLONS.

ACTIVATIONS
-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-

III-1. Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite utilisée.

III-1-1- Origine de l'échantillon.

La bentonite utilisée provient du site dénommé "Roussel" du gisement de Hamman Bouhrara à Maghnia.

III-1-2. Mesure du pH.

La connaissance du pH des suspensions argileuses est un des éléments importants de leur étude théorique. Au cours de nos mesures de pH, nous avons constaté que le pH d'une suspension argileuse dépend de sa concentration en argile pour les faibles valeurs de celle-ci, mais qu'il est pratiquement constant pour les teneurs dépassant 20 %. Le pH de notre suspension a été mesuré par la méthode électrométrique on a choisi un rapport sol sur eau égal à 1/2,5, les quantités étant exprimées en poids. Le résultat est pH= 7,5.

III-1-3. Colloïdalité.

Les argiles humides ou en suspension aqueuse concentrée ont un aspect gluant lié à leur plasticité. Une bonne colloïdalité donne une suspension d'argile stable, c'est-à-dire que l'argile est défloculée. Dans le cas contraire, les particules d'argile s'attirent et forment des agrégats: il y a floculation.

Mode opératoire.

On part d'un échantillon de 4g d'argile passé au tamis 0,2mm séchée jusqu'au poids constant qu'on met en suspension dans 100 ml d'eau avec 0,2 g d'oxyde de magnésium.

La suspension obtenue est laissée au repos pendant 24 heures, est déterminée

A l'expiration de ce délai, la colloïdalité (C) par la formule suivante:

$$C = 100 - V$$

C = Colloïdalité (ml)

100 = Volume d'eau versée (ml)

V = Volume de l'eau surnagente (ml).

Le résultat obtenu pour notre échantillon est :

$$C = 48 \text{ ml.}$$

III-1-4. Masse volumique.

Les bentonites, minéraux pulvérulents se mouillent irrégulièrement et ont tendance à emprisonner l'air. Nous avons, pour éviter cet inconvénient, adopté la méthode suivante pour mesurer la masse volumique de notre échantillon:

Nous mettons une masse m_b de bentonite broyée et séchée à 105-110 ° C dans un picnomètre taré que nous remplissons ensuite de benzène, liquide qui a la propriété de remplir les vides existants entre les particules de la bentonite sans la mouiller.

Nous plaçons le picnomètre dans une étuve sous vide pour dégazer l'échantillon. Cette opération dure 20 minutes environ.

Nous ajoutons ensuite la quantité de benzène nécessaire pour remplir le picnomètre que nous pesons alors.

La connaissance de la tare et de la masse volumique du benzène qui est 0,88 g/cm³ à 20 °C, nous permet d'accéder au poids de bentonite utilisé. Connaissant le volume du picnomètre, nous en déduisons la masse volumique cherchée par la formule suivante :

$$\rho_b = \frac{m_b}{V_T - V_L} = \frac{m_b}{V_T - \frac{m_L}{L}}$$

m_b = masse de bentonite (g)

m_L = masse de benzène utilisée (g)

L = densité du benzène (g/cm³)

V_T = volume du picnomètre.

La valeur trouvée est : $\rho_b = 2,613 \text{ g/cm}^3$

III-1-5. Pouvoir d'absorption.

La méthode utilisée est basée sur la détermination de la quantité de bleu de méthyl absorbé par 1g de bentonite.

Mode opératoire.

On fait bouillir durant 2 à 3 minutes une prise de 0,30 g de bentonite tamisée à 0,1 mm et séchée à 105 - 110° C avec 25 ml d'eau.

Après refroidissement de la suspension, on ajoute 1 ml de H₂SO₄ 0,5N et on agite; ensuite on ajoute toutes les 20 secondes 1 ml de bleu de méthyl concentré à 1 g/l, on agite puis à l'aide d'une fine baguette, on fait tomber une goutte de la suspension sur du papier filtre. L'indice d'un excès de colorant libre fera ressortir autour de la tâche sombre de la goutte une auréole bleue.

Le titrage est terminé si l'auréole bleue autour de la goutte ne disparaît pas au bout de 2 minutes.

Calcul de l'indice de l'absorption.

L'indice de l'absorption A est donné par

la formule suivante :

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

C: concentration de la solution de bleu de méthyl (mg·ml⁻¹)

V: volume de la solution de bleu de méthyl utilisé pour le tirage (ml)

m: masse de la bentonite utilisée (g)

La valeur obtenue est la suivante: A = 230 mg/g.

III-1-6. Surface spécifique. La méthode utilisée a été mise au point par Brunauer, Emmett et Teller (méthode B.E.T). Elle consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote à une température voisine de son point d'ébullition (+78 ° K) (195,4° C)

L'équation de l'isotherme est:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C \cdot P_0}$$

V: volume à (T.P.N) de gaz adsorbé à la pression P sur le solide donné

V_m: volume nécessaire pour former une couche monomoléculaire

P₀: tension de vapeur de l'adsorbant liquide

C: Constante

En portant $\frac{VP}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0} < 0,3$, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$ et de pente $\frac{C-1}{V_m C}$, d'où la détermination de V_m et C. Connaissant la surface couverte par une molécule, on détermine celle de l'adsorbant. La surface spécifique de notre échantillon a été mesurée dans le laboratoire du C.E.N. Le résultat est: S = 85,30 m²/g.

III-1-7. Composition chimique et structurale de l'argile.

L'analyse d'un échantillon du gisement "Roussel" de Maghnia a été effectuée par le laboratoire central de la SONAREM de Boumerdès.

III-1-7-1. Composition chimique.

La composition chimique a été déterminée par la méthode classique d'analyse des silicates. La silice totale a été dosée par gravimétrie après fusion au carbonate de sodium à 1000 °C pendant 10 à 15 minutes :

- le calcium a été déterminé par complexométrie à l'EDTA après élimination du fer sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ avec NH_4OH
- le sodium et le potassium ont été déterminés par spectrophotométrie de flamme.
- le titane a été dosé par colorimétrie.
- la perte au feu (P.A.F.) a été obtenue par calcination des échantillons à 1000 °C jusqu'à poids constant.

La P.A.F. comprend:

- H_2O
- CO_2
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Les résultats sont donnés sur le tableau N°6

T A B L E A U N ° 6

| composé | % composé |
|-------------------------|-----------|
| SiO_2 | 58,58 |
| Al_2O_3 | 20,87 |
| Fe_2O_3 | 2,22 |
| CaO | 1,42 |
| Mg O | 5,05 |
| Ti O_2 | 0,19 |
| $\text{Na}_2 \text{O}$ | 1,50 |
| $\text{K}_2 \text{O}$ | 0,56 |
| P.A.F. | 9,35 |
| T o t a l | 99,74 |

D'après cette analyse, la bentonite étudiée peut être considérée comme étant un alumino-silicate magnésium.

Tableau N° 6 Composition chimique de la bentonite " Roussel " à l'état naturel.

III-1-7-2. Composition structurale.

La composition structurale est donnée par analyse aux rayons X de l'échantillon. Le but de cette analyse est de vérifier l'appartenance de l'échantillon à la famille des argiles montmorillonitiques.

Les résultats sont donnés sur le tableau N° (7)

| minéraux argileux | | minéraux non argileux | | |
|----------------------|-------------|-----------------------|---------------|--------------|
| montmorillonite
% | illite
% | quartz
% | dolomite
% | calcite
% |
| 100 | - | Traces | - | - |

Notre argile est constituée uniquement de montmorillonite. Donc c'est bien une bentonite. Elle contient aussi des impuretés sous formes de traces.

III-2. Activation de la bentonite.

III-2-1. Généralités sur les activations.

Les propriétés des minéraux argileux qui déterminent leur emploi; sont étroitement liés à leur structure atomique; texture intercrystalline et composition, de ce fait, on est conduit à procéder à des modifications des propriétés physico-chimiques de ces substances pour obtenir une adaptation bien particulière à un emploi bien défini. Pour améliorer leur capacité sorptionnelle, il faut leur faire subir un traitement thermique ou chimique.

Le choix du traitement est essentiellement fonction du but de leur utilisation. Ainsi l'activation par attaque acide qui conduit à une permutation des cations échangeables se pratique de plus en plus sur les minéraux argileux afin d'améliorer ou d'étendre leur domaine d'emploi.

III-2-2. Activation acide de la bentonite.

L'attaque par l'acide conduit progressivement à une dissociation uniforme du réseau en début de réaction

c'est à dire un atome Si pour un atome Al; lorsque la solution est saturée en silicium, l'aluminium continue à se dissoudre et disparaît du réseau qui s'effondre alors.

En se basant sur la formule structurale proposée par Hoffman, Endell et Wilm figure (4), Ch. L. Thomas et ses collaborateurs ont expliqué l'amélioration de la capacité sorptionnelle des bentonites traitées par les acides. Cette amélioration serait due essentiellement à la formation de bentonite H⁺ qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium.

L'enlèvement 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⁺ situé dans l'espace interfoliaire qui confère le caractère acide aux argiles activées.

La figure (5) représente le schéma structurale de la transformation d'une cellule élémentaire de montmorillonite après activation.

D'autres chercheurs pensent que l'activité des argiles traitées par voie chimique est due au développement des pores (élargissement des micropores) après activation qui correspond à une croissance du volume monomoléculaire interne d'où l'augmentation de la surface spécifique.

III-2-3. Préparation des échantillons.

les échantillons de bentonite sont tout d'abord déshydratés par chauffage dans l'étuve à la température de 105-110°C jusqu'à poids constant (24 heures environ). Ceci permet d'éliminer une quantité importante d'eau fixée entre les feuillets de montmorillonite.

Cette déshydratation a pour conséquence une augmentation de la surface spécifique, ce qui permet une meilleure diffusion des cations H⁺ acides lors de l'activation. Nous procédons ensuite à un tamisage, au bout duquel, nous recueillons les fractions inférieures à 0,104 mm.

III-2-4. Mode opératoire.

Dans un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant on introduit par exemple 20 g de notre échantillon de bentonite broyée et séchée à 105-110 ° C et la solution d'acide sulfurique 10 % (en masse) dont le volume a été calculé d'après le rapport:

$$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ pur (g)}}{\text{bentonite sèche (g)}} = 50 \%$$

Mécanisme d'activation des montmorillonites d'après C.L Thomas

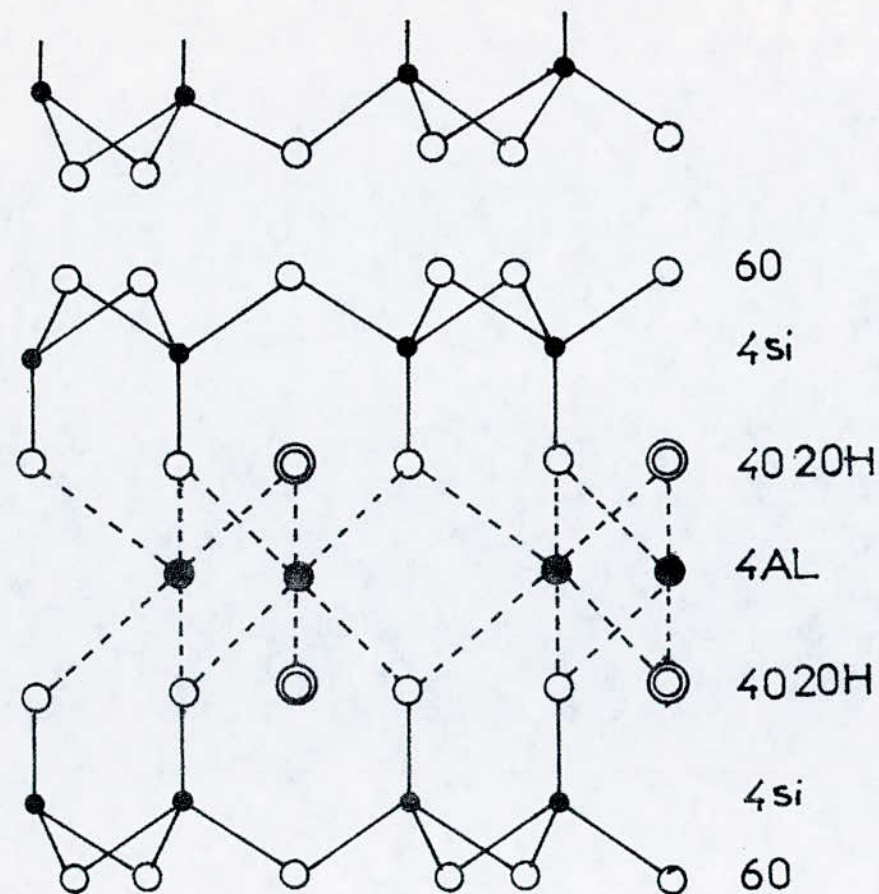


Fig 4 : Schéma Structural
proposé par HOFFMAN, ENDELL et WILM

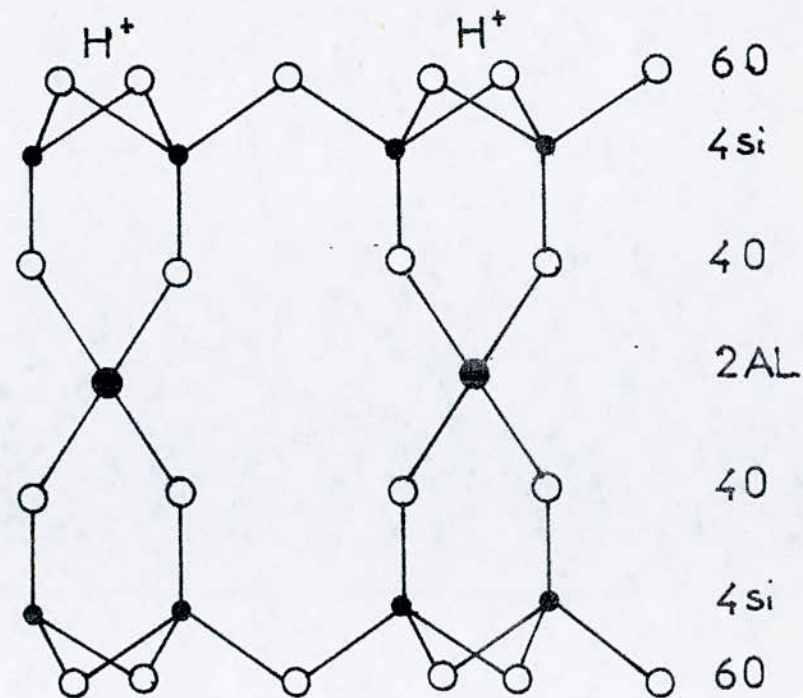
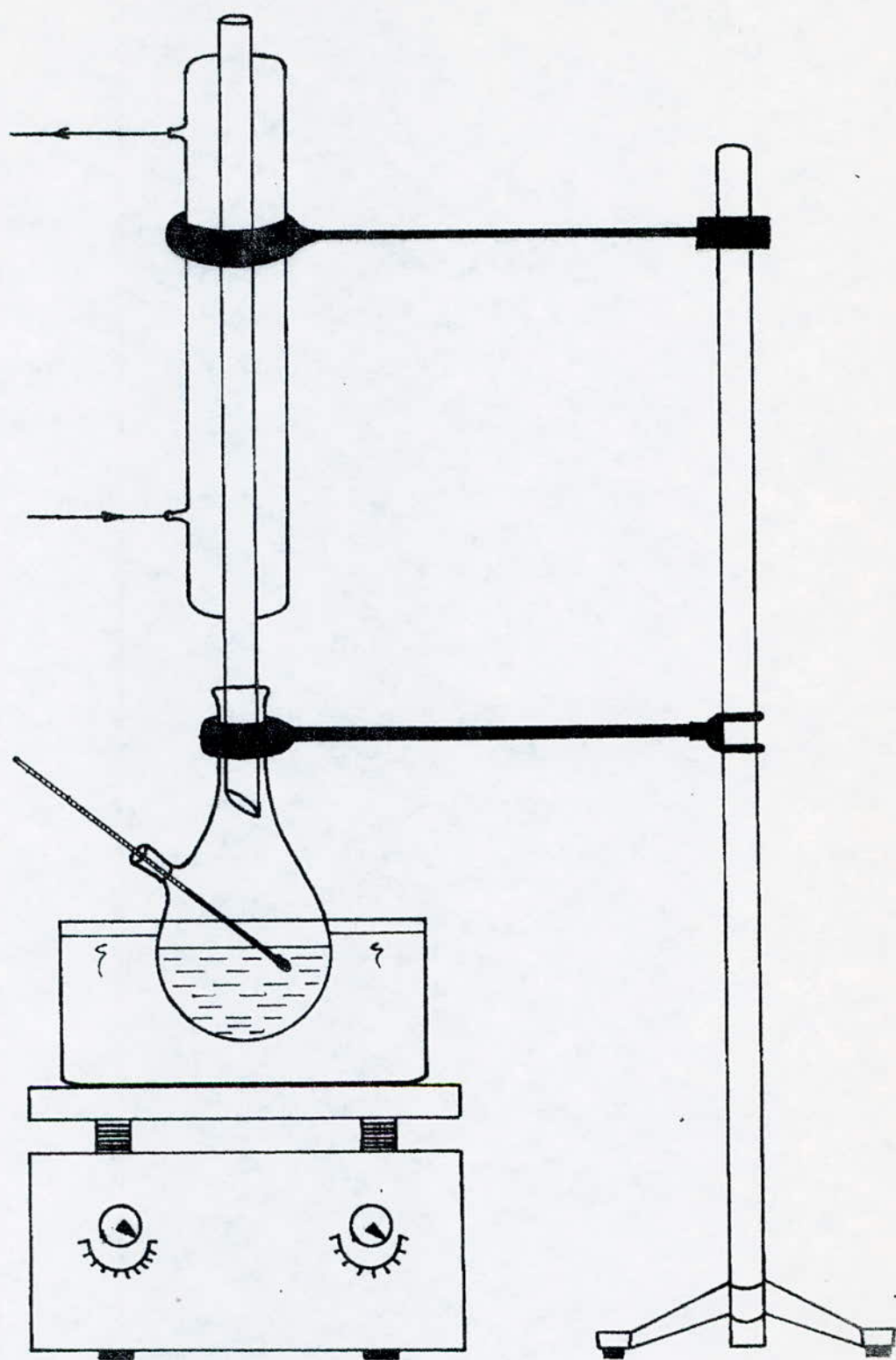


Fig 5 : Schéma Structural d'une
cellule élémentaire de montmoril-
lonite après activation acide



APPAREIL D'ACTIVATION ACIDE

Le ballon contenant la suspension est placé dans un bain marie dont la température est maintenue à 100 ° C durant tout le processus d'activation à l'aide d'une plaque chauffante munie d'un moteur magnétique créant une agitation dans le ballon. La température à l'intérieur de celui-ci est voisine de 98 ° C, température requise par une activation acide (12 %). Cette opération dure 6 heures environ. Le temps de contact étant déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 98°C. La bentonite activée est alors filtrée, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces d'acides. Le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus de réactions des sulfates (SO_4^{2-}) avec $BaCl_2$.

La bentonite bien lavée est alors séchée à 150 °C puis broyée et tamisée.

III-3. Etude des bentonites activées.

Cette étude porte sur une bentonite traitée dans les conditions optimales préalablement définies. La composition chimique est donnée par le tableau ci-dessous.

| composé | % composé |
|--------------------------------|-----------|
| SiO ₂ | 70,12 |
| Al ₂ O ₃ | 13,01 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,07 |
| Ca O | 0,30 |
| Mg O | 2,20 |
| Ti O ₂ | 0,15 |
| Na ₂ O | 0,45 |
| K ₂ O | 0,52 |
| P.A.F. | 12,19 |

T A B L E A U N ° 3

Ces résultats montrent que l'attaque par l'acide sulfurique de l'argile modifie sa composition chimique et sa structure:

- la silice n'est pas enlevée par l'acide.
- il y a élimination de Na, K, Ca, Al, Fe et Mg.

En nous basant sur l'hypothèse émise par Grin, on peut admettre que le départ de ces ions est le résultat d'une simple réaction de substitution ^{que} des cations échangeables ainsi des cations en position octaédrique par les protons H⁺ qui se trouvent en forte concentration dans la solution.

CHAPITRE IV. METHODE D'ANALYSE.
-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

IV-1- La spectrophotométrie d'absorption atomique (AA)

IV-1-1. Généralités.

La spectrophotométrie d'absorption atomique est basée sur le phénomène d'absorption d'énergie par des ions simples ou atomes (Pb^{2+} , Pb , Cu^{2+} , Cu , ...) en passant à l'état excité.

Lorsqu'un élément est porté à haute température, on observe un équilibre entre:

- Les atomes (ou ions) à l'état fondamental, d'énergie E_0
- Les atomes (ou ions) à l'état excité, E_j

Si N est le nombre total d'atomes dans la vapeur, N_0 se trouvent à l'état non excité et N_j à l'état excité.

$$N = N_0 + N_j ; \text{ or, on a toujours } N_0 \gg N_j$$

$$\text{On a : } \frac{N_0}{N_j} = \exp \left(\frac{\Delta E}{kT} \right)$$

où : ΔE : est l'énergie nécessaire à l'excitation

k : la constante de Boltzmann

T : la température (° K)

En spectrophotométrie AA, ce sont les atomes ou ions excités N_0 qui interviennent.

IV-1-2. Principe.

La solution renfermant l'ion à doser est aspirée dans une flamme au moyen d'un atomiseur (ou introduite dans un four) . La température de la flamme doit être évidemment aussi basse que possible, afin que N_j soit aussi faible que possible.

D'autre part un atome non excité (Pb par exemple), est capable d'absorber des photons identiques à ceux qu'il peut émettre à l'état excité.

Ainsi l'atome Pb excité émet des rayons monochromatiques dont la longueur d'onde est égale à 283,3 nm.

Si on envoie à travers la flamme (ou les vapeurs émises lors de la combustion dans un four) un rayon de cette longueur d'onde fourni par une lampe spéciale, dite à "cathode creuse", faite de l'élément à doser (la lampe à

Pb, émet des rayons : $\lambda = 283,3 \text{ nm}$).

Ce rayon est absorbé, proportionnellement à la concentration des particules Pb dans la flamme selon la loi de Lambert - Beer : ^

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = K.l.C$$

I_0 : intensité du rayon émis

I : intensité du même rayon à la sortie de la flamme

K : coefficient d'absorption atomique (en l/atome-g) = f(T,P,nature de l'élément)

C : concentration des particules

l : épaisseur de la lame de solution.

IV-1-3. Avantages et inconvénients de la méthode.

a)- avantages :

- peu d'effet gênant
- ions étrangers sans effet notables
- grande sélectivité
- dosage très rapide
- faible quantité d'échantillon nécessaire au dosage

b)- inconvénients :

- source lumineuse nécessaire pour chaque élément
- limitée au dosage des éléments
- peu précise pour les concentrations élevées (nécessité de procéder à des dilutions.)
- influence du milieu (viscosité)

IV-1-4. Appareil et conditions d'utilisations.

Les caractéristiques de l'appareil utilisé ainsi que les conditions opératoires sont données ci-après:

La technique est applicable aux eaux peu chargées en matières organiques. Des teneurs inférieures à 5 mg/l en Cr^{6+} , Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cs, et Fe n'interfèrent pas.

Nos mesures sont stables et n'indiquent l'existence d'aucune interférence.

L'appareil Perkin-Elmer à monofaisceau a été utilisé.

| | |
|-------------------------|--------------------------|
| appareil | PERKIN-ELMER. MODELE 300 |
| sensibilité | 1 ‰ |
| combustible | acétylène-air |
| pression de l'acétylène | 0,7 Kg/cm ² |
| pression d'air | 2,2 Kg/cm ² |
| longueur d'onde(Pb) | = 283,3 nm |
| domaine de linéarité | 0,5 à 20 ug/ml |

IV-1-5. Courbe d'étalonnage.

Les résultats de l'étalonnage du Pb. présent dans les solutions de nitrate de plomb de concentration variant de 1mg/l à 20 mg/l sont consignés dans le tableau suivant:

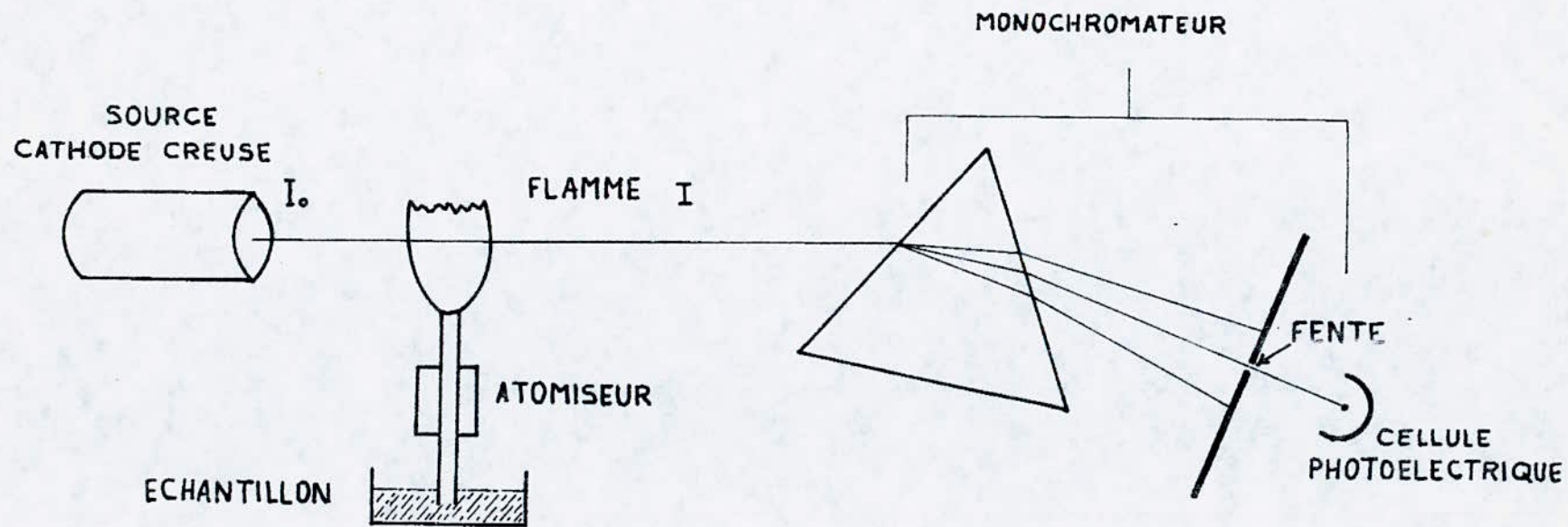
| Conc. en plomb
(mg / l) | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 15 | 20 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Absorbance | 0,007 | 0,015 | 0,031 | 0,050 | 0,061 | 0,069 | 0,122 | 0,145 |

L'équation de la droite d'étalonnage est donnée par :

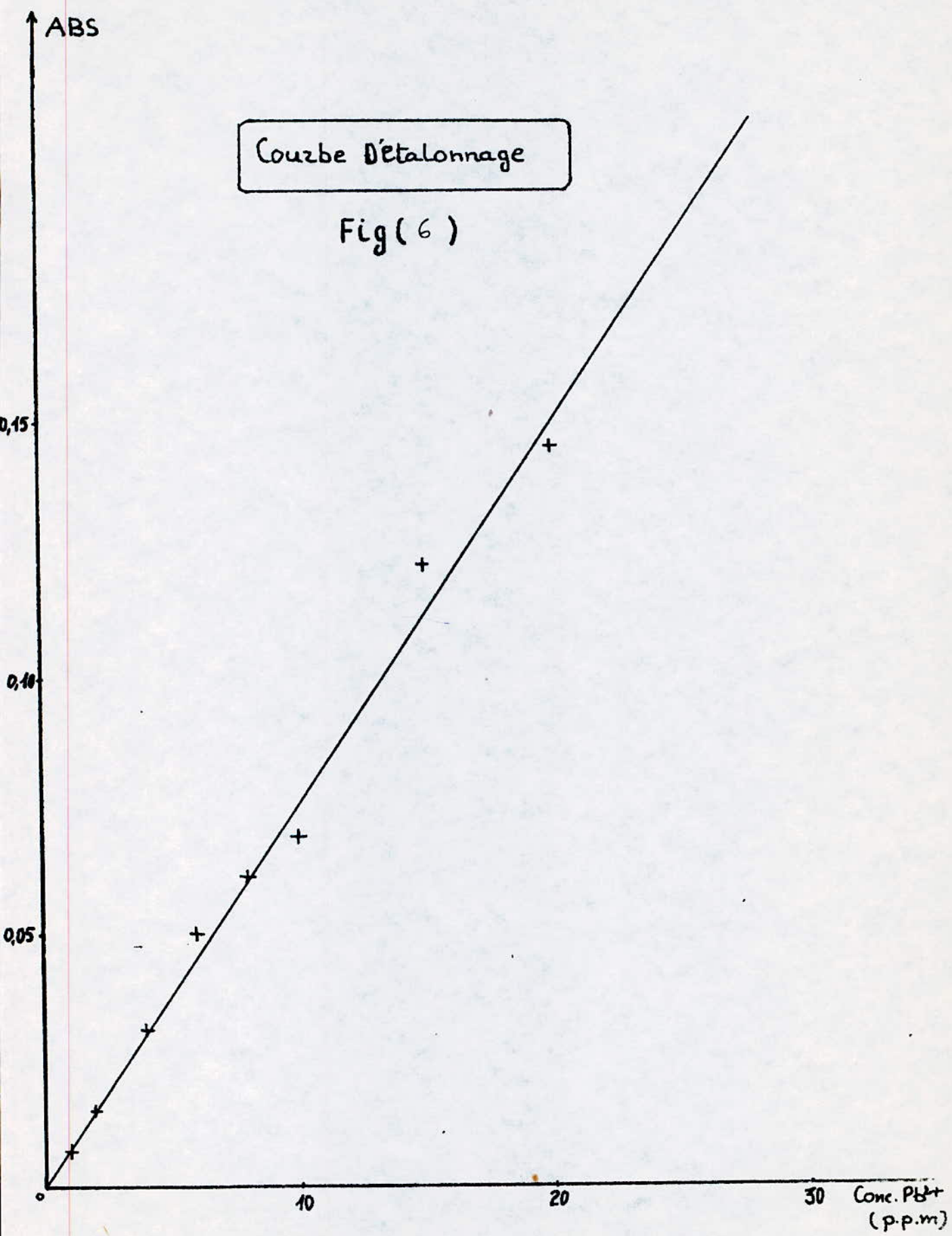
$$(ABS) = 0,00744(CONC) + 0,0011$$

avec un coefficient de corrélation : $r = 0,995$

Le graphe N° (6) représente cette droite.



PRINCIPAUX COMPOSANTS D'UN APPAREIL D'ABSORPTION ATOMIQUE



CHAPITRE-V- ETUDE DE LA FIXATION DU PLOMB SUR LA BENTONITE
-o-

Résultats expérimentaux.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé des solutions artificielles de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ préparées au laboratoire. Les réactifs et l'eau distillée utilisés pour la préparation des solutions sont exempts de plomb.

Le plomb a été dosé par absorption atomique à Flamme.

V-1. Fixation du Pb^{2+} en fonction de la concentration de H_2SO_4 d'activation.

a). Conditions opératoires.

Le but de cette étude est de rechercher la valeur de la concentration de H_2SO_4 d'activation de la bentonite pour laquelle la fixation du Pb^{2+} est maximum. Cette expérience a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes:

concentration initiale en Pb^{2+} : 150mg/l et 50 mg/l

volume de la solution $Pb(NO_3)_2$ à traiter : 200ml

temps de contact : 6h

masse de bentonite: 4g

à la température : 20 ° C

La bentonite activée comme indiquée au paragraphe (II-2) est mise en contact avec la solution de $Pb(NO_3)_2$ dans un ballon muni d'un agitateur pour la maintenir en suspension.

Au bout de six heures, on filtre sur bûchner. Le filtrat obtenu est analysé par absorption atomique.

Les concentrations des solutions d'acide H_2SO_4 utilisées pour l'activation sont les suivantes:

5% . 10% . 15% . 20% . 25% . (% en masse).

correspondant respectivement aux normalités:

1,04N . 2,14N . 3,30N . 4,50N . 5,8N .

Une première expérience avec de la bentonite naturelle à 105 ° C a été faite

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux n° (9 - 10)

Tableau N° (9)

Concentration initiale: 150 mg/l en Pb⁺⁺
 -o-

| concentration de H ₂ SO ₄
d'activation | | quantité de Pb ⁺⁺ fixée
en | | rendement
d'épuration
% |
|---|--------------|--|------|-------------------------------|
| % en masse | normalité(N) | mg/l | mg/g | |
| Bentonite naturelle | | 150 | 7,50 | 100 |
| 5% | 1,04 | 134,4 | 6,72 | 89,6 |
| 10% | 2,14 | 118 | 5,90 | 78,7 |
| 15% | 3,30 | 110,7 | 5,54 | 73,8 |
| 20% | 4,50 | 102 | 5,10 | 68 |
| 25% | 5,80 | 91 | 4,55 | 60,7 |

Tableau N° (10)

Concentration initiale: 50mg/l
 -o-

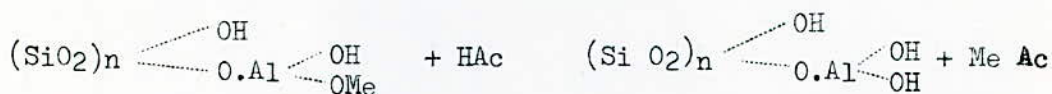
| concentration de H ₂ SO ₄
d'activation | | quantité de Pb ⁺⁺ fixée
en | | rendement
d'épuration
% |
|---|--------------|--|------|-------------------------------|
| % en masse | normalité(N) | mg/l | mg/g | |
| Bentonite naturelle | | 50 | 2,5 | 100 |
| 5% | 1,04 | 49,2 | 2,46 | 98,4 |
| 10% | 2,14 | 48,3 | 2,42 | 96,6 |
| 15% | 3,30 | 47,5 | 2,38 | 95 |
| 20% | 4,50 | 47,1 | 2,36 | 94,2 |
| 25% | 5,80 | 46,7 | 2,34 | 93,4 |

b)- Interprétation.

La figure(7) montre que l'activation de la bentonite par l'acide H₂SO₄ diminue son pouvoir de fixation envers le plomb. Il est donc plus économique de considérer la fixation du plomb sur une bentonite naturelle pour la suite de notre travail.

Par ailleurs, ce phénomène anormal peut s'expliquer soit par une sélectivité de la bentonite meilleure pour l'ion H⁺ (bien que ce dernier soit caractérisé par une grande mobilité) soit par une modification de la structure de la bentonite: en effet, d'après G.V. Austerwell -(10)-, tous les échangeurs de cations minéraux, tant naturels que synthétiques, présentent l'inconvénient très grave, de ne pouvoir être employés qu'à des pH de 7 ou supérieurs à 7.

Dès qu'il y a des ions H⁺ présents dans une solution (HAc) ils échangent avec les cations des silicoaluminates; cet échange peut être représenté par la réaction suivante:



C'est-à-dire qu'il se forme de l'acide silicoaluminique.

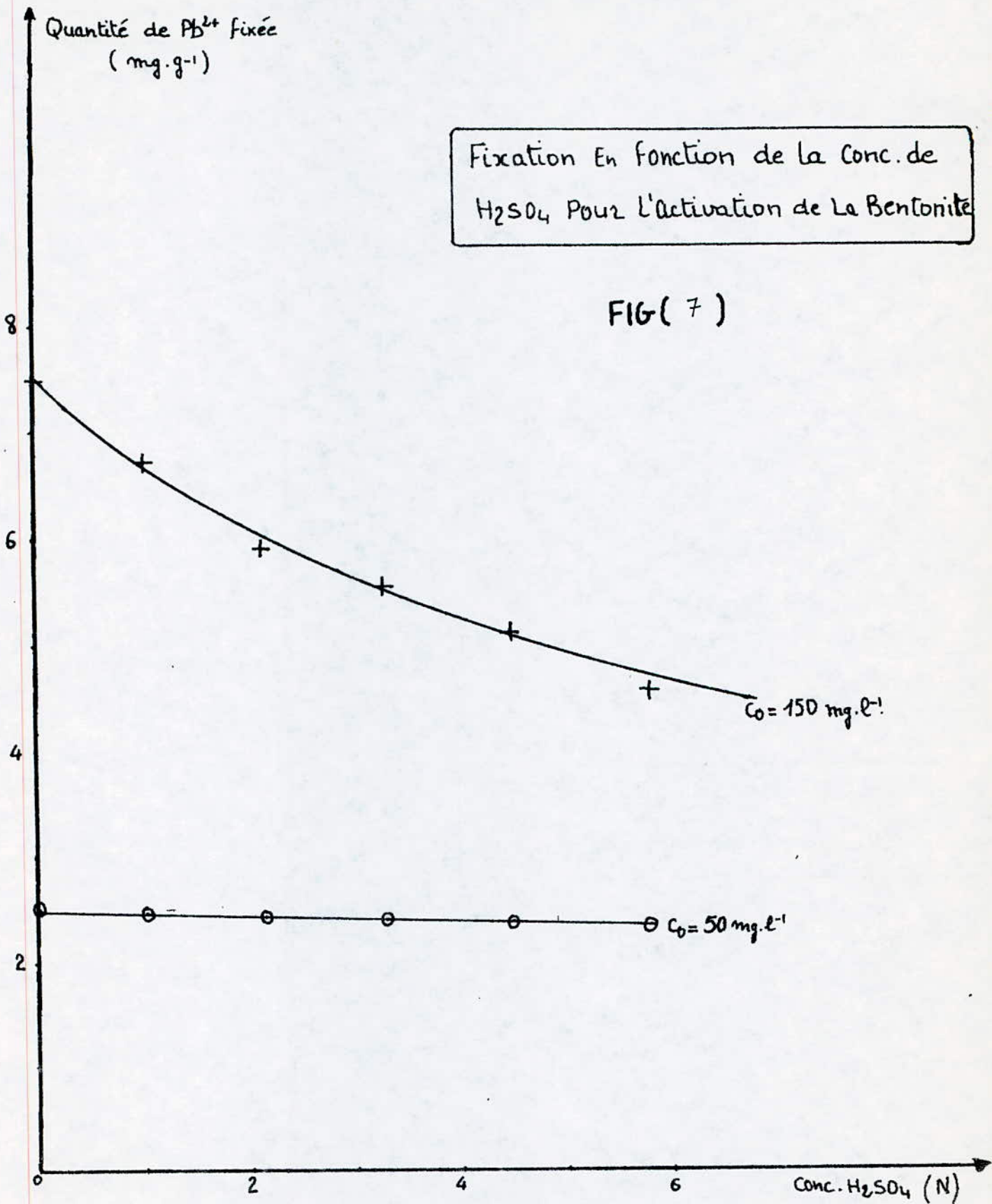
Or, celui-ci est parfaitement instable, et se décompose en gel d'hydrate et gel de silice, selon l'équation:



Comme aucun des deux gels formés ne possède d'ions vraiment échangeables la réaction ainsi décrite correspond à la destruction de l'échangeur d'ions et la capacité de fixation envers un autre ion par réaction d'échange diminue

Fixation En fonction de la Conc. de H_2SO_4 Pour l'activation de La Bentonite

FIG (7)



V-2. Détermination du rapport optimal bentonite(g)/solution(ml)

a). Conditions opératoires.

Pour la détermination de ce rapport optimal, nous avons fixé le volume de la solution à traiter constant, égal à 200 ml et nous avons fait varier la masse de bentonite sous deux formes, une fois activée chimiquement avec H_2SO_4 (10% en masse) et une fois naturelle séchée à $105^\circ C$. Les masses suivantes ont été choisies:

0,5g , 1g , 1,5g , 2g , 3g , 4g.

Les conditions opératoires sont les suivantes:

Durée de contact : 6heures.

Concentration initiale: 50-150 et 200mg/l en Pb^{++} de pH initial : 5,15 et 5,2 - 5,6 respectivement.

A la température ambiante.

b). Interprétation.

L'examen des graphes représentés sur les figures (8-9.10) montre que:

Pour la bentonite naturelle, la valeur du rapport bentonite (g)/solution(ml) influe peu sur le rendement de fixation de Pb, lorsque la solution est faiblement concentrée, le pH est neutre, il varie peu: l'échange se fait probablement avec des ions neutres (Na^+ , K^+)

Pour la bentonite activée, le rendement de fixation du Pb augmente avec le rapport. Cependant le taux de fixation (mg/g) diminue, lié à une diminution du pH qui correspond probablement au passage des ions H^+ en solution.

Pour les fortes concentrations, le taux d'épuration augmente avec l'augmentation de la masse de bentonite à pH neutre. Pour la bentonite naturelle, le taux d'échange et le taux d'épuration sont les plus intéressants.

Pour la bentonite activée, la diminution du pH met en évidence l'échange prédominant avec des ions H^+ et il peut être rendu responsable de la plus grande stabilité des ions Pb^{++} en solution.

On remarque qu'avec une masse faible de bentonite naturelle, on arrive à obtenir une eau conforme aux rejets dans la nature.

Tableau N° (11)

Concentration initiale 50 mg/l

Bentonite naturelle séchée à 105°C

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

| masse de bentonite (g) | quantité de Pb ²⁺ fixée en | | | pH Final |
|--------------------------|---------------------------------------|------|------|----------|
| | rendement% | mg/l | mg/g | |
| 0,5 | 98 | 49 | 19,6 | 6,9 |
| 1 | 99 | 49,5 | 9,9 | 7 |
| 2 | 100 | 50 | 5 | 7 |
| 3 | 100 | 50 | 3,33 | 7,2 |
| 4 | 100 | 50 | 2,5 | 7,25 |

Tableau N° (12)

Concentration initiale :50mg/l

Bentonite activée avec H₂SO₄ (10 %)

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

| masse de bentonite (g) | quantité de Pb ²⁺ fixée en | | | pH final |
|--------------------------|---------------------------------------|------|-------|----------|
| | rendement% | mg/l | mg/g | |
| 0,5 | 78,8 | 39,4 | 15,76 | 4,3 |
| 1 | 85 | 42,5 | 8,5 | 3,8 |
| 1,5 | 87 | 43,5 | 5,8 | 4,0 |
| 2 | 90 | 45 | 4,5 | 3,9 |
| 3 | 94,4 | 47,2 | 3,15 | 4,1 |
| 4 | 97,8 | 48,9 | 2,45 | 4,15 |

Tableau N° (13)

Concentration initiale : 150mg/l

Bentonite naturelle séchée à 105 ° C

-o-

| masse de entonite (g) | quantité de Pb++ fixée en | | | pH final |
|-----------------------|---------------------------|-------|-------|----------|
| | rendement % | mg/l | mg/g | |
| 0,5 | 80,8 | 121,2 | 48,48 | 5,6 |
| 1 | 97,3 | 146 | 29,2 | 6,2 |
| 2 | 99,8 | 149,7 | 14,97 | 6,4 |
| 3 | 100 | 150 | 10 | 6,5 |
| 4 | 100 | 150 | 7,5 | 6,55 |

Tableau N° (14)

Concentration initiale : 150 mg/l

Bentonite activée avec H₂SO₄ (10 %)

-o-

| masse de bentonite (g) | quantité de Pb++ fixée en | | | pH final |
|------------------------|---------------------------|-------|-------|----------|
| | rendement% | mg/l | mg/g | |
| 0,5 | 36,3 | 54,4 | 21,76 | 3,7 |
| 1 | 52,5 | 78,8 | 15,76 | 3,9 |
| 1,5 | 58,8 | 88,2 | 11,76 | 3,55 |
| 2 | 69,8 | 104,7 | 10,47 | 3,6 |
| 3 | 72,4 | 108,6 | 7,24 | 3,1 |
| 4 | 77 | 115,4 | 5,77 | 3,4 |

Tableau N ° (15)

Concentration initiale: 200mg/l

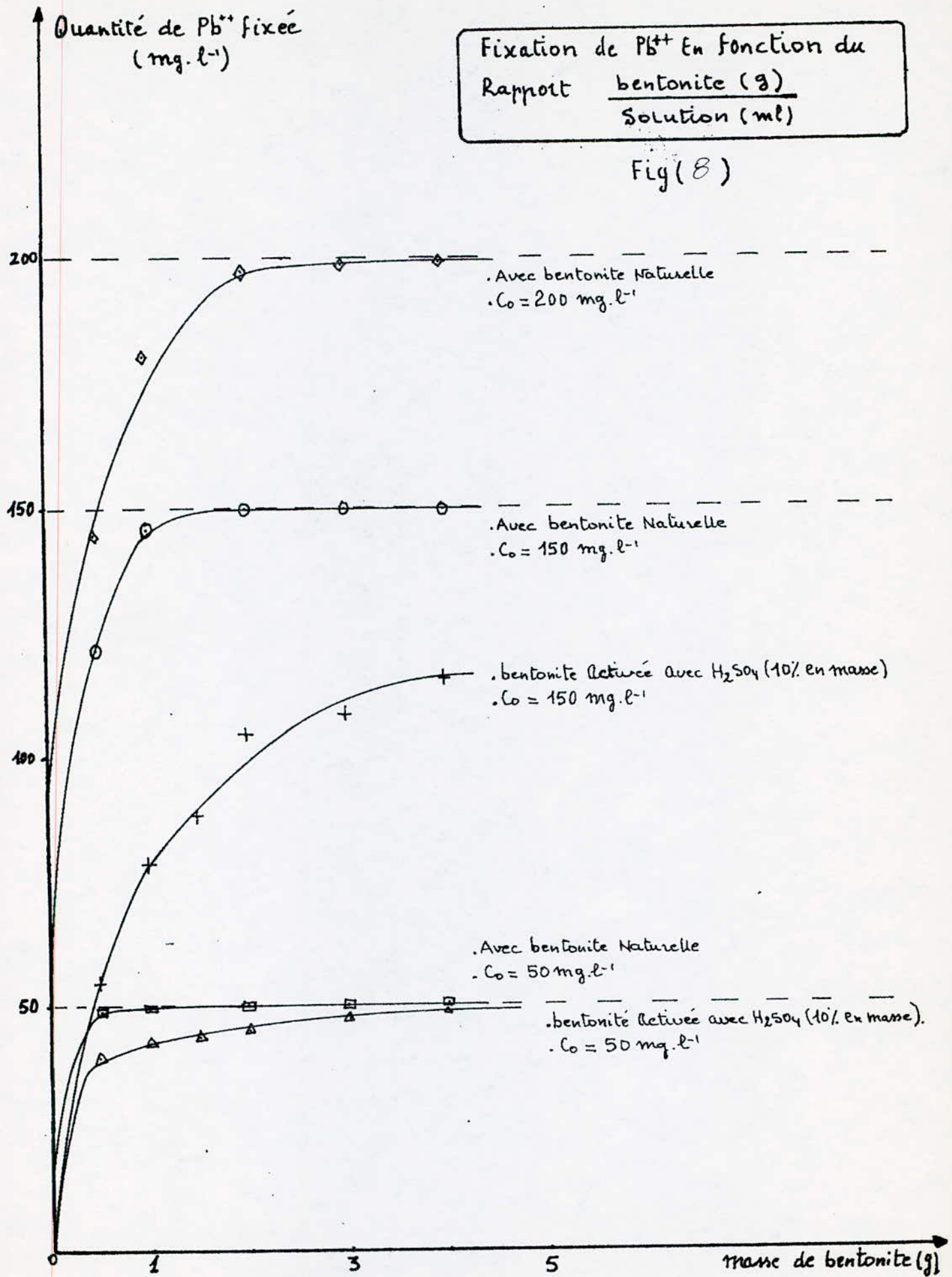
Bentonite naturelle séchée à 105°C

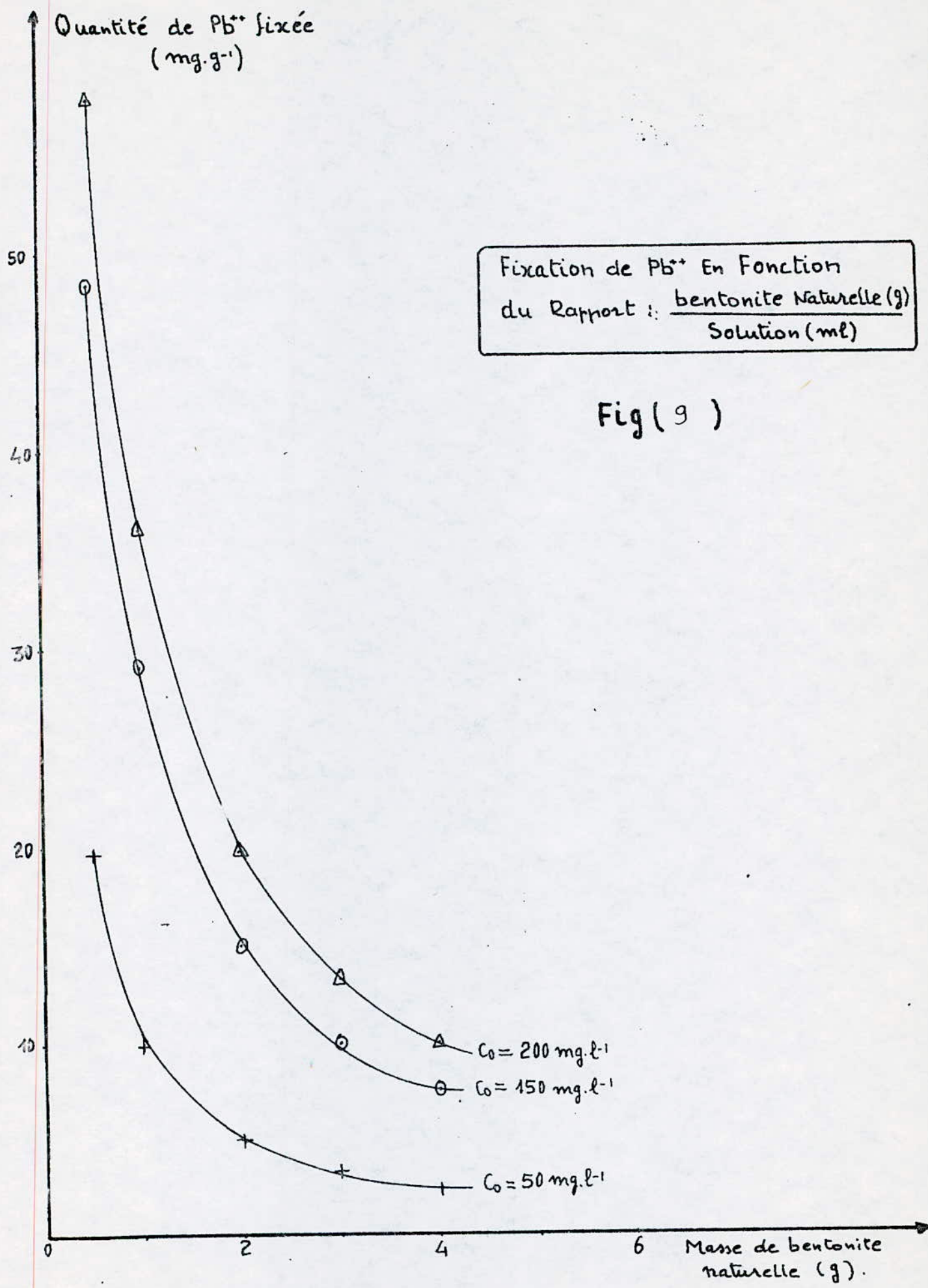
-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

| masse de bentonite (g) | quantité de Pb fixée en | | | pH final |
|--------------------------|-------------------------|-------|-------|----------|
| | rendement% | mg/l | mg/g | |
| 0,5 | 72,4 | 144,8 | 57,92 | 5,3 |
| 1 | 90,15 | 180,3 | 36,06 | 5,7 |
| 2 | 98,85 | 197,7 | 19,77 | 6,0 |
| 3 | 99,35 | 198,7 | 13,25 | 6,1 |
| 4 | 99,75 | 199,5 | 9,98 | 6,3 |

Fixation de Pb^{++} En fonction du
 Rapport $\frac{\text{bentonite (g)}}{\text{Solution (ml)}}$

Fig(8)

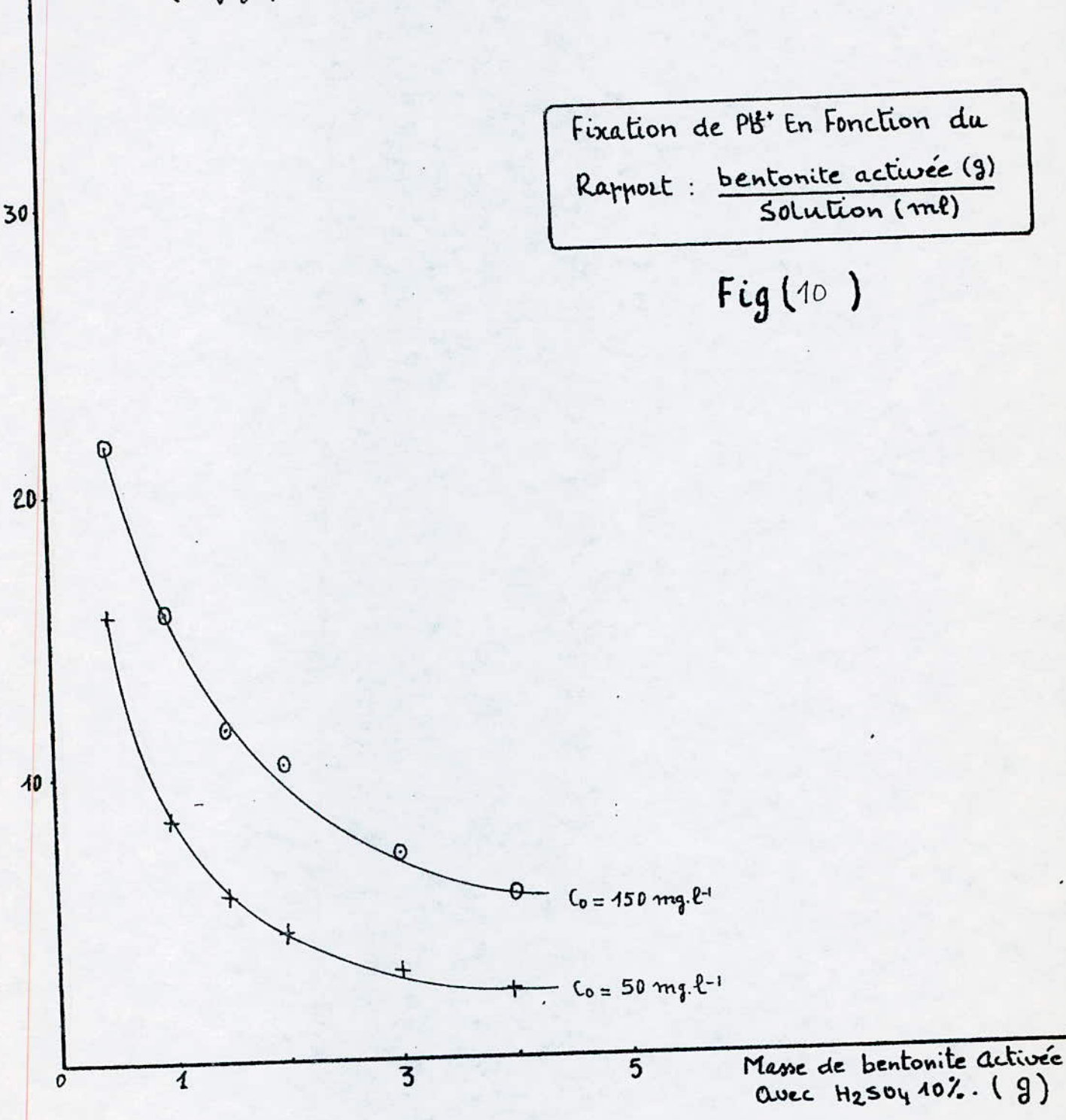




Quantité de Pb^{2+} Fixée
($mg \cdot g^{-1}$)

Fixation de Pb^{2+} En Fonction du
Rapport : $\frac{\text{bentonite activée (g)}}{\text{Solution (ml)}}$

Fig (10)



V-3. etude de la cinétique d'échange.

a). Conditions opératoire.

Cette étude est faite par la mesure de la quantité de cations Pb^{++} fixés sur la bentonite naturelle séchée à $105^{\circ}C$ en fonction de la durée de contact solide-liquide. Les temps de contact choisis sont:

10mn, 20mn, 30mn, 1h, 2h, 3h, 4h, 6h, 8h, 15h.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'est déroulée la fixation sont:

- concentrations initiales en Pb^{++} 50-150-200mg/l
- masse de bentonite naturelle séchée à $105^{\circ}C$, respectivement 0,5-1 et 1,5g
- volume de la solution à traiter: 200ml
- à la température ambiante : $18^{\circ}C$

La masse m de bentonite naturelle séchée à $105^{\circ}C$ a été mise en contact avec le volume V de la solution à traiter, avec agitation modérée, à l'aide d'un barreau magnétique. Cette opération est répétée pour chacune des concentrations initiales en Pb^{++} et pour chacun des temps de contact cités ci-dessus. Les résultats sont portés sur les tableaux N° (16-17-18°)

b)- Interprétation.

Les courbes de la cinétique de fixation des cations Pb^{++} sur la bentonite, figure(11) montrent que la réaction d'échange est très rapide, elle est pratiquement totale après 30mn de contact. En effet, la bentonite a fixé 99%-94,7%- et 94,75% pour les concentrations initiales de 50-150- et 200mg/l respectivement.

Si le temps de contact augmente au-delà de 4h, on observe une réaction inverse: repassage des cations Pb^{++} en solution. Entre $t=30mn$ et $t=4h$, la réaction d'échange est très lente. Ceci est sûrement dû au fait que la plupart des sites d'échanges étant déjà occupés, le cation Pb^{++} met plus de temps pour rechercher son site d'échange et se fixer.

c)- Détermination de la loi d'échange.

La représentation graphique du logarithme de la quantité de cations Pb^{++} fixés en fonction du temps pour $t < 2h$ correspondant à la réaction directe et celui de la quantité de Pb^{++} repassant en solution pour $4h < t < 10h$ correspondant à la réaction inverse, conduit dans les deux à une droite dont l'équation est de la forme:

$$Q = \exp (At + B).$$

Tableau N ° (16)

Concentration initiale: 50 mg/l En Pb⁺⁺

-e-o-

| temps de contact
(h) | quantité de Pb ⁺⁺ fixée
en | | rendement
d'épuration(%) |
|---------------------------|--|-------|------------------------------|
| | mg/l | mg/g | |
| 0,167 | 48,5 | 19,4 | 97 |
| 0,5 | 49,5 | 19,8 | 99 |
| 1 | 49,7 | 19,88 | 99,4 |
| 2 | 49,998 | 20 | 99,99 |
| 4 | 49,5 | 19,8 | 99 |
| 6 | 49 | 19,6 | 98 |
| 10 | 48 | 19,2 | 96 |
| 15 | 47,7 | 19,08 | 95,4 |

Tableau N ° (17)

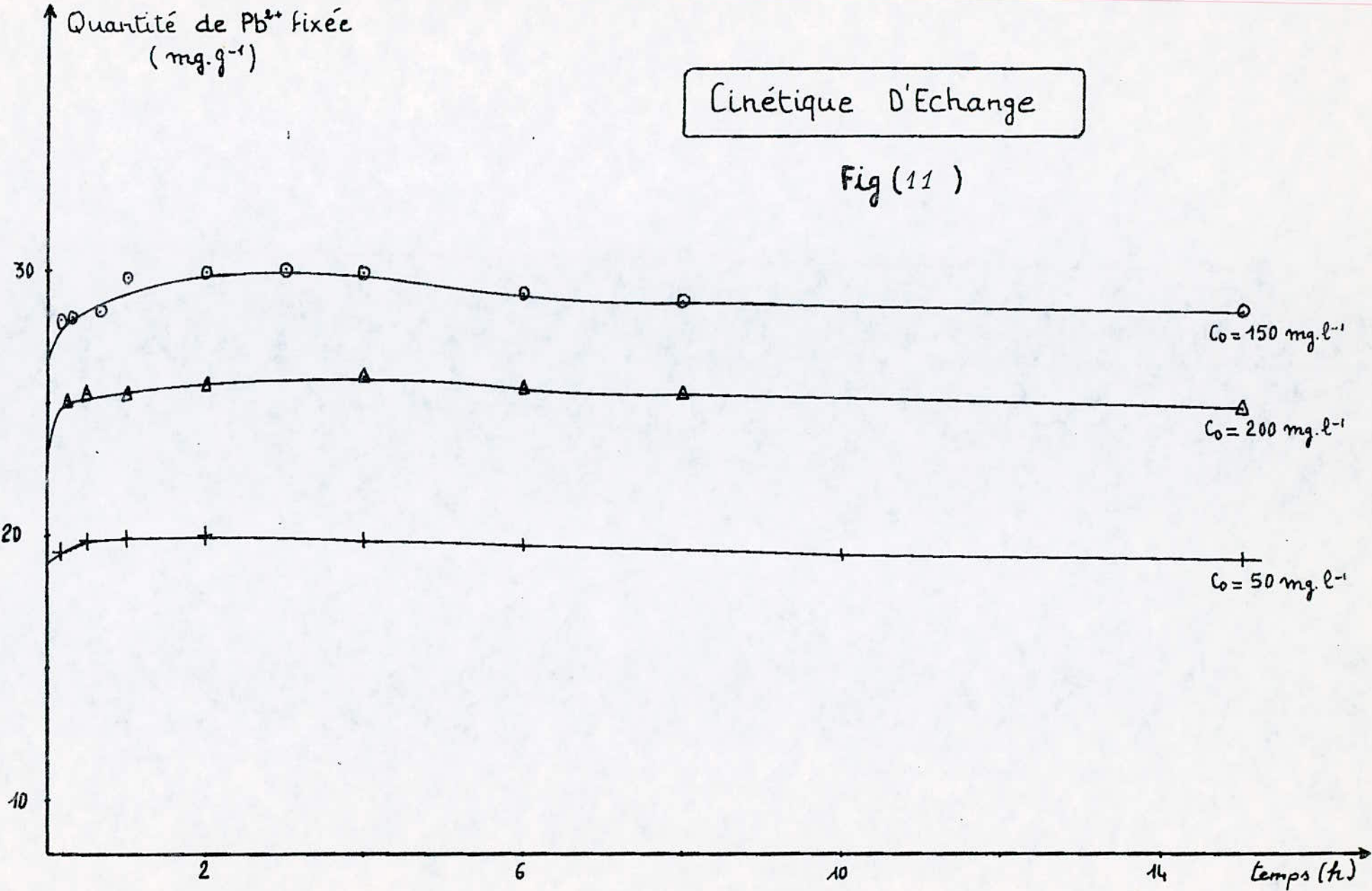
Concentration initiale: 150 mg/l en Pb⁺⁺

-o-

| temps de contact
(h) | quantité de Pb ⁺⁺ fixée
en | | rendement
d'épuration
(%) |
|---------------------------|--|-------|-----------------------------------|
| | mg/l | mg/g | |
| 0,167 | 140,1 | 28,02 | 93,4 |
| 0,33 | 141 | 28,2 | 94 |
| 0,5 | 142 | 28,4 | 94,7 |
| 1 | 144 | 28,8 | 96 |
| 2 | 147,2 | 29,44 | 98,1 |
| 3 | 149,99 | 30 | 99,99 |
| 4 | 148,4 | 29,68 | 98,9 |
| 6 | 145,3 | 29,06 | 96,8 |
| 8 | 144 | 28,8 | 96 |
| 15 | 142 | 28,4 | 94,7 |

Tableau N° (18)
Concentration initiale: 200 mg/l en Pb⁺⁺

| temps de contact
(h) | quantité de Pb ⁺⁺ fixée
en | | rendement
d'épuration
(%) |
|---------------------------|--|-------|-----------------------------------|
| | mg/l | mg/g | |
| 0,25 | 188,1 | 25,08 | 94,05 |
| 0,5 | 189,5 | 25,27 | 94,75 |
| 1 | 189,9 | 25,32 | 94,95 |
| 2 | 192,1 | 25,61 | 96,05 |
| 4 | 194,5 | 25,93 | 97,25 |
| 6 | 190,9 | 25,45 | 95,45 |
| 8 | 189,9 | 25,32 | 94,95 |
| 15 | 186,1 | 24,81 | 93,05 |



Q = quantité de Pb⁺⁺ fixée ou repassant en solution (mg/l)

t = temps de contact.

A et B constantes.

* Co = 50 mg/l en Pb⁺⁺

| | | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| t(h) | 0,167 | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 10 |
| Ln Q | 3,88 | 3,902 | 3,906 | 3,912 | 3,902 | 3,892 | 3,87 |

La représentation graphique de $\text{Ln}Q = f(t)$ a donné:

- pour $t \leq 2h$: l'équation de la réaction directe:

$$\text{Ln} Q_{d1} = 0,0144t + 3,8867 \quad \text{ou}$$

$$Q_{d1} = K \exp B_{d1} t = 48,75 \exp(0,014t)$$

avec un coefficient de corrélation : $r = 0,827$

- pour $4 \leq t \leq 10h$: l'équation de la réaction inverse:

$$\text{Ln} Q_{i1} = -0,00536t + 3,924 \quad \text{ou}$$

$$Q_{i1} = 50,58 \exp(-0,00536t)$$

avec $r = 0,999$

* Co = 150 mg/l en Pb⁺⁺

| | | | | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|
| t(n) | 0,167 | 0,33 | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 |
| Ln Q | 4,94 | 4,948 | 4,956 | 4,97 | 4,99 | 5,01 | 4,999 | 4,978 | 4,969 |

La représentation graphique de $\text{Ln} Q = f(t)$ a donné:

-pour $t \leq 3h$: l'équation de la réaction directe:

$$\text{Ln} Q_{d2} = 0,0237t + 4,94$$

$$\text{ou } Q_{d2} = 139,95 \exp(0,0237t)$$

avec $r = 0,99$

-pour $4 \leq t \leq 8h$: l'équation de la réaction inverse:

$$\text{Ln} Q_{i2} = -0,0075t + 5,027$$

$$\text{ou } Q_{i2} = 152,48 \exp(-0,0075t)$$

avec $r = 0,97$.

* $C_0 = 200 \text{ mg/l}$ en Pb^{++}

| | | | | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t(h) | 0,25 | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| Ln Q | 5,237 | 5,244 | 5,246 | 5,258 | 5,270 | 5,252 | 5,246 |

La représentation graphique de $\text{Ln } Q = f(t)$ a donné :

- pour $t \leq 2\text{h}$: l'équation de la réaction directe

$$\text{Ln } Q_{d3} = 0,011t + 5,236$$

$$\text{ou } Q_{d3} = 187,92 \exp(0,011t)$$

avec $r = 0,98$

Pour $4 \leq t \leq 8\text{h}$: l'équation de la réaction inverse :

$$\text{Ln } Q_{i3} = - 0,006t + 5,3$$

$$\text{ou } Q_{i3} = 198,7 \exp(- 0,006t)$$

avec $r = 0,96$

L'équation moyenne de la réaction directe est

$$Q_d = K_{dm} \exp(B_{im}t) = K_{dm} \exp(0,016t)$$

$$Q_d \approx \exp(0,016t)$$

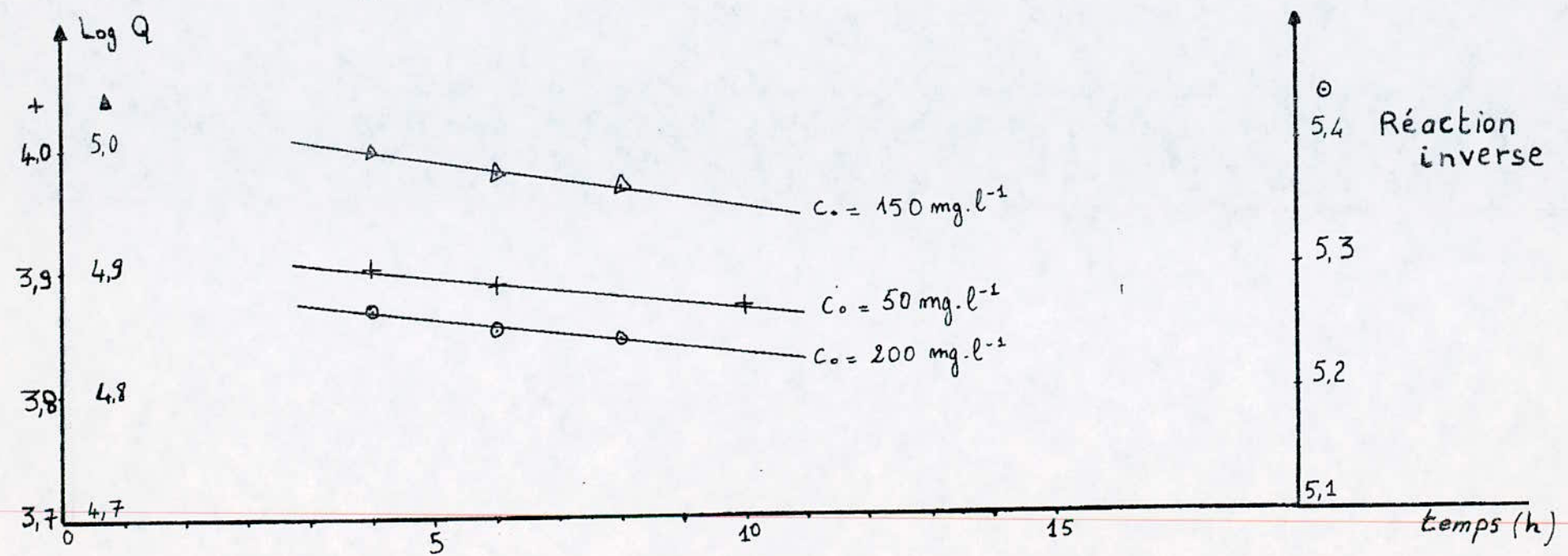
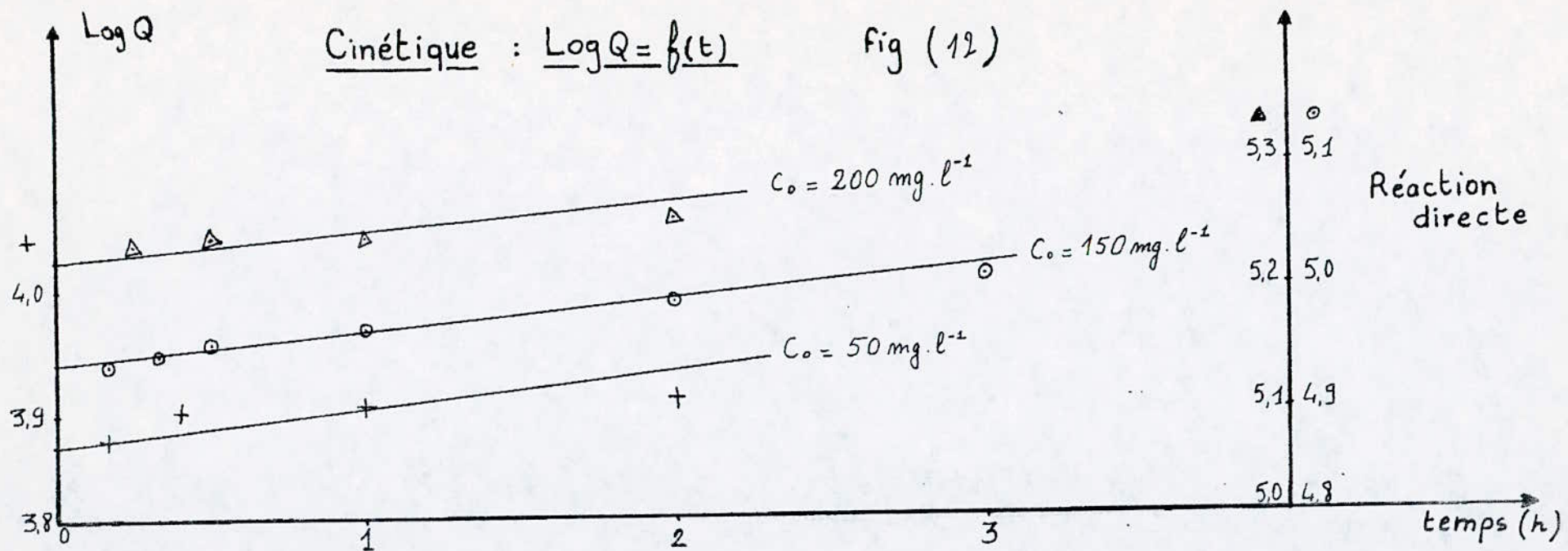
L'équation moyenne de la réaction inverse est :

$$Q_i = K_{im} \exp(B_{im}t) = K_{im} \exp(- 0,0063t)$$

$$Q_i \approx \exp(- 0,0063t)$$

Le facteur de proportionnalité dans les deux équations dépend de la valeur de la concentration initiale.

Le coefficient B dépend du coefficient de diffusion global de Pb^{++}



V-4: influence du Ph sur la fixation du Pb⁺⁺ sur la bentonite.

Pour étudier cette influence, le PH des solutions de Pb (NO₃)₂ a été varié avec des solutions de HCl(0,1N) et de NaOH(0,25N).

La bentonite utilisée est naturelle,, séchée à 105 ° C et passée au tamis 0,104 mm.

L'étude a été faite par trois concentrations initiales en Pb⁺⁺ qui sont: 50-150 et 200 mg/l, ayant respectivement un pH initial de 5,7-5,2-5,3

La fixation du plomb a été réalisée à la température ambiante qui était de 18 ° C.

Les conditions opératoires ont été fixées comme suit:

volume de la solution à traiter 200ml

durée de contact 1H

quantité de bentonite 1g

Interprétation:

Les eaux rejetées par les industries sont souvent très acides, donc avant leur traitement; il faut savoir si cette acidité ne diminuera pas le rendement de cette épuration du procédé appliqué: c'est le but de cette étude. L'examen de la figure (13) montre que le rendement de fixation de la bentonite naturelle diminue quand le pH initial est acide(pH 7); on remarque aussi que le pH final augmente; ceci est dû certainement à un échange préférentiel de la bentonite, entre les ions H⁺ de la solution acide et les cations neutres de la bentonites (Na⁺ , K⁺ ; Ca⁺⁺ ;... au dépens des ions Pb⁺⁺ qui deviennent stables en milieu acide. En effet, lors de l'analyse de Pb²⁺ à la flamme; cette dernière était jaune-orangée indiquant une grande concentration en ions Na⁺ , Ca⁺⁺

par contre, quand le pH initial est supérieur à 7, le rendement de fixation diminue

On explique cela par la formation de l'hydroxyde de Pb (OH)₂ qui précipite dans l'intervalle de pH 7,5 - 13

La précipitation de l'hydroxyde de Pb(OH)₂ diminue la concentration des ions Pb⁺⁺ dissous et nous avons vu l'influence de la concentration de la solution en Pb⁺⁺ sur le rendement de fixation du plomb par la bentonite

Après cette étude; on peut déduire que la meilleure fixation est réalisée à pH = 7, car il y a autant de H⁺ que de OH⁻ qui vont se neutraliser.

Tableau N° (19)

Concentration initiale : 50 mg/l
-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

| pH initial | quantité de Pb ⁺⁺ fixée en | | pH final |
|------------|---------------------------------------|------|----------|
| | mg/l | mg/g | |
| 3 | 44,9 | 8,98 | 5,6 |
| 5,7 | 47,3 | 9,46 | 7,4 |
| 7 | 48,3 | 9,66 | 7,8 |
| 9 | 49,3 | 9,86 | 8,3 |
| 11 | 47,7 | 9,54 | 9,2 |
| 13 | 44,2 | 8,84 | 11,9 |

Tableau N° (20)

Concentration initiale : 150 mg/l
-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

| pH initial | quantité de Pb ⁺⁺ fixée en | | pH final |
|------------|---------------------------------------|-------|----------|
| | mg/l | mg/g | |
| 3,6 | 133,8 | 26,76 | 6 |
| 5,2 | 143,7 | 28,74 | 6,3 |
| 7 | 147,5 | 29,5 | 6,5 |
| 8,7 | 149,2 | 29,84 | 6,7 |
| 10 | 148,6 | 29,72 | 7,6 |
| 12 | 147,6 | 29,52 | 11,7 |

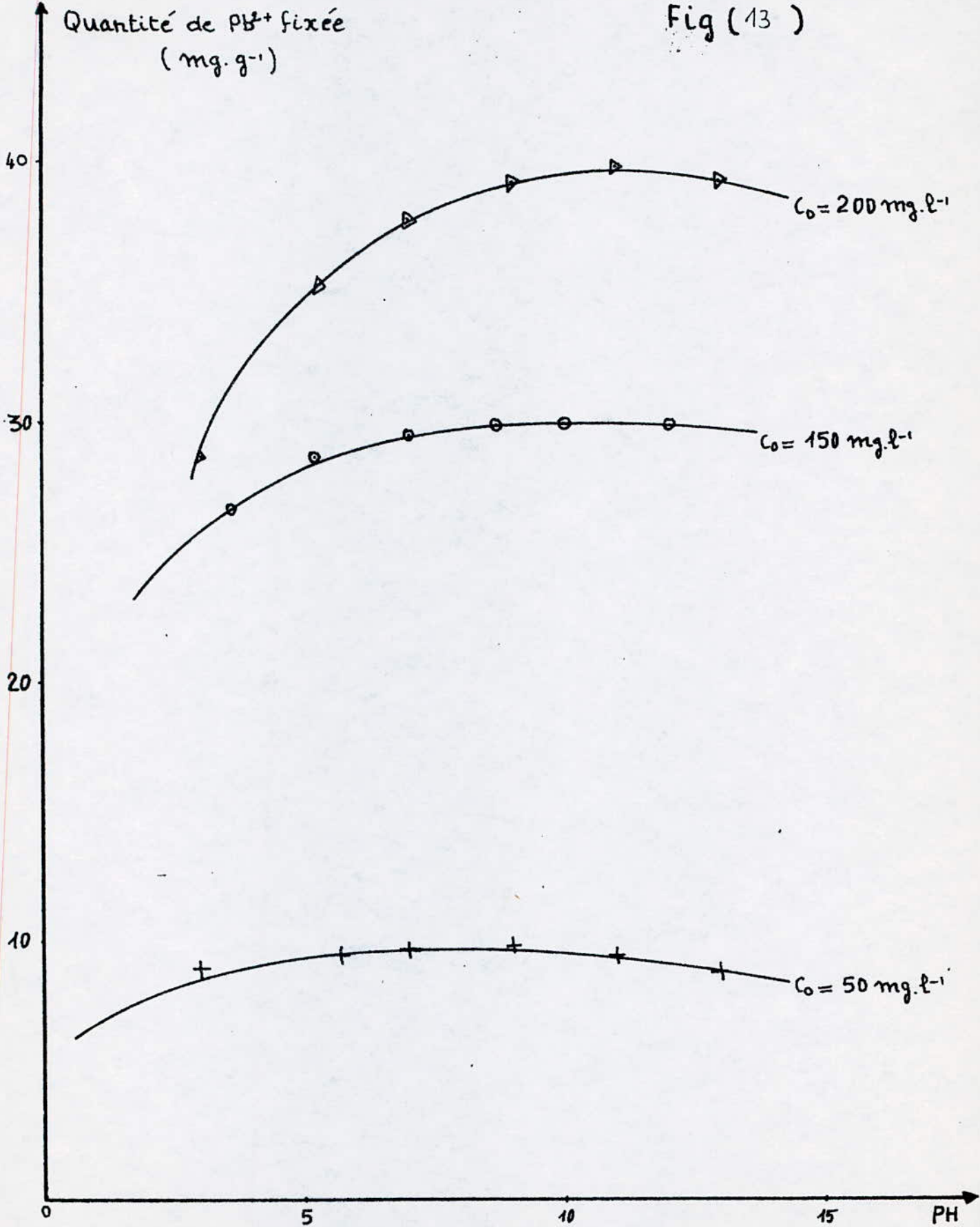
Tableau N° (21)

Concentration initiale: 200 mg/l
-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

| pH initial | quantité de Pb ⁺⁺ fixée en | | pH final |
|------------|---------------------------------------|-------|----------|
| | mg/l | mg/g | |
| 3 | 143,6 | 28,72 | 3,9 |
| 5,3 | 176,6 | 35,32 | 5,8 |
| 7 | 189,3 | 37,86 | 5,9 |
| 9 | 196,2 | 39,24 | 6,5 |
| 11 | 199,3 | 39,86 | 9,9 |
| 13 | 196,7 | 39,34 | 11,5 |

Influence du PH Sur
La fixation du Pb

Fig (13)



V-5. Influence de la salinité sur la fixation du Pb

a). Introduction.

Un autre paramètre intéressant à étudier, c'est la fixation du Pb en fonction de la salinité de l'eau à traiter. Cette étude a pour but de déterminer l'emplacement du **traitement** et le **type** de traitement; séparatif ou global. En effet les eaux industrielles regroupées peuvent contenir des sels (Cl^- , SO_4) de même de ces rejets se font en mer où la salinité est de l'ordre de 36g/l de NaCl, il est donc utile de savoir si cette salinité ne constitue pas un facteur limitant pour le traitement de ces eaux.

b). Conditions opératoires.

Cette étude a été réalisée à l'aide d'une solution de NaCl pour voir l'influence des ions Cl^- et d'une solution de Na_2SO_4 , pour voir l'influence des ions SO_4^{--}

Les concentrations choisies sont:

* pour NaCl 0- 2- 4- 6- 8- 10g/l en Na^+

Les conditions opératoires sont:

concentrations initiales en Pb^{++} 50-150-200mg/l

masse de bentonite naturelle 1g

durée de contact 1h

volume de la solution à traiter 200ml

à la température ambiante 18°C

Les résultats sont consignés dans le tableau N°(22)

les concentrations choisies sont:

* pour Na_2SO_4 : 0- 1- 2- 4- 5 mg/l en SO_4^{--} , concentrations inférieures au produit de solubilité de $PbSO_4$ pour qu'il n'y ait pas formation de précipité $PbSO_4$ ($P_s = 1,5 \cdot 10^{-8}$) qui est peu soluble

Les conditions opératoires sont fixées comme suit:

une seule concentration initiale en Pb^{++} : 50mg/l

masse de bentonite naturelle: 1g

durée de contact : 1h

volume de la solution à traiter : 200ml

à la température ambiante de : 20 ° C

Les résultats sont consignés dans le tableau N° (23) au paragraphe V.6.

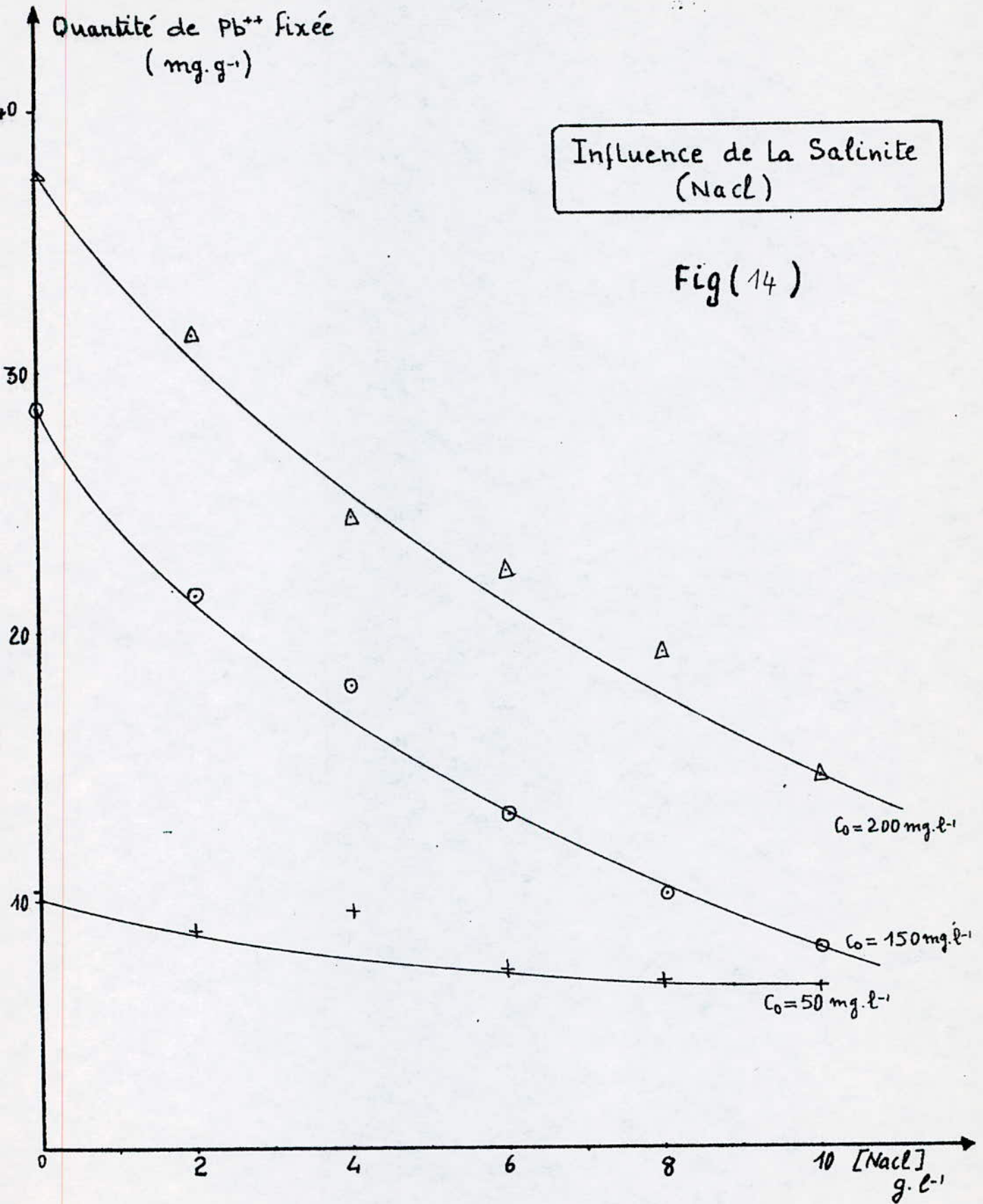
Observations et interprétations.

Les graphes représentés sur la figure (14) montrant que la fixation du Pb par la bentonite diminue nettement avec

Suite p: 54

Tableau N° (22)

| concentration
initiale en Pb ⁺⁺
(mg/l) | NaCl
g/l | quantité de Pb ⁺⁺ fixée
en | | rendement
d'épuration
% |
|--|-------------|--|-------|-------------------------------|
| | | mg/l | mg/g | |
| 50 | 0 | 48,7 | 9,74 | 97,4 |
| | 2 | 42,3 | 8,46 | 84,6 |
| | 4 | 46,7 | 9,34 | 93,4 |
| | 6 | 35 | 7 | 70 |
| | 8 | 32,2 | 6,44 | 64,4 |
| | 10 | 27,8 | 5,56 | 55,6 |
| 150 | 0 | 143,3 | 28,66 | 95,5 |
| | 2 | 107,6 | 21,52 | 71,7 |
| | 4 | 90 | 18 | 60 |
| | 6 | 65 | 13 | 43,3 |
| | 8 | 49,8 | 9,96 | 33,2 |
| | 10 | 39 | 7,8 | 26 |
| 200 | 0 | 187,7 | 37,54 | 93,8 |
| | 2 | 157,2 | 31,44 | 78,6 |
| | 4 | 122 | 24,4 | 61 |
| | 6 | 112 | 22,4 | 56 |
| | 8 | 96,2 | 19,24 | 48,1 |
| | 10 | 72,3 | 14,46 | 36,2 |



V-6. Influence de la présence des cations Na⁺ et Ca⁺⁺ sur la fixation du Pb⁺⁺

a). Introduction.

Le but de cette étude est la vérification de la théorie de sélectivité de la bentonite envers les cations Na⁺ et Ca⁺⁺ par rapport au cation de Pb⁺⁺, qu'on veut éliminer de la solution.

b). Conditions opératoires.

La fixation du Pb ~~en fonction~~ de la concentration en ions Na⁺ et Ca⁺⁺ a été étudiée pour une seule concentration initiale en Pb⁺⁺ : Co = 50 mg/l de pH initial 5,3.

L'influence de la présence de chacun de ces ions a été considérée séparément. Nous avons utilisé les sels NaNO₃ et Ca(NO₃)₂ · 4H₂O pour introduire Na⁺ et Ca⁺⁺ respectivement dont les concentrations choisies sont:

Na⁺ : 0, 2, 6, 10, 14g/l, concentrations inférieures à la concentration en ion Na⁺ dans l'eau de mer (14g/l en Na⁺)

Ca⁺⁺ : 0, 50, 150, 200mg/l, concentrations égales et supérieures à la concentration initiale en Pb⁺⁺

Les conditions opératoires ont été fixées comme suit:

masse de bentonite naturelle 1g

durée de contact 1h

volume de la solution à traiter 200ml

à la température ambiante : 20° C

Les résultats de cette étude sont portés sur le tableau N° (23)

C). Interprétation.

L'introduction des cations Na⁺ dans la solution, diminue la fixation de Pb⁺⁺ par la bentonite. Le taux de fixation décroît très vite quand on augmente la concentration en ions Na⁺ ceci traduit probablement une plus grande affinité de la bentonite envers les cations Na⁺ qui sont en plus forte concentration dans la solution.

La diminution du pH, lorsqu'on passe de la concentration nulle à celle de 2g/l en ions Na⁺ serait due à une réaction d'hydrolyse du type:



Les ions Ca⁺⁺ influent peu sur le taux d'échange du Pb, car leur concentration est du même ordre que celle de Pb⁺⁺. On a essayé d'expliquer cela par la formation du complexe Ca(OH)₂ en solution suivant la réaction:



l'augmentation de la concentration en Na^+ dans la solution à traiter et ceci pour les trois concentrations initiales en Pb^{++} : 50 - 150 - 200mg/l Cette diminution est très accentuée pour les fortes concentrations en Pb^{++} Celle-ci serait due à la formation du complexe PbCl_2 très stable en solution aqueuse froide (8)

La bentonite sous forme ($\text{Na}^+, \text{Ca}^{++}$), en présence de Na^+ dans la solution il y a soit échange de Ca^{++} avec Na^+ dissous, soit équilibre entre Na^+ (bentonite) et Na^+ dissous.

Le graphe représenté sur la figure (15) donnant l'influence des ions SO_4^{--} sur la fixation du Pb, montre une faible variation du taux d'échange du Pb, car la concentration en ions SO_4^{--} est du même ordre que celle de Pb^{++} par ailleurs les ions Ca^{++} de la bentonite peuvent réagir avec SO_4^{--} d'après la réaction :

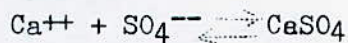


Tableau N° (23)

Concentration initiale : 50mg/l en Pb⁺⁺
 -o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

| concentrations en cations | | quantité de Pb ⁺⁺ fixée en | | pH final |
|--|-----|---------------------------------------|------|----------|
| | | mg/l | mg/g | |
| Na ⁺
(g/l) | 0 | 47,8 | 9,56 | 7,4 |
| | 2 | 39,3 | 7,86 | 6,2 |
| | 6 | 29,8 | 5,86 | 6,1 |
| | 10 | 24,6 | 4,92 | 6,1 |
| | 14 | 16,4 | 3,28 | 6,1 |
| Ca ⁺⁺
(mg/l) | 0 | 49,6 | 9,92 | 7,5 |
| | 50 | 47,5 | 9,5 | 5,9 |
| | 100 | 46,1 | 9,22 | 6,1 |
| | 150 | 45,5 | 9,1 | 6,3 |
| | 200 | 44,3 | 8,86 | 6 |
| SO ₄ ⁻⁻
(mg/l) | 0 | 50 | 10 | 7,5 |
| | 1 | 49,2 | 9,84 | 6,9 |
| | 2 | 49,0 | 9,8 | 6,7 |
| | 3 | 48,7 | 9,74 | 6,6 |
| | 4 | 48,5 | 9,70 | 6,5 |
| | 5 | 48,1 | 9,62 | 6,4 |

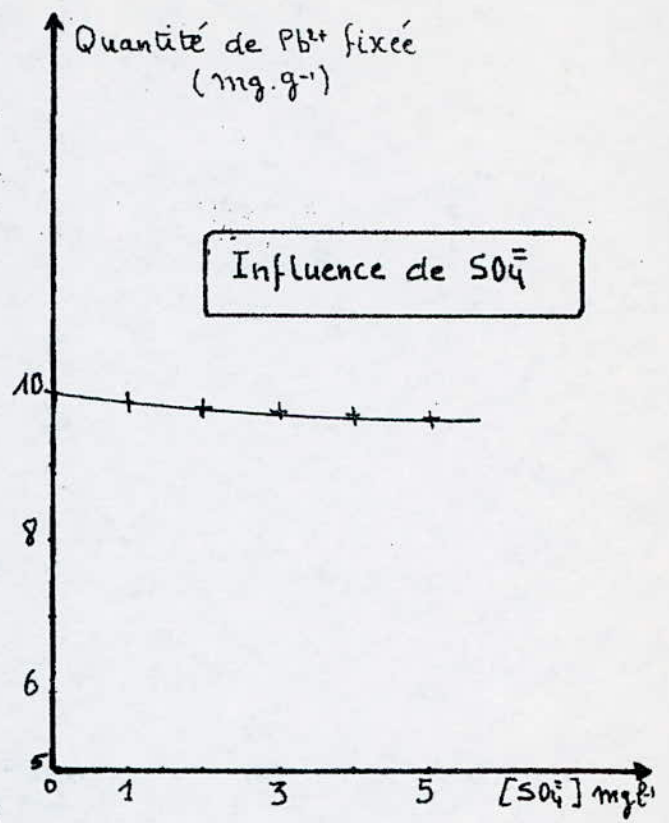
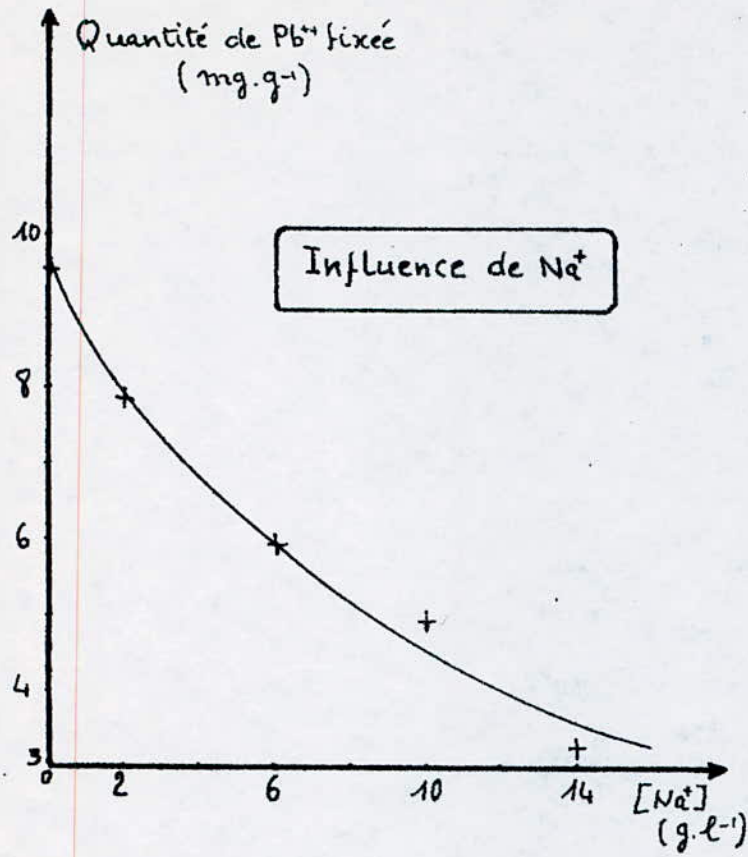
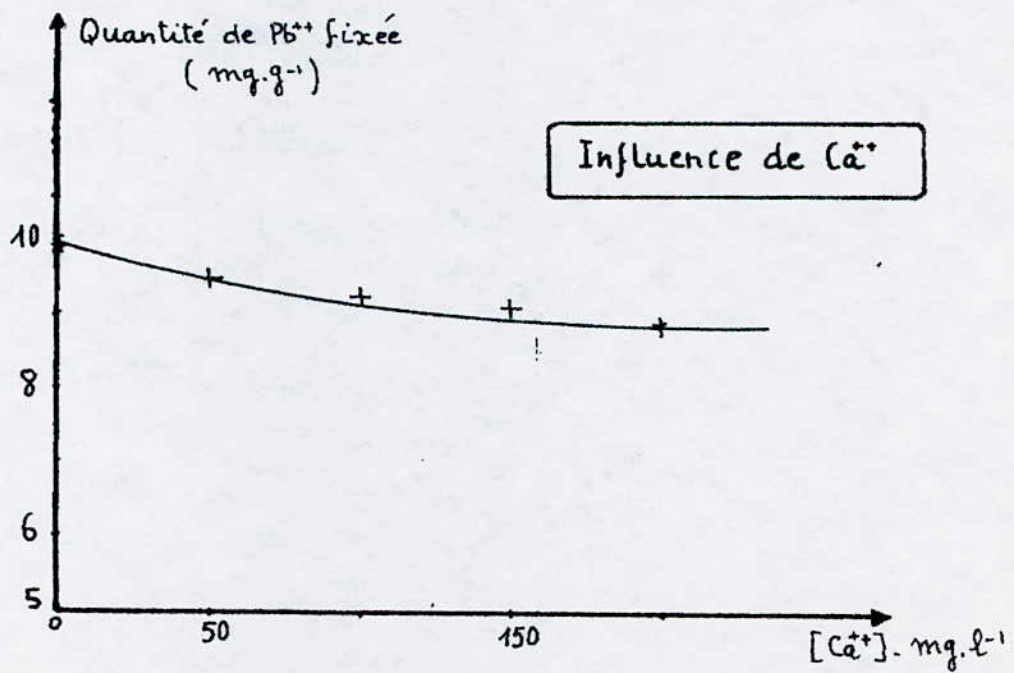


fig (15)

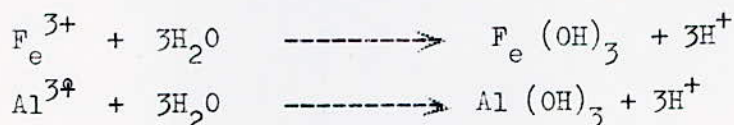


V - 7 - Détermination du choix de coagulant et sa concentration optimale:

a - Introduction : La séparation de la bentonite de l'eau à épurer après exécution de l'opération d'échange d'ions est beaucoup amélioré en ajoutant à de faibles concentrations, un agent flocculant qui peut être:

- du chlorure ferrique ($FeCl_3$)
- ou du sulfate d'alumine ($Al_2(SO_4)_3$)

La floculation est basée sur le fait que, dans l'eau, les agents coagulants subissent l'hydrolyse qui donne naissance aux précipités d'hydroxydes:



Lorsque ces hydroxydes métalliques passent à une proximité suffisante les uns des autres et qu'ils ne sont pas chargés d'électricité de même signe, s'agglomèrent en flocons en même temps que les éléments fins en suspensions dans l'eau.

Le choix du flocculant est déterminé par la nature de l'eau qu'on veut traiter, le résultat recherché (élimination de la M.E.S, élimination de la turbidité ou de la couleur...), le mode de séparation qu'on utilise (décantation ou flottation...) et surtout le coût qu'il représente.

Cela nous a amené à faire l'expérience suivante, pour choisir entre les deux coagulants ($FeCl_3$ et $Al_2(SO_4)_3$), en considérant la propriété d'élimination de la M.E.S totale résiduaire seulement, car leur coût est environ le même ($FeCl_3$. 0,0028 FF/m³ et $Al_2(SO_4)_3$. 0,0024 FF/m³) (31).

La M.E.S totale résiduaire fixée par les normes (FRANCE) (20), doit être inférieure ou égale à 30 mg/l.

b - Mode opératoire:

200 ml de solution aqueuse $Pb(NO_3)_2$ à 150 mg/l sont mis en contact avec 2,5 g de bentonite naturelle séchée à 105°C pendant 3 heures. On laisse décanter 30 mn.

On retire le surnageant auquel on ajoute des quantités croissantes de flocculant. Les valeurs choisies sont les suivantes:

0 - 50 - 100 - 200 - 250 mg/l de flocculant à partir d'une solution mère de 10g/l de pH initial 2,8 pour $Al_2(SO_4)_3$ et 1,9 pour $FeCl_3$.

On agite énergiquement pendant 3 min, ensuite on diminue l'agitation au minimum juste pour maintenir les particules en suspension. Après 30 mn, on arrête l'agitation et on laisse décanter pendant 2h.

On prélève de chaque bécber 100 ml de la solution surnageante en prenant soin de ne pas agiter les boues déposées au fond du bécber. On filtre sur papier filtre plissé, qu'on met ensuite à sécher dans l'étuve à 105°C pendant 2h. On pèse après et on détermine la quantité de M.E.S retenue par le filtre.

Cette opération est répétée pour les 2 flocculants $Al_2(SO_4)_3$ et $FeCl_3$.

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau n° (24)

C - Interprétation et résultats:

Après examen des résultats obtenus figure (16), on remarque que la meilleure flocculation est obtenue avec le flocculant $Al_2(SO_4)_3$, à la concentration de 50 mg/l; il est actif dans la zone de pH 5,5 à 8.

En effet, à la sortie du bassin d'échange d'ions, la solution à un pH de 6,5 qui est compris dans la zone d'activité du coagulant $Al_2(SO_4)_3$. (31)

Donc le flocculant $Al_2(SO_4)_3$, à la concentration de 50 mg/l permet l'obtention d'une eau résiduaire conforme aux normes de rejet : M.E.S = 15 mg/l donc inférieure à 30 mg/l, valeur donnée par les normes (20) et un pH = 5,7.

d - Avantage des agents flocculants :

C'est permettre :

- une réduction de la surface requise pour un appareil, ou une capacité accrue pour un appareil existant
- meilleure clarification des liquides recueillis à la surverse des décanteurs.

Tableau N° (24)

Coagulant : Fe Cl₃

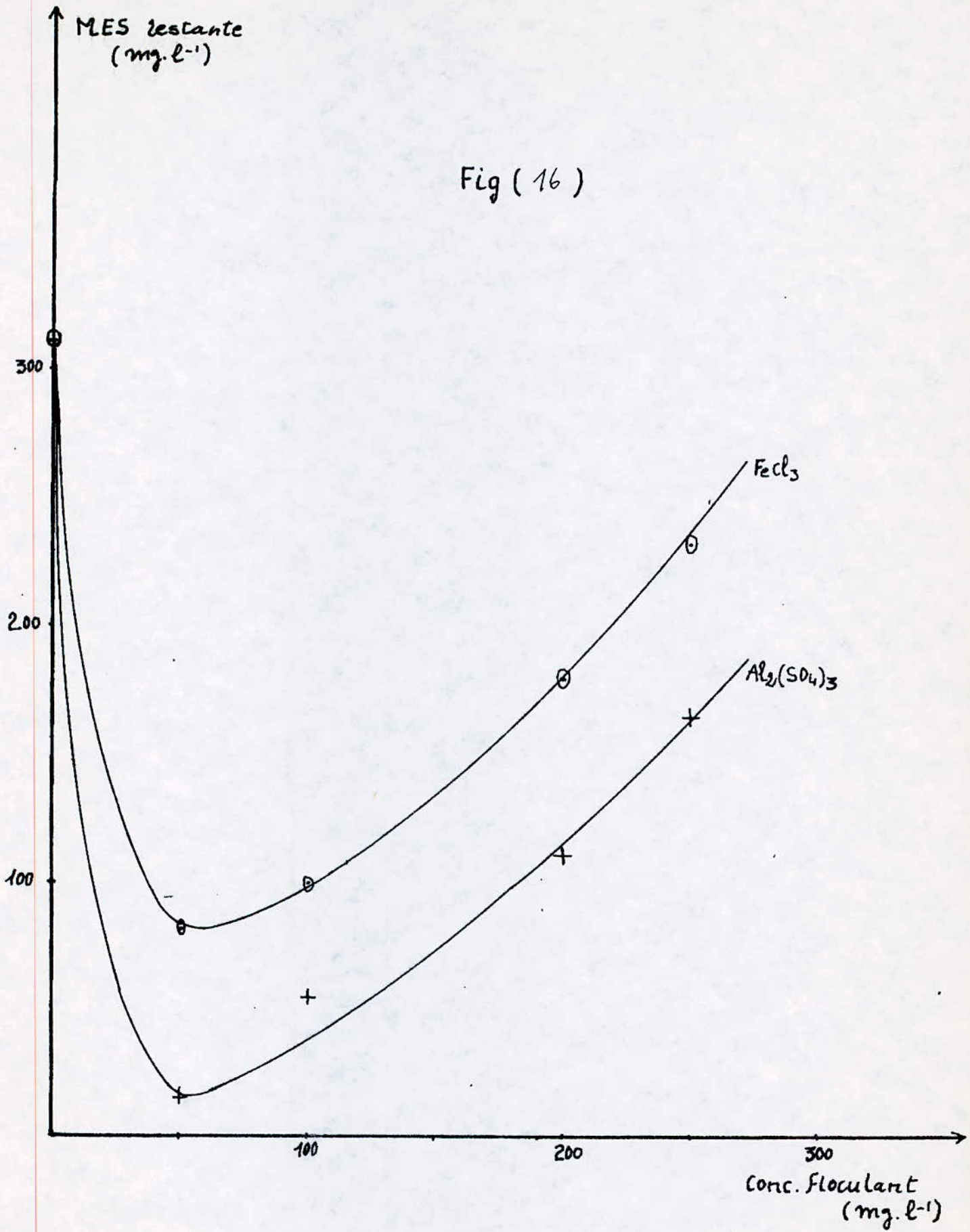
| Concentration de
coagulant Fe Cl ₃
(mg / l) | M . E . S .
(mg / l) | pH |
|--|---------------------------|-----|
| 0 | 310,5 | 6,1 |
| 50 | 80 | 5,8 |
| 100 | 100 | 4,6 |
| 200 | 180 | 3,8 |
| 250 | 232 | 3,5 |

Tableau N° (25)

Coagulant : Al₂(SO₄)₃

| Concentration du
coagulant Al ₂ (SO ₄) ₃
(mg/l) | M . E . S .
mg/ l | pH |
|---|----------------------|------|
| 0 | 310,5 | 6,1 |
| 50 | 15 | 5,7 |
| 100 | 55 | 5,45 |
| 200 | 115 | 5,20 |
| 250 | 165 | 4,95 |

Fig (16)



Chap VI Proposition d'un schéma d'une installation de detoxication des eaux usées d'un atelier de fabrication de batteries et accumulateurs.

VI - 1. Introduction :

En nous basant sur les résultats obtenus au cours de cette étude, concernant l'échange d'ions entre la bentonite et une eau polluée chargée en ion Pb^{++} , nous nous proposons de calculer une installation destinée à lutter contre la pollution engendrée par les eaux usées contenant un sel de plomb dans un atelier de fabrication de piles et accumulateurs.

Les plaques servant au montage des batteries et accumulateurs, sont recouvertes d'une pâte constituée par le mélange de plomb en poudre et une solution aqueuse. Ces pièces sont, ensuite, rincées successivement en les plongeant dans une série de cuves contenant de l'eau acidifiée.

Lorsque le bain de rinçage ne remplit plus sa fonction dans la gamme de traitement, les eaux de rinçage des cuves sont envoyées vers la station de détoxication. L'effluent arrive sur un crible où les grosses particules sont séparées, son pH est très acide, il est de l'ordre de 0,5 - 1; sa teneur en Pb est environ 50 mg. l^{-1} suivant que cet effluent provient d'une cuve de début ou de la fin de la série de cuves de rinçage (valeurs obtenues sur un échantillon provenant de l'atelier de fabrication de batteries et accumulateurs de Qued-Smar).

Pour notre calcul et à titre d'exemple, on choisit un débit de l'ordre de $50 \text{ m}^3/\text{h}$.

VI - 2. Description de l'Installation :

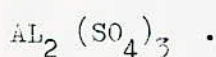
L'installation de détoxication se compose comme suit:

- 1 - Un bassin circulaire où se fera l'échange d'ions; il est équipé de bras tournants supportant des raclettes permettant de maintenir en suspensions la Bentonite naturelle séchée à 105°C .

Un système de vanne (V_1) permet d'alimenter le bassin en eau brute et une pompe doseuse (P_1) permet d'introduire la solution correctrice du pH.

- 2 - Un décanteur circulaire équipé d'un pont racleur à entraînement périphérique permet la séparation de la bentonite de l'eau à épurer après exécution de l'opération d'échange d'ions.

Cette séparation est beaucoup plus améliorée en ajoutant, à de faibles concentrations, un agent flocculant qui est du sulfate d'Alumine



Un système de vanne (V_2) permet d'alimenter, à partir du bassin d'échange d'ions, le décanteur en solution à traiter à l'aide d'une pompe (P_2).

3 - Un filtre à sable (F_1) permettant de retenir toute la matière solide existant encore, après la décantation. La masse filtrante est constituée de sable de dimension comprise entre 0,8 et 1 mm de diamètre.

C'est la granulométrie courante pour la filtration (20).

4 - Un filtre presse (F_2) permettant le conditionnement des boues. La boue est aspirée entre des plateaux munis d'une toile filtrante appropriée; Le filtrat traverse les toiles tandis que les matières solides s'accumulent dans les chambres formées par les plateaux. Au terme de la filtration quand les chambres ont été remplies et les gâteaux, ainsi formés, ont atteint une siccité suffisante, les plateaux sont séparés pour l'enlèvement des gâteaux.

Les filtres presses opèrent normalement à des pressions pouvant varier de 3,4 à 16 bars (22). La siccité est fonction croissante de la pression elle est de l'ordre de 40 à 50% M.S pour une pression de 16 bars et de 30 à 40% M.S pour une pression de 6,9 bars (22).

VI - 3. Calculs :

a - Calcul du bassin d'échange :

* soit $t = 2h$ le temps de séjour dans le bassin

$Q = 50 \text{ m}^3/h$ le débit de l'eau usée, choisi à titre d'exemple.

Le volume du bassin est: $V = Q.t = 100 \text{ m}^3$.

* On considère un bassin circulaire donc le diamètre s'exprime par:

$$D = \left(\frac{4 V}{3,14.H} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On se fixe la hauteur $H = 3 \text{ m}$

d'où le diamètre

$$D = \left(\frac{4.100}{3,14.3} \right)^{\frac{1}{2}} = 6,5 \text{ m}$$

b - Calcul du décanteur :

* La vitesse ascensionnelle dans le décanteur sera de:

$$v_a = \frac{H}{t_s}$$

avec:

$H =$ hauteur du décanteur fixée à 3 m.

$t_s =$ temps de séjour dans le décanteur fixée à 2h

d'où:

$$v_a = 1,5 \text{ m/h}$$

* La surface du bassin sera:

$$S = \frac{Q}{v_a} = \frac{50}{1,5} = 34 \text{ m}^2$$

* Volume du bassin :

$$V = S.H = 100 \text{ m}^3$$

* Diametre du Bassin : $D = \left(\frac{4 S}{3,14} \right)^{\frac{1}{2}} = 7 \text{ m}$

C - Besoins en bentonite activité thermiquement à 105°C

On a utilisé le rapport bentonite/eau = 2/200 g/ml

ou encore : 10 g/l, soit 10 Kg/m³

Le debit d'eau de rinçage est de 50 m³/h

La quantité de bentonite sèche, nécessaire à l'épuration de ces eaux, journallement est donc: 12 tonnes/jour.

CONCLUSION

Au terme de cette étude, qui est loin d'être achevée, nous avons pu tirer des renseignements sur l'éventuelle utilisation d'une bentonite Algérienne, provenant de Maghnia (Roussel), pour l'épuration des eaux industrielles chargées en Pb dissous, par échange d'ions.

Notre étude a été faite à la température ambiante. Trois valeurs de concentrations initiales en Pb dans une solution de $Pb(NO_3)_2$ ont été considérées: 50 - 150 et 200 mg/l dont le taux de fixation a atteint respectivement 100% - 100% et 99,35% pour un rapport solide/liquide de : 5 - 7,5 et 10 g/l.

Dans un premier temps, la bentonite a été activée par l'acide H_2SO_4 à différentes concentrations; le résultat a conduit à une diminution très importante de la capacité d'échange de la bentonite activée par rapport à celle de la bentonite naturelle qui s'est révélée un très bon échangeur pour les cations Pb^{++} .

En effet, la capacité utile de la bentonite naturelle séchée à 105°C est de : $\frac{47,1}{36,52}$ meq/100g, après activation avec H_2SO_4 25% en masse, elle devient $20,4$ meq/100g.

On a donc choisi d'utiliser la bentonite naturelle séchée à 105°C et de granulométrie ϕ inférieure à 0,104 mm, pour la suite des expériences.

Le rapport optimal bentonite naturelle (g) solution (ml) a été déterminé pour les trois concentrations: 50 - 150 et 200 mg/l en Pb^{++} , il est de: 1% - 1,5% et 2% g/l respectivement. Il permet une épuration très efficace et donne une eau conforme aux normes de rejet.

Nous avons également déterminé la cinétique d'échange du Pb pour les trois concentrations citées auparavant, le taux de fixation est très important et très rapide pendant les premières 30 mn. L'échange se fait ensuite très lentement jusqu'à ($t = 4h$, en passant par un temps optimum de fixation de 2h - 3h et 4h pour les concentrations 50 - 150 et 200 mg/l en Pb respectivement. Pour un temps supérieur à 4h, on observe un repassage du Pb en solution pour les trois concentrations. Il faut donc séparer l'eau de la phase solide.

Les équations moyennes de la loi d'échange déterminées sont:

- pour la réaction directe : $t \leq 4^h$
 $Q_d \sim \exp (0,016 t)$
- Pour la réaction inverse : $4^h \leq t \leq 8^h$
 $Q_i \sim \exp (-0,0063 t)$

L'influence des paramètres comme: pH, salinité (Cl^- et SO_4^{--}), présence d'ions (Na^+ et Ca^{++}); sur la fixation du Pb, a été considérée.

Cette étude a révélé que les pH acides diminuent le taux d'échange; dans le domaine basique, la formation d'hydroxyde $Pb(OH)_2$ masque les ions; la réaction d'échange ne peut pas avoir lieu. On conclut, qu'à pH neutre, la réaction de fixation est la meilleure, car il y a autant de H^+ et de OH^- qui vont se neutraliser

La salinité en Cl^- , engendre une nette diminution du taux de fixation du Pb. Pour une salinité nulle la fixation est la meilleure. On optera donc pour le traitement séparatif des effluents industriels susceptibles de contenir le Pb. Par contre, les ions SO_4^{--} influent peu sur la fixation du Pb.

L'introduction de Na^+ dans la solution à traiter, limite la fixation du Pb, le taux d'échange décroît très rapidement avec l'augmentation de la concentration en Na^+ , ceci est dû probablement à une plus grande affinité de la bentonite envers Na^+ qui se trouve en forte concentration dans la solution.

Les ions Ca^{++} influent peu sur la fixation du Pb, certainement à cause de la faible concentration utilisée. La selectivité de la bentonite envers ces ions, est donc fonctions de leur concentration dans la solution.

Nous avons finalement, à la lumière des résultats acquis, proposé un calcul simplifié d'une installation de traitement d'effluents industriels, rejetant environ 50 mg/l de Pb, par échange d'ions suivi d'une coagulation - floculation et décantation. Cette proposition est basée sur les résultats relatifs aux essais de floculation avec deux coagulants $FeCl_3$ et $Al_2(SO_4)_3$, pour éliminer la M.E.S à la sortie de l'effluent du bassin d'échange d'ions. Le coagulant $Al_2(SO_4)_3$ a donné une meilleure élimination de la M.E.S (15 mg/l) à la concentration de 50 mg/l avec un pH final de 5,7, valeurs qui sont conformes aux normes de rejet.

Cette installation se caractérise par sa simplicité car elle ne demande pas des investissements coûteux, bien au contraire, elle ne met en oeuvre que des produits disponibles en Algérie (bentonite, sable, ...) et permet l'élimination des ions Pb^{++} toxiques, avec un rendement d'épuration très élevé.

Ce type de traitement physico-chimique par échange d'ions mettant en oeuvre un échangeur minéral naturel disponible dans notre pays et qui semble se distinguer de ceux provenant d'autres origines par sa propriété de fixer différents cations à son état naturel, est un procédé à encourager et mérite d'être développé.

Ce traitement doit s'effectuer selon un procédé séparatif - auquel cas il constitue un prolongement des processus technologiques habituels avant le recyclage de l'eau dans le circuit de fabrication ou leur versement dans le milieu naturel.

***** B I B L I O G R A P H I E *****

- 1 - Encyclopédie de l'Ecologie: " Le présent en question ".
- 2 - Association Française pour l'Etude des Eaux: " Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales - Le PLOMB et L'ETAIN" Rapport N°3.
- 3 - SIMON LACORDAIRE: " La resurection des eaux - Epurer les rivières et les lacs en France ".
- 4 - POLYCOPIE : " Les résidus industriels ".
- 5 - O.M.S : " Critères d'hygiène de l'environnement - 3 - PLOMB ".
- 6 - O.M.S : " Déchets toxiques et autres déchets dangereux ".
- 7 - PAUL PASCAL : " Nouveau traité de chimie minérale ". T. VIII, Fasc. 3.
- 8 - G. CHARLOT : " L'analyse qualitative et les réactions en solution ".
- 9 - J. RODIER : L" L'analyse de l'eau ".
- 10 - AUSTERWELL et R. VINCENT : " Phénomènes d'échanges d'ions ".
- 11 - S. CAILLERE et S. HENIN : " Minéralogie des argiles ".
- 12 - S. DEROUICHE : " Contribution à l'étude de l'adoucissement d'une eau saumâtre ". Projet de Fin d'étude (P.F.E.)
- 14 - D. BELHOCINE : " Fixation du Cd sur la bentonite ". (P.F.E.).
- 15 - N. ABSI et D. HARIK : " Utilisations des bentonites comme catalyseurs de reforming ". (P.F.E.).
- 16 - Z. BENDJAMAA : " SORPTION DU MERCURE par des bentonites Algeriennes activés". Thèse de Magister (T.M).
- 17 - A. BENDJAMAA : " Etude des bentonites Algeriennes. Application à la décoloration des huiles ". (T.M).
- 18 - O.M.S : " Normes Internationales pour l'eau de boisson ".
- 19 - Revues " RECHERCHE " N°70 (Septembre 76).
N°94 (Novembre 78).
- 20 - DEGREMONT : " Mémento technique de l'eau ".
- 21 - S. JANCOVIC (O.M.S) : " Manuel de chimie de l'environnement".
- 22 - W.W. ECKENFELDER : " Gestion des eaux usées urbaines et industrielles ".
- 23 - D. MONNIER : " Chimie analytique ".
- 24 - J.A. TERNISIEN : " La lutte contre les pollutions ".
- 25 - H. FRIEDEL : " Dictionnaire de l'écologie et de l'environnement".
- 26 - M. MAES : " Les résidus industriels ". T.II.
- 27 - M. BILLY : " Introduction à la cinétique chimique ".
- 28 - S. KESRAOUI : " Influence de l'agitation sur la cinétique d'adsorption ".
- 29 - S. ZBOUDJ : " Transfert de matière avec échange d'ions ".
- 30 - GILLILAND E.R BADDOUR R.F. Ind. Eng. Chem. 45.148 (1952).
- 31 - L.GERMAIN , L.COLAS , J.ROUQUET , " Le Traitement des Eaux".

