

1 EXP

20/84

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT :

B-Envt.

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**ETUDE DE LA FIXATION DU PLOMB
DISSOUS PAR UNE BENTONITE
ACTIVEE THERMIQUEMENT à 320 ° C**

Proposé par :

G. NEZZAL

Etudié par :

S. SEMSARI

Dirigé par :

G. NEZZAL



PROMOTION :

PLAN

Introduction:

Chapitre I: Présence du plomb dans les eaux continentales et superficielles

I- - Utilisation du plomb

I-2- Sources de pollution des eaux continentales et superficielles

I-3- Le plomb dans les eaux douces superficielles

I-4- Effet biologiques du plomb

Chapitre II:

II-1- Introduction

II-2- Structure et composition

II-3- Analyse chimique des Bentonites

II-4- Utilisation des Bentonites

II-5- L'échange d'ions dans les Bentonites

II-5-1- Définitions

II-5-2- Facteurs agissant sur l'échangeabilité des cations

1) Nature de l'ion

2) Nature de l'adsorbant

3) Concentration

4) Les cations préexistants sur l'adsorbant

II-5-4- Cations échangeables

II-5-5- Le cristal de Montmorillonite en suspension aqueuse

II-5-5-1- L'hydratation

II-5-5-3- Granulométrie

II-5-5-4- Adsorption

II-5-5-5- Echange chimique

II-5-6- S

II-6- Cinétique hétérogène et réaction d'échange

II-6-1- Généralités

II-6-2- Procédés d'échange

II-6-3- Phénomène de diffusion

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

II-6-3-2- Notion de mobilité conique

II-6-3-3- Diffusion normale

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

II-6-3-6- Diffusion superficielle

II-6-4- Réaction d'échange

1° Vitesse de réaction

2° Constante d'équilibre

Partie expérimentale:

Chapitre III: Détermination des caractéristiques physico-chimiques de Bentonite

- III-1-1- Origine de l'échantillon utilisé
- III-1-2- Colloïdalité
- III-1-3- Pouvoir d'absorption
- III-1-4- Masse volumique
- III-1-5- Surface spécifique
- III-1-6- Composition chimique
- III-1-6-2- Composition structurale
- III-1-7- Préparation des échantillons
- III-2- Étude structurale de la Bentonite
- III-2-1- Analyse par infra-rouge

Chapitre IV: Méthode d'analyse

- III-1- La Spectrophotométrie d'absorption atomique A-A
- IV-1-1 Généralités
- IV-1-2 Principe
- IV-1-3- Avantages et inconvénients de la méthode
 - a) Avantages
 - b) Inconvénients
- IV-1-4 Appareils et conditions d'utilisation

Chapitre V: Étude de la fixation du plomb par la Bentonite

Introduction:

- V-1- Fixation du plomb par la Bentonite séchée à 105°C et à 320°C en fonction du rapport " Bentonite/solution "
 - a) Mode opératoire
 - b) Interprétation
- V-2-
 - V-2-1- Préparation de l'échantillon
 - V-2-2- Appareil d'actinométrie et mode opératoire
 - V-2-3- Fixation du Pb^{++} sur la Bentonite avec H_2^{50} à 2,5% en fonction du rapport " Masse de Bentonite/solution "
 - V-2-4- Interprétation

INTRODUCTION

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

Dans le cadre de la lutte contre cette pollution, nous avons retenu l'étude de la fixation du plomb par une Bentonite.

Le choix de ce sorbant naturel nous a été fixé par sa propriété particulière de fixer de nombreuses substances; la simplicité de son mode d'utilisation, son action ménagée sur les caractéristiques de l'eau, son prix de revient modique et sa capacité de fixation (60 à 150 mg/100 g).

Le plomb est un polluant dont la toxicité est sans doute la plus anciennement connue. Rappelons, en effet, que le saturnisme ou intoxication chronique par le plomb, a été la première maladie professionnellement reconnue en France dès 1921. (1)

Le développement considérable de l'industrie automobile a constitué un excellent moyen de dispersion du plomb dans l'environnement humain. Il a été précisé, en effet, qu'environ le cinquième de la production mondiale de plomb est utilisée par la fabrication des dérivés organiques de ce métal qui sont ajoutés à l'essence comme antidétonants. (1)

En ce passant sur le cycle de l'eau, le plomb dispersé dans l'atmosphère se trouve en partie véhiculé par l'eau.

Le plomb est devenue le modèle d'étude de polluant souvent cité en référence. On évoque souvent, à ce propos l'exemple d'une tonne de plomb ainsi dispersée par jour dans les rues de Paris. (2)

On conçoit que la connaissance de tels chiffres ait ému les hygiénistes et les ait incités à revoir les notions jusqu'alors connues en hygiène industrielle sur la toxicité du plomb, pour les extrapoler au domaine de l'environnement. Le danger n'est pas seulement lié à l'absorption d'une dose toxique, mais à une accumulation de doses considérées séparément comme toxiques.

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.

A partir des différentes origines, le plomb, passe par la chaîne alimentaire et s'accumule dans l'organisme humain. La contamination des chaînes alimentaires est très importante ; des analyses alimentaires ont souvent présenté des teneurs de plomb supérieures au seuil tolérable. (3)

L'étude entreprise est relative au traitement des eaux chargées en plomb dissous.

I- La première partie traite

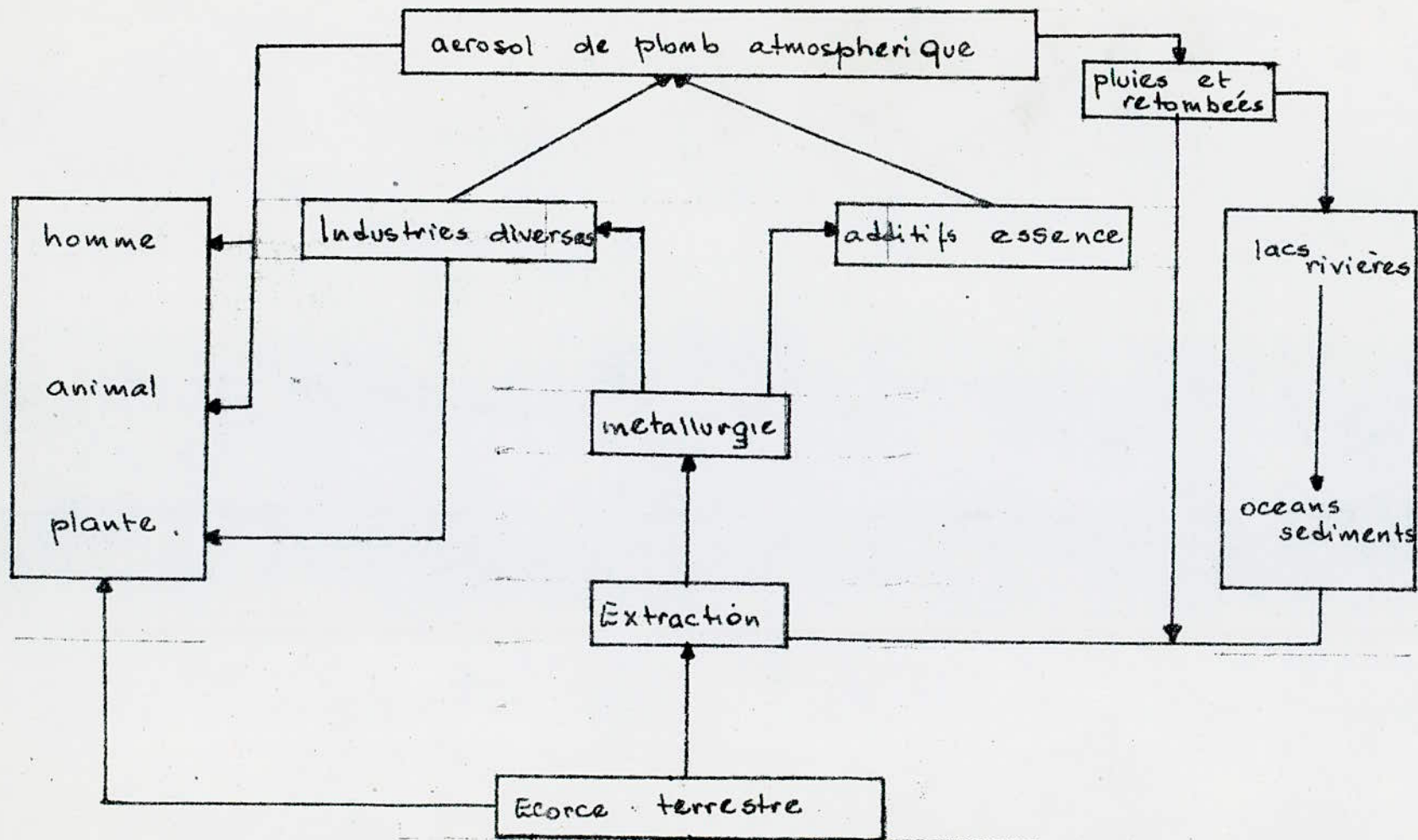
- * La pollution par le plomb
- * La Bentonite et l'échange d'ions
- * Méthode d'analyse du plomb

II - La partie expérimentale est présentée en deuxième lieu

* Etude de la fixation du plomb, sur une Bentonite naturelle, activée thermiquement à 320°C et activée avec l'acide sulfurique à 2,5 %

* Etude de l'influence de certains paramètres sur la fixation du plomb par une Bentonite activée thermiquement à 320°C.

III- Comparaison des comportements de la Bentonite séchée à 105°C et à 320°C envers le plomb dissous.



CYCLE DU PLOMB

Presence du plomb dans les eaux continentales et superficielles

I-1- Utilisation du plomb :

I-1.1 Généralités

a) Distribution géographique et production du plomb

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.

La galène, PbS , est le minerai de plomb le plus important : la teneur en Pb varie dans les larges limites de 40 à 80 %. Elle est souvent argentifère (300 à 1500 grammes d'argent à la tonne).

Les principaux pays producteurs sont : ETATS UNIS, MEXIQUE, AUSTRALIE, CANADA.

b) propriétés physiques et chimiques du plomb

Le plomb est un métal très mou, très malléable, très ductile, ne s'écroute pas à la température ordinaire. De numéro atomique 82, il se présente comme un mélange de 2 isotopes Pb^{207} et Pb^{208} . Le plomb métallique est peu soluble dans l'eau froide, l'eau chaude et les acides dilués.

Par contre, il se dissout dans l'acide nitrique, l'acide acétique et l'acide sulfurique concentrés chauds.

La masse atomique du plomb est de 207,2, sa densité est de 11,34 à 20°C (sa densité à 327,4°C est de 11,005). Il fond à 327,35°C et sous la pression atmosphérique, bout à 1740°C.

c) Utilisation consommation du plomb

Le plomb possède certaines propriétés caractéristiques qui font que ses applications dans le domaine économique sont très diversifiées.

Le plomb est particulièrement utilisé dans la fabrication des batteries d'accumulateurs.

Les batteries usagées sont récupérées et le plomb est refondu. Des estimations montrent que pour une consommation mondiale de 590.000 tonnes de plomb pour la fabrication de batteries, à peu près 350.000 tonnes sont récupérées.

-Le plomb est également employé dans les réseaux de distribution du gaz de ville.

-Le plomb est utilisé dans l'industrie chimique (tuyaux, bacs en plomb ...)

-L'industrie des munitions consomme également beaucoup de plomb

-Le plomb sous forme métallique pure ou sous forme d'alliage avec l'étain, est employé pour les soudures (sanitaires, revêtements ...).

- L'industrie pétrolière emploie des composés de plomb alcoyle, à savoir le plomb tétraéthyle comme additif antidetonant dans le carburant.

- L'industrie pétrolière emploie des composés de plomb alcoyle, à savoir le plomb tétraéthyle comme additif antidétonant dans les carburants.
- L'industrie des peintures consomme une quantité appréciable de composés inorganiques de plomb comme pigments.
- Le plomb est également utilisé pour la fabrication des porcelaines, céramiques et faïences
- Certains sels de plomb sont utilisés comme insecticides

Cette liste des domaines d'utilisation du plomb et de ses dérivés n'est pas exhaustive. D'autres secteurs industriels utilisent le plomb mais en petite quantité :

instruments de musique, plomb de scellement, miroiterie, feuilles minces d'emballage ... etc.

I-2 Sources de pollution des eaux continentales superficielles par le plomb

Le plomb est relâché dans l'environnement suivant divers processus naturels. Certains chercheurs déterminent six sources naturelles de diffusion du plomb dans l'environnement à savoir :

- Poussière de silicate des sols
- Fumées volcaniques de silicate
- Aérosols volcaniques
- Fumées des feux de forêts
- Sels marins
- Fumées météoritiques.

L'industrie de transformation du plomb contribue aussi à la pollution de l'environnement par le plomb. Les rejets d'eaux usées contenant du plomb proviennent essentiellement :

- Des industries d'extraction et de traitement des minerais de plomb
- Des fabriques de poudre et d'explosifs
- Des fabriques de colorants
- Des fabriques et de l'utilisation du plomb tétraéthyle. Ce produit est utilisé

pour augmenter l'indice d'octane dans les essences légères.

On a noté dans les bous de stations d'épuration des eaux de certaines villes, des teneurs de 1g/Kg en plomb (2)

- 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.

L'emploi des ceramiques au plomb, de vernis de porcelaine ou d'émaux de faïence dans les materiel des industries alimentaires et dans les ustensiles de cuisine, contribue dans une certaine mesure à la contamination de l'eau d'alimentation des ménages,

I-3 Le plomb dans les eaux douces superficielles

I-3.1 Diverses formes du plomb dans l'eau

Les composés du plomb les plus couramment rencontrés dans les eaux courantes sont le carbonate $PbCO_3$, l'hydroxyde $Pb(OH)_2$ et l'hydroxycarbonate $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. La stabilité des différentes formes de plomb dans l'eau est fonction du PH et du potentiel d'oxydo-réduction du milieu.

La solubilité des composés du plomb est minimale à PH 9.

Dans les eaux plus acides, le plomb se présente couramment sous forme de sulfate et de chlorure, sous forme d'ions Pb^{++} .

La solubilité totale du plomb dans l'eau douce (dureté 25 ng/l) est d'environ 0,5 ng/l(3)

I-3.2 Pollution des lacs et rivières par le plomb

Les teneurs naturelles en plomb des roches argileuses seraient de 20ppm, ce qui peut donner une indication sur la valeur de la concentration en plomb dans des sédiments n'ayant pas subi de pollution.

Les teneurs déterminées dans des échantillons d'eau sont très faibles et le plus souvent inférieures à la limite de détection de la méthode analytique. Le plomb a été détecté pour un point de prélèvement proche d'une raffinerie à un taux de 0,13 ppm ainsi qu'en aval de ce lieu à un taux de 0,08 ppm.

D'après les auteurs, la forte contamination des sédiments serait attribuée à l'important trafic automobile ainsi qu'à la densité des bateaux évoluant sur les lacs.

I- 3.3 Transport et distribution dans l'environnement :

Le transport et la distribution du plomb émanant des sources mobiles ou stationnaires dans les milieux ambiants, se fait 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

I-4 Effets biologiques du plomb

Le plomb provoque une inhibition des enzymes ou des réactions enzymatiques et l'altération du métabolisme des cellules chez tous les êtres vivants. Les auteurs s'accordent à dire que ce sont les composés solubles du plomb qui sont toxiques pour la vie aquatique. Cependant, le plomb insoluble dans certaines circonstances peut être également toxique (3).

I-4.1 Effets biologiques sur les algues

Peu de renseignements existent concernant la toxicité du plomb envers les algues. D'après HANNAN la croissance des chlorelles serait inhibée pour une concentration ionique de 0,1 ppm (3).

R.O Macleau a étudié la distribution d'une algue d'eau dure, en relation avec une pollution métallique.

Les résultats obtenus pour une pollution par le plomb, montrent que la concentration dans ces algues est très faible, même nulle en présence de quantités de plomb de l'ordre de 0,3 à 0,6 ng/l.

I-4.2 Effet biologiques sur les poissons

a) Concentration du plomb dans le poisson

Le dosage du plomb dans les poissons a été réalisé sur la chair seule. L'expérience a montré que les concentrations de plomb dans la chair des poissons sont relativement faibles. La "limite admissible" du plomb dans les poissons calculée à partir de " la dose journalière admissible " par l'homme est de 6 ppm.

b) Action toxique du plomb chez les poissons

Le plomb a deux voies de pénétration dans les poissons : au niveau des branchies d'un part et par voie intestinale d'autre part. (3)

CARPENTIER a étudié l'effet de faibles concentrations sur les poissons de telles études ont montré que dans une eau contenant des sels de plomb il se formait un film de mucus coagulé, d'abord sur les branchies et puis sur tout le corps du poisson, ce film résultant probablement d'une réaction entre le plomb et un constituant organique du mucus. La mort du poisson résulte d'une asphyxie. Des expériences réalisées par DAVIES R.H et EVERHART W.H sur les truites arc-en-ciel ont montré qu'une exposition prolongée des poissons de l'ordre de deux à trois mois, à de faibles concentrations en plomb conduisait à l'apparition d'un phénomène qualifié de "Blacktail" (queue noire).

Celui ci consiste en une déformation de la colonne vertébrale, un noircissement de la région caudale suivie d'hémorragies de cette région et finalement de perte de la nageoire caudale (3)

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

Le plomb n'existe pas normalement parmi les constituants biologiques, mais il est susceptible de s'accumuler dans les tissus animaux. Les teneurs trouvées dans les organismes marins sont faibles.

Les valeurs données vont de :

- 0,2 à 1,2 mg/Kg exceptionnellement chez les poissons,
- 0,2 à 4 mg/Kg chez les crustacés,
- 0,2 à 08 mg/Kg chez les mollusques

I-4.3 Effets biologiques sur les invertébrés :

Des expériences ont été réalisées sur des oeufs de *Biomphalaria* (Gastéropode) maintenus à 20°C jusqu'à la fin de leur développement dans des solutions de nitrate de plomb à diverses concentrations.

Le tableau ci contre regroupe les résultats obtenus. Le nombre d'oeufs arrivant à maturité est réduit de moitié par rapport au test contrôle pour une concentration en plomb de 0,1 ppm et est nul pour une concentration de 0,5 ppm. (3)

Pb (NO ₃) ₂	% d'éclosion	Temps de développement
0,1 ppm	40 %	50 jours
0,5 ppm	0 %	
1 ppm	0 %	14 jours
Contrôle	80 %	

Le tableau ci-contre regroupe les résultats obtenus. Le nombre d'oeufs arrivant à maturité est réduit de moitié par rapport au test contrôle pour une concentration en plomb de 0,1 ppm et est nul pour une concentration de 0,5 ppm.

I-4.4 Effets biologiques pour l'homme

I-4.1 Les voies d'approt à l'organisme

1/ Voie cutanée : Liposolubles du plomb minéral dont l'anion organique favorise le passage à travers la peau (naphténate et stéaraté de plomb), on peut estimer que son importance est négligeable au plan de l'environnement.

2°/ Voie orale : On sait depuis que chez l'adulte, la pénétration du plomb ionisé à travers la membrane intestinale est relativement faible (5 à 10 %) et qu'elle est encore diminuée en présence de calcium. Ce dernier par ses propriétés chimiques voisines de celles du plomb qui se comporte d'ailleurs généralement comme un antagoniste du plomb. Cependant il n'est pas de même chez l'enfant.

WILLES et coll ont administré du nitrate de plomb à des singes de trois âges différents (10 jours, 150 jours, adulte), ils ont trouvé des pourcentages d'absorption respectifs de 64,5 ; 69,8 et 3,2. Les résultats obtenus sont extrapolés chez le jeune animal : à l'urgent.

I-4.2 Importance des apports

L'alimentation représente actuellement, chez l'homme non exposé professionnellement, l'apport le plus important de plomb à l'organisme. L'origine de ces apports peut être très variée.

L'eau a été signalé pendant longtemps, dans la littérature, comme pouvant être à l'origine de nombreux cas de saturnisme. Mais, en fait, elle n'est pratiquement pas contaminée par le plomb même après passage sur un sol souillé par des retombes atmosphériques car le plomb possède la particularité d'exister sous forme pseudocolloïdale qui s'absorbe et flocule facilement lors des opérations ultérieures de traitement. Ce sont les moyens de distribution, par des canalisations en plomb, d'eaux agressives en provenance de terrains granitiques qui étaient à l'origine des intoxications. Fort heureusement, cet usage est désormais interdit dans les nouveaux locaux d'habitation et le nombre de ces accidents est en constante régression.

Les aliments sont généralement peu contaminés par le plomb. En ce qui concerne les aliments d'origine végétale, il est maintenant reconnu que le plomb n'est pas un toxique systématique, en ce sens qu'il ne passe pas dans le système vasculaire de la plante et ne contamine pas, ou peu, les parties aériennes consommables. Les aliments d'origine animale sont aussi, dans leur ensemble, peu contaminés par le plomb ; il faut signaler qu'au voisinage d'autoroutes ou d'usines responsables d'émission de poussières plombifères, la pollution par retombées, de l'herbe entraîne une imprégnation des bovins et des ovins dont les abats (foie et rein) contiennent une concentration anormalement élevée.

L'utilisation de matériel culinaire, et plus spécialement de poteries et de céramiques colorées par des émaux plombifères peut être à l'origine de l'absorption journalière de quantités anormales de plomb.

Des estimations ont été faites : l'apport de 100 ug de plomb par jour dans la rations alimentaire contribue à l'élévation de la plomberie de 10 ug de Pb/100ml de sang.

On admet que le plomb emis dans l'environnement sous forme de particules se déposent surtout sur le feuillage et partiellement sur les tiges des végétaux. Les feuilles des arbres aux bouts des entes, accumulent toutes une certaine quantité de plomb. Les feuilles de noisetier ou de Magnolia prélevées dans les rues de lausanne accusent en fin de végétation des teneurs en plomb de l'ordre de 220 à 250 ppm

Teneurs en plomb et estimations de consonation des principales categories d'aliments de la nourriture nationale du Royaume -Uni

Public par A.TOLAN et G.ELTON

Catégorie d'aliments	Concentration moyenne en Pb (par mg/Kg, poids en etat humide)	Poids estimé de la consonation d'aliment (Kg/j)	Estimation du plomb absorbé (ug par jour)
Céréales	0,17	0,27	46
Viande de poisson..	0,17	0,18	31
(Poisson)	0,08	0,02	2
Graisses	0,08	0,08	6
Fruits et confiture	0,12	0,25	30
Lait	0,03	0,40	12

T A B L E A U N° 1

I-4.5 Toxicologie du plomb pour l'homme

1/ Mode d'action toxique du plomb

La propriété fondamentale du plomb est son affinité envers les enzymes, au niveau desquels il va exercer une action inhibitrice, ceci détermine sa toxicité dans la moelle osseuse et dans le sang périphérique.

Le plomb se fixe précocement et massivement sur la moelle osseuse et sa concentration est d'environ 50 fois celle du sang circulant. Il est logique de conclure que sa toxicité y sera plus forte. Par son action au niveau des enzymes cellulaires le plomb entraîne la diminution de l'incorporation du fer dans les cellules.

2/ Les indicateurs du 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 denotent 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

(3).

- Le plomb dans l'urine

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 h. Le taux normal dans l'urine se situe en moyenne à environ 35 ug/l. (3)

3/ Symptomes cliniques et manifestations biologiques

L'exposition à des quantités excessives de plomb entraîne progressivement des perturbations biologiques et des manifestations cliniques qu'il est classique de grouper en trois phases.

- La phase d'imprégnation
- La phase d'intoxication franche
- La phase d'imprégnation ancienne

Les manifestations sont différentes selon la forme qu'elles revêtent

- Formes hématologiques
- ou formes mixérales (digestives, neurologiques, rénales). (16)

a/ Phase d'imprégnation

Appelé encore pré-saturisme, cette phase peut être sur le plan clinique, totalement latente.

Les risques aspécifiques que l'on décrit classiquement sont asthénie, anorexie, constipation, etc ...

b/ Phase d'intoxication franche

Les manifestations digestives non spécifiques d'inconfort, de perte d'appétit avec constipation, s'observe lorsque la plombémie atteint 3,9 à 4,8 micromoles par litre.

Ces formes frustes, beaucoup fréquentes, sont dominées par une constipation associée à une discrète anémie normochrome.

Lorsque l'intoxication est plus importante pour des plombémies supérieures à 5 μ moles/litre, le tableau clinique est celui de la classique colique de plomb qui réalise un syndrome abdominal aigu avec des douleurs internes et diffuses, des vomissements et une constipation opiniâtre. Des examens électriques révèlent assez souvent des modifications de la vitesse de conduction des fibres motrices et sensitives aux membres inférieurs et supérieurs. Les intoxications massives et prolongées sont marquées par des céphalées, de l'insomnie, des troubles des caractères de la mémoire. Les manifestations rénales sont subaiguës et réversibles à ce stade, et l'atteinte rénale est difficilement mise en évidence.

Dans les urines la protéinurie est rare, et dans le sang, l'urée et à la limite supérieure à la normale.

c/ Phase d'imprégnation ancienne

L'hypertension permanente suit chez les travailleurs exposés pendant de longues années à de fortes concentrations de plomb et après plusieurs épisodes d'intoxication.

La néphrite chronique est irréversible. C'est une manifestation tardive survenant après une exposition importante et longue (30 ans).

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
Température (°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 (ng/l)				0,1	0,5	0,5

T A B L E A U 3'

C H A P I T R E II

Bentonite et l'échange d'ions

I-Introduction

Le terme " Bentonite " désigne une argile particulière découverte vers la fin du dix-neuvième siècle près de fort Bentonite (Wyoming) aux U S A.

Le composant minéralogique principal de la Bentonite est la montmorillonite.

Sous sa forme brute, la Bentonite est une roche tendre, onctueux au toucher et présente des teintes qui varient du blanc au jaune brúnatre.

II-2. Structure et composition

Les cristaux de montmorillonite sont des particules très petites. La composition de la montmorillonite varie d'une Bentonite à une autre, soit par sa structure, soit par la nature même des ions échangeables. Par conséquent, les caractéristiques des Bentonites peuvent varier d'un gisement à un autre.

Voilà, pourquoi plusieurs chercheurs ont fait des suppositions pour expliquer la structure des montmorillonites (Hoffman et collaborateurs en 1933, Marshal en 1936, Hendrix en 1942 etc...).

.Formule et structure

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 - 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 fondamentale est le suivant :

Une couche centrale d'octaédres d'aluminium est disposée entre deux couches de tétraédres de silicium Figure I. Les sommets de ces derniers sont orientés vers la couche d'octaédres ; les couches de tétraédres et d'octaédres sont combinées de manière à ce que les sommets de chaque 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.

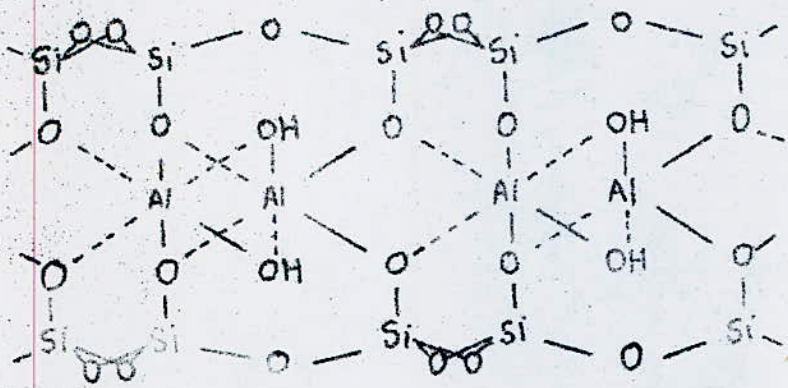


Fig 1

Schéma structural de la montmorillonite d'apres

HOFMANN, MARSHALL et HENDRICKS

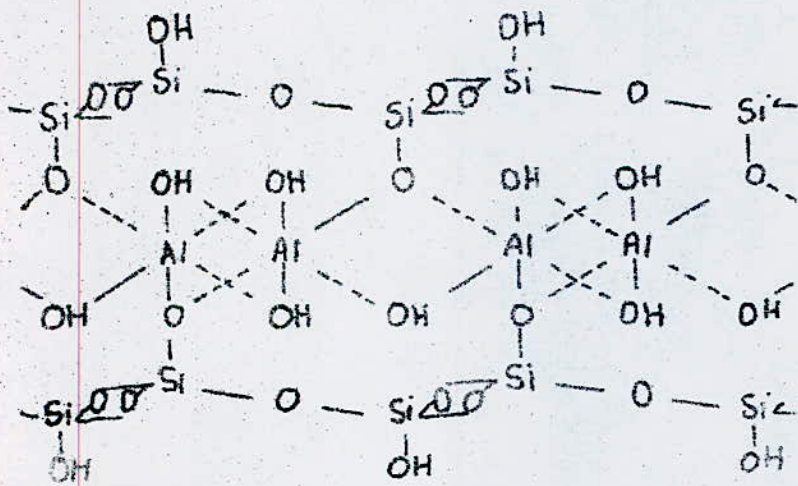


Fig 2

Schéma d' EDELMAN et FAVEJEE

Cette importante particularité explique le mécanisme de gonflement des Bentonites.

Certaines molécules (eau, molécules organiques pelaires) pénètrent entre les feuillets en les écartant. Au fur et à mesure, les particules de Bentonites gonflent pour subir finalement un livage 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^{++} ... 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.

II.3 Analyse chimiques des Bentonites

Differentes analyses des Bentonites de diverses origines sont données dans le tableau suivant :

Analyse des Bentonites

Composé	Echantillon , Composition en %		
SiO_2	55,44	51,52	67,42
Al_2O_3	20,14	19,03	15,83
Fe_2O_3	3,67	1,98	0,88
FeO	0,30	--	--
MgO	2,49	3,08	1,29
CaO	0,50	0,16	2,69
K_2O	0,60	1,36	--
Na_2O	2,75	1,17	--
TiO_2	0,10	--	--
H_2O (110°C)	14,70 (a)	14,55	10,83 (a)
Total	100,69	100,06	99,98

1. Lyoming USA
2. Maghnia, Algérie (a) teneur en eau
3. Panza, Italie

II-4 Utilisation des Bentonites

Les Bentonites ont été utilisées dans plusieurs domaines technologiques, en particulier dans les céramiques, les bétons, la papeterie comme charge de pâte ou comme agent de desencrage, le caoutchouc ou elles apportent au latex des propriétés adhésives (8) intéressantes qui se manifestent même les dispersions très diluées, comme liant des sables pour la préparation des moules pour la fonte des métaux, en tant que catalyseur dans le cracking des substances organiques, décolorant des huiles et des graisses.

Elles sont également utilisées dans la préparation des boues de forage dans la recherche du pétrole et du gaz. La plasticité des Bentonites a mis en cause leur utilisation dans le domaine du génie civil ; les mesures d'analyse granulométriques ont permis de montrer que l'état argileux était un rapport étroit avec l'extrême des constituants (8)

II-5 L'échange d'ions dans les Bentonites

II-5.1 Définitions : les échangeurs d'ions sont des macromolécules polaires, acides lorsqu'il s'agit d'échangeurs de cations, basiques lorsqu'ils s'agit d'échangeurs d'anions. Ils sont aussi bien à leur état d'acides ou de bases que sous forme de leurs sels, grâce à leur état macromoléculaire, mais ils se fonglent plus ou moins bien dans l'eau, pour laquelle ils deviennent une sorte de solvant solide, présentant quelque chose comme un gel. Ils présentent vis-à-vis de l'eau et certains liquides plus ou moins hydrophiles une tension interfaciale assez basse, c'est-à-dire, **ils se mouillent bien** (12)

II-5.3 Facteurs agissant sur l'échangeabilité des cations

Les facteurs qui entrent en jeu sont nombreuses, cependant les plus importants sont les suivants :

I/ Nature de l'ion

Toutes choses étant égales par ailleurs, plus la valeur d'un cation est grande et plus son pouvoir de remplacement est grand d'une part, plus il est difficile à déplacer d'autre part. C'est la taille de l'ion hydraté qui détermine l'échangeabilité d'un cation : plus sa taille hydratée est grande et plus il est échangeable.

Cette hypothese fut défendré par WIEGNER et JENNY 1927 (cité par RUELLAN et DELETANG, 1967). Pour les cations métallique, plus la valeur d'un cation est grande et plus son pouvoir de déplacement est grand d'une part et plus il est difficile à déplacer d'autre part.

2/Nature de l'absorbant

L'influence de l'absorbant sur l'échangeabilité du cation serait due à sa capacité d'échange, aux accidents de surface telles que les carites hexagonales et à la distribution des groupes acides (acidüdes)

3/ La concentration

Une augmentation de la concentration provoque une élévation du pouvoir de déplacement d'un cation, mais la valeur de cet accroissement dépend du cation à remplacer, du cation remplaçant et des valeurs des deux cations.

Plusieurs auteurs étudieront ce problème, en particuliers WIKLADER, 1947 et KILLEY, 1948 (cités par RUELLAN et DELLETANG 1947), les résultats sont concordants ; quand on est en présence d'une argile, les mêmes quantités des deux ions de même valeur ont le même pouvoir de remplacement (ex : K^+ et NH_4^+ , Ca^{++} et Ba^{++}) par contre dans les cas de paires d'ions de différentes, une diminution de la concentration provoquent augmentation de l'adsorption du cation polyvalent et une diminution de l'adsorption du cation monovalent.

4/ Les cations préexistant sur l'adsorbant

D'après GEROIZ (1926) le pouvoir de remplacement des cations varie avec les cations préexistant sur l'argile. Il existe certaines différences lorsqu'il s'agit de remplacer les ions Ca^{++} ou Mg^{++}

5/ Le degré de saturation et la nature de l'ion complémentaire

Pour WIKLANDER (1947) l'échangeabilité ou le pourcentage de remplacement d'un ion quelconque adsorbé après addition d'une petite quantité d'un électrolyte est déterminé par :

La facilité avec laquelle l'ion est libéré elle s'exprime par le coefficient d'activité de l'ion ; plus ce coefficient est faible par rapport à celui des ions complémentaires et plus le remplacement de cet ion sera difficile.

- La capacité d'échange cationique
- La quantité d'ions remplacés.

6/ Temperature :

Son influence a intéressé de nombreux auteurs, car son étude permet d'apporter quelques précisions sur le comportement des cations. Mais les résultats sont assez contradictoires.

Cependant d'après KELLEY et BROWN (cité par Ruellan et DELETANG, a 1967) les réactions d'échange sont un peu accélérées par une augmentation de la température.

II-5.4 Cations échangeables : D'une manière générale, les montmorillonites sont calciques. Cependant, il existe des gisements de montmorillonite saturée de sodium

- Le gisement exploité au WYONING (USA)
- Le gisement exploité en GEORGIE -- URSS

Certains auteurs, (HOFMANN) et ENDELL ont montré que des charges non compensées peuvent apparaître aux cassures des feuilletts. Elles sont alors compensées par des ions.

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

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

Pour les montmorillonites, elle varie selon certains auteurs de 60 à 120 milliéquivalents et cela selon les origines des montmorillonites.

II-5.5 Le cristal de montmorillonite en suspension aqueuse

La montmorillonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes

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

II-5.5.I L'hydratation

Dans l'eau l'hydratation, on distingue :

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

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

; Eau orientée de la double couche

; Eau inter-feuillet qui comprend

+ L'eau d'hydratation des cations échangeables

La nature du cation échangeable joue ici un rôle important. En effet, les cations divalents et les cations polyvalents favorisent nettement le commencement de l'hydratation.

Ainsi, la montmorillonite - Ca^{++} forme un hydrate à une couche dont l'humidité relative (HR) de 5%

° HR est définie par le rapport $\frac{P}{P_0}$ où P est la pression effective de la vapeur d'eau et P_0 sa pression saturante à la température de l'expérience).

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

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

Le rôle des cations échangeables dans le mécanisme du début d'hydratation a reçu un commencement d'explication dans le travail de HENDRIEKS, NELSON et ALEXANDER (17).

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

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

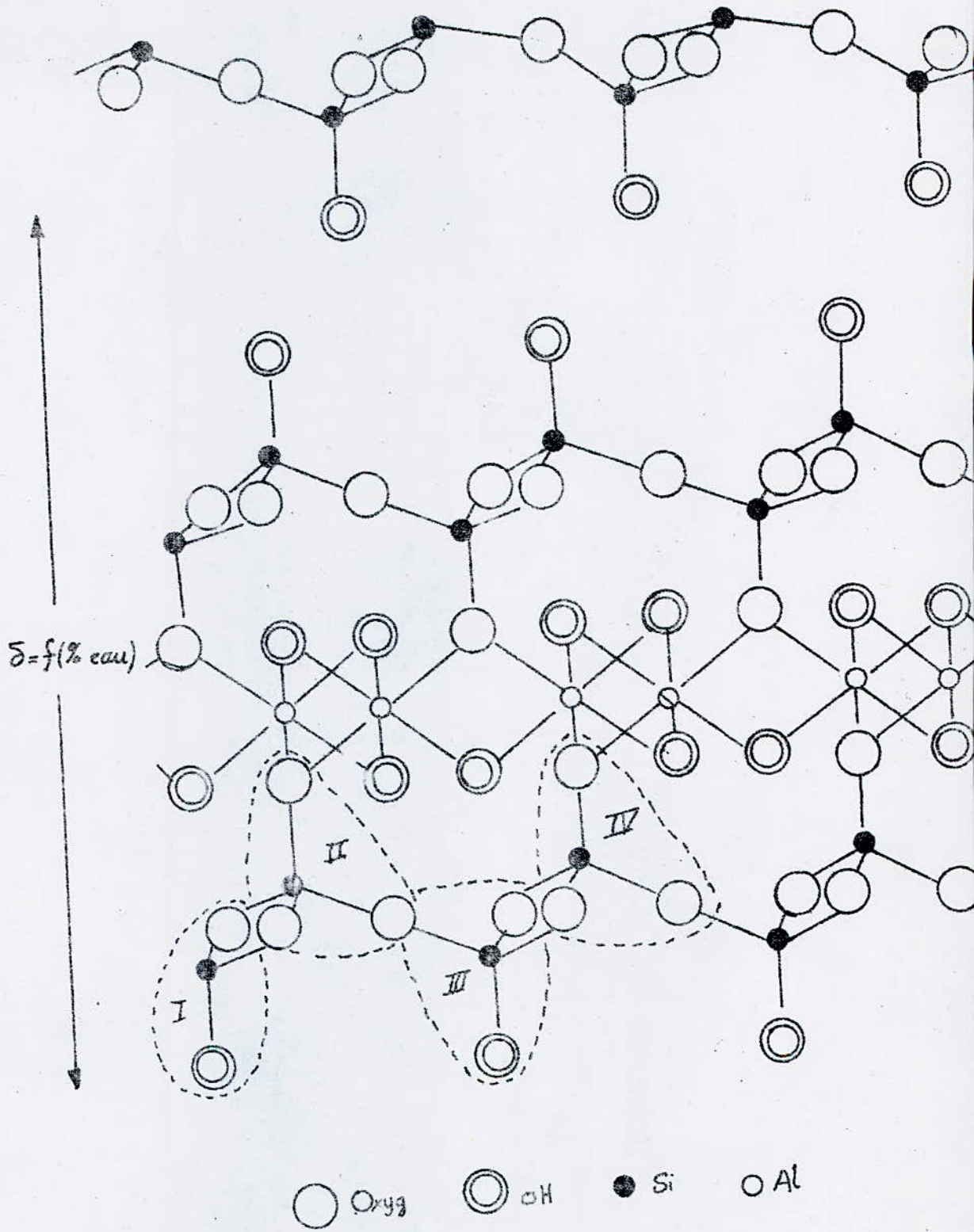


Schéma Structural de la Montmorillonite

fig n°3

Modèle EDELMAN - FAVEJEE

II-5.5.3 Granulometrie

Capacité d'échange de cations et granulometrie :

Nous avons vu que les ions échangeables sont localisés sur les feuillets et leur bordure.

Parmi les ions échangeables provenant des substitutions, il faut faire une distinction entre les cations inter-feuillets et ceux qui se trouvent à la surface des particules.

Ceci ne serait pas justifié si les agrégats avaient des dimensions considérables. Or, le diamètre de ces particules est de l'ordre de 300Å et leur épaisseur ne dépasse pas 100Å .

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

GLAESER l'estime à 20 % et pense que ces cations seraient responsables des propriétés des suspensions (PH, stabilité ...) (I6)

II-5.5.4 Adsorption

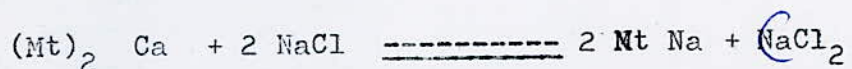
Les propriétés essentielles de la montmorillonite proviennent de la capacité d'échange de cations et de son aptitude au gonflement en présence de divers liquides, en particulier l'eau. La fixation d'ions peut être due aux déficiences électriques provoquées par les substitutions ou les cassures des feuillets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

II-5.5.5 Echange chimique

Lorsqu'on fait agir une solution de NaCl sur une montmorillonite calcique, on constate que la solution s'enrichit en calcium. (I6)

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

On représente cet échange en écrivant la réaction.



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

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

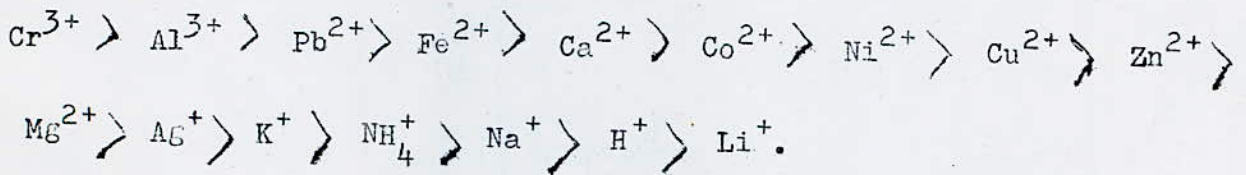
$$\frac{(Mt Na)^2 (Ca^{++})}{((Mt)_2 Ca) (Na^+)^2} = K$$

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

II-5.6 Selectivité

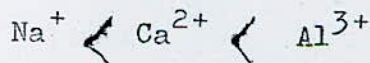
Les argiles colloïdes essentiellement électronegatives peuvent fixer pratiquement tous les cations. Cependant il existe un certain ordre d'efficacité lié à la fois à la charge électrostatique puis au nombre atomique et au rayon des ions.

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

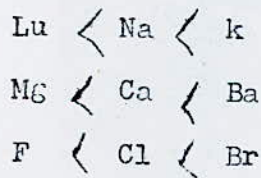


Parmi les règles empiriques présidant aux échanges d'ions, on cite (20)

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



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



II-6 Cinétique hétérogène et réaction d'échange.

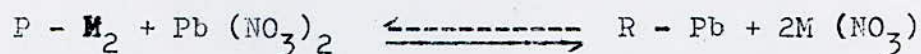
II-6.1 Généralités

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 cations échangeables (M^+) et de groupement fixe (R^-), et une solution contenant par exemple des cations Pb^{++} 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 parcourir 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 (35).

II-6.3 Phénomènes de diffusion

Deux phases différentes ne peuvent réagir de loin, mais seulement dans la région où toutes les deux sont présentes, donc sur leur surfaces communes, ce qui suppose des circulations de matière à 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, produits par une différence dans les valeurs locales des concentrations de ce constituant : la diffusion tend précisément à les égaliser

Soit la réaction (*) 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.

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 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

$$\vec{F} = - \text{grad } \mu \quad \text{avec } \mu = U + RT \ln C$$

F = force motrice Newton (N)

U = 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 Stokes)

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

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

$$\text{Soit : } \vec{v} = \frac{\vec{F}}{6 \pi \eta r} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\vec{v} = \vec{F} \cdot U}$$

U = mobilité (m².S⁻¹.J⁻¹)

si F est ramenée à la mole \longrightarrow (mole m².S⁻¹.J⁻¹)

C : 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 ----- par la première loi de FICK.

$$v = \frac{dN}{dt} = - D_A \text{ ----- } \text{ (Regime permanent)}$$

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

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

$$\text{-----} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \text{ (Régime dynamique)}$$

NB/

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

II-6.3.4 Relation de NERNST - EINSTEIN

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

$$D_i = RT U_i \quad /D_i/ = m^2 \cdot S^{-1}$$

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

II-6.3.5 Influence de la viscosité et la température :

$$\frac{D_i \cdot V}{T} = \text{constante} \text{ ----- } D_i + \frac{T}{V}$$

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 : (29).

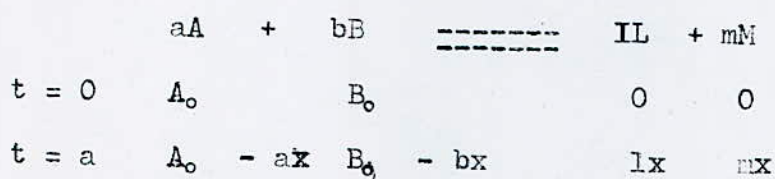
$$D_s = \frac{I}{2} v_s x_s \exp (-E/RT)$$

- D_s = coefficient de diffusion superficielle
- V_s = vitesse moyenne des ions
- X_s = libre parcours moyen en phase superficielle
- E = energie d'activation de la diffusion superficielle
- R = constante des gaz parfaits
- T = température absolue en degré KELVIN

II-6;4 Réaction d'échange : I°/ Vitesse de réaction

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

soit la réaction chimique suivante :



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 hypothétique de l'ordre : par exemple on portera A en fonction de t , ou bien $\text{Log}(A)$ en fonction de t , ou bien encore $1/A$. On reconnaît évidemment dans ces trois modes de représentations 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 (I) : un nombre de cations M^+ quittant l'échangeur pour la phase liquide, le même nombre d'équivalents Pb^{2+} pénétrant 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 l'équilibre.

Je 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 GILLINA et BADDOUR (30) comme :

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

Par définition, aussi, la constante d'équilibre est égale au rapport des constantes de vitesse des réactions et inverse (15) : $\overset{\circ}{K} / K$.

C H A P I T R E III

Determination des caracteristiques physico-chimiques de la Bentonite et activation thermique

III- 1.1 Origine de l'échantillon utilisé :

La Bentonite utilisée provient du site dénomé " ROUSSEL " du gisement de HAMAM BOUGHERARA à Maghnia.

III- 1.2 Colloïdalité :

Les argiles humides ou en suspensions aqueuse concentrée ont un aspect gluant lié à leur plasticité ; les particules de certaines argiles humides se présentent sous forme d'aggrégats de grains très petits que l'on appelle " micelles " pour les composées colloïdaux. 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 aggrégats : il y'a floculation.

Mode opératoire :

Un échantillon de 4g d'argile passée au tamis 0,2 mm séchée jusqu'à poids constant est mis en suspension dans 100 ml d'eau avec 0,2g d'oxyde de magnesium. La suspension obtenue est laissée au repos 24 Heures.

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

$$c = 100 - V$$

c = colloïdalité (ml)

100 = volume d'eau versée (ml)

V = volume d'eau surnageante (ml)

Le résultat obtenus pour notre échantillon est :

$$c = \underline{\underline{52,6 \%}}$$

III- 1.3 Pouvoir d'absorption (31)

La méthode citée ici consiste à déterminer la quantité de bleu de méthylène absorbée par un gramme de bentonite.

Mode opératoire :

0,30 g de Bentonite tamisée à 0,1 mm et séchée à 105° - 110° c, est portée à ébullition dans 25 ml d'eau pendant 2 à 3 mn. Après refroidissement de la suspension, 10ml d'acide sulfurique 0,5 N. est ajouté. Le tout est alors agité puis titré avec la solution de bleu de méthylène concentré à 1g.l⁻¹.

III- 1.5 Surface spécifique (13)

La méthode utilisée a été mise au point par BRUNAUER, EMMET et TELLER (méthode B.E.T). Elle consiste à déterminer l'isotherme d'absorption de l'azote à une température voisine de son point d'ébullition.

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 liquide

C : ^ constante

En portant $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ à l'origine $\frac{1}{V_m C}$ et de pente $\frac{C - 1}{V_m C}$, on obtient une droite d'ordonnée 0,3, 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 au laboratoire du C.E.N. Le résultat est :

$$S = 85,30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

III- 1.6.1 Composition chimique (31)

La composition chimique a été déterminée par la méthode classique d'analyse des silicates. La silice totale a été dosé par gravimétrie après fusions 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 Fe (OH)₃ avec NH₄ (OH)

- Le sodium et le potassium ont été déterminés par spectrophotométrie de flamme.

- Le titane a été dosé par calorimétrie

- La perte au feu (P.A.F) a été obtenue par calcination des échantillons à 1000°C jusqu'à poids constant.

Le P.A.F comprend :

- H₂O
- CO₂
- CO₂ + H₂O

Les résultats sont donnés par le tableau N°

T A B L E A U N° 1

Composition chimique de la Bentonite " ROUSSEL " à l'état naturel

Composé	% Composé
SiO ₂	58,58
Al ₂ O ₃	20,87
Fe ₂ O ₃	2,22
CaO	1,42
MgO	5,05
TiO ₂	0,19
Na ₂ O	1,59
K ₂ O	0,56
P.A.F	9,35
T O T A L	99,74

D'après cette analyse, la Bentonite étudiée est un alumino-silicate magnésium.

III- 1.6.2 Composition structurale : (31)

La composition structurale est donnée par analyse au 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 par le tableau N°

T A B L E A U N° 2

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 traces

III-1.7 Préparation des échantillons

Les échantillons de Bentonite sont tout d'abord déshydratés par chauffage dans l'étuve à la température 105° C jusqu'au 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. Nous procédons ensuite à un tamisage, au bout duquel, nous recueillons les fractions inférieures à 0,104 mm.

III- 1.8 Activation thermique de la Bentonite

A l'état brut, la plupart des sorbants naturels ont de faibles capacités sorptionnelles.

Pour améliorer ces propriétés, on fait subir aux sorbants des traitements physiques (chauffage ...) ou chimiques (acides, basiques ...).

Activation thermique c'est la méthode la plus simple. Le chauffage d'une argile à une température $T = 105^{\circ}\text{C}$ permet l'élimination de l'eau de mouillage. Une augmentation de la température provoque le départ de l'eau de constitution, l'élimination des carbonates et au delà de $T = 900^{\circ}\text{C}$, on assiste à une destruction de la structure cristalline de la Montmorillonite (16).

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

La température optimale d'activation favorable à un échange de cations dépend de plusieurs facteurs (16).

Nous citerons par exemple :

- La composition minérale du sorbant
 - La quantité et la qualité des impuretés
 - La nature des cations échangeables
- Ainsi que l'éventuelle application de ce sorbant naturel.

III-2.1 Analyse par spectroscopie infra-rouge

III-2.2.1 Introduction

Cette étude a été essentiellement entreprise dans le but de déterminer la structure de la Bentonite.

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

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

En outre, nous devrions avoir une confirmation supplémentaire de la présence de diverses impuretés minérales et argileuses.

a) Technique expérimentales.

Le spectre d'absorption infra-rouge a été enregistré entre 4000 et 250 cm^{-1} à l'aide d'un spectro-photomètre PERKIN - ELMER.

L'échantillon préalablement séché sous étuve à 105°C, est pastillé à l'aide de bromure de potassium anhydre. Le spectre I.R. de l'échantillon Bentonite naturelle est donné par la figure N°

b) Résultats expérimentaux

En spectroscopie infra-rouge, la calcite est caractérisé par des bandes d'absorption situées à 2980, 2875, 2520, 1800, 875, et 730 cm^{-1} sur le spectre de la Bentonite naturelle courbe N° ces différentes bandes se manifestent à 2960, 2865, 2565, 1820, 800, 730.

La Bentonite peut contenir en impuretés, de la silice libre, à la quelle correspondent les bandes d'absorptions (1320 - 1080 - 800 - 780 - 690 cm^{-1}) sur le spectre de notre échantillon ces bandes sont mises en évidence comme suit : 1340 - 1080 - 800 - 780 - 680 cm^{-1})

Les travaux de LAUNER (24) ont montré que cette bande apparaissant dans tous les silicates est due aux groupements: (SiO_4)

III- 2.2 Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse.

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

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

- Région des O-H

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

Sur le spectre de notre échantillon nous observons ces bandes à 3400 et 1730 respectivement.

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

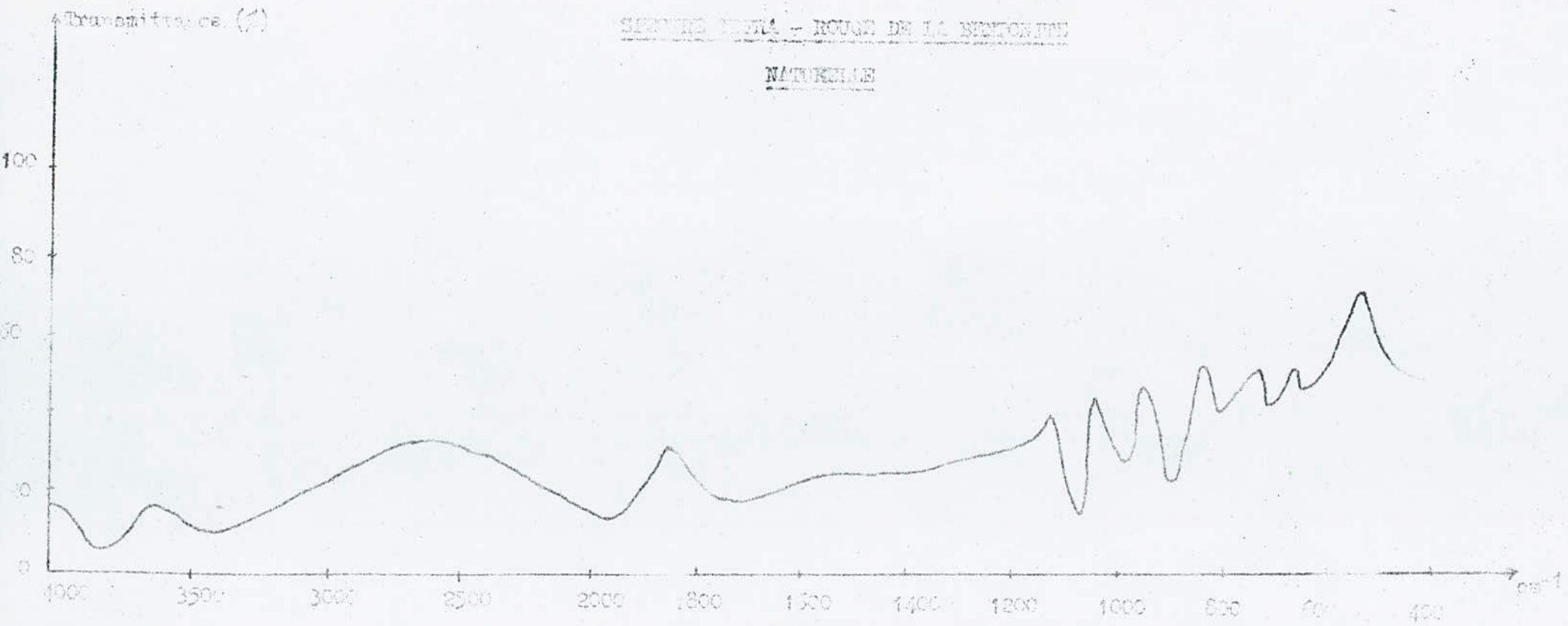
La deuxième correspond à la déformation H-O-H et caractérise les molécules d'eau absorbées entre les feuillets. (16)

Les montmorillonites, par exemple, se caractérisent par un massif présentant un épaulement à 3635 cm^{-1} (25, 26).

Figure N°5'

SERRIERE VERTE - ROUGE DE LA NEWTONITE

NATURELLE



- Région des Si - O

Dans les montmorillonites, la bande caractéristique des silicates en feuillets, apparaît vers 1100 cm^{-1} (27).

Certains auteurs (24, 25) attribuent le déplacement de cette bande vers les basses fréquences :

- D'une part à la présence en quantité notable en site tétraédrique d'ions trivalents substitués au silicium.

- D'autre part à la présence en site octaédrique d'ions de fer perturbant les vibrations Si - O

Le spectre de notre échantillon ne présente pas une bande très intense caractéristique des silicates.

- Région des Si - O - M^{VI}

(M = Al, Mg, Fe, Li)

Dans les montmorillonites aluminieuses, les vibrations de déformation Si-O-Al^{VI} se manifestent par un pic à 550 cm^{-1} (28)

Dans notre échantillon cette bande apparaît à 500 cm^{-1}

- Région des M^{VI} - O - H

(M = Al, Mg, Fe)

Dans le cas des montmorillonites (M = Al), les vibrations M^{VI} - OH se manifestent par un pic à 915 cm^{-1} .

Sur le spectre de notre échantillon, nous observons un pic à 920 cm^{-1} , on peut donc conclure la présence d'aluminium dans notre Bentonite analysée.

CHAPITRE IV METHODE D'ANALYSE

IV- 1 La Spectrophotométrie d'absorption atomique A-A

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.

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

$$\text{On a : } N_0 = \exp(-E_j/KT)$$

où : E_j : est l'énergie nécessaire à l'excitation.

K : la constante de Boltzman

T : la température ($^{\circ}K$)

En spectrophotométrie AA, ce sont les atomes ou ions excités N_j 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 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 fourni par une lampe spéciale, dite à "Cathode creuse", faite de l'élément à doser (la lampe Pb , émet des rayons : $\lambda = 283,3 \text{ nm}$).

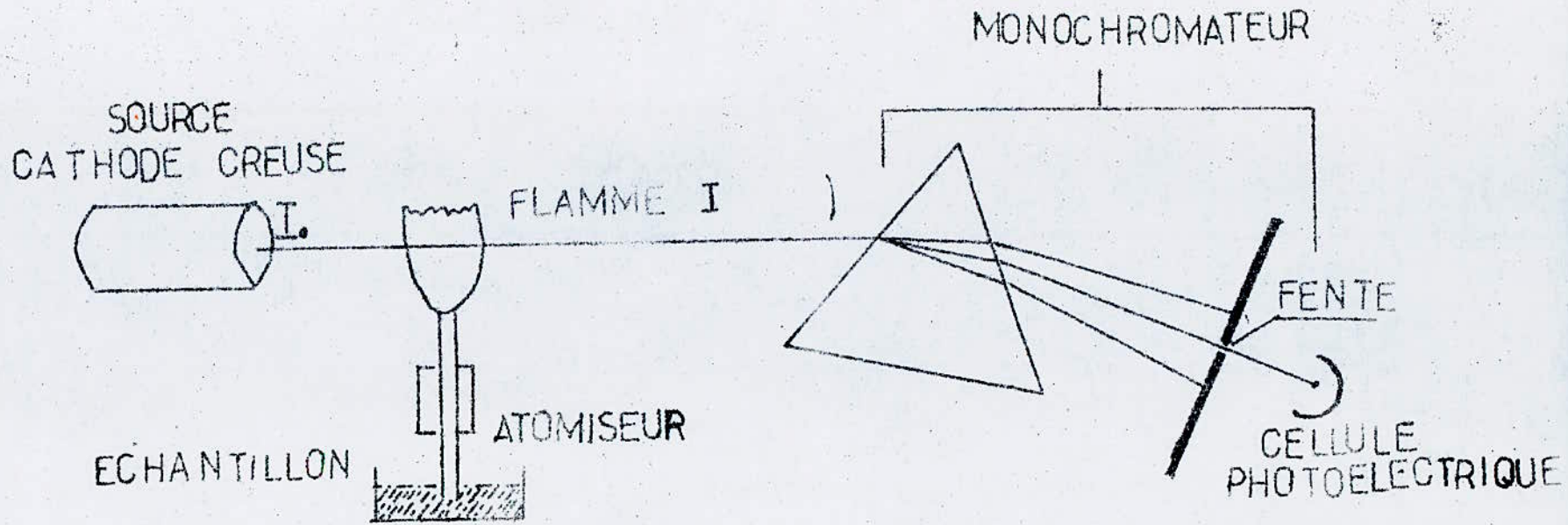
Ce rayon est absorbé, proportionnellement à la concentration des particules Pb dans la flamme selon la loi de LAMPERT - BEER:

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

I_0 : intensité du rayon émis

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

SCHEMA N°2



PRINCIPAUX COMPOSANTS D'UN APPAREIL D'ABSORPT ATOMIQUE.

K : Coefficient d'absorption atomique en $(l/atom \text{ } -g) = f(T, P, \text{nature de l'élément})$.

C : Concentration de particules

l: épaisseur de la lame de solution.

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

a) avantage:

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

b) inconvénients:

- source lumineuse nécessaire pour chaque éléments
- limité 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 ont données ci-après:

La technique est applicable aux eaux peu chargées en matières organiques des teneurs inférieures à 5mg/l en Cr^{6+} , Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cs, et Pb 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 modèle 300
-sensibilité	
-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

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 20mg/l sont donnés dans le tableau suivant:

Con. Pb ⁺⁺ (mg/l)	2	4	5	6	8	10	12	15	20
Absorbance	0,003	0,012	0,014	0,016	0,022	0,028	0,033	0,042	0,055

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

$$(ABS) = 0,0028 C - 0,0006$$

avec un coefficient de corrélation : = 0,99

Nous avons fait également l'analyse des éléments suivants:

Ca⁺⁺, Na⁺, Mg⁺⁺, Fe⁺⁺, et .

Nous avons analysé: Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, et Fe⁺⁺ par spectrophotométrie d'absorption atomique de les références sont:

-PYE UNICAM SP 191 ATOMIC ABSORPTION Spectrophotometer.

Les cations: Na⁺ et K⁺ ont été analysés par

-FLAPHO4 CARLZEISS JENA

Les courbes d'étalonnage du Na⁺, Ca⁺⁺, K⁺, Mg⁺⁺ et Fe⁺⁺ sont représentées respectivement aux figures

etalonnage du Calcium

Conc Ca^{++} PP ^m	1	2	4	6	8	10
ABS	0,37	0,45	0,74	1,07	1,34	1,65

etalonnage du fer:

Conc Fe^{++} PP ^m	1	2	4	6	8	10
ABS	0,05	0,13	0,26	0,44	0,56	0,70

etalonnage du magnésium

Conc. Mg^{++} (PPm)	0,5	1	1,5	2	3
ABS	4,22	6,47	8,28	10,26	14,67

etalonnage du sodium:

Conc. Na^+ PP ^m	1	5	10	15	20
ABS	7	26	54	90	140

étalonnage du potassium

Conc. K^+ PP ^m	2	4	6	10	16	20
ABS	6	15	25	45	75	98

Fig n° 6

COURBE D'ETALONNAGE DU PLOMB

↑ ABS

0,05

0,04

0,02

0,005

2

5

10

15

C
D+

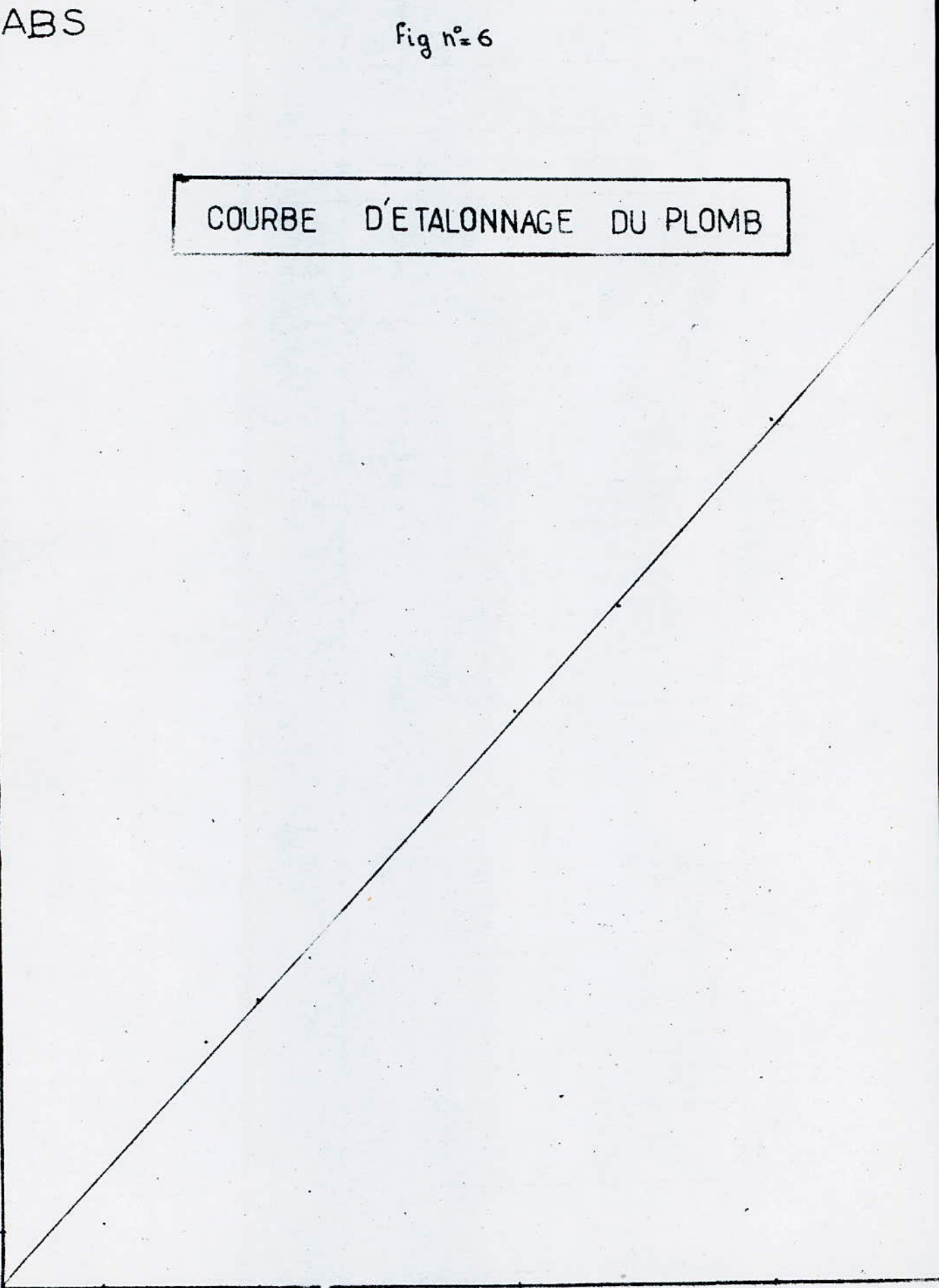


Fig n° 7

ABS

COURBE D'ETALONNAGE DU CALCIUM

1,65

1,07

0,74

0,37

1

4

6

83

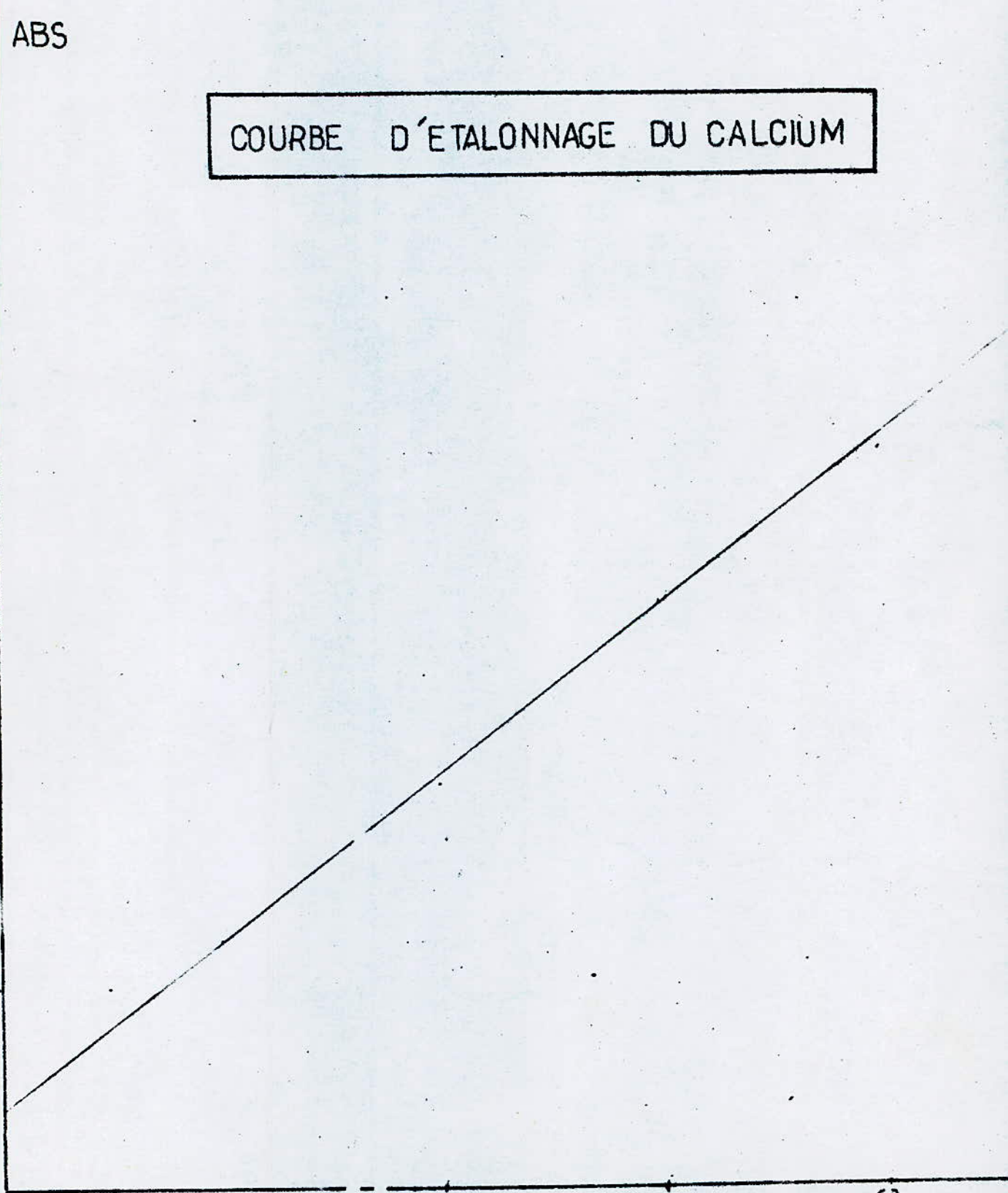
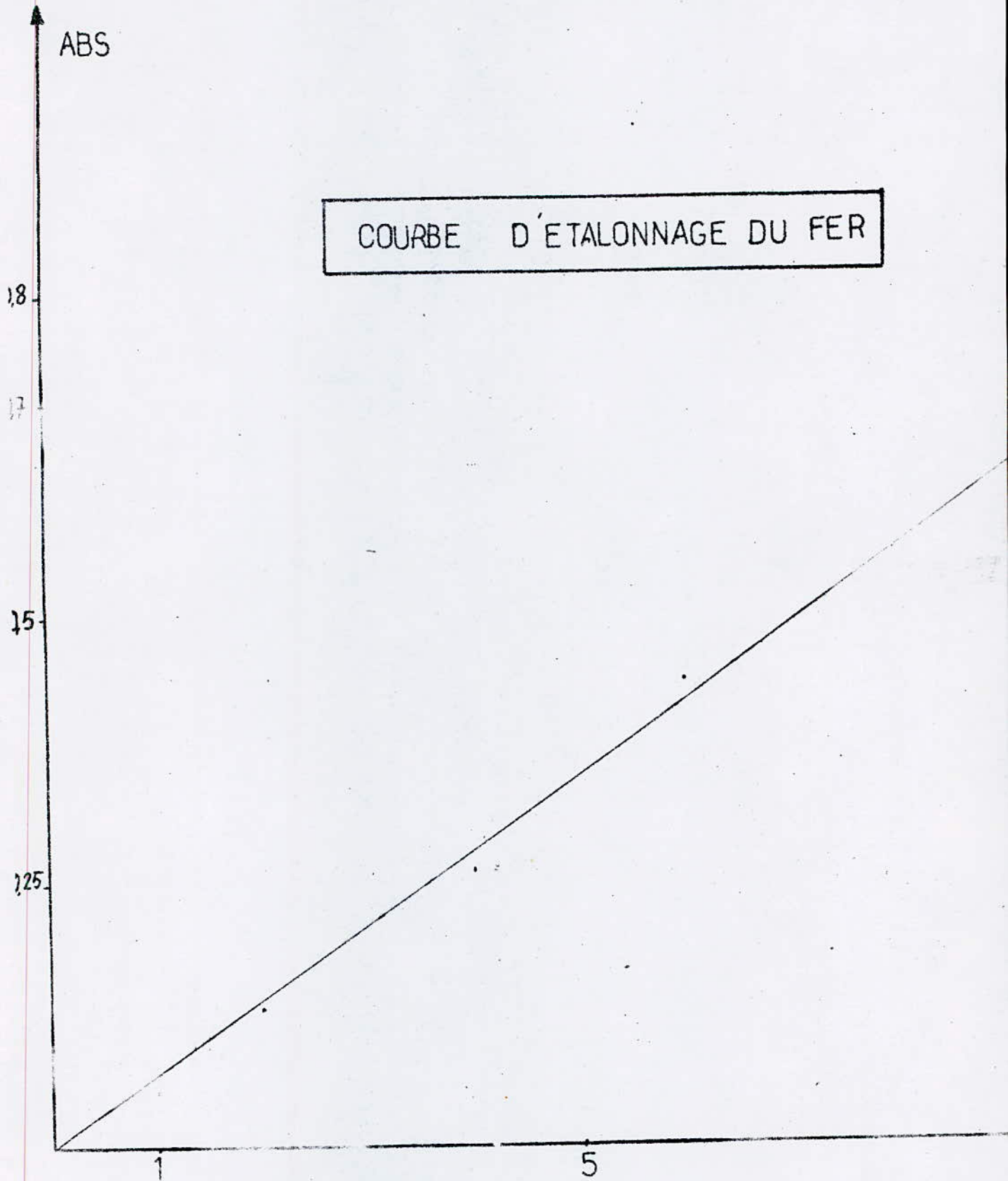


Fig n° 8



0_E

5

Fig n° 9

COURBE D'ÉTALONNAGE DU MAGNESIUM

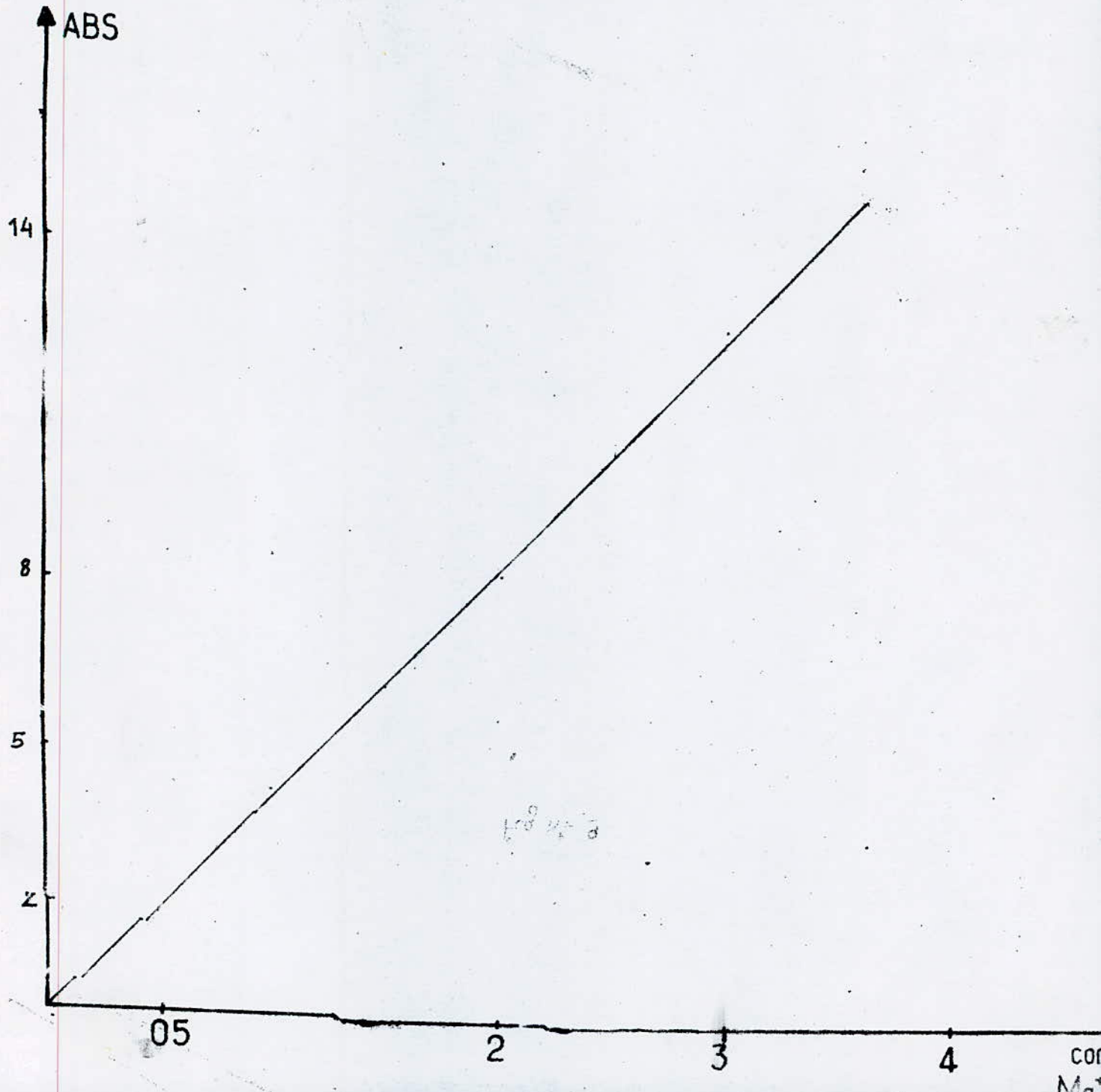


Fig n° 9

con
Mg

Fig n° 10

COURBE D'ÉTALONNAGE DU SODIUM

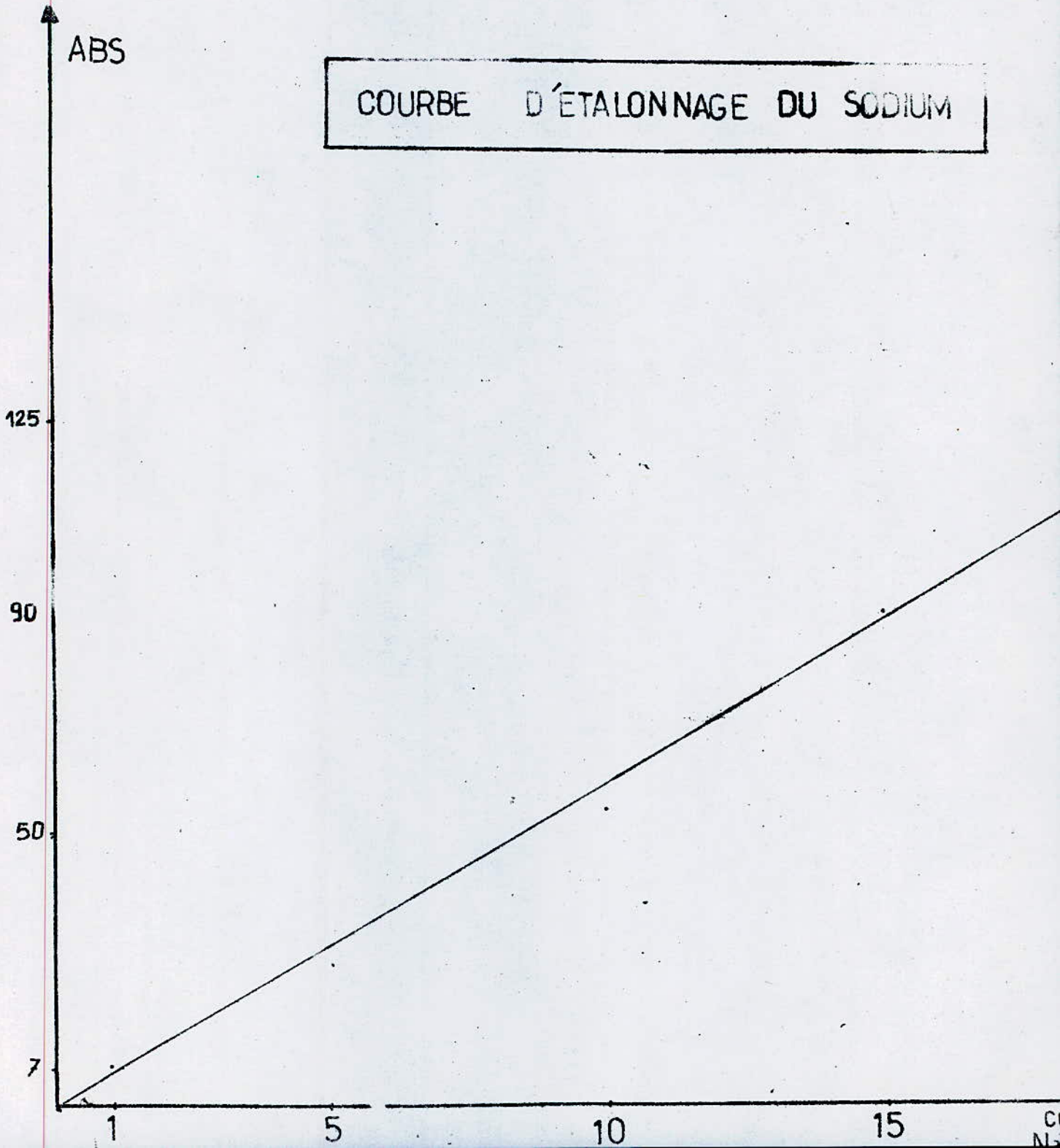
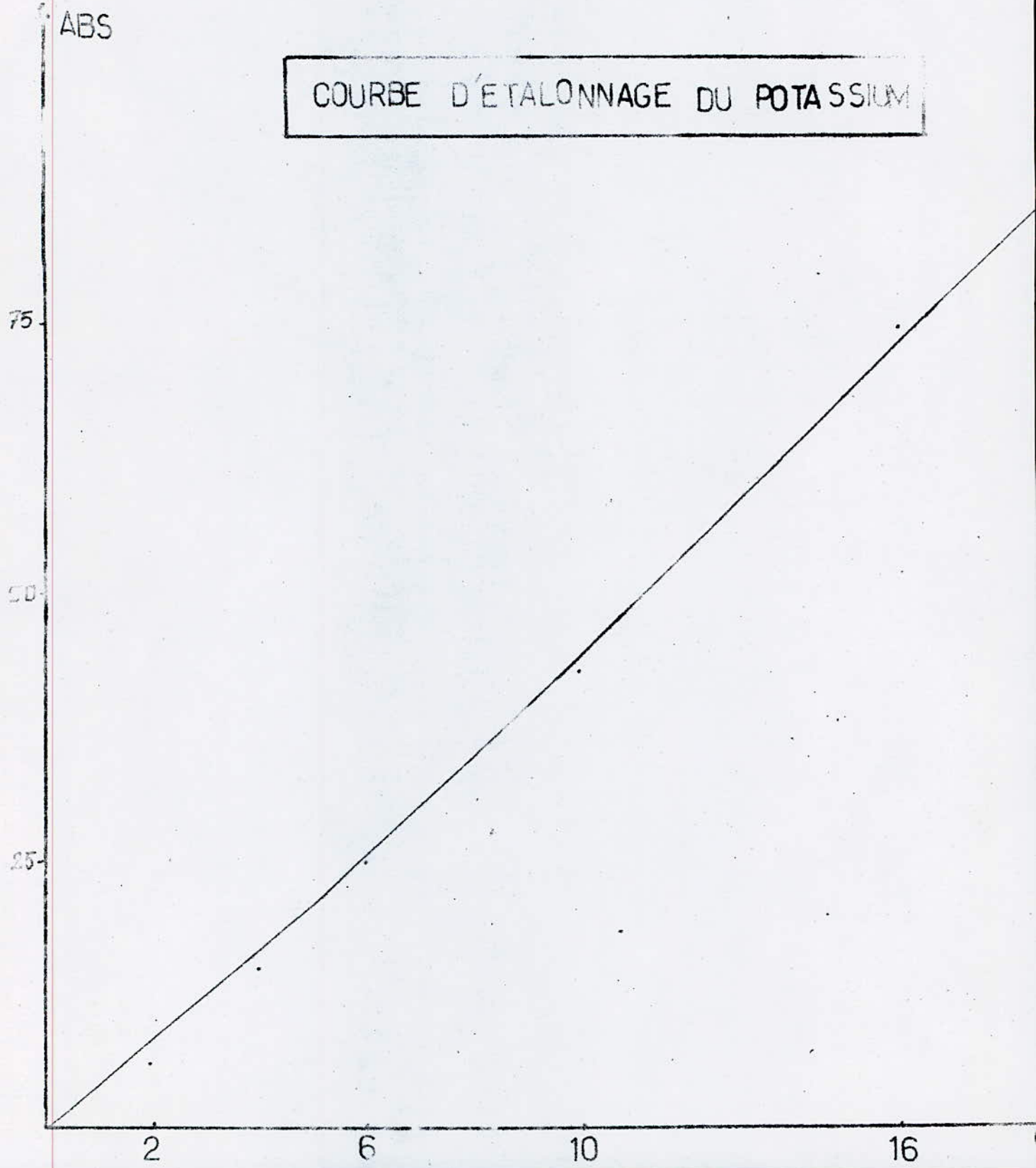


Fig n° 11

ABS

COURBE D'ETALONNAGE DU POTASSIUM



Etude de la fixation du plomb par la Bentonite

Introduction :

Dans ce chapitre nous avons étudié la fixation du plomb par la Bentonite naturelle et activée (thermiquement à 320°C et avec H_2SO_4 à 2,5 %)

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé des solutions artificielles préparées au laboratoire à partir d'une solution de nōtrate de plomb.

V- 1 Fixation du plomb par la Bentonite naturelle séchée à 105°C et activée thermiquement à 320°C en fonction du rapport " Bentonite /solution "

Le but de cette étude est de rechercher la valeur de la masse de Bentonite pour laquelle la fixation du Plomb est maximum.

a) Mode opératoire :

Cette experionce a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en Pb^{2+} : 50 ng/l ; 150 ng/l ; 200 ng/l
- Volume de la solution $Pb(NO_3)_2$ à traiter : 200 ml
- Temps de contact 5 heures (agitation pendant 5 heures)
- Masse de Bentonite : 1g ; 2g ; 3g ; 4g ; 5g ;
- Alla température ambiante à 23°C
- On fait une filtration sur bûcher
- Temps de contact de l'activation thermique est de 6 heures (21)
- Le filtrat est analysé

Ce mode opératoire est appliqué pour les deux types de Bentonite : naturelle séchée à 105°C ET activée à 320°C

Les résultats obtenus sont donnés par les tableaux N°

V- 2 Activation acide :

Ce mécanisme d'activation a fait l'objet de nombreuses études dans le monde. Cependant, il n'existe toujours pas de théorie universelle concernant le mécanisme physico-chimique d'un tel traitement (21).

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

Exemple :

La vitesse d'une activation acide dépend : (16)

- De la nature du sorbant
- De la nature et de la qualité des impuretés
- De la granulométrie du sorbant
- De la concentration de l'acide

- De la concentration de l'acide
- De la durée de l'activation
- De la température de l'activation

Des différentes recherches menées sur l'activation acide, les hypothèses suivantes ont été comme même retenues :

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

La figure N° représente le schéma structurel de la transformation d'une maille élémentaires de montmorillonite après activation.

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

Sur quelques publications (22,23), il a été montré qu'une activation jusqu'à 5% en acide, diminue la possibilité de sorber des Bentonites de 15 % et au fur et à mesure que cette concentration en acides augmente, cette sorption diminue.

V-2.1 Préparation de l'échantillon :

Nous avons utilisé pour cette activation acide sulfurique à une concentration de 2,5 %.

La Bentonite est déshydratée jusqu'à poids constant à l'étuve sous une température de 105°C. Ensuite, elle est broyée dans un mortier et par tamisage, nous recueillons les fractions inférieures à 0,104 mm.

V-2.2 Appareil d'activation et mode opératoire

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

Le mélange est alors chauffé jusqu'à environ 98°C, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation au moyen d'un bain-marie. L'agitation a été maintenue pendant toute la durée du traitement pour éviter qu'une attaque locale trop vive ne détruise les minéraux argileux.

Le temps de contact, initialement fixé à 6 heures (21), est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 98°C environ.

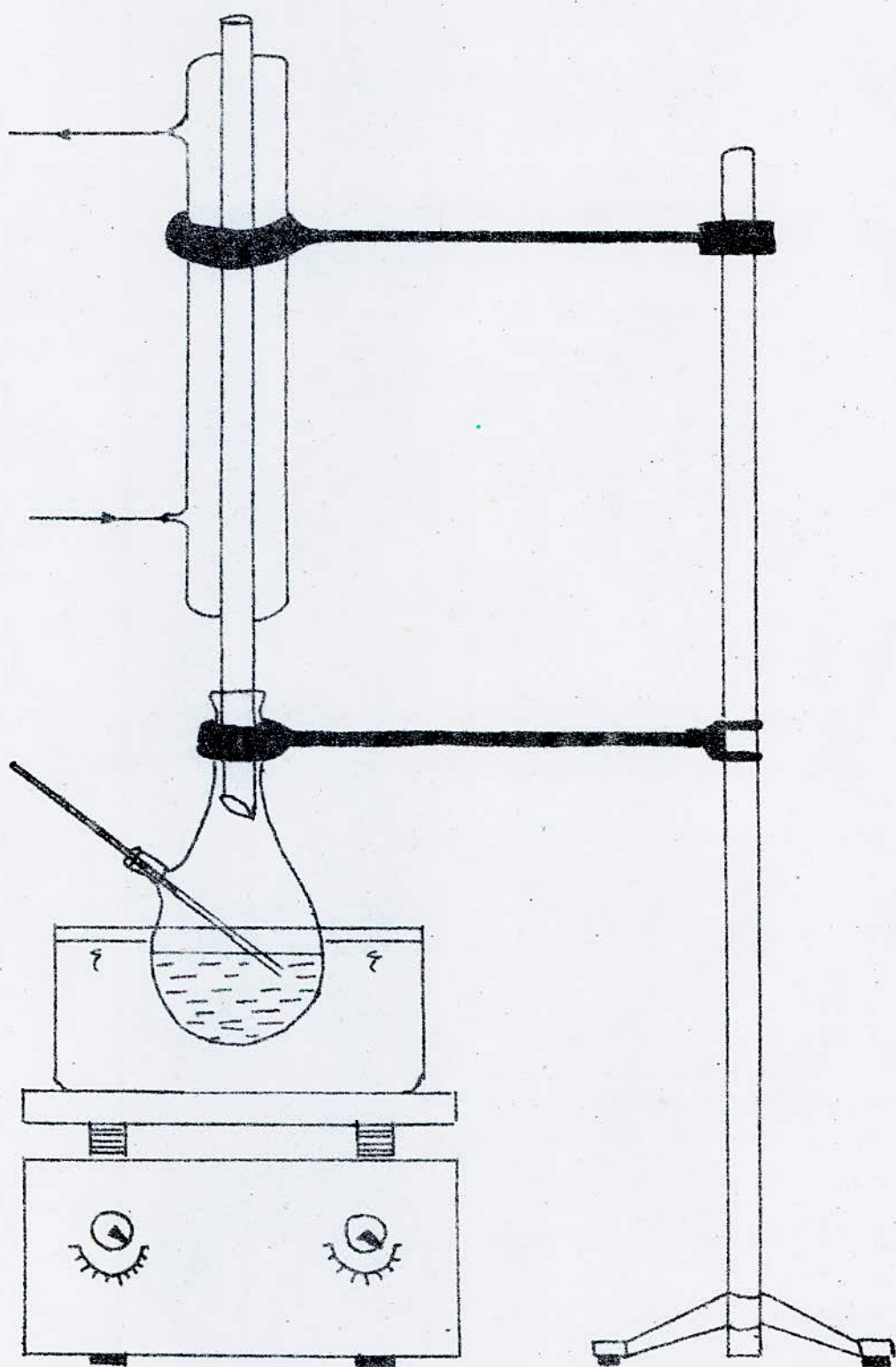


SCHÉMA N°3

APPAREIL D'ACTIVATION ACIDE

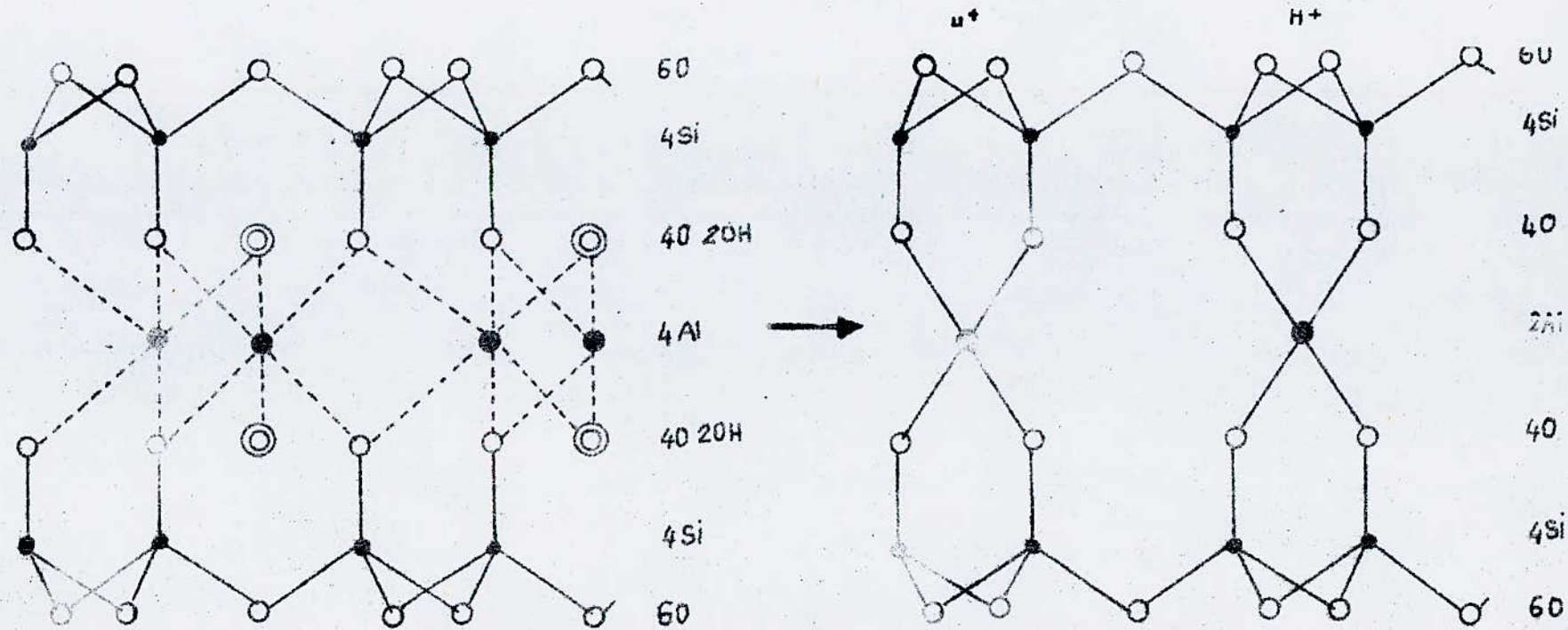


Fig: N°-18

Mécanisme d'activation des Montmorillonites

La Bentonite activée est par la suite filtrée sur bûchner, puis lavée avec de l'eau distillé jusqu'à ce que la totalité des ions SO_4^{--} introduit par ce traitement soit éliminé. On le vérifie par action d'une solution saturée de chlorure de baryum ($BaCl_2$) sur le filtrat. L'absence de précipité blanc de sulfate de baryum indique que les ions SO_4^{--} introduits par cette activation sont éliminés.

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

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

V- 2.3 Fixation du Pb^{++} sur une Bentonite activée avec H_2SO_4 à une concentration 2,5 % en fonction du rapport " Masse de Bentonite / solution "

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Concentration initiale en plomb : 50 mg/l, 150 mg/l de PH initial : 5,1 ; 5,2

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

temps de contact 5 heures.

Les masses de Bentonites activées choisies sont les suivantes :

0,5g ; 1g ; 1,5g ; 2g ; 3 g

L'expérience a été réalisée à la température ambiante d'environ 18°C

Interprétation :

Les résultats des tableaux n° = (14...10) concernant le plan montrent que l'activation thermique n'a pas une grande influence sur la capacité d'échange de l'échantillon considéré. Ceci peut être dû au fait que les molécules d'eau adsorbées sur la Bentonite sont faiblement liées au réseau cristallin de l'argile donc facilement éliminées à une température $T = 105^\circ C$, ce départ d'eau entraîne la libération des positions d'échange sur lesquelles le plan va se fixer.

Les tableaux n° = (4...10) nous donnent les quantités de K^+ , Mg^{++} , Na^+ , Ca^{++} et Fe^{++} éliminés par la Bentonite lors de l'échange avec le plan.

Pour une concentration initiale en plan de $50mg\ l^{-1}$ et pour une même température on remarque que :

1) le fer diminue en fonction de la masse de Bentonite utilisée et il en est de même pour les autres concentrations en plan sauf pour la concentration $200mg.l^{-1}$ et pour une Bentonite activée à $320^\circ C$ qu'on observe une augmentation de Fe^{++} (mé/g d'argile) en fonction de la masse de Bentonite .

Tableau N° 3

Concentration initiale : 50 ng/l (PH: 5,1)

Bentonite séchée à 150°C

masse de Bentonite (g)	1	2	3	4	5
(Pb ⁺⁺) fixée %	100	98,5	99	99,8	99,8
(Pb ⁺⁺) ng/l	50	50	49	49,8	50
PH Final	5,6	5,8	6,2	6,5	6,75
(Pb ⁺⁺) ng/g	10	5	6,2	6,5	6,75
(Pb ⁺⁺) mg/g	0,096	0,048	0,031	0,024	0,019
(Fe ⁺⁺) ng/l	0,5	0,52	0,84	1,77	2
(Fe ⁺⁺) ng/g	0,1	0,052	0,056	0,088	0,08
(Fe ⁺⁺) mg/g	0,0082	0,0043	0,0046	0,0072	0,006
(Mg ⁺⁺) ng/l	0,6	1,25	2	2,4	2,4
(Mg ⁺⁺) ng/g	0,12	0,125	0,134	0,12	0,096
(Mg ⁺⁺) mg/g	0,0043	0,0045	0,0048	0,0043	0,0034
(Na ⁺) ng/l	10,7	40,7	53,7	64,7	70,7
(Na ⁺) ng/g	2,14	4,07	3,58	3,23	2,83
(Na ⁺) mg/g	0,09	0,18	0,15	0,14	0,12
(K ⁺) ng/l	1,5	1,5	1,7	1,5	1,5
(K ⁺) ng/g	0,30	0,15	0,11	0,07	0,06
(K ⁺) mg/g	0,0076	0,0039	0,0028	0,0018	0,0015
(Ca ⁺⁺) ng/l	0	0,25	0,7	1,9	1,5
(Ca ⁺⁺) ng/g	0	0,025	0,046	0,095	0,06
(Ca ⁺⁺) mg/g	0	0,0012	0,0023	0,0047	0,0029

Tableau N° 4

Concentration initiale en Pb^{++} : 150 ng l^{-1} (PH = 5,2)Bentonite séchée à 150°C

masse de bentonite (g)	1	2	3	4	5
$(Pb^{++}) \%$	100	98,9	99	99,8	99,8
$(Pb^{++}) \text{ ng/l}$	150	148,4	148,5	149,8	149,8
PH Final	5,6	5,8	6,2	6,5	6,75
$(Pb^{++}) \text{ ng/g}$	30	15	10	7,5	5
$(Pb^{++}) \text{ ne/g} /$	0,289	0,145	0,096	0,072	0,048
$(Fe^{++}) \text{ ng/l}$	0,6	1,25	2	2,4	2,4
$(Fe^{++}) \text{ ng/g}$	0,12	0,125	0,134	0,12	0,096
$(Fe^{++}) \text{ ne/g} /$	0,0043	0,0045	0,0048	0,0043	0,0034
$(Mg^{++}) \text{ ng/l}$	0,5	0,52	0,88	1,77	2
$(Mg^{++}) \text{ ng/g}$	0,1	0,052	0,056	0,088	0,08
$(Mg^{++}) \text{ ne/g} /$	0,0082	0,0043	0,0046	0,0072	0,0066
$(Na^+) \text{ ng/l}$	10,7	40,7	53,7	64,7	70,7
$(Na^+) \text{ ng/g}$	2,14 X	4,07	3,58	3,23	2,83
$(Na^+) \text{ ne/g} /$	0,09	0,18	0,15	0,14	0,12
$(K^+) \text{ ng/l}$	1,5	1,5	1,7	1,5	1,5
$(K^+) \text{ ng/g}$	0,30	0,15	0,11	0,07	0,06
$(K^+) \text{ ne/g} /$	0,0076	0,0039	0,0028	0,0018	0,0015
$(Ca^{++}) \text{ ng/l}$	0	0,25	0,7	1,9	1,5
$(Ca^{++}) \text{ ng/g}$	0	0,025	0,046	0,095	0,06
$(Ca^{++}) \text{ ne/g} /$	0	0,0012	0,0023	0,0047	0,0029

Tableau N° 5
 Concentration initiale: 200 mg l⁻¹ -PH = 5,1)
 Bentonite séchée à 105°C

masse de bentonite (g)	1	2	3	4	5
(Pb ⁺⁺) %	100	99,85	99,85	99,75	99,85
(Pb ⁺⁺) mg l ⁻¹	200	199,7	199,7	199,5	199,7
PH final	5,6	5,8	6	6,1	6,3
(Pb ⁺⁺) mg/g	40	20	13,33	10	8
(Pb ⁺⁺) me/g /	0,386	0,193	0,128	0,096	0,077
(Fe ⁺⁺) mg/l	0,3	0,45	0,45	0,45	0,45
(Fe ⁺⁺) mg/g	0,06	0,045	0,03	0,02	0,018
(Fe ⁺⁺) me/g /	0,022	0,0016	0,0011	0,0008	0,0006
(Mg ⁺⁺) mg/l	0,5	0,5	0,52	0,95	1,1
(Mg ⁺⁺) mg/g	0,1	0,05	0,034	0,047	0,044
(Mg ⁺⁺) me/g /	0,0082	0,0041	0,0027	0,0038	0,0036
(Na ⁺⁺) mg/l	15,7	27,7	39,7	53,7	73,7
(Na ⁺) mg/g	3,14	2,77	2,65	2,68	2,95
(Na ⁺) mg/g /	0,13	0,12	0,11	0,12	0,13
(K ⁺) mg/l	1,1	1,1	1	1,1	1,1
(K ⁺) mg/g	0,22	0,11	0,06	0,05	0,04
(K ⁺) me/g /	0,0056	0,0028	0,0015	0,0014	0,001
(Ca ⁺⁺) mg/l	0	0	0,1	1,65	1,8
(Ca ⁺⁺) mg/g	0	0	0,006	0,0825	0,072
(Ca ⁺⁺) me/g /	0	0	0,00032	0,004	0,003

Bentonite activée à 320°C

masse de bentonite (g)	1	2	3	4	5
(Pb ⁺⁺) fixée %	100	100	100	99,85	100
(Pb ⁺⁺) fixée mg/l	50	50	50	49,92	50
PH Final	6,3	6,4	6,7	6,8	6,9
(Pb ⁺⁺) fixée mg/g	10	5	3,33	2,5	2
(Pb ⁺⁺) fixée me/g	0,096	0,048	0,032	0,024	0,019
(Fe ⁺⁺) éliminée mg/l	0,4	0,75	0,75	1	1,15
(Fe ⁺⁺) éliminée mg/g	0,08	0,075	0,05	0,05	0,046
(Fe ⁺⁺) éliminée me/g	0,0028	0,0027	0,0018	0,0018	0,0016
(Mg ⁺⁺) éliminée mg/l	0	0	0	0,125	0,5
(Mg ⁺⁺) éliminée mg/g	0	0	0	0,006	0,02
(Mg ⁺⁺) éliminée me/g	0	0	0	0,00005	0,00165
(Na ⁺) éliminée mg/l	53,7	35,7	53,7	60,7	80,7
(Na ⁺) éliminée mg/g	10,74	3,57	3,58	3,03	3,23
(Na ⁺) éliminée me/g	0,47	0,15	0,15	0,13	0,14
(K ⁺) éliminée mg/l	3,1	2,6	3,4	2,9	2,4
(K ⁺) éliminée mg/g	0,62	0,26	0,22	0,145	0,096
(K ⁺) éliminée me/g	0,015	0,006	0,056	0,004	0,002
(Ca ⁺⁺) éliminée mg/l	0	0	0	0	0
(Ca ⁺⁺) éliminée mg/g	0	0	0	0	0
(Ca ⁺⁺) éliminée me/g	0	0	0	0	0

Tableau N° 7

Concentration initiale en Pb^{++} : 150 mg/l (PH:5,2)

Bentonite activée à 320

masse de bentonite (g)	1	2	3	4	5
(Pb^{++}) fixée %	100	100	99,85	99,6	100
(Pb^{++}) fixée mg/l	150	150	149,8	149,4	150
(PH Final	6,0	6,6	7	6,90	6,95
(Pb^{++}) fixée mg/g	30	15	9,99	7,47	6
(Pb^{++}) fixée mg/g	0,29	0,14	0,09	0,07	0,06
(Fe^{++}) éliminée mg/l	0,3	0,6	1	1,15	1,45
(Fe^{++}) éliminée mg/g	0,060	0,060	0,066	0,057	0,058
(Fe^{++}) éliminée mg/g	0,0021	0,0021	0,0024	0,0021	0,0021
(Mg^{++}) éliminée mg/l	0	0	0	0,175	0,75
(Mg^{++}) éliminée mg/g	0	0	0	0,008	0,003
(Mg^{++}) éliminée mg/g	0	0	0	0,0007	0,0025
(Na^{++}) éliminée mg / l	29,7	45,7	45,7	66,7	93,7
(Na^{++}) éliminée mg/g	5,94 X	4,57	3,05	3,33	3,75
(Na^{++}) éliminée mg/g	0,26 Y	0,2	0,13	0,14	0,16
(K^{+}) éliminée mg/l	3,6	2,6	2,6	3,6	3,4
(K^{+}) éliminée mg/g	0,72	0,26	0,17	0,18	0,14
(K^{+}) éliminée mg/g	0,0018	0,0066	0,0043	0,0046	0,0035
(Ca^{++}) éliminée mg/l	0	0	0	0	0
(Ca^{++}) éliminée mg/g	0	0	0	0	0
(Ca^{++}) éliminée mg/g	0	0	0	0	0

Concentration initiale en Pb^{++} : 200 ng/l (PH : 5,4)
 Bentonite activée à 320

masse de bentonite (g)	1	2	3	4	5
(Pb^{++}) fixée %	100	100	99,85	100	100
(Pb^{++}) fixée ng/l	200	200	149,8	200	200
PH final	6,4	6,75	7,45	7,4	7,6
(Pb^{++}) fixée ng/g	40	20	9,97	10	8
(Pb^{++}) fixée mg/g	0,38	0,19	0,09	0,09	0,07
(Fe^{++}) éliminée ng/l	0	0,3	0,3	1,4	1,85
(Fe^{++}) éliminée mg/g	0	0,03	0,02	0,07	0,074
(Fe^{++}) éliminée mg/g	0	0,0011	0,0007	0,0025	0,0026
(Mg^{++}) éliminée mg/l	0	0,125	0,275	0,35	0,57
(Mg^{++}) éliminée mg/g	0	0,0125	0,018	0,017	0,022
(Mg^{++}) éliminée mg/g	0	0,0010	0,0014	0,0013	0,0018
(Na^+) éliminée mg/l	39,7	53,7	63,7	88,7	104,7
(Na^+) éliminée mg/g	7,94	5,37	4,24	4,43	4,19
(Na^+) éliminée mg/g	0,38	0,25	0,18	0,192	0,18
(K^+) éliminée mg/l	3,6	4	3,6	4,3	4,8
(K^+) éliminée mg/g	0,72	0,4	0,24	0,215	0,192
(K^+) éliminée mg/g	0,018	0,010	0,006	0,005	0,004

(Ca ⁺⁺) éliminée ng/l	0	0	0,25	0,25	3,1
(Ca ⁺⁺) éliminée ng/g	0	0	0,016	0,012	0,124
(Ca ⁺⁺) éliminée ng/g	0	0	0,0007	0,0006	0,0006

fig N° 12

quantité de Pb^{++} fixé en fonction du rapport :
m de bentonite séchée à 105°C (•) et activée à 320°C (x)
solution (ml)

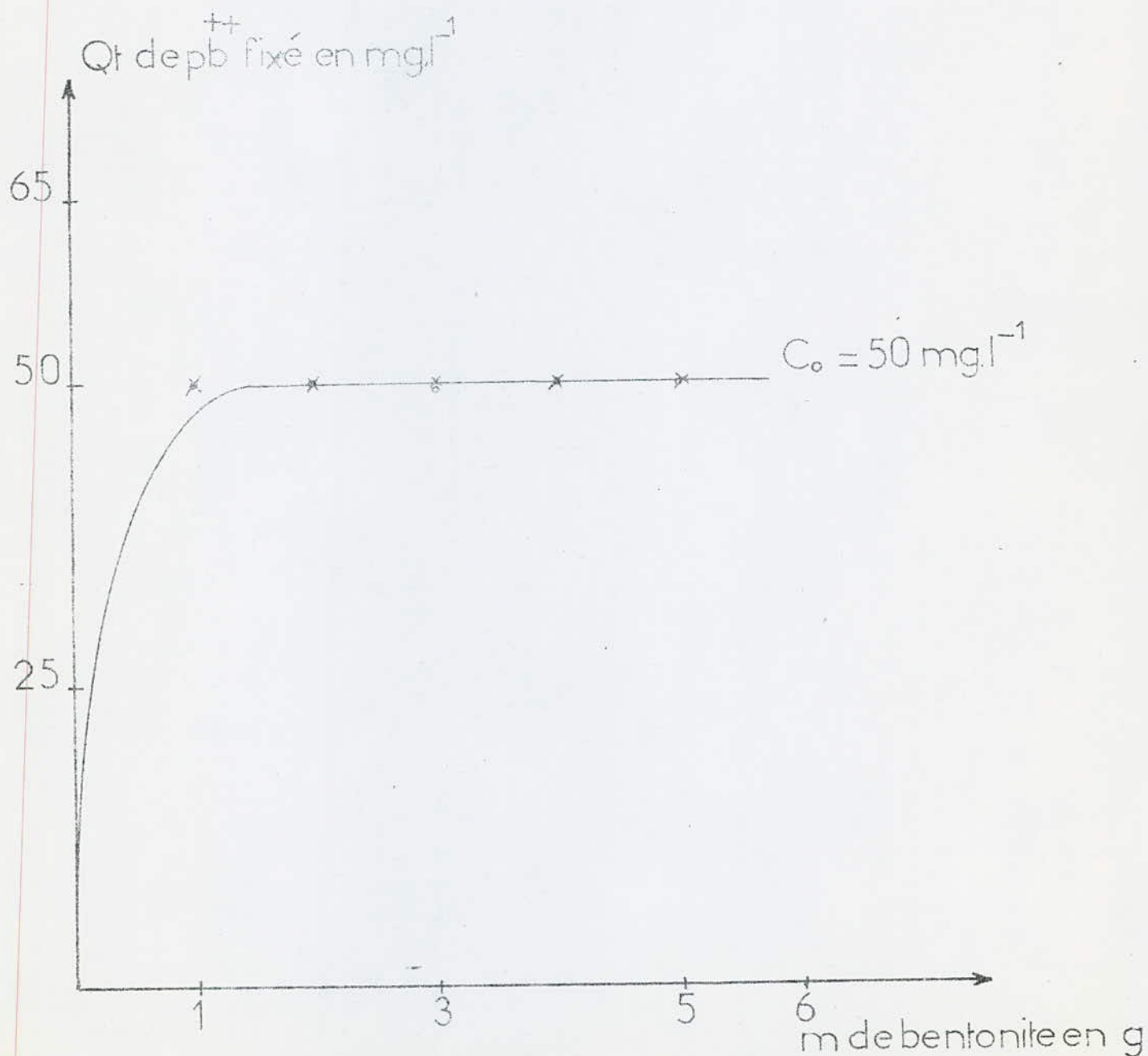
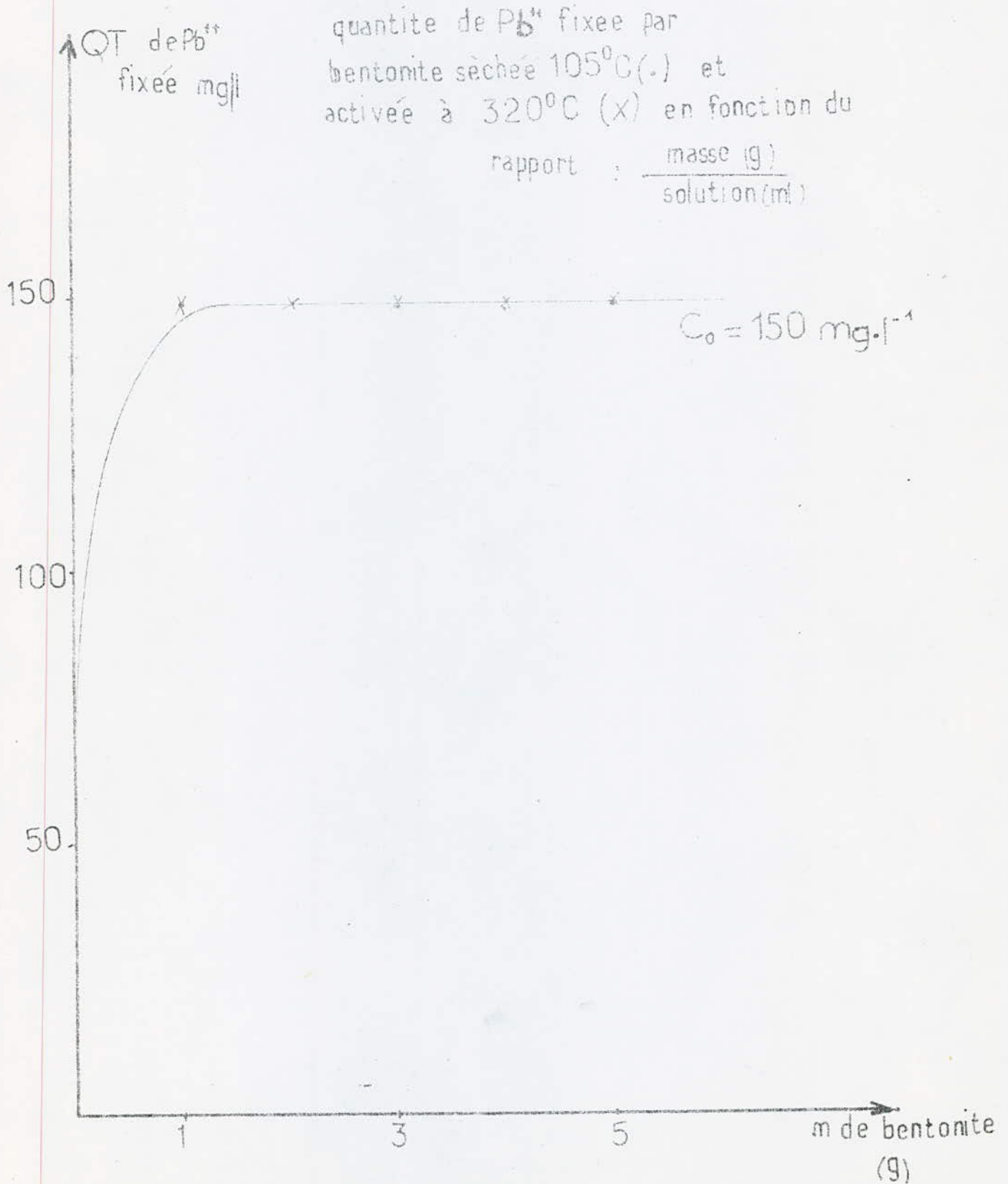


fig n° 13



benlone naturelle séchée (*) et activée à 320°C (**)

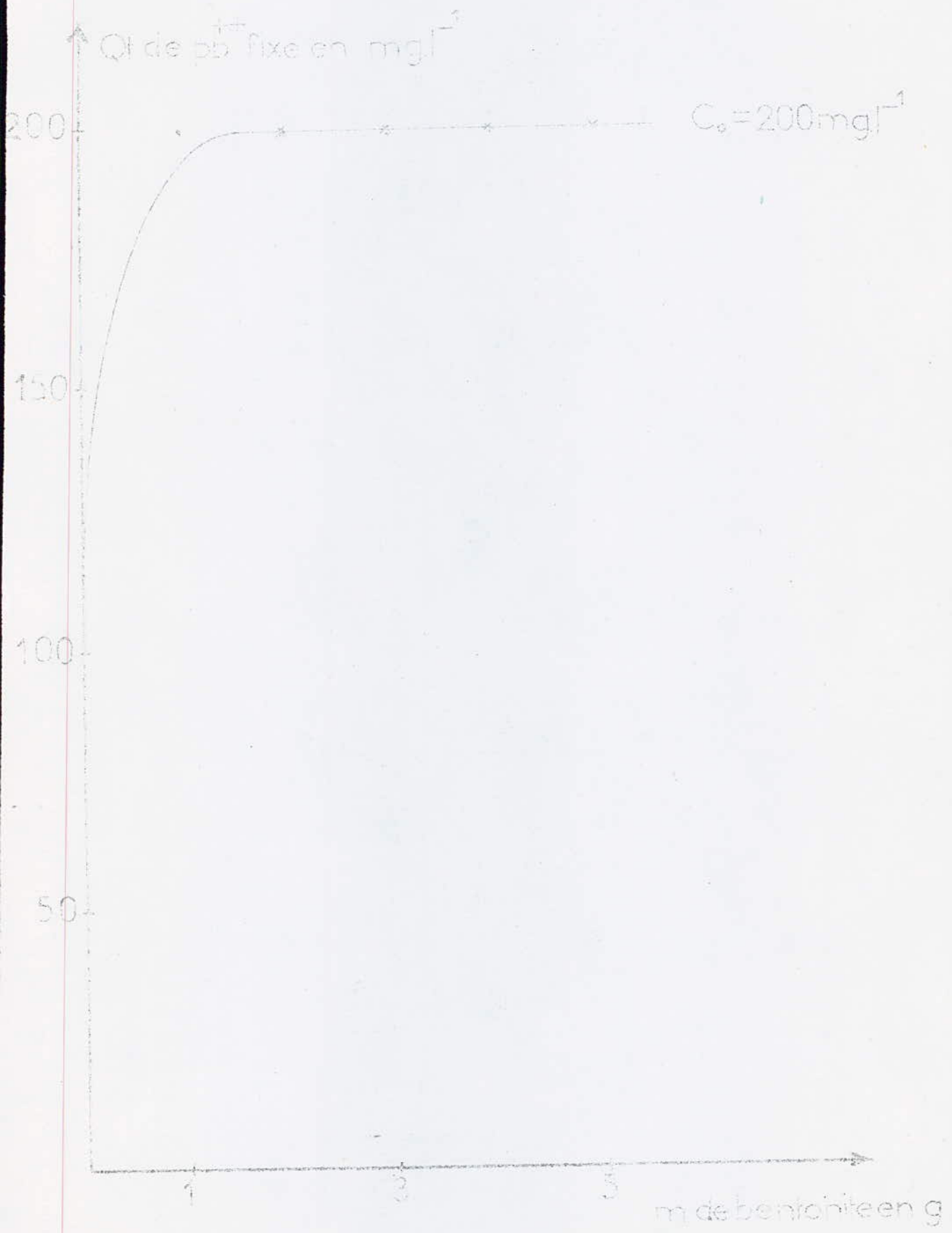
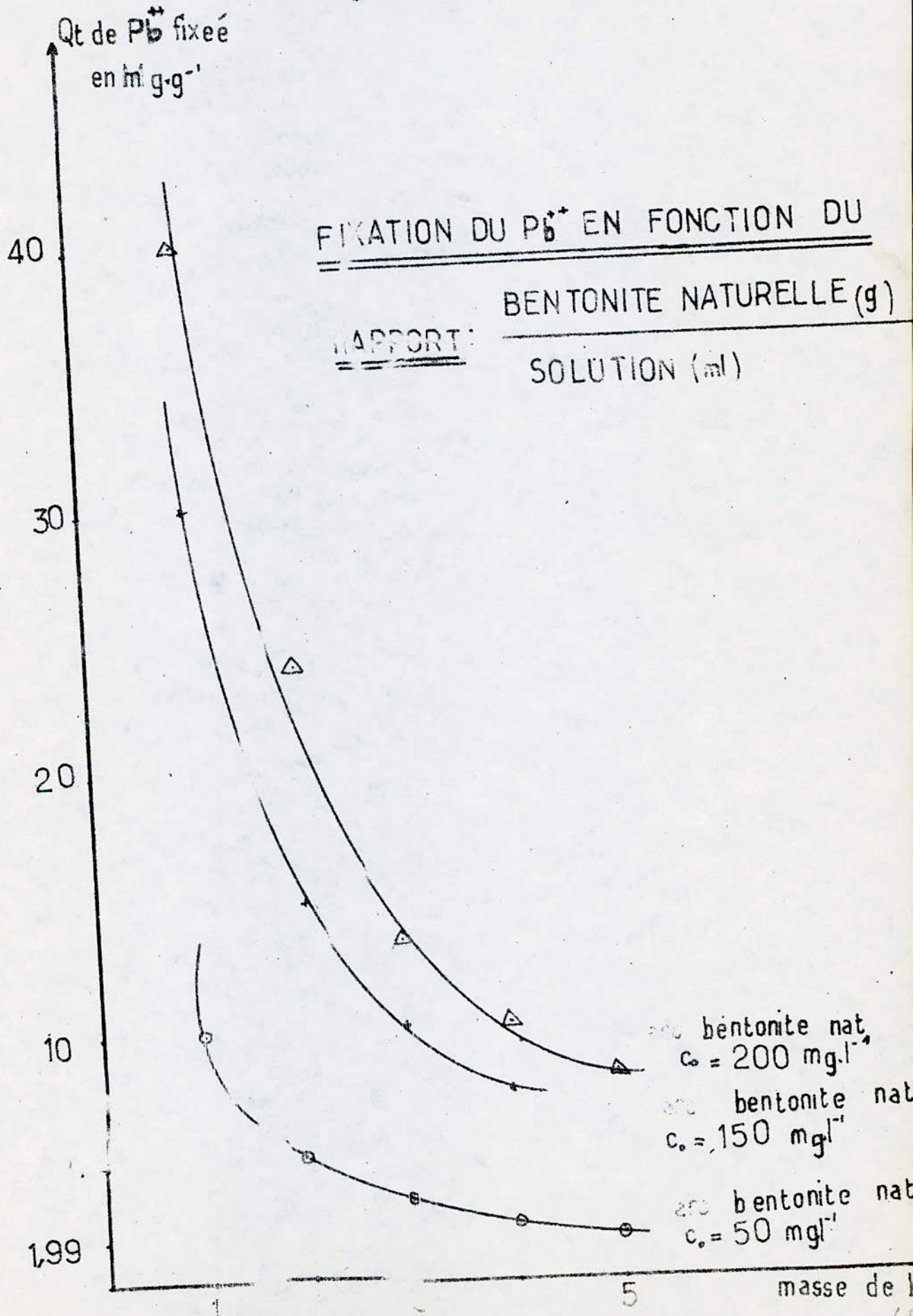


Fig N°14

fig n° 15



2) Le magnésium :

La quantité de Mg^{++} (mè/g) éliminée en augmente avec la concentration de plan pour une même température pour $T = 105^{\circ}C$, et Co de $Pb^{++} = 50mg.l^{-1}$ la quantité de Mg^{++} augmente en fonction de la masse d'argile.

3) Le potassium :

Pour une concentration initial en plan égale à $50mg.l^{-1}$ et $T = 105^{\circ}C$ la quantité de (K^{+}) en mè/g d'argile diminue avec la masse de Bentonite.

4) Le sodium :

Les concentration de (Na^{+}) éliminées croient avec la masse d'argile puis il apparait une diminution de la concentration de cet élément

5) Le Calcium :

La quantité de calcium en mè/g de Bentonite augmente avec l'augmentation de la masse de Bentonite.

L'évolution des cations (Na^{+} , Ca^{++} , K^{+} , Mg^{++} , Fe^{++}) pour une température donnée T se fait de la manière suivante ($T = 105^{\circ}C$)

Fe^{++} : la quantité de Fe^{++} diminue avec l'augmentation de la masse de Bentonite mais pour une concentration initiale en plan égale à $150mg.l^{-1}$, elle reste pratiquement constante.

Mg^{++} : la quantité de Mg en mè/g de Bentonite pour les trois concentration de plan utilisés augmente puis diminuent puis augmente avec la concentration de la Bentonite.

Na^{+} : La quantité de sodium en mè/g d'argile croit dans les 3 cas de concentration de plan avec l'augmentation de la masse d'argile, mais elle reste constante quand on augmente la concentration de Pb^{++} .

K^{+} : La quantité de potassium en mè/g d'argile diminue quand on augmente la masse de Bentonite, mais en fonction de la concentration de Pb en remarque qu'on n'a pas d'influence sur (K^{+}) éliminée.

Ca^{++} : La concentration du calcium en mè/g augmente avec la concentration du planb pour ($T = 320^{\circ}C$) par contre pour $T = 105^{\circ}C$ l'évolution se fait dans le sens inverse.

Nous déterminé les bilans des cations échangés avec le planb en mè/100g de Bentonite.

Pour T = 105°C

masse de Bentonite (g)	1	2	3	4	5
Co = 50mg.l ⁻¹	10,9	15,8	20,78	13,6	
Co = 150 mg.l ⁻¹	11	19	16	15	13
Co = 200 mg.l	17	13	11,6	13	13,4

T = 320°C

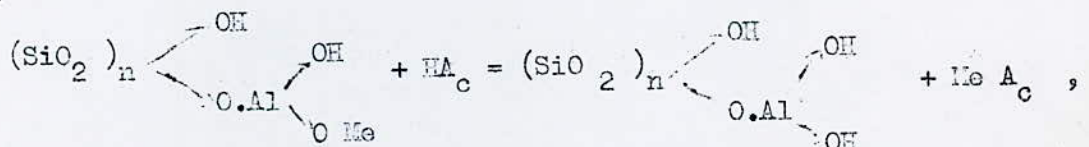
masse de Bentonite (g)	1	2	3	4	5
Co = 50 mg.l ⁻¹	10	21	16	15	13
Co = 150 mg.l ⁻¹	26	21	14	14	16,8
Co = 200mg.l ⁻¹	29	26	24	24,6	21

On remarque que dans tous les cas de traitement, la quantité échangés est comprise entre 10 et 40 mē/100g d'argile.

* La courbe n° = est relative à la fixation du plomb de concentrations initiales : 50mg.l⁻¹ et 150 mg.l⁻¹ sur la Bentonite en fonction de la masse de Bentonite. L'allure de cette courbe montre que l'activation de la Bentonite par l'acide H₂SO₄ diminue son pouvoir de fixation envers le plomb par rapport à la Bentonite séchée à 105°C et activée à 320°C.

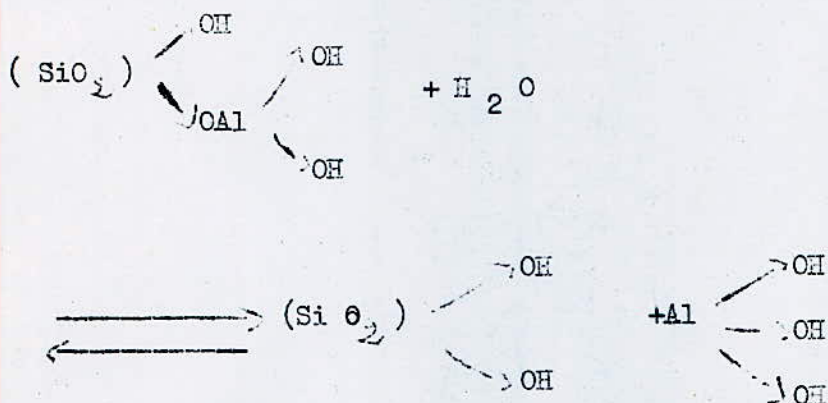
Cette décroissance de l'activité de l'argile utilisée serait la conséquence de la destruction par l'acide d'une partie de la structure cristalline de la Bentonite, ce qui entraîne une élimination partielle des sites d'échange; en effet d'après G.V. AUSTERWELL - (12) - , tous les échangeurs de cations minéraux, tant naturels que synthétiques, présentent l'inconvénient de ne pouvoir être employés qu'à des PH de 7 ou supérieurs à 7.

En effet dès qu'il y'a des ions H⁺ présents dans une solution, il 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 d'alumine et gel de silice .

Or comme aucun des deux gels formés ne possèdent d'ions échangeables, la réaction ainsi d'ecrite correspond à la destruction de l'échangeur d'ions.

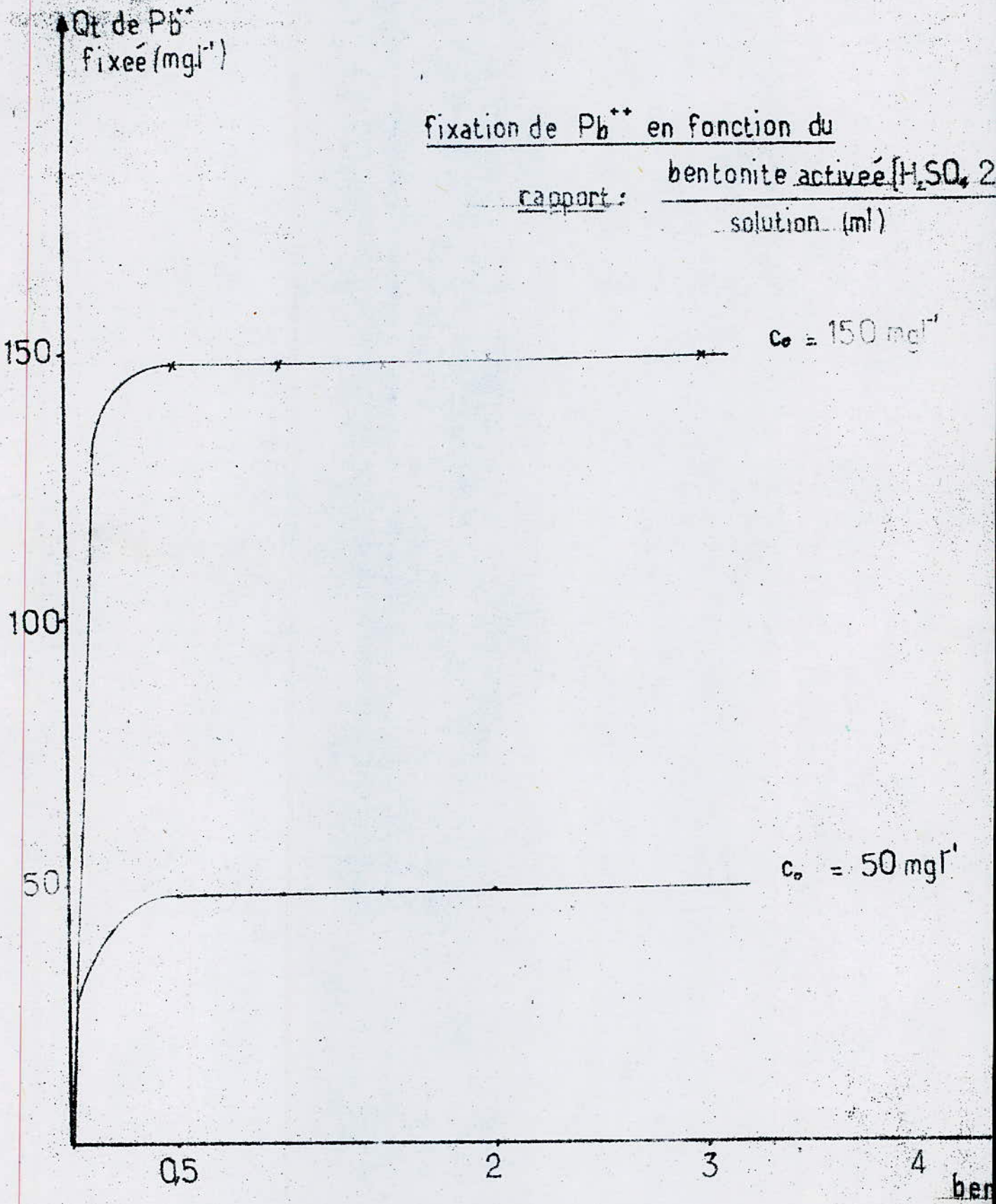


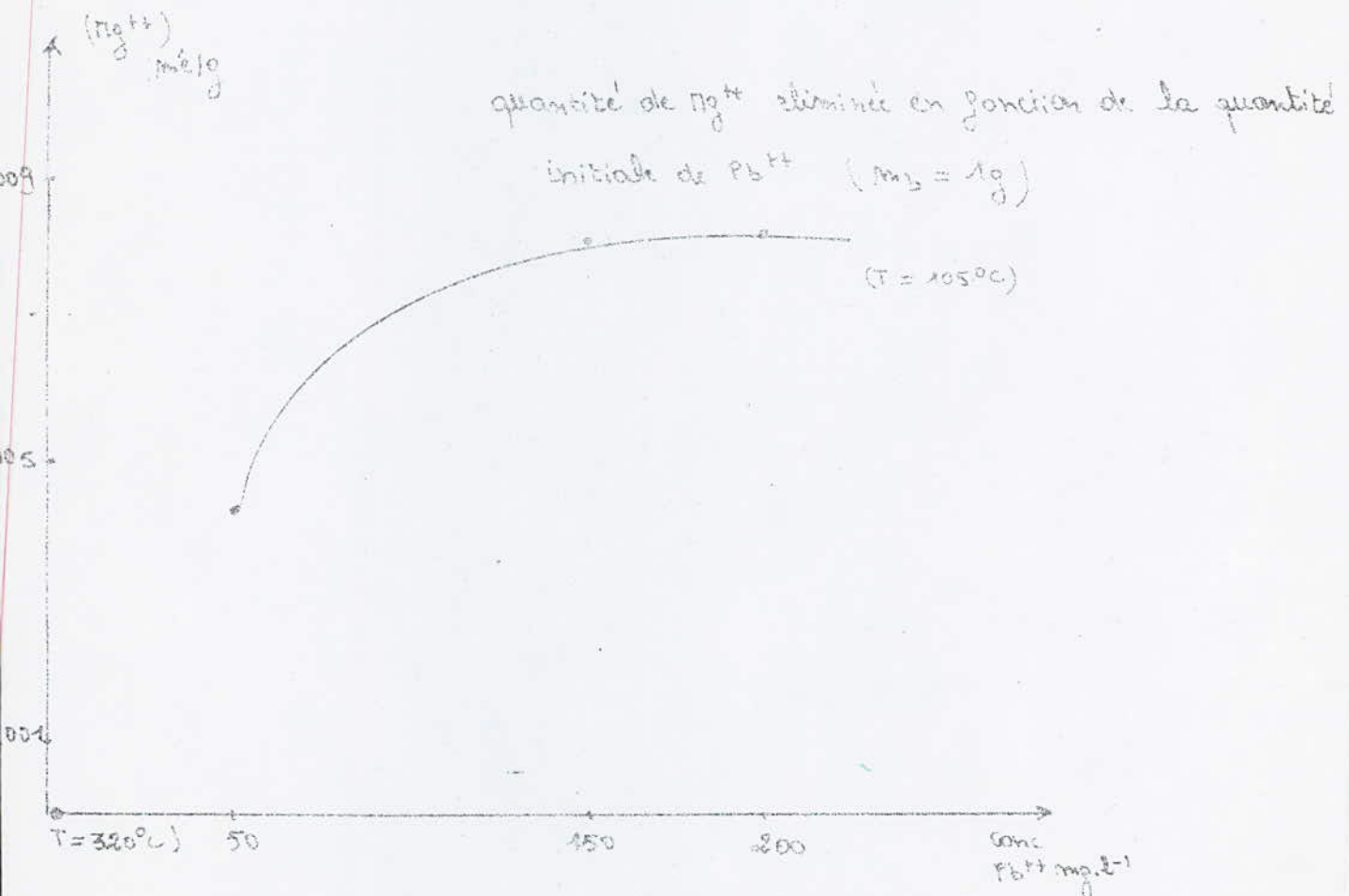
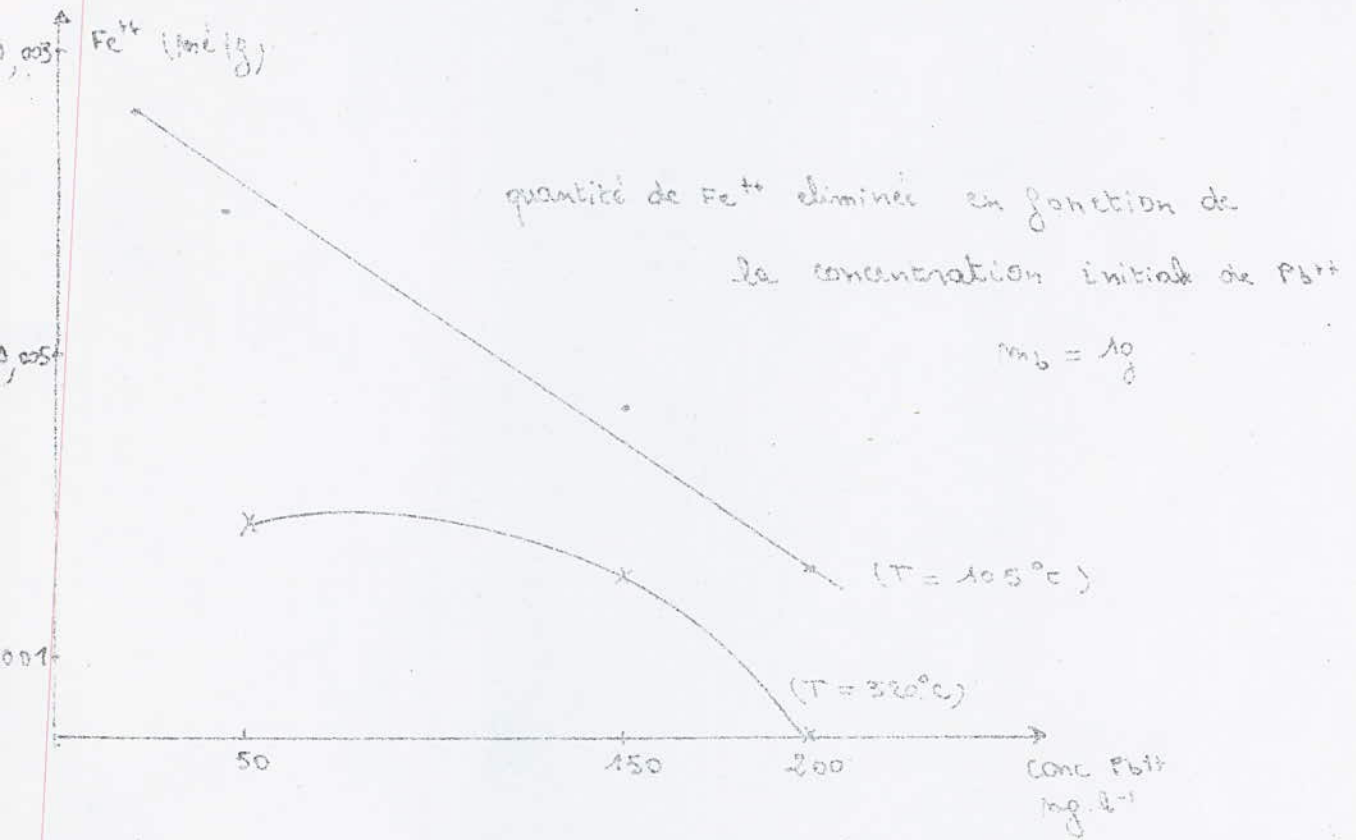
gel de silice

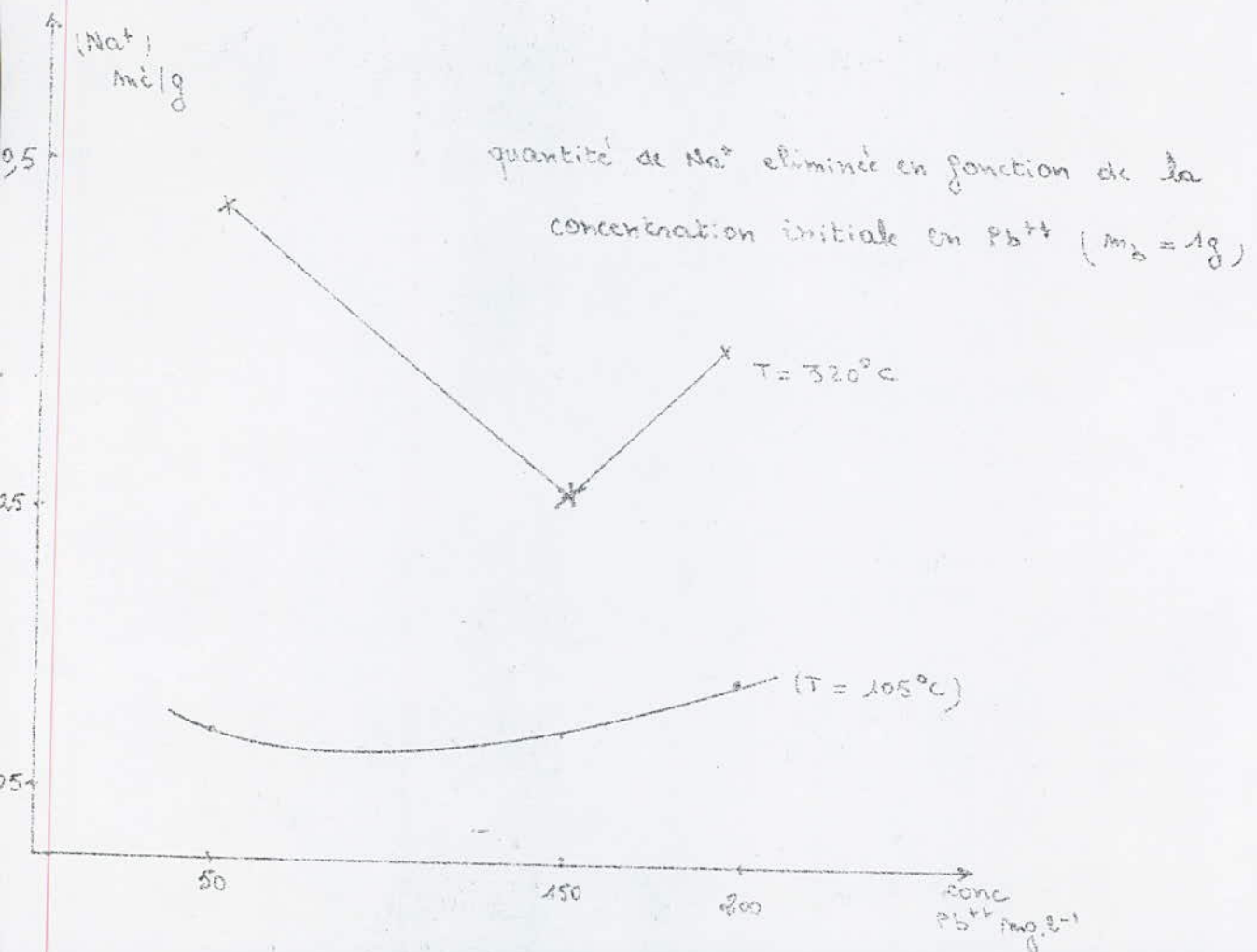
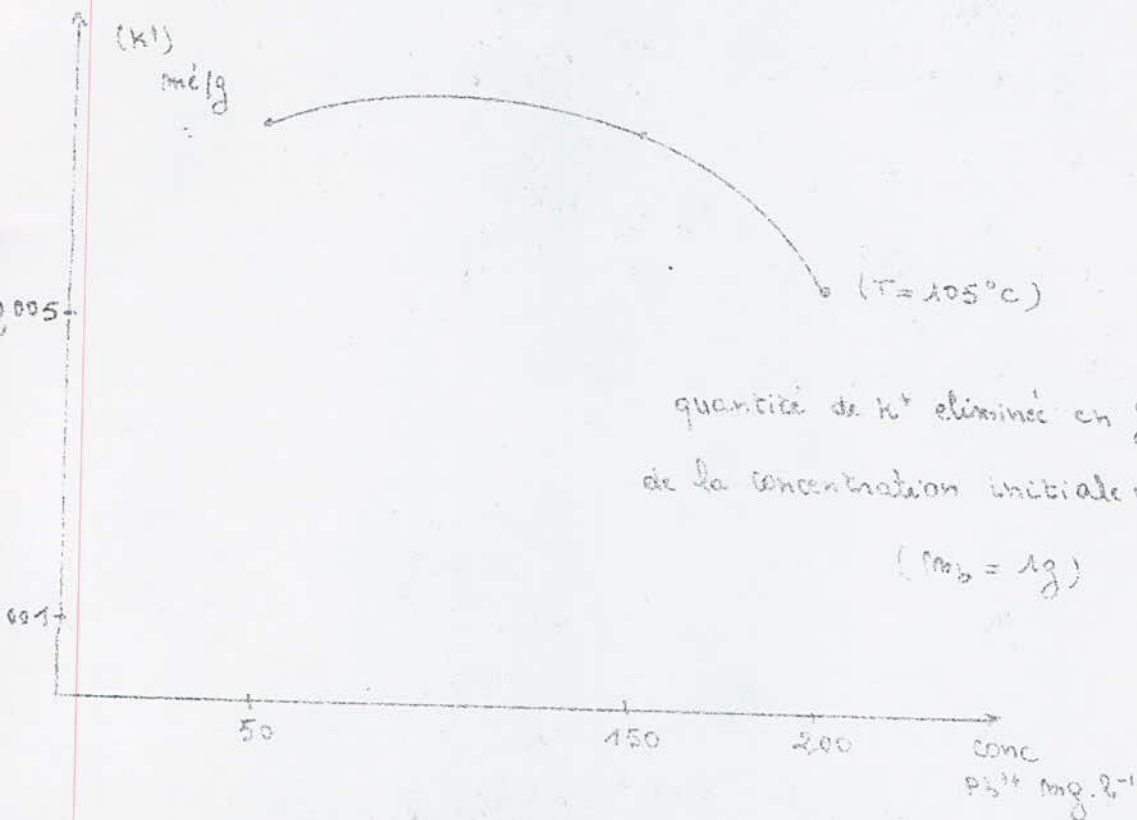
gel d'hydrate d'alumine

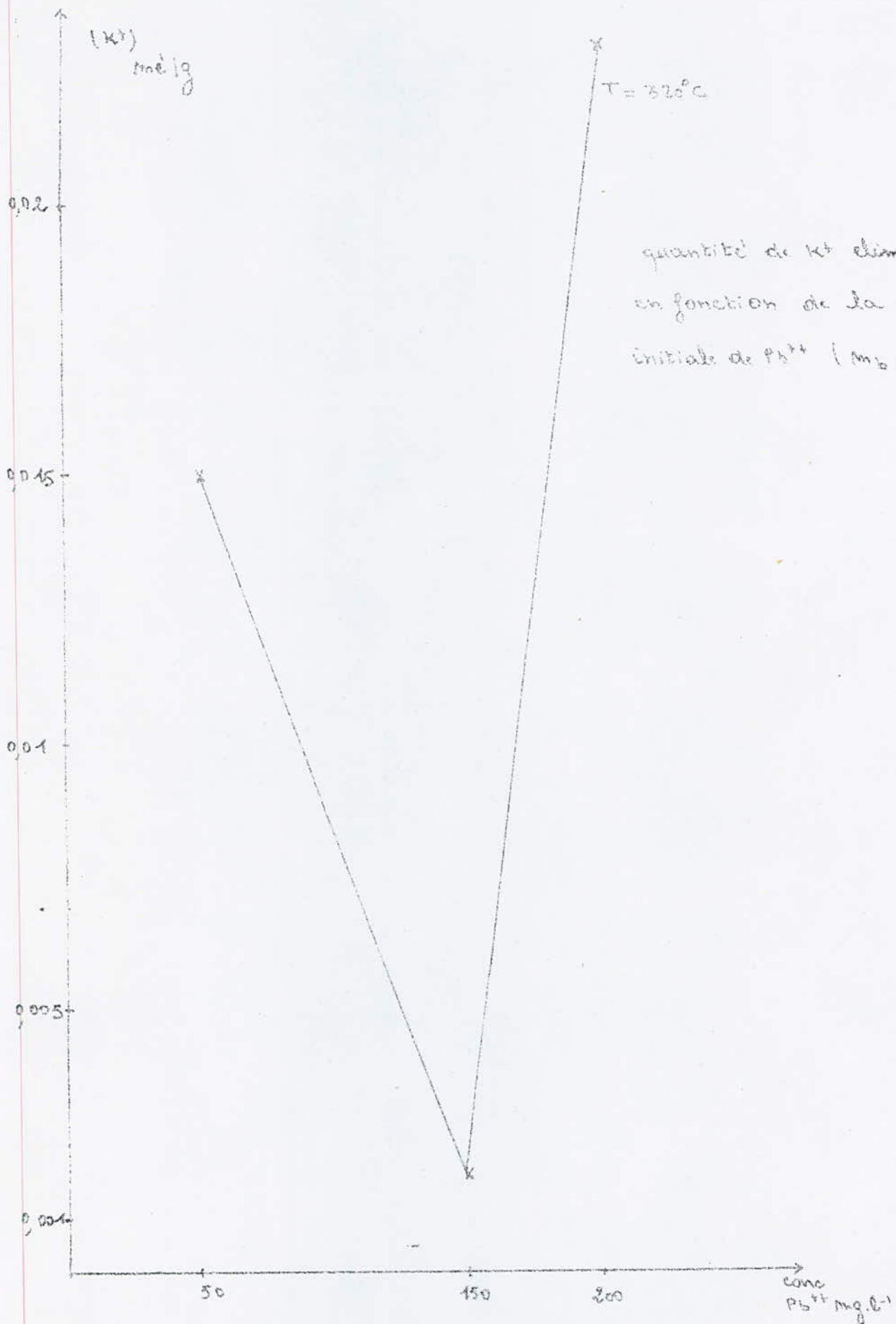
On constate (12) que les échangeurs moneraux naturels, lorsqu'ils sont employés en présence des solutions à PH inférieur à 7; l'échange va en diminuant, proportionnellement au PH, pour cesser complètement.

Fig n°16



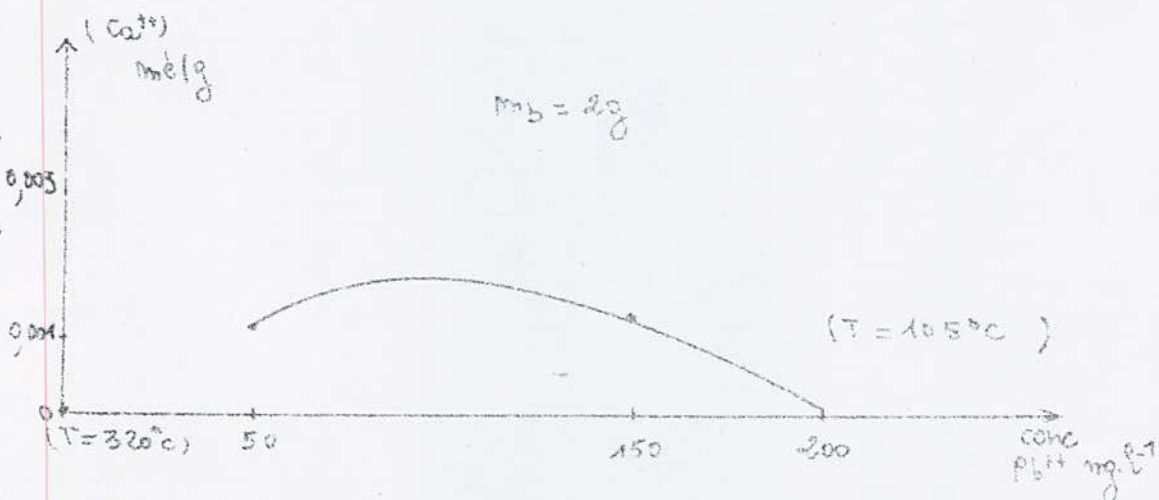
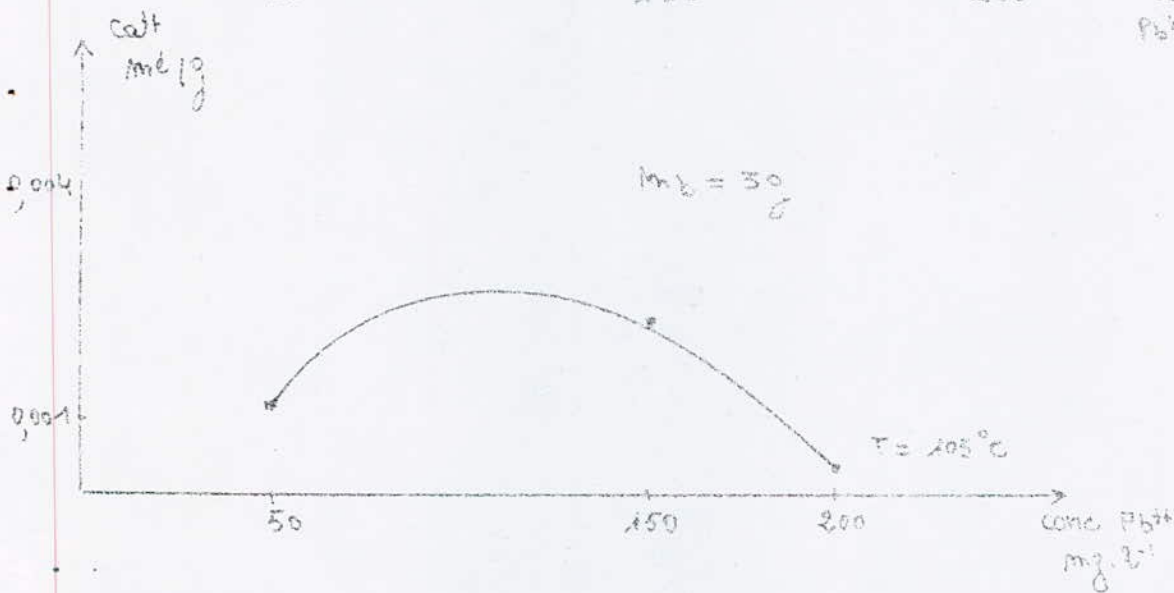
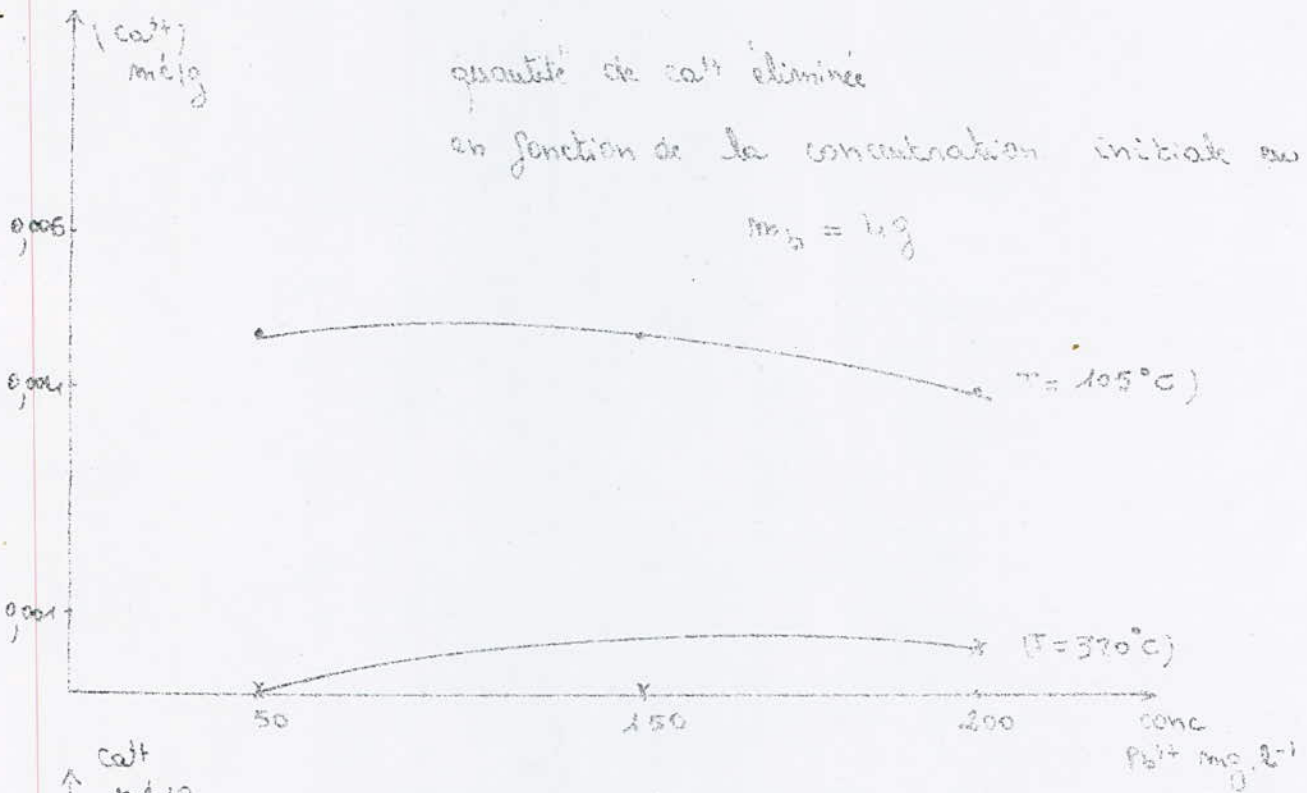


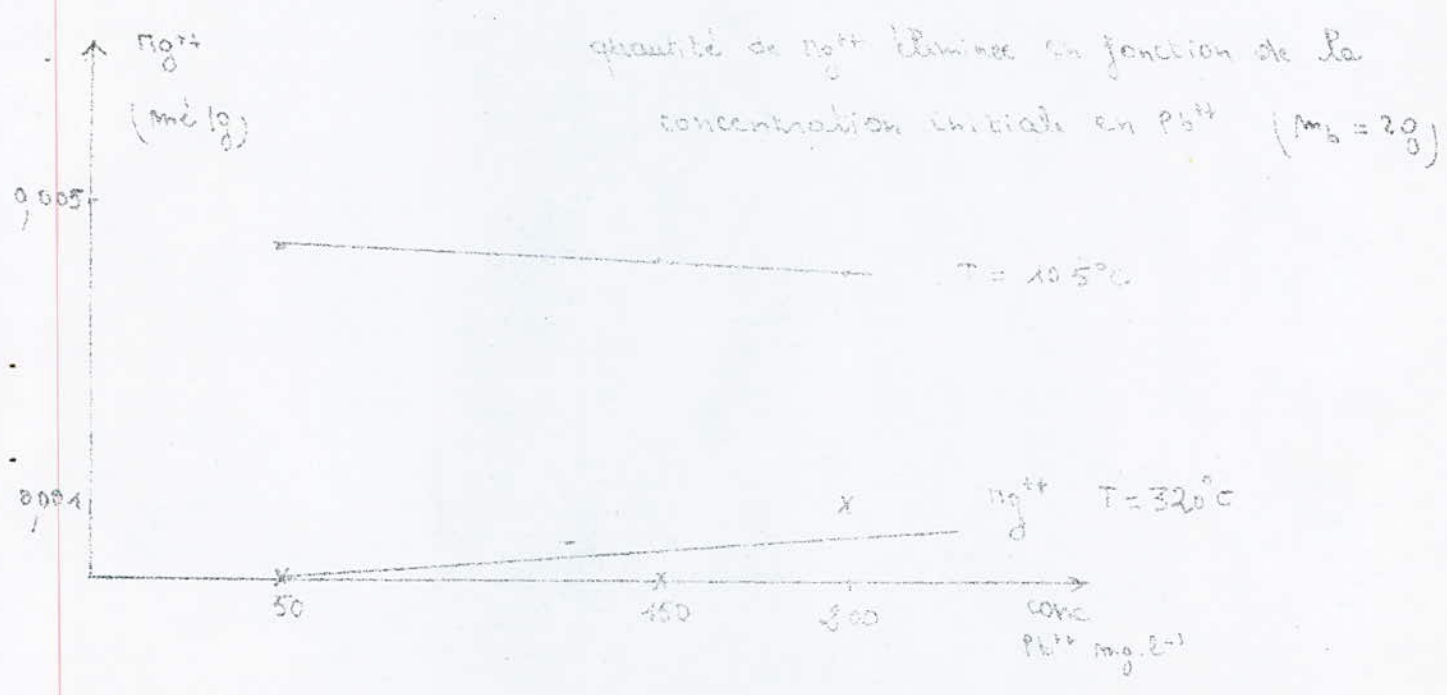
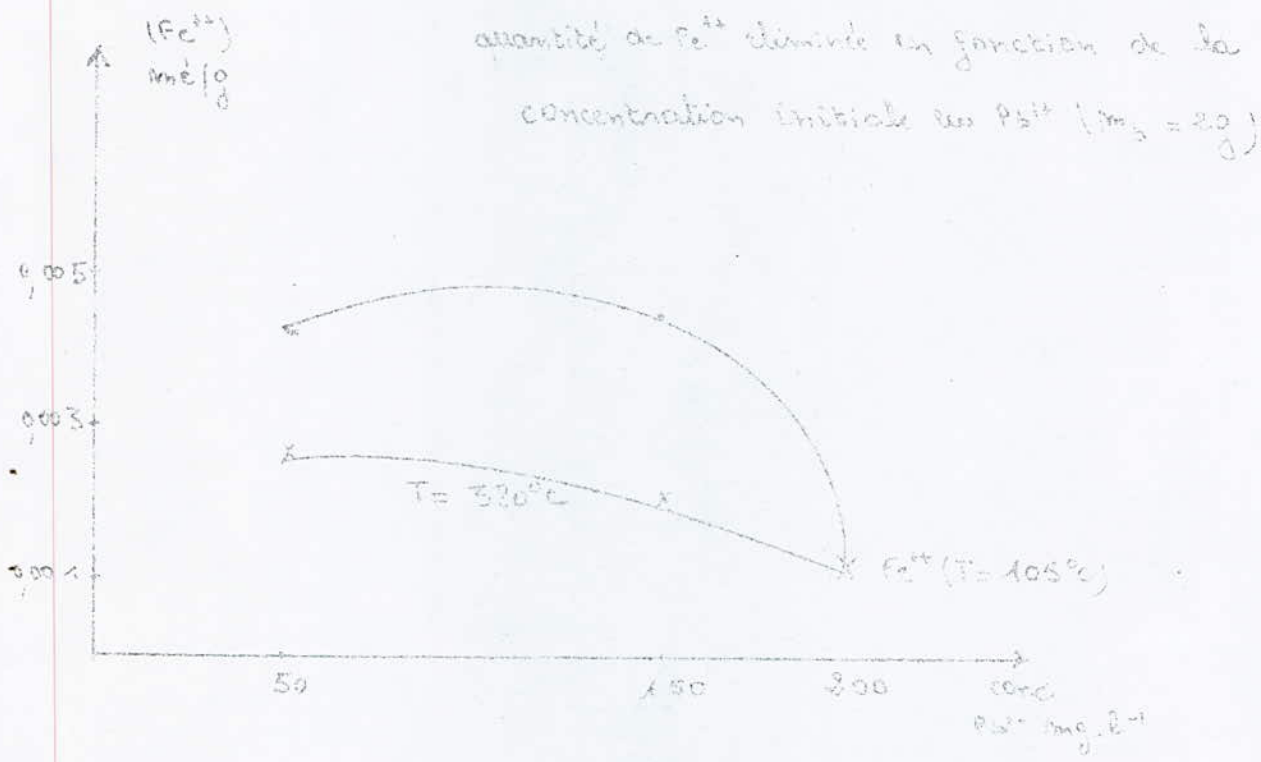


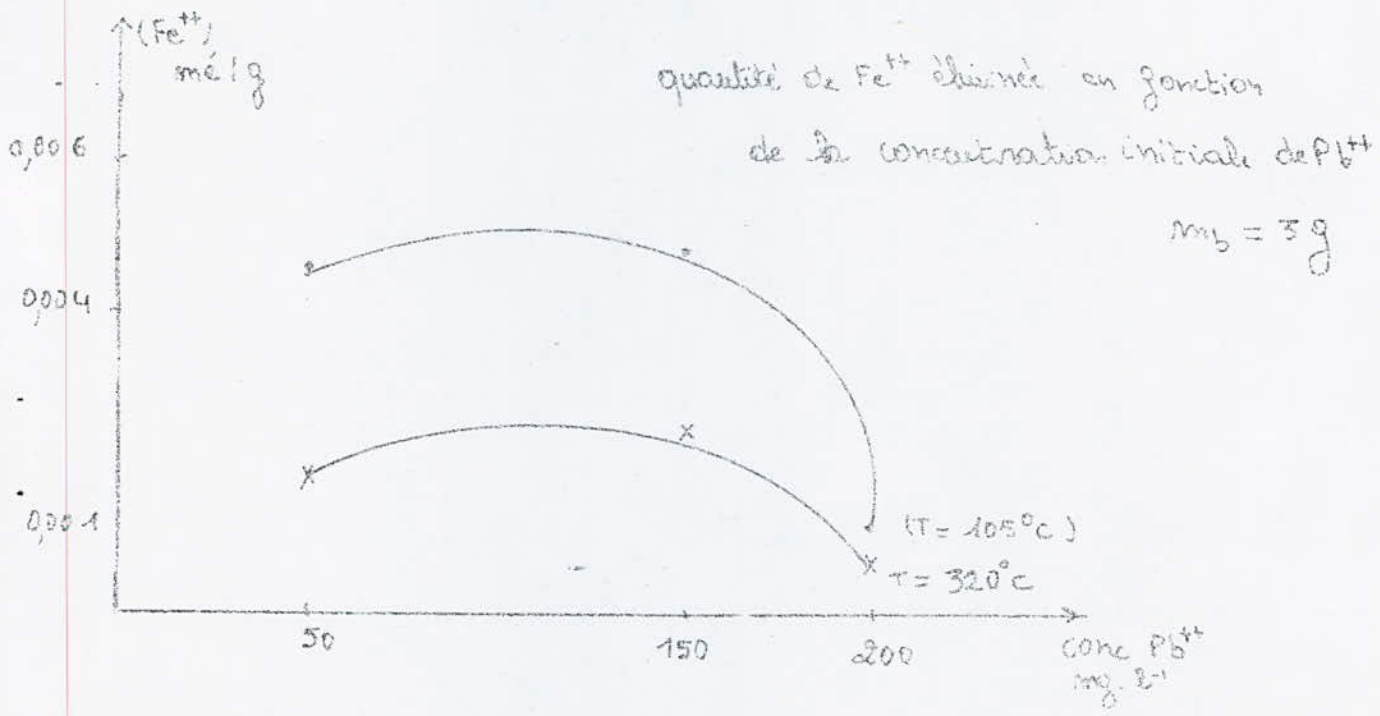
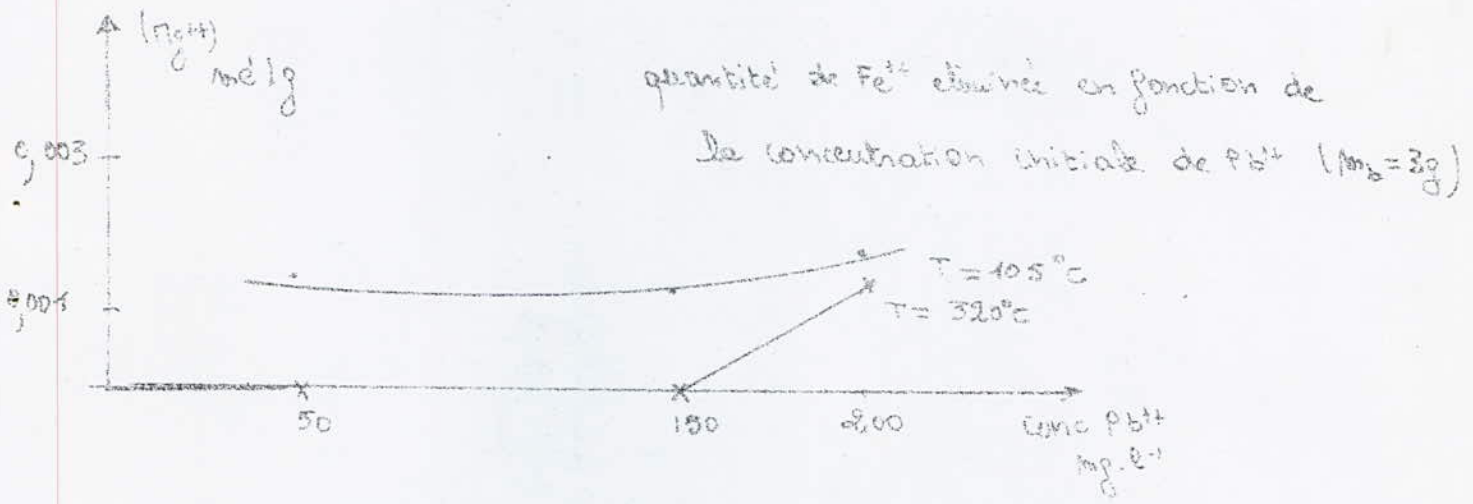
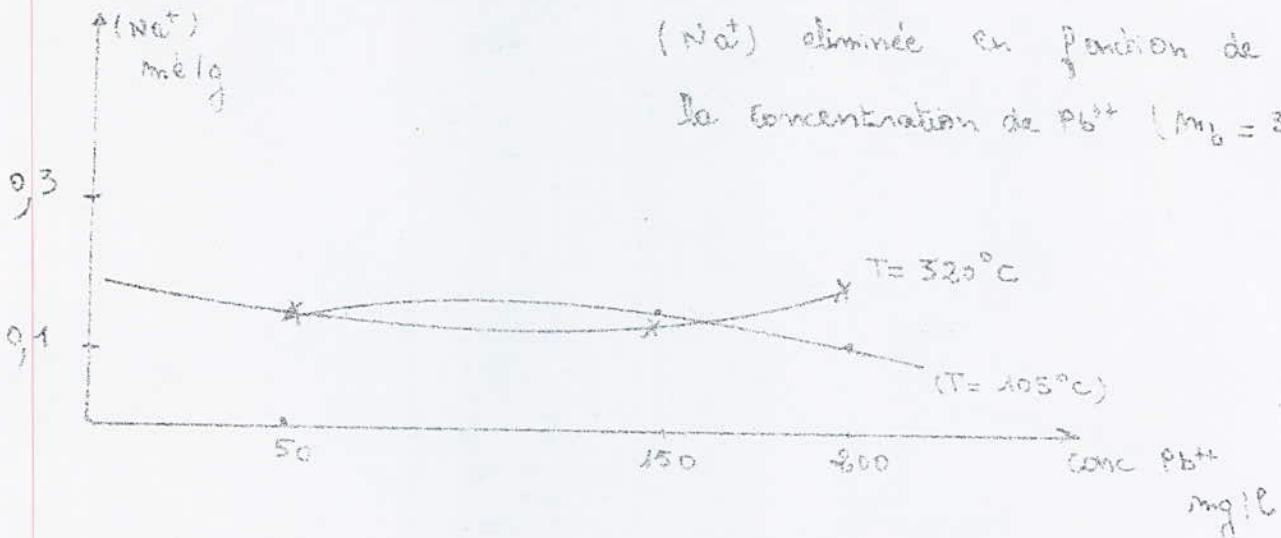


quantité de Ca^{++} éliminée
 en fonction de la concentration initiale en Pb^{++}

$$m_b = 1g$$







C H A P I T R E VI

Etude de la fixation du plomb par la Bentonite activée thermiquement à 320°C

VI-1 Fixation du plomb en fonction du temps de contact :

Nous avons étudié le temps nécessaire pour une fixation de plomb maximum sur la Bentonite activée thermiquement à 320°C.

Nous avons déterminé précédemment qu'une masse de 1g de Bentonite échange le cation Pb^{++} avec un rendement très élevé.

Nous avons donc adopté les valeurs suivantes :

- Masse de Bentonite : 1g

- Volume de la solution $Pb(NO_3)_2$ (de concentration initiale : 50mg.l⁻¹)
200 ml

- Temps de contact : 1 - 2 - 5 - 15 - 30 minutes

1 - 2 - 3 - 5 - 8 heures

Les résultats sont représentés graphiquement par la courbe N°

VI-1.1 Interprétation

La courbe n° représente l'allure de la cinétique d'échange du cation Pb^{++} . Cette courbe montre que la réaction d'échange est très rapide, elle est pratiquement totale au bout d'une heure. Le taux d'épuration atteint le maximum après une heure de contact (99,8 %) et commence à diminuer légèrement au delà d'une heure. Après 5 heures de temps de contact la diminution du rendement au d'épuration devient importante par rapport au taux maximum, on explique cela par le repassage des cations Pb^{++} en solution.

Au delà de 30 minutes, la courbe est représentée par un palier. Nous n'observons pas de changement dans la quantité de plomb fixée sur la Bentonite.

Cela voudrait dire que l'échange ne se fait plus, ou encore que la quantité échangée est nulle.

Au départ, les phénomènes de diffusion ne sont pas importants. Les cations Pb^{++} atteignent sans grande difficulté les sites d'échange.

VI-1.2 Détermination de la loi d'échange

La courbe exprimant la cinétique de la fixation du plomb sur la Bentonite montre qu'au bout de 1 heure l'équilibre est atteint.

La représentation graphique du logarithme de la quantité de cations Pb^{++} fixés en fonction du temps pour $t < 1$ heure correspondant à la réaction directe et celui de la quantité de Pb^{++} repassant en solution pour $2h < t < 3h$ correspondant à la réaction inverse, conduit dans les 2 cas à une droite dont l'équation est de la forme:

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

Q = quantité de Pb^{++} ou repassant en solution (mg/l)

t = temps de contact

A et B constantes

* $C_0 = 50 \text{ mg.l}^{-1}$ en Pb^{++}

t(h)	0,017	0,033	0,083	0,25	0,5	1	2	3	5	8
logQ	3,882	3,882	3,886	3,898	3,906	3,910	3,902	3,902	3,892	3,877

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

pour $t < 1\text{h}$ l'équation de la réaction directe : $\text{Log } Q_d = 0,0298 t + 3,88$

où $Q_d = A \exp Bt = 48,42 e^{0,0298t}$

avec un coefficient de corrélation : $r = 0,92$

pour $2\text{h} < t < 8\text{h}$ l'équation de la réaction inverse :

$\text{Log } Q_i = -0,0044 t + 3,913$ où

$Q_i = 50,05 e^{-0,0044t}$

avec $r = 0,97$

Tableau N°

Concentration initiale : en Pb^{++} 50 mg.l^{-1}

(PH : 5,1)

Temps de Contacte en (h)	Quantité de plomb fixée en			Rendement d'épura- -tion (%)
	mg/l	mg/g	mé/g	
0,017	48,5	9,70	0,0936	97
0,033	48,5	9,70	0,0936	97
0,083	48,7	9,74	0,0940	97,4
0,25	49,3	9,86	0,0952	98,6
0,5	49,7	9,94	0,0959	99,4
1	49,9	9,98	0,0963	99,8
2	49,5	9,90	0,0955	99
3	49,5	9,90	0,0955	99
5	49	9,8	0,0946	98
8	48,3	9,66	0,0932	96,6

Qt de Pb⁺⁺
fixé (mg.g⁻¹)

fig n° ()

cinitique d'échange

12

10

5

0,25

2,5

5

7,5

t
(he)

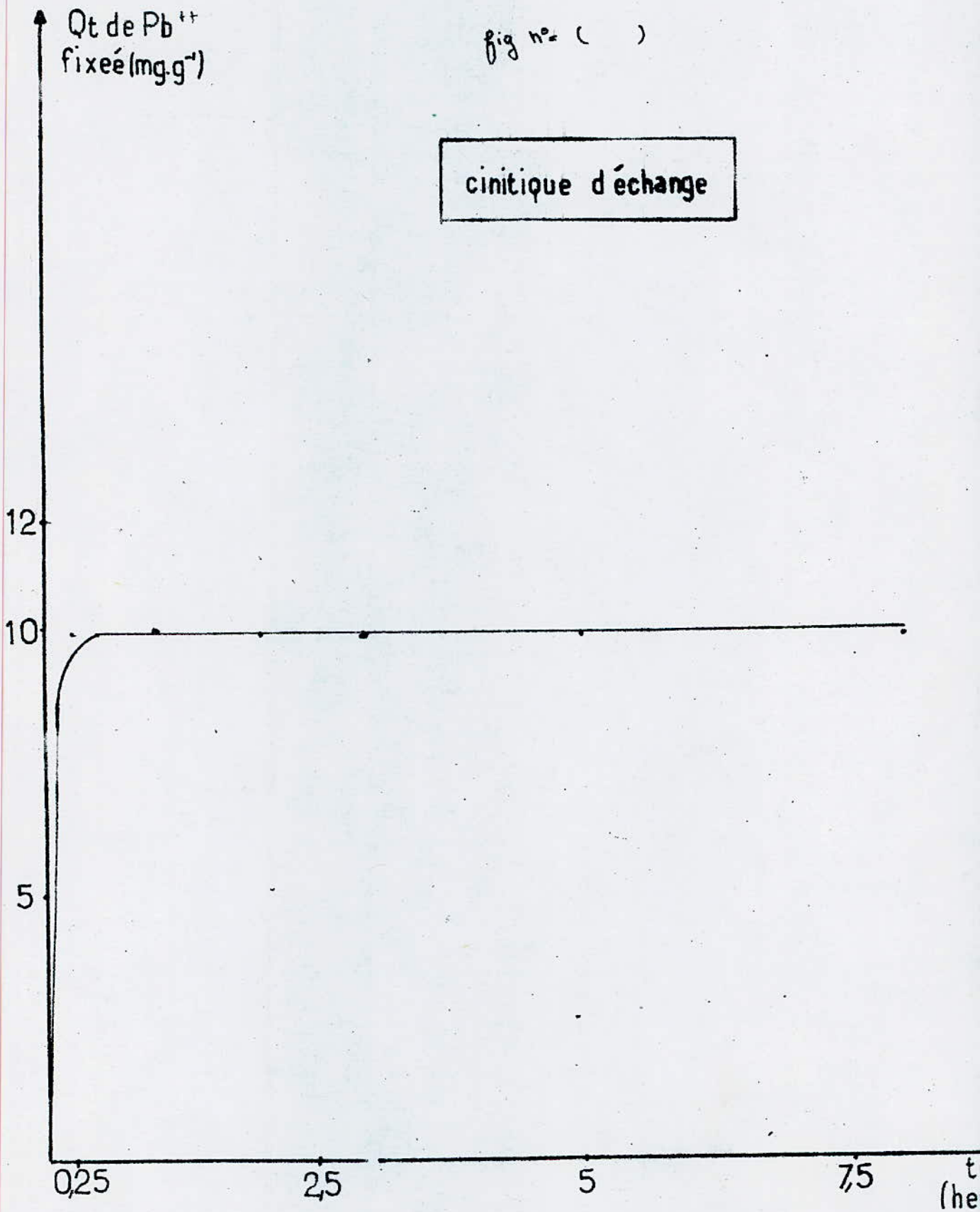
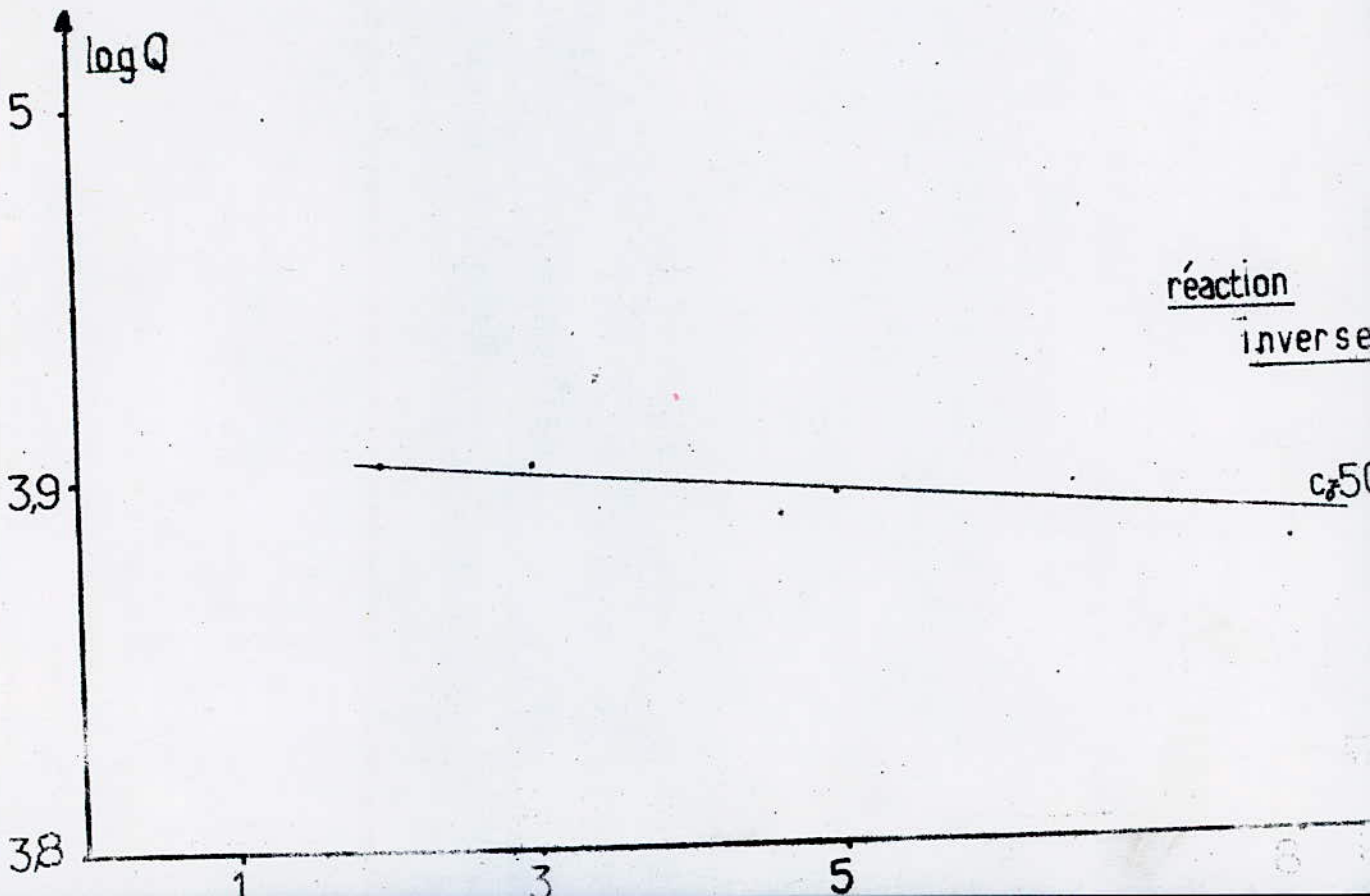
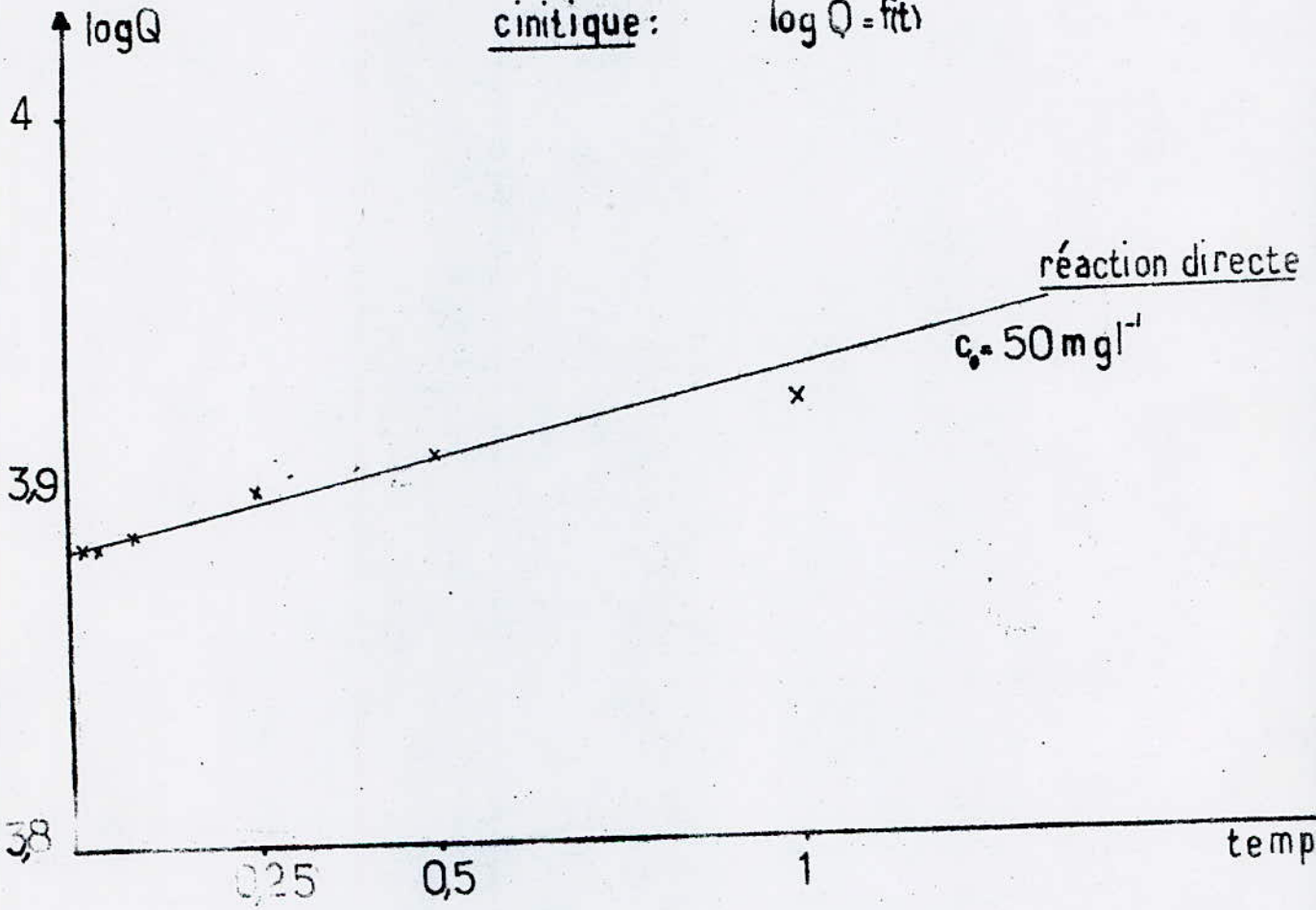


Fig n° 17

cinitique: $\log Q = f(t)$



VI.2 Influence du PH sur la fixation du plomb sur la bentonite activée à 320°C

Nous avons étudié la variations de la quantité de plomb fixée sur la bentonite traitée optimalement (les conditions optimales trouvées sont :

temps de contact $t = 1$ heure, quantité de bentonite = 1g) en fonction du PH.

Pour étudier cette influence, nous avons fait varier le PH des solutions Pb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) avec des solutions de HCl (0,1N) et de Na OH (0,1N).

Les concentrations initiales de plomb utilisées sont : 50 mg.l^{-1} ; 150 mg.l^{-1} et 200 mg.l^{-1} , ayant respectivement un PH initial : 5,1; 5,2; 5,1

La bentonite activée thermiquement à 320°C est passé au tamis 0,104 mm.

Le volume de la solution de Pb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) à traiter est égal à 200ml.

Cette expérience a été faite à la température ambiante qui était de 18°C.

Interprétation : Influence du PH sur la fixation du plomb par une Bentonite activée thermiquement à 320°C

L'examen de la figure n° = (18) montre que le rendement de fixation de la bentonite activée à 320°C 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 bentonite (Na^+ , K^+ , Ca^{++} ...) au départ des ions Pb^{++} qui deviennent stables en milieu acide. En effet, lors de l'analyse de Pb^{++} à la flamme, cette dernière était jaune orangé 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 Pb ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) qui précipite dans l'intervalle de PH : 7,5 - 13.

La précipitation de l'hydroxyde Pb ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) diminue la concentration des ions Pb^{++} dissous.

On a constaté que la meilleure fixation est réalisée à un PH proche de 7 c'est à dire un $7 < \text{PH} < 8$ et ceci parcequ'il y'a autant de H^+ et OH^+ qui vont se neutraliser.

Tableau N°

Concentration initiale : 50 mg.l⁻¹ PH : 5,1

PH initial	Quantité de plomb fixée en			PH final
	mg.l ⁻¹	mg.g ⁻¹	me.g ⁻¹	
3	42,3	8,46	0,0817	5,4
5,6	46	9,20	0,0888	7,2
7,5	47,7	9,54	0,0921	8,5
8	48,2	9,64	0,0931	8,9
10	48,5	9,70	0,0936	9,4
12	48,8	9,76	0,0942	11,9

Tableau N°

Concentration initiale 150 mg.l⁻¹ PH : 5,2

PH initial	Quantité de plomb fixée en			PH final
	mg.l ⁻¹	mg.g ⁻¹	me.g ⁻¹	
3	128	25,6	0,2471	5,8
5,6	144,9	28,98	0,2797	6,4
7,7	147,2	29,44	0,2853	6,7
8	148,6	29,72	0,2867	6,75
10	149	29,8	0,2876	7,5
12	149,9	29,98	0,2894	11,5

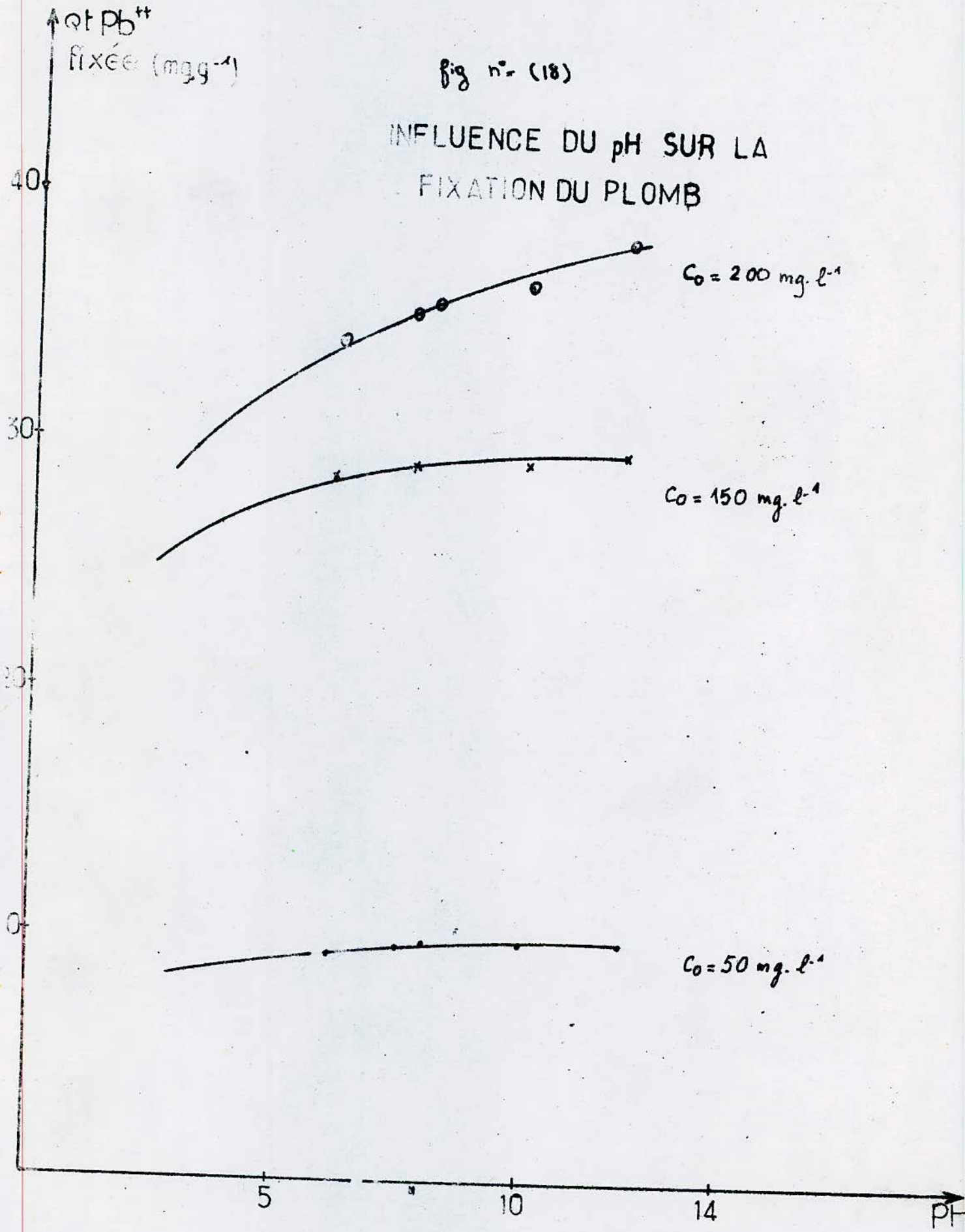
Tableau N°

Concentration initiale 200 mg.l⁻¹ PH : 5,1

PH initial	Quantité de plomb fixée en			PH final
	mg.l ⁻¹	mg.g ⁻¹	me.g ⁻¹	
3	144	28,8	0,2791	5,2
5,6	162	32,4	0,2934	5,65
7,5	178,6	35,72	0,3448	6,4
8	180	36	0,3475	6,8
10	182	36,4	0,3514	6,9
12	192	38,4	0,3706	11,8

fig n° (18)

INFLUENCE DU pH SUR LA
FIXATION DU PLOMB



VI- 3 Influence de la température sur la fixation du plomb

Pour étudier cette influence, la température du mélange Bentonite, solution de $Pb(NO_3)_2$ a été variée à l'aide d'un bain marie. La Bentonite utilisée est activée thermiquement à $320^\circ C$ et passée au tamis $\phi, 104$ mm. L'étude a été faite pour une concentration initiale en plomb égale à 50 mg.l^{-1} ; Les conditions opératoires ont été fixées comme suit :

Volume de la solution $Pb(NO_3)_2$ à traiter : 200 ml
Durée de contact : 1 heure
Quantité de Bentonite : 1g.

Interprétation

L'examen de la courbe N° montre que l'effet de la température sur l'échange de cations est en général faible. (31)

KELLEY et BROWN (1924) montrèrent que les réactions d'échange sont un peu accélérées par une augmentation de la température. (33)

Les vitesses de réaction croissent en général en progression géométrique quand la température croît en progression arithmétique c'est ce qu'a émis ARRHENIUS sous la formulation suivante :

$$K = A \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right)$$

E_a quantité d'énergie qu'il faut fournir au système pour qu'il puisse réagir c'est l'énergie de l'activation

A : Constante de vitesse correspondant théoriquement à une température infinie ou sous forme logarithmique : $\text{Log } K = \text{Log } A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$

On sait que l'augmentation de la température, augmente la mobilité, et la conductivité des ions en solutions et ceci donne par conséquent une augmentation de la vitesse. Dans notre cas il n'y a pas l'influence de la vitesse et ceci pourrait être dû au domaine de température considéré.

L'influence serait visible pour des températures plus élevées.

Concentration initiale : 50 mg.l⁻¹ (PH : 5,1)

Température (°C)	Quantité de plomb fixée en			PH Final	
	Rendement (%)	mg.g ⁻¹	mg.l ⁻¹		mó/g
18	98	9,8	49	0,0946	7,1
35	96,2	9,62	48,1	0,0928	7,2
40	99,2	9,92	49,6	0,0957	7,7
45	99,6	9,96	49,8	0,0961	7,6
50	99,2	9,92	49,6	0,0957	7,8
60	100	10	50	0,0965	7,7

L'influence des SO_4^{--} diminue la fixation du plomb par la Bentonite mais faiblement. 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°

Concentration Initiale en Pb ⁺⁺ mg/l	NaCl g/l	Quantité de plomb fixée en			Rendement d'épuration en (%)
		mg/l	mg/g	mé/g	
50	0	49,9	9,98	0,0961	99,8
	2	44,8	8,96	0,0865	89,6
	4	42,6	8,52	0,0822	85,2
	6	37,9	7,58	0,0732	75,8
	8	30	6	0,0579	60
	10	25	5	0,0483	50
150	0	134,5	26,8	0,2587	89,67
	2	95	19	0,1834	63,34
	4	83,3	16,66	0,1608	55,54
	6	75	15	0,1448	50
	8	62,8	12,56	0,1212	41,87
	10	55	11	0,1062	36,67

Tableau N°

Concentration initiale : 50 mg.l⁻¹ en Pb⁺⁺

(PH : 5,1)

Conc. en (SO ₄ ²⁻): mg.l ⁻¹	Quantité de plomb fixée en			PH
	mg/l	mg/g	me/g	Final
0	50	10	0,0968	7,2
1	43,7	8,74	0,0847	6,8
2	42,5	8,5	0,0820	6,6
3	41	8,2	0,0792	6,5
4	39,5	7,9	0,0762	6,3
5	41	8,2	0,0791	6,3

fixe (mg.g⁻¹)

fig n° (19)

INFLUENCE DE LA SALINITE

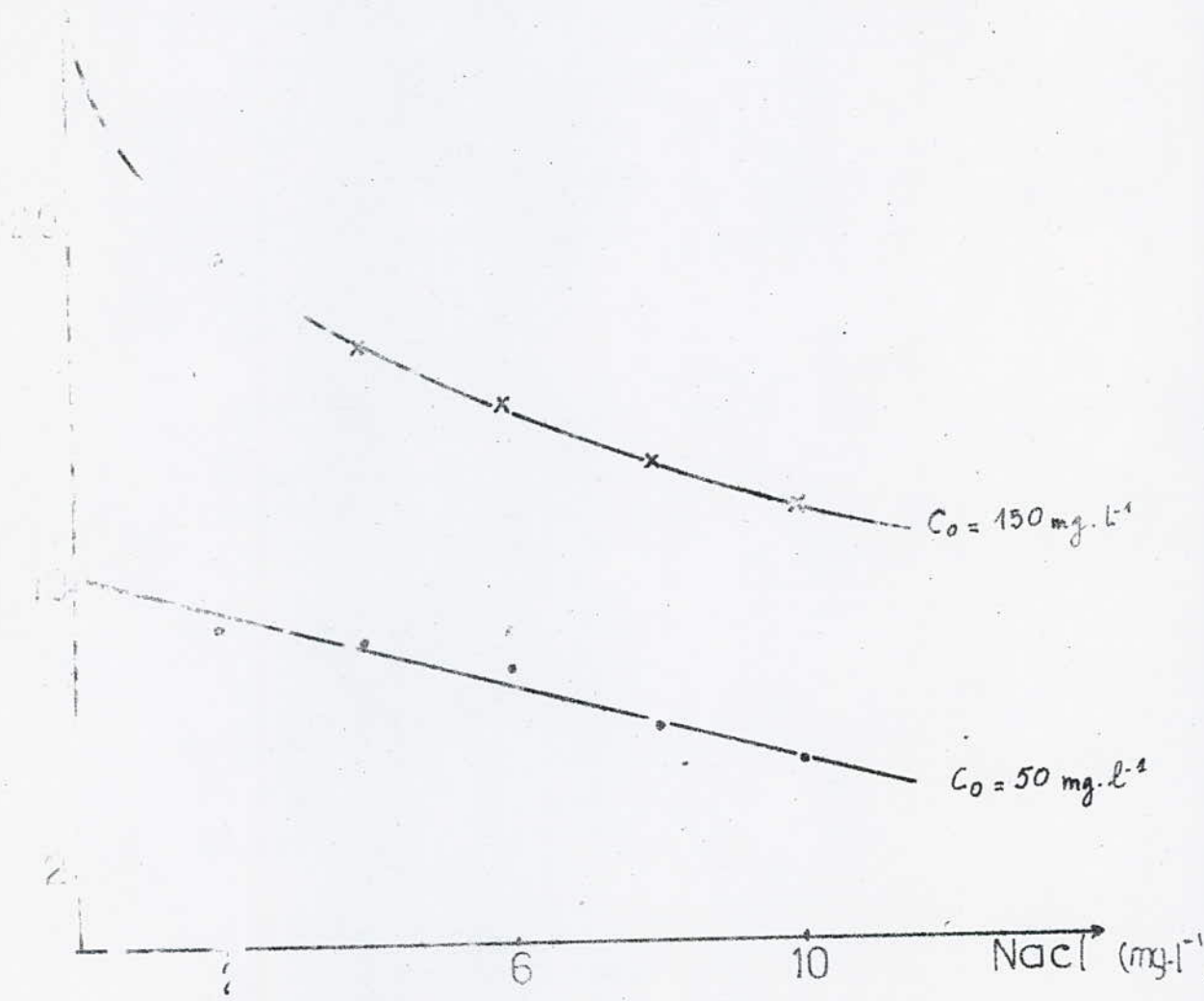
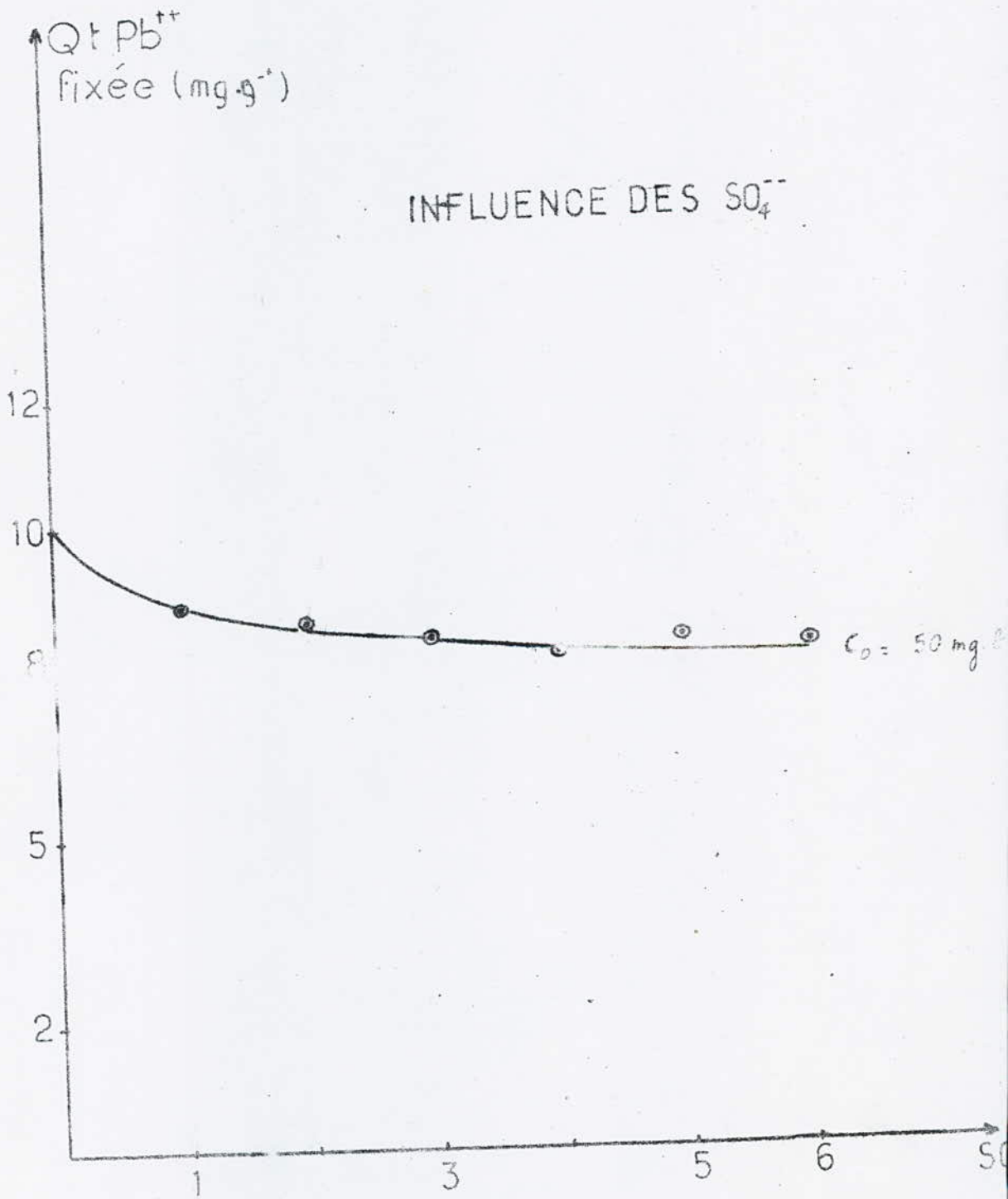


fig n° (20)



BIBLIOGRAPHIE

- 1^o Journée scientifique de l'A.P.P.A. (Pollution atmosphérique)
Janvier - Mars 1980 2^e année 1980
- 2) A. MICHEL - J. BERNARD Chimie minérale Editeurs MASSON et CIS
- 3^o Association française pour l'étude des eaux : Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales
(Le plomb et l'étain " rapport n° 3
- 4^o Méthodes d'analyse de laboratoire : LOISELEUR
- 5^o Dosage des éléments en tranches : PINTA
- 6^o Spectromètre et absorption atomique I II PINTA
- 7^o Analyse minérale quantitative CHAKLOT : MASSON ET Cie 1966
- 8^o SOUCHAY : Echangeurs d'ions
- 9^o S.E. CHITOUJ et J.M. VERGNAUD "Chimie moderne" volume I5
N° 90 (1970)
- 10^o A. KUELLAM et J. DELETANG : Les phénomènes d'échange de cations
et anions dans les sols.
- 11^o S. CAILLERE et S. HENIN :
Minéralogie des argiles.
- 12 GV AUSTERWELL : L'échange d'ions et les échangeurs
GAUTHIER-VILLARS, éditeurs
- 13 F. BENKESSIOUER "Etude de la fixation du plomb dissous par une
Bentanite" (P.F.E.) Janvier 84
- 14 N. ABSI et D. HARIK : "Utilisation des bentonites comme cata-
lisateurs de refouing" (P.F.E.)
- 15 A. BENDJAMAA "Etude des Bentonites Algériennes, Application
à la décoloration des huiles" (T.M.)
- 16 F. MOHALBI : Contribution à l'étude de la Bentonite et échange
de cations cu et Zn Janvier 1983
- 17 HENDRICKS SB, NELSON R.N. et ALEXANDER L.T.J. Amer.
Chemi Sai (1940) 62.p . 1457
- 18 HENDRICKS et JEFFE SON M.E.J. Amer, Minéo, 1938, 28, 863.
- 19 DERVICHIAN B.G. G.R. (1944), 219, 679
- 20 S. JANOVIC (O.M.S.) "Annuel de chimie de l'environnement"
(O.M.S. 1974 Genève)
- 21 OUCHARENCO F.D. "Propriétés hydrophiles des argiles et
minéraux argileux" A.N., USSR, KIEV 1961
- 22 BERLING I.A. : SVYAZANNAYA, voda, Dispersnykh, sist.
Vol. 2, 32, 42, 1972
- 23 BREVET, USSR. N° = 499887, 23, 03, 76.
- 24 LAUNER P.J. J. Am, Min; 37, pp -764-784-1952
- 25 WOLF R.G. J. Am, Min; 50, 1 pp -240 - 244 - 1965
- 26 OTNUMAK - HAYASHI H. J; Am, Min. 50, sept, pp, 1213, 1227, 1965
- 27 FARNER V. ROUSSEL J. Spectrochemica, acta, 20, pp. II49-II73-1964
- 28 STUBICAN V.S., ROYR. J. Am, Min, 46, 1, pp, 32-51-1961
- 29 GRIN R. BRADLEY W.F. et CLARCK G.L.Z. J. krist. (1935, 97, 216)
- 30 Me Z. BENDJEMAA "SORPTION du mercure par des Bentonites
Algériennes activées" T.M. Juin 1982

fig 19

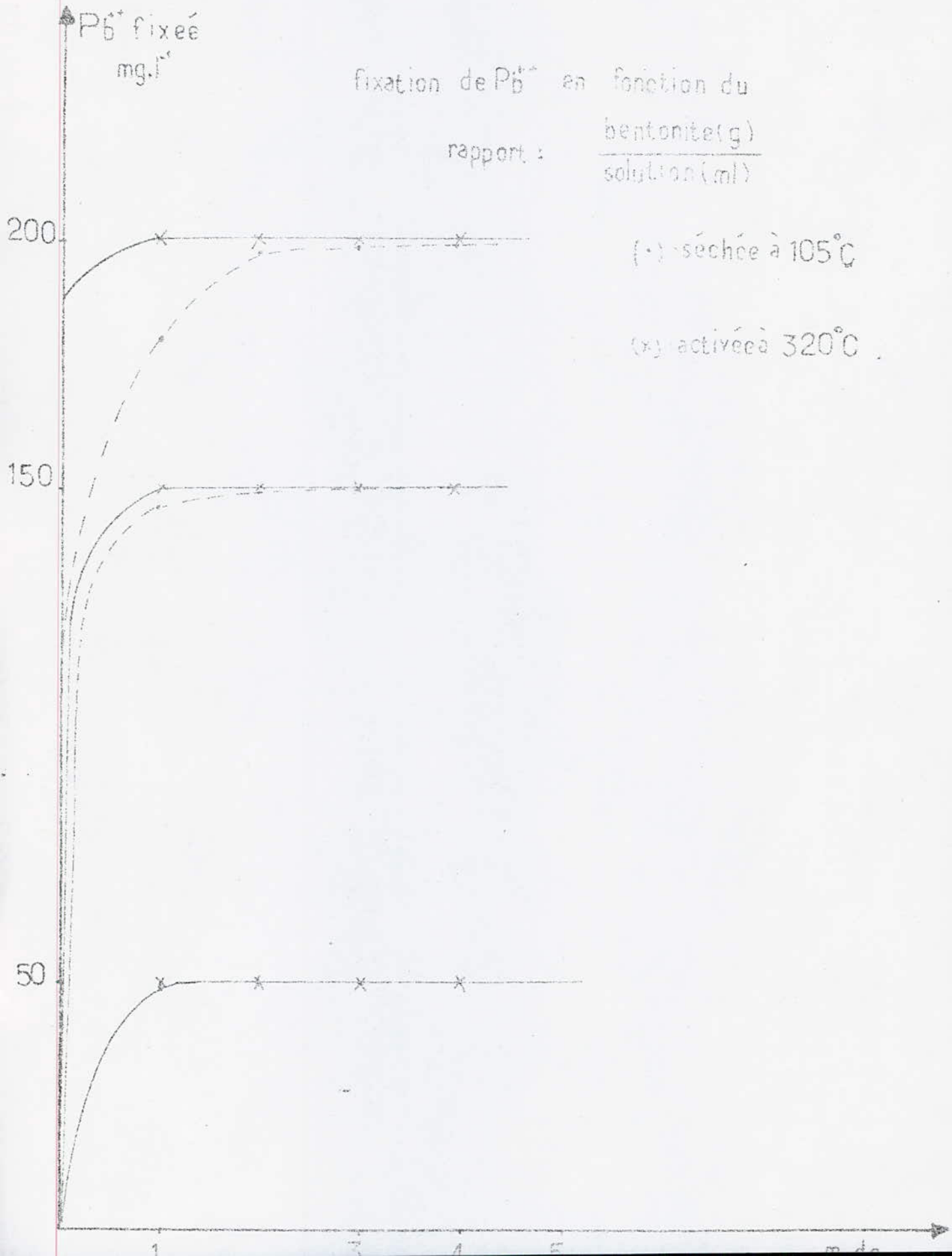


fig 20
 influence du Ph sur la fixation de Pb^{++}

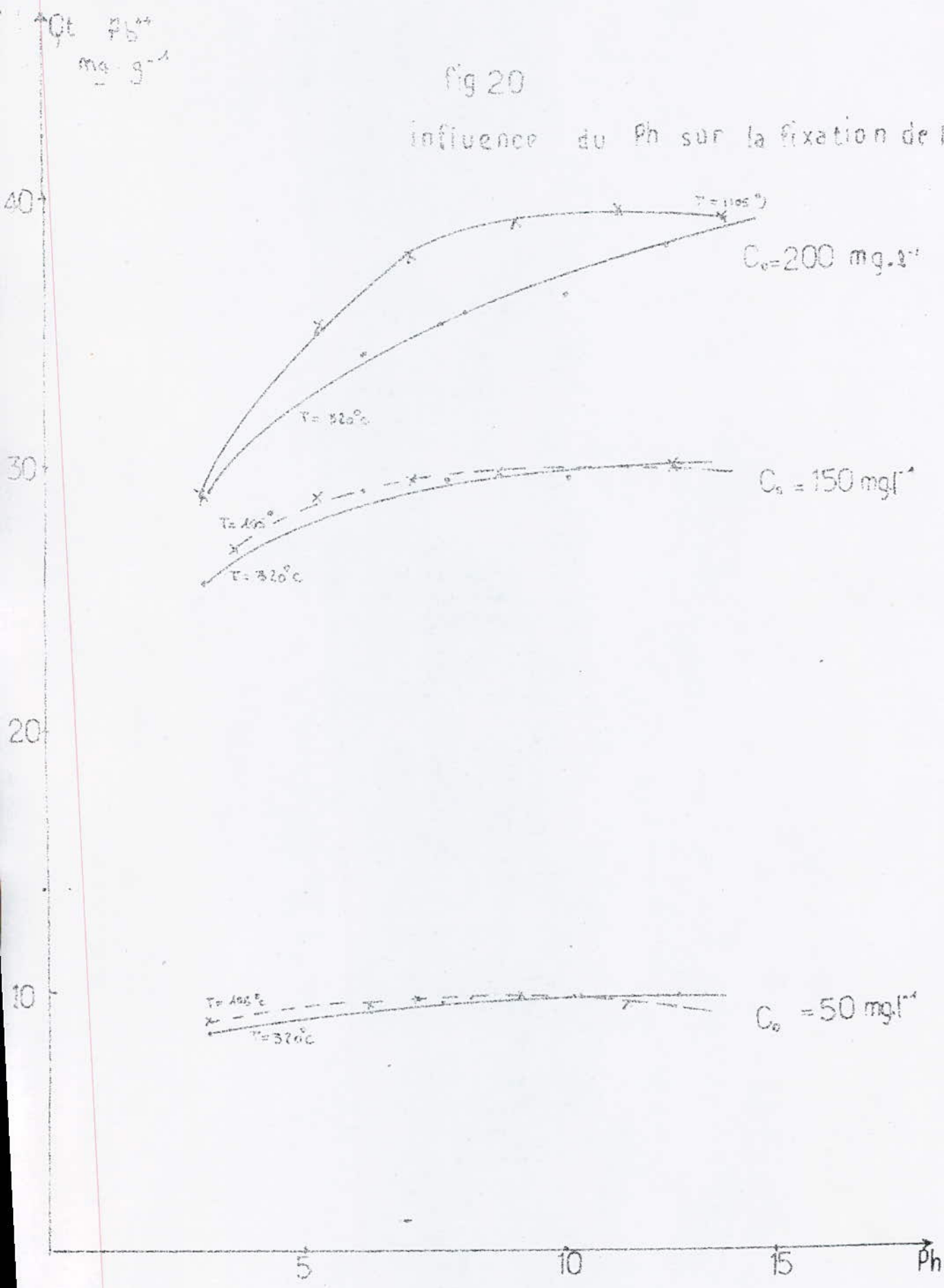


fig 21

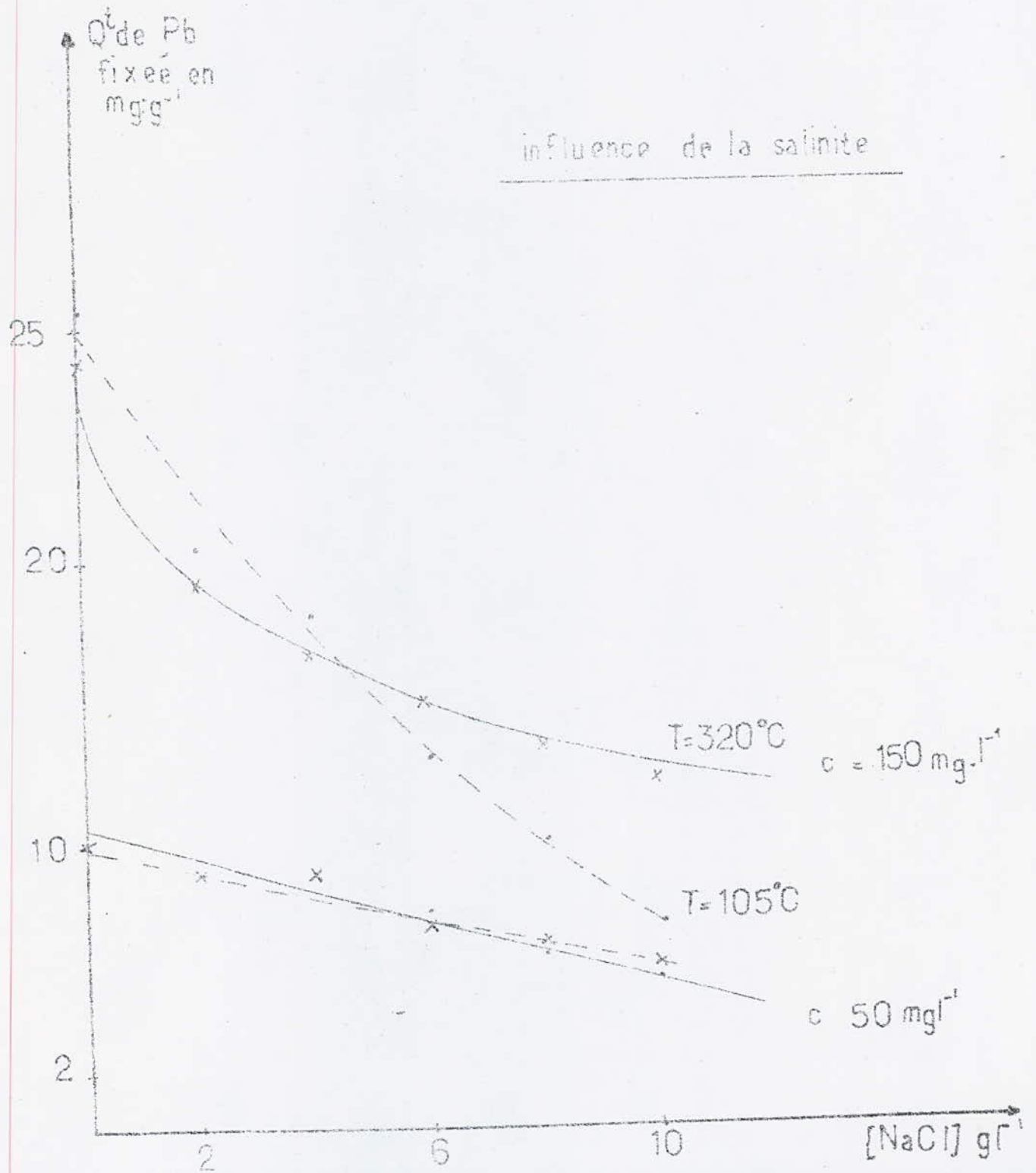
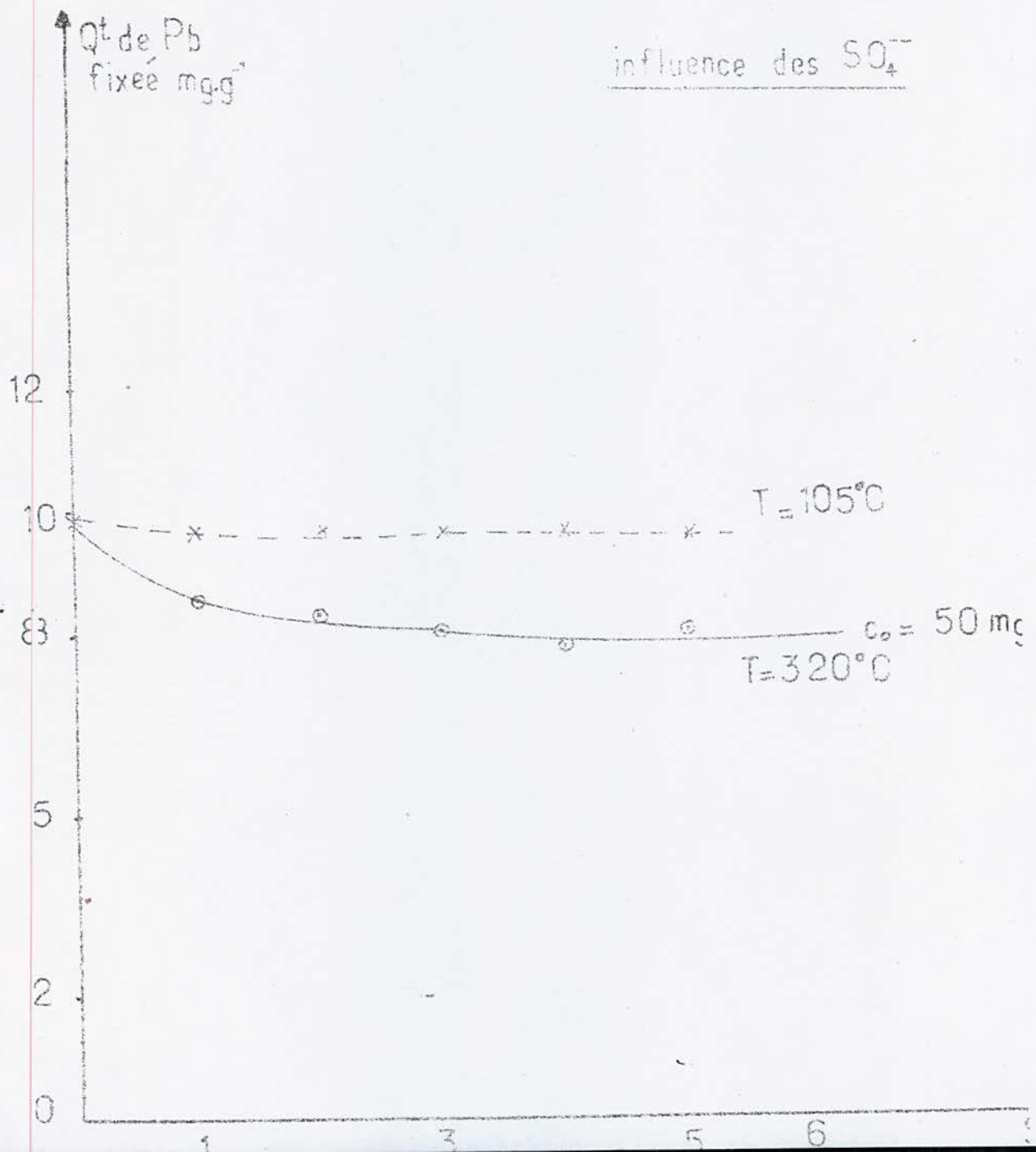


fig 22



C O N C L U S I O N

Le travail a permis de donner quelques éléments nécessaires à l'éventuelle utilisation d'une Bentonite Algérienne provenant de Maghnia (ROVSSEL) dans le domaine du traitement des eaux industrielles chargées en plomb dissous.

Cette étude a été faite avec des solutions artificielles préparées au laboratoire à partir d'une solution standard $Pb(NO_3)_2$. Trois valeurs de concentrations initiales en Pb ont été considérées : 50 mg.l^{-1} ; 150 mg.l^{-1} et 200 mg.l^{-1} . (PH respectifs 5,1 ; 5,2 ; 5,1).

La première partie expérimentale était relative à l'étude des caractéristiques de l'argile utilisée.

L'ensemble des résultats obtenus, mais ont permis d'affirmer que notre argile est **bien** une Bentonite, constituée essentiellement de Montmorillonite.

La fixation du plomb a été faite par la Bentonite naturelle séchée à 105°C en premier lieu puis par la Bentonite activée, thermiquement à 320°C et avec H_2SO_4 2,5 % en masse. Il a été constaté que l'activation acide a conduit à une diminution de la capacité de la Bentonite par contre, à l'état naturel et activée thermiquement à 320°C , cette Bentonite échange mieux les cations Pb^{++} . Par ailleurs, le rendement de la Bentonite activée thermiquement à 320°C , s'est révélé équivalent à celui de la Bentonite naturelle séchée, ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'activation thermique à 320°C ne provoque pas de modifications de la structure cristalline de l'argile.

En effet, les capacités utiles respectives à la Bentonite séchée à 105°C et activée à 320°C sont de :

L'analyse des cations échangés avec le plomb ~~mais~~ a permis d'affirmer que la Bentonite utilisée contient les éléments suivants : Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , K^+ et Na^+ dans les 2 cas de bentonite séchée à 105°C et activée à 320°C .

Pour la suite de notre travail, la Bentonite activée thermiquement à 320°C a été utilisée et de granulométrie ϕ inférieure à $0,104 \text{ mm}$.

Le reste des expériences ont été étudiées l'influence de certains paramètres sur la fixation du plomb par la Bentonite traitée optimalement (la condition optimale étant quantité de Bentonite = 1g)

L'étude de l'influence du temps de contact sur la fixation du plomb a montré que le taux d'épuration maximum est atteint au bout d'une heure et cela pour une concentration en Pb^{++} initiale égale à 50 mg.l^{-1} .

Nous avons également jugé nécessaire de déterminer l'équation décrivant la cinétique d'échange de la fixation du plomb par la Bentonite.

- Pour $t \leq 1$ heure $Q_d = 48,42 e^{0,0298 t}$ réaction directe

- Pour la réaction inverse $1 \text{ heure} \leq t \leq 18$ heures

$$Q_i = 50,05 e^{-0,0044 t}$$

Il a été constaté que les PH acides diminuent le taux d'échange, les PH basiques l'arrêtent la réaction d'échange et cela par formation du précipité $Pb(OH)_2$ et à PH neutre l'échange est meilleur.

La température n'a pas provoqué des modifications sur le rendement d'épuration ceci confirme les résultats de certains auteurs. On pourrait encore penser à une limitation de l'augmentation de la vitesse de réaction par la température par le phénomène de diffusion.

La solinité quant à elle, engendre une nette diminution du taux de fixation. ~~optima~~ on constate donc pour un traitement séparatif des effluents industriels contenant du plomb, les ions SO_4^{--} influent peu sur la fixation du plomb.

BIBLIOGRAPHIE

- 1^o Journée scientifique de l'A.P.P.A. (Pollution atmosphérique)
Janvier - Mars 1980 2^e année 1980
- 2) A. MICHEL - J. BERNARD Chimie minérale Editeurs MASSON et CIS
- 3^o Association française pour l'étude des eaux : Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales
(Le plomb et l'étain " rapport n^o 3
- 4^o Méthode d'analyse de laboratoire : LOISELEUR
- 5^o Dosage des éléments en trances : PINTA
- 6^o Spectromètre et absorption atomique I II PINTA
- 7^o Analyse minérale quantitative CHAKLOT : MASSON ET Cie 1966
- 8^o SOUCHAY : Echangeurs d'ions
- 9^o S.E. CHITOUR et J.M. VERGNAUD "Chimie moderne" volume I5
N^o 90 (1970)
- 10^o A. KUELLAM et J. DELETANG : Les phénomènes d'échange de cations
et anions dans les sols.
- 11^o S. CAILLERE et S. HENIN :
Minéralogie des argiles.
- 12 GV AUSTERWELL : L'échange d'ions et les échangeurs
GAUTHIER-VILLARS, éditeurs
- 13 F. BENKESSIOUER "Etude de la fixation du plomb dissous par une
Bentonite" (P.F.E.) Janvier 84
- 14 N. ABSI et D. HARIK : "Utilisation des bentonites comme cata-
lisateurs de refouing" (P.F.E.)
- 15 A. BENDJAMAA "Etude des Bentonites Algériennes, Application
à la décoloration des huiles" (T.M.)
- 16 F. MOHALBI : Contribution à l'étude de la Bentonite et échange
de cations cu et Zn Janvier 1983
- 17 HENDRICKS SB, NELSON R.N. et ALEXANDER L.T.J. Amer,
Chemi Sai (1940) 62, p. 1457
- 18 HENDRICKS et JEFFERSON M.E.J. Amer, Minéo, 1938, 28, 863.
- 19 DERVICHIAN B.G. G.R. (1944), 219, 679
- 20 S. JANOVIC (O.M.S.) "Annuel de chimie de l'environnement"
(O.M.S. 1974 Genève)
- 21 OUCHARENCO F.D. "Propriétés hydrophiles des argiles et
minéraux argileux" A.N., USSR, KIEV 1961
- 22 BERLING I.A. : SVYAZANNAYA, voda, Dispersnykh, sist.
Vol. 2, 32, 42, 1972
- 23 BREVET, USSR, N^o = 499887, 23, 03, 76.
- 24 LAUNER P.J. J. Am, Min; 37, pp -764-784-1952
- 25 WOLF R.G. J. Am, Min; 50, 1 pp -240 - 244 - 1965
- 26 OTNUMAK - HAYASHI H. J; Am, Min. 50, sept, pp, 1213, 1227, 1965
- 27 FARNER V. ROUSSEL J. Spectrochemica, acta, 20, pp. 1149-1173-1964
- 28 STUBICAN V.S., ROYR. J. Am, Min, 46, 1, pp, 32-51-1961
- 29 GRIN R. BRADLEY W.P. et CLARCK G.L.Z.F. krist, (1935, 97, 216)
- 30 Me Z. BENDJEMAA "SORPTION du mercure par des Bentonites
Algériennes activées" T.M. Juin 1982

- 31) D.BELHOCINE " Fixation du cadmium sur la Bentonite "
(P.E.) Juin 1983
- 32) KELLY W.P. et BROWNS S.M., 1924 -R.E.placéable bases in soils.
calif.Agr.Expt.Stat.Tech.Paper 15
- 33) KELLY W.P. 1957, 1948, cation exchange in soils-Reinholds.N.YORK
- 34) ANDREWS J.S., 1940.-Effect of température on the base exchanges
capacity of clays
- 35) GILLIAND E.R. BEDDOUR R.F. Ing.Eng.Chem 45 148 (1952)
- 36) S.Benali Abdalah : Intoxication professionnelles par le plomb
et le mercure en Algérie : Evaluation des seuils d'exposition et
des indices biologiques d'imprégnation :Thèse de docteur en Sciences
médicales.

37) GARRELS R.O. et CHRIST C L (1965)

solutions, minerals and equilibria

Harpes et Row, edition New York, 450p

