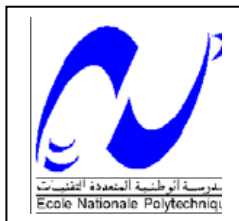


République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique
Laboratoire de valorisation des énergies fossiles

Mémoire de Magister en Génie Chimique

Option: Génie Chimique

Présenté par :

CHEBLAOUI Rachida

Magister en Génie Chimique de l'ENP

Intitulé

Fixation du chrome sur une bentonite Algérienne

Soutenu publiquement le 06/05/2012 devant le jury composé de :

Président :	M ^f CHITOUR C.E	Professeur	(ENP)
Rapporteur :	M ^{me} Haddoum S	Chargée de cours	(ENP)
Examineurs :	M ^f Ahmed Zaïd T	Professeur	(ENP)
	M ^f Benyoussef E.H	Professeur	(ENP)
	M ^{me} Mohellebi F	Maître de Conférences	(ENP)
Invité :	M ^{elle} Kies F	MAB	(ENP)

ENP 2012

Laboratoire Ecole Nationale Polytechnique (ENP)

10 Avenue des Frères Oudek, Hassen Badi, BP. 182, 16200 El Harrach, Alger, Algérie

www.enp.edu.dz

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles dirigé par le professeur C.E. Chitour de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je remercie Mr le professeur C.E. Chitour d'avoir accepté de présider ce jury. Je remercie également Mr le professeur T. Ahmed Zaid et Mr le professeur E.H. Benyoussef d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements vont aussi à la directrice de ce mémoire, Mme S.Haddoum, qui m'a témoigné de son soutien et de sa confiance et qui m'a prodigué un enseignement toujours judicieux et rigoureux durant toutes les phases du mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Mme F. Mohellebi qui a participé activement à l'aboutissement de ce travail. Que M^{elle} F. Kies, Enseignante à l'Ecole Nationale Polytechnique (Département Génie Chimique) soit vivement d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes parents,

Mon mari et mes enfants Wassim Abdeldjalil et Mohammed,

Mes sœurs et frères,

Toute ma famille,

Tous mes amis,

Et tous mes enseignants.

المخلص :

أسفر التلوث الكيميائي بمختلف أصوله عن عدد كبير من الآثار السلبية على البيئة و الإنسان. استرجاع المعادن من النفايات الصناعية السائلة بواسطة الامتزاز على المواد الطبيعية هو خيار التكنولوجيا، وقد درس على نحو متزايد في جميع أنحاء العالم. ومع ذلك ، فإن تنفيذ مثل هذه العملية على نطاق صناعي يتطلب استخدام ممتزات رخيصة متوفرة بسهولة. يستجيب البنتونيت بشكل جيد لهذه المتطلبات. وكان هذا المشروع البحثي لدراسة قدرة تثبيت الكروم ثلاثي التكافؤ المتواجد بتركيز حوالي 100 ملغ من الكروم (الثالث) في لتر من الماء على البنتونيت في حالته الطبيعية والمفعلة بحامضين ، حامض الكبريت (5 %) و الكلوريد (8 %) ، و ذلك للسماح بتحديد الاختيار المناسب من البنتونيت وايجاد أفضل الشروط للإمتزاز على هذا الطين. وقد بذلت توصيفا إلى فهم أفضل للتغيرات التي يمر بها هذا الطين بسبب التنشيط. أثر البارامترات الرئيسية (وقت الامتزاز، تركيز الكروم الأولي ، كتلة البنتونيت ، درجة الحموضة ، درجة الحرارة ومعدل الانفعالات) تم تقييمها في هذا البحث بناء على قدرة تثبيت الكروم على البنتونيت المفعلة بحامض الكبريت. وقد تم تطبيق النتائج المتحصلة عليها على النفايات الصناعية الغنية بالكروم من مدبغة (TAMEG من المنطقة الصناعية برويبة ، الجزائر العاصمة) لتحديد فعالية هذا البنتونيت .

الكلمات الرئيسية : البنتونيت ، الامتزاز ، التبادل الأيوني، المعادن الثقيلة ،خط التحاور، التنشيط ،التلوث

Résumé :

La pollution chimique a différentes origines et engendre un nombre important de conséquences néfastes aussi bien pour l'environnement que pour l'Homme.

La récupération des métaux présents dans les effluents industriels par adsorption sur des matériaux naturels constitue une option technologique de plus en plus étudiée à travers le monde. Toutefois, la mise en application d'un tel procédé à l'échelle industrielle requiert l'utilisation d'adsorbants facilement disponibles et peu coûteux. Les argiles bentonitiques répondent très bien à ces exigences. Le présent travail vise donc à étudier la capacité de fixation du chrome trivalent présent en concentration de l'ordre de 100mg par litre sur une bentonite naturelle puis sur une bentonite activée par deux acides : sulfurique(5%) et chlorhydrique(8%).

Les résultats obtenus vont permettre le choix de la meilleure bentonite ainsi que les conditions optimales d'adsorption de cette argile. Des caractérisations physico chimiques ont été faites pour mieux comprendre les changements subis par cette argile lors de l'activation. L'effet des principaux paramètres (temps d'adsorption, concentration initiale en chrome, masse de bentonite, pH, température et vitesse d'agitation) agissant sur la capacité de fixation du chrome a également été évalué dans le cadre de cette recherche.

Compte tenu des résultats obtenus, nous avons procédé à l'étude de l'adsorption du chrome provenant d'un rejet industriel (tannerie TAMEG de ROUIBA-Alger).

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

Abstract:

Chemical pollution has different origins resulting in a significant number of adverse consequences for the environment and humans.

The recovery of metals from industrial effluents by adsorption on natural materials is a technology option increasingly studied around the world. However, the implementation of such a process on an industrial scale requires the use of readily available inexpensive adsorbents. Bentonite clays respond very well to these requirements. This research project was therefore to study the binding capacity of trivalent chromium present in a concentration of about 100 mg Cr (III). L⁻¹ on bentonite in its natural state and activated by two acid, sulfuric acid (5%) and chloride (8%), to allow to quantify the appropriate choice of bentonite and determine the best conditions sorptionnelles of this clay. Characterizations have been made to better understand the changes undergone by this clay because of the activation. The nature of this clay is defined. The effect of key parameters (adsorption time, initial chromium concentration, the mass of bentonite, pH, temperature and agitation rate) acting on the binding capacity of chromium by activated bentonite by sulfuric acid has also been evaluated in this research. The results are applied to a chromium-rich industrial waste from a tannery (TAMEG of ROUIBA-Algiers) for the effectiveness of our bentonite.

Key-words: Bentonite, adsorption , ion exchange, heavy metals, isotherm, pollution, activation

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux	
I.1.Généralités sur les argiles.....	3
I.2.Structure des minéraux argileux.....	4
I.2.1 Structure cristalline du feuillet élémentaire	5
I.3.Classification des minéraux argileux.....	6
I.3.1. Les minéraux phylliteux.....	7
a. Les minéraux 1/1.....	8
b. Les minéraux 2/1.....	9
c. Les minéraux de type 2/1/1.....	10
I.3.2. Les minéraux à pseudo-feuillets.....	11
I.3.3. Les minéraux interstratifiés.....	11
I.3.4. Les minéraux amorphes.....	12
I.3.5. Les composés non phylliteux associés aux argiles.....	12
I.4.Structure de la bentonite (montmorillonite).....	13
I.5. Caractéristiques des argiles.....	16
I.5.1. Forme et surface spécifique.....	16
I.5.2. La capacité de gonflement (interfoliaire et interparticulaire).....	18
I.5.3. La capacité d'échange cationique (CEC).....	20
I.5.4. Propriétés colloïdales des argiles.....	24
I.5.5. La capacité de fixation des éléments métalliques.....	25
I.6.Facteurs régissant le mode d'interaction des ions avec la surface de l'argile.....	25
I.7. Domaines d'utilisation des argiles.....	25
✓ Industrie de la céramique.....	26
✓ Génie civil.....	26
✓ Agriculture.....	26
✓ Industrie du pétrole.....	26
✓ Industrie des cosmétiques.....	27
✓ Domaine médical.....	27
I.8.Activation de la bentonite.....	27
➤ L'Activation thermique.....	27
➤ Activation chimique.....	28
➤ Activation par échange de cations.....	28
I.9.Les modèles de sorption.....	29
I.9.1.Adsorption.....	29
a. Adsorption de sphère externe.....	30
b. Adsorption de sphère interne.....	30
I.9.2. L'échange d'ions.....	31
I.10.Affinités des métaux.....	31
I.11. Texture des argiles.....	32
I.12.Les isothermes d'adsorption.....	33
I.12.1 : Classification des isothermes d'adsorption.....	34
a. Les isothermes de type C.....	34
b. Les isothermes de type L.....	34
c. Les isothermes de type H.....	34

d. Les isothermes de type S.....	35
I. 12.2. L'Isotherme d'adsorption de Freundlich.....	35
I.12.3. L'Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	36
I.13.Conclusion.....	37
 Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »	
I. Introduction.....	39
II. Généralités sur les métaux lourds.....	39
II.1.Définition et Caractéristiques.....	39
II.1.1. Teneurs limites en métaux lourds dans les rejets.....	41
II.2.Principales sources de pollution par les métaux lourds	41
II.2.1.Sources naturelles	43
II.2.2.L' activité humaine.....	43
➤ La production d'énergie, source essentielle de pollution.....	43
➤ L'agriculture moderne	43
➤ L'industrie, source de polluants variés.....	43
II.3.Types de rejets.....	44
➤ Origine et nature des rejets industriels.....	44
III.L'eau et la pollution par les métaux lourds.....	45
III.1.Les principaux types de polluants.....	46
III.2.L' Algérie et la pollution de l'eau.....	47
IV. Pollution de l'environnement par le chrome.....	48
IV.1.Introduction.....	48
IV.2.Origine du chrome.....	49
IV.3.Propriétés physiques et chimiques du chrome	50
IV.3.1 Propriétés physiques	50
IV.4. Répartition naturelle du chrome et sources de pollution.....	51
IV.4. 1. Répartition naturelle.....	51
a. Répartition dans les roches et les sols.....	51
b. Répartition dans les eaux	52
c. Répartition dans l'atmosphère	52
IV.4.2. Sources industrielles.....	52
IV.5.Utilisation du chrome.....	53
IV.6.Toxicité du chrome.....	53
IV.6.1. Chez l'Homme et les animaux.....	53
IV.7.2.Chez les végétaux.....	54
IV.7.3. Chez les micro-organismes	54
IV.8.Technologies d'enlèvement des métaux lourds « chrome »	55
IV.8.1. Précipitation et coprécipitation.....	55
IV.8.2. Électrodéposition et électrocoagulation	56
IV.8.3. Cémentation.....	56
IV.8.4. Séparation membranaire	57
IV.8.5. Extraction par solvant	57
IV.8.6. Echange d'ions	58
IV.8.7. Evaporation	58
IV.8.8. Congélation	59
IV.8.9. Adsorption.....	59
➤ la physisorption.....	59
➤ la chimisorption	59

IV.8.10. Biosorption ou adsorption sur des matériaux naturels	59
IV.9. Conclusion	60
Chapitre III : Caractérisation de la bentonite brute	
III. Matériau étudié et protocoles expérimentaux.....	61
III.1.Introduction	61
III.2.Nature et origine de l'échantillon d'argile	61
➤ Bentonite de Maghnia	61
III.3. Processus de traitement, description du procédé	63
III.4. Techniques de caractérisation structurale et microstructurale de l'argile.....	64
III.4.1. La masse volumique.....	64
➤ Conditions opératoire	64
➤ Calcul de la masse volumique	65
III.4.2. Mesure du pH	65
➤ Mode préparatoire.....	65
III.4.3. La colloïdalité.....	65
➤ Mode opératoire	67
III.4.4. Analyse granulométrique.....	68
➤ Mode opératoire	68
III.4.5. Détermination de la capacité d'échange cationique.....	70
➤ Technique expérimentale.....	71
➤ Résultats expérimentaux et interprétation.....	72
III.4.6 Détermination de la surface spécifique.....	73
a) Généralités.....	73
b) Méthode BJH d'adsorption et désorption.....	74
➤ Calcul de la surface spécifique.....	74
➤ Evaluation de la microporosité : Méthode t-plot.....	75
c) Technique expérimentale	76
d) Calcul de surface spécifique par la méthode de BET	77
Conclusion	79
III.5. Analyse chimique et structurale.....	80
III.5.1.Les techniques d'analyses	80
a)La caractérisation des minéraux argileux par la diffraction des rayons X(DRX).....	80
➤ Généralités et principe	80
➤ Appareillage et conditions expérimentales	81
b) Analyse chimique par la fluorescence X	81
c) Spectroscopie infrarouge (FTIR)	82
➤ Technique expérimentale de la Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	82
III.5. 2.Résultats des analyses chimique et structurale.....	82
a) Résultats expérimentaux et interprétation des analyses chimiques par la fluorescence X.....	82
b) Interprétation des résultats réalisées par la Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	83
c) Résultat de l'analyse et Traitement du spectre et identification des minéraux argileux par DRX.....	85
Conclusion.....	87
III.6.Méthodes d'analyse du comportement thermique.....	87
A.1). Analyse thermique différentielle (ATD).....	87
➤ Principes.....	87
A.2). Analyse thermogravimétrique (ATG).....	88

➤ Principes.....	88
A.3).Mode opératoire.....	88
B. Résultats expérimentaux et interprétation	88
B.1) Analyse thermique différentielle (ATD).....	88
B.2) Analyse thermogravimétrique (ATG).....	89
c).Conclusion.....	90
III.6. Conclusion.....	90
 Chapitre IV : Activation de la bentonite naturelle	
IV.1.Introduction.....	92
IV.3. Description du procédé d'activation.....	92
IV.3.1. Caractéristiques de la bentonite brute	92
IV.3.2. Activation de la bentonite.....	92
➤ Préparation préalable de l'argile.....	92
➔ Préparation des solutions d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique.....	92
➔ Appareil d'activation et mode opératoire.....	92
a)Activation par l'acide sulfurique	92
 Chapitre V : Fixation du chrome sur la bentonite brute et activée	
V.1.Introduction.....	94
V.2.Objectif de recherche	94
V.2.Études portant sur l'adsorption du chrome	94
V.4.La spectroscopie d'absorption atomique (SAA).....	97
V.4.1.Principes de la méthode.....	97
❖ Appareillage	97
a. La lampe à cathode creuse.....	97
b. Le nébuliseur.....	98
c. La flamme – atomisation.....	98
V.5. Etude cinétique d'adsorption du Cr ³⁺ par la bentonite naturelle et activée.....	98
V.5.1 Expériences	99
➤ Interprétation des résultats	100
V.5.1. Modèle cinétique	101
A.la cinétique est de pseudo 1er ordre.....	101
➤ Interprétation des résultats	103
B. La cinétique est de 2 ^{ème} ordre	104
➤ Interprétations des résultats	105
V.5.2. Modèle diffusionnel.....	106
V.5.2.1) Détermination du coefficient de transfert de masse externe	106
➤ Interprétation des résultats.....	107
V.5.3.Fixation du chrome en fonction de la concentration initiale en cations Cr ³⁺	107
➤ Interprétation des résultats.....	109
V.6. Analyse des isothermes d'adsorption.....	109
a. Isothermes de Freundlich.....	109
b. Isotherme de Langmuir.....	110

Chapitre VI : Détermination des conditions optimales	
VI.Introduction	112
VI.1.Etude de l'effet de masse de la bentonite activée sur l'adsorption du chrome ...	112
➤ Expérience.....	112
➤ Interprétation des résultats.....	112
VI.2.Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du chrome.....	113
➤ Interprétation des résultats.....	114
VI.3. Etude de l'effet la température sur l'adsorption du chrome.....	114
➤ Interprétation des résultats.....	115
VI.4. Etude de l'effet de la vitesse d'agitation	115
➤ Interprétation des résultats	116
VI.5.Application des conditions optimales sur un rejet riche en chrome d'une tannerie (TAMEG de ROUIBA-Alger).....	116
➤ Le but de tannage	116
Conclusion générale.....	119

Liste des figures

Figure I.1 : L'argile.....	3
Figure I.2 : Structure générale des phyllosilicates.....	4
Figure I.3 : Constitution des feuillets élémentaires des argiles.....	5
Figure I.4 : Principaux types d'association de feuillets pour les minéraux argileux....	7
Figure I.5 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).....	9
Figure I.6 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas d'une illite).....	9
Figure I.7 : Le tétraèdre de silice et l'octaèdre d'aluminium.....	14
Figure I.8 : Structure multi échelle de la montmorillonite.....	15
Figure I.9.a : Forme des particules argileuses.....	16
Figure I.9.b : Evolution du rapport surface/volume en fonction du diamètre pour différentes formes de particules (sphère, cube ou feuillet)	17
Figure I.10 : Surfaces interne et externe des particules argileuses.....	18
Figure I.11.a : Capacité d'adsorption d'eau par les particules argileuses.....	19
Figure I.11.b : Localisation de l'eau dans les particules argileuses.....	19
Figure I.12 : Charge de surface	21
Figure I.13 : Mesure de la CEC	21
Figure I.14.a : Distribution des cations adjacents à une surface argileuse Modèle de Gouy-Chapman	23
Figure I.14. b : Modèle de Stern	23
Figure I.15 .Domaines des recherches fondamentales et appliquées des minéraux argileux.....	26
Figure I.16 : Représentation schématique des complexes "inner-sphere" et "outer-sphere".....	30
Figure I.17 : Ouverture des fissures en proximité des matériaux rigides.....	33
Figure I.18 : Photographies au Microscope Electronique à Balayage des argiles.....	33
Figure I.19 : Classes des isothermes d'après Gilles <i>et cal</i>	35
Figure I.20 : Isothermes d'adsorption de CO, N ₂ et CO-N ₂ dans une zéolite 5A à 30 °C "modèle de Langmuir à deux sites pour les isothermes des corps purs".....	36
Figure II.1 : Cycle géochimique simplifié des métaux lourds.....	39
Figure II.2 : La présence des métaux dans les eaux.....	45
Figure II.3 : Pollution de l'eau - source : industrie chimique (% des émissions totales - DBO) Algérie.....	47
Figure II.5 : Procédé d'osmose inverse.....	57
Figure II.6 : Procédé de l'électrodialyse.....	57
Figure III.1 : La bentonite de Maghnia (Roussel).....	63
Figure III.2 : Carte géologique des principaux gisements de matériaux argileux d'ouest d'Algérie.....	63
Figure III.3 : Schéma de traitement (organigramme).....	64
Figure III.4 :Mécanisme de fixation et de libération des protons dans un milieu aqueux.....	66
Figure III.5 : A) Représentation schématique de la micelle argileuse, B) Distribution des ions autour d'une particule d'argile. Schéma des couches	67
Figure III.6 : Pipette de ROBINSON et pipette à entrée normale.....	69
Figure III.7 : Répartition des particules argileuses en % en fonction de leurs dimensions en µm.....	70

Figure III.8 : Préparation de la colonne de percolation.....	71
Figure III.9 : Valeurs de la capacité d'échange totale.....	72
Figure III.10 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	74
Figure III.11 : Schéma représentatif de la porosité des adsorbant : a) Zone accessible aux molécules de solvant et aux molécules dissoutes, b) Zone accessibles seulement aux molécules de solvant.....	77
Figure III.12 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute	77
Figure III.13 : Transformée BET.....	78
Figure III.14 : Courbe de la méthode t-plot de la bentonite brute.....	79
Figure III.15 : Principe de la diffraction.....	81
Figure III.16 : Analyse chimique par fluorescence X.....	83
Figure III.17 : Spectre-Infra Rouge de la Bentonite brute.....	84
Figure III.18 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute...	86
Figure III.19 : Analyse thermique de la bentonite naturelle.....	89
Figure IV.1 : Montage expérimental d'activation acide de la bentonite.....	93
Figure V.1 : Schéma simplifié de principe de fonctionnement de la SAA	97
Figure V.2 : Appareillage utilisé au niveau de laboratoire de L'ONEDD.....	98
Figure V.3 : Agitation de la solution de (bentonite-solution chargée en Cr^{+3}).....	99
Figure V.4 : Solutions obtenue après filtration.....	99
Figure V.5 : Solutions à analyser.....	99
Figure V.6 : Quantité du chrome adsorbée sur la bentonite brute, bentonite activée par H_2SO_4 et bentonite activée par HCl (8%) en fonction du temps.....	100
Figure V.7 : $log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = f(t)$: Cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre relative à l'adsorption du chrome par la bentonite brute.....	102
Figure V.8 : $log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = f(t)$: Cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre relative à l'adsorption du chrome par la bentonite activée par H_2SO_4	103
Figure V.9 : $log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = f(t)$: Cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre relative à l'adsorption du chrome par la bentonite activée par HCl.....	104
Figure V.10 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du chrome par la bentonite brute.	105
Figure V.11 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du chrome par la bentonite activée par le H_2SO_4	107
Figure V.12 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du chrome par la bentonite HCl.....	108
Figure V.13 : Ct/C0 en fonction du temps.....	108
Figure V.14 : Variation de la quantité adsorbée sur la bentonite activée par l'acide sulfurique en fonction de la concentration initiale en chrome.....	109
Figure V.15 : Variation de l'élimination des ions Cr^{3+} en fonction de la concentration initiale en chrome.....	109
Figure V.16 : Variation du Coefficient de distribution en fonction de la concentration initiale en chrome.....	110
Figure V.17 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption du chrome par la bentonite	111

activée par H ₂ SO ₄ (5%).....	
Figure V.18 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du Cr ³⁺ par la bentonite activée par H ₂ SO ₄ (5%).....	112
	113
	114
	115
Figure VI.1 : Effet de la masse de la bentonite sur l'adsorption du chrome.....	
Figure VI.2 : Effet du pH sur l'adsorption du chrome.....	116
Figure VI.3 : Effet de la température sur l'adsorption du chrome.....	
Figure VI.4 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du chrome	
Figure.VI.5 : Schéma des différentes opérations que subit la peau lors de sa transformation en cuir.....	

Liste des tableaux

Tableau I.1: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.....	12
Tableau I.2: Surface spécifique des particules argileuses.....	18
Tableau I.3: CEC des minéraux argileux.....	22
Tableau I.4 : Sélectivité d'adsorption des métaux traces dans différents sols.....	32
Tableau II.I : Teneurs limites en métaux lourds dans les eaux industrielles Algeriennes.....	41
Tableau II.2 : Sources de pollution desquelles découlent les métaux lourds.....	42
Tableau II.3: Classification des principaux types de pollution des eaux.....	46
Tableau II.4 : Concentration moyennes en chrome dans différents minéraux.....	51
Tableau II.5 : Concentration typique de chrome dans différents milieux.....	52
Tableau II.6: Principales technologies applicables à l'enlèvement et /ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels	55
Tableau III.1: Résultats de l'analyse granulométrique de la bentonite.....	69
Tableau III.2: Valeurs de la capacité d'échange totale.....	72
Tableau III.3: Résultats de l'analyse par adsorption d'azote sur la bentonite.....	78
Tableau III.4: Propriétés de l'argile brute.....	79
Tableau III.5: Analyse chimique par fluorescence X.....	83
Tableau III.6: Les types de Monmorillonite.....	87
Tableau III.7: Résultats de l'analyse thermique de l'échantillon de notre bentonite..	90
Tableau V.1: Valeurs des constantes de vitesse.....	106
Tableau V.2 : Valeurs des coefficients de transfert de masse externe.....	107
Tableau V.3 : Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich...	111
Tableau VI.1 : Résultats du traitement du rejet industriel.....	118

Liste des symboles

- A : La surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
 A_v : La surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m^{-1})
ATG : L'analyse thermogravimétrique.
 b : Constante d'équilibre ($1/\text{mg}$)
BET : Brunauer, Emmet et Teller
BJH : Barrett –Joyner et Halenda.
 C_o : Colloïdalité (%)
 C : Constante caractéristique du couple adsorbat –adsorbant
 C_t : La concentration du soluté dans le liquide à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
 C_B : La concentration de la bentonite ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
 C_e : Concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
 C_s : La concentration du soluté dans la particule solide ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)
 C_0 : La concentration initiale du métal ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)
CE: Cations échangeables.
CEC : Capacité d'échange cationique ($\text{meq}/100\text{g}$ de produit).
CET : Capacité d'échange totale ($\text{meq}/100\text{g}$ de produit)
DRX : Diffraction aux rayons X.
DTG : La dérivée de l'ATG par rapport au temps.
 d : Equidistance entre les plans cristallographiques (h,k,l).
 d_i : Le diamètre égal à la moyenne arithmétique de deux diamètres consécutifs.
 d_p : Diamètre de la particule (μm)
 D : Coefficient de diffusion (m^2/s)
 E_s : L'épaisseur statistique de la couche adsorbée.
 g : Accélération de la pesanteur ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-2}$)
IR : Spectre-infra rouge.
 K_d : Coefficient de distribution ($1 \cdot \text{g}^{-1}$)
KF : Constante caractéristique de l'équation de Freundlich
 K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1})
 K_2 : Constante de vitesse de pseudo second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
 m_B : Masse de bentonite (g)
 m_L : Masse de benzène (g)
 n : Constante caractéristique de l'équation de Freundlich
 Nd : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction
 N : Nombre d'Avogadro = $6.022 \cdot 10^{23}$ molécules/mol
 P_0 : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat (mmHg)
 pH_i : Le pH initial
 q : La quantité du métal adsorbé par la bentonite ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
 q_e : Capacité d'échange à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
 q_t : Capacité d'échange à l'instant « t » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
 Q_m : Quantité d'une monocouche (mmol/g)
 R : Constante des gaz parfaits ($\text{J}/\text{mole K}$)
 R_p : Rayon des particules solides (μm)
 S : Teneur en cations échangeables
 S_s : Surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m^{-1})
 S_{BET} : Surface spécifique (m^2/g)
 t : Temps (min)
TDA : Analyse thermique différentielle
 T : Température absolue (K)
T-O : Couche d'octaèdres plus une couche de tétraèdres.

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

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

V : Volume de la solution métallique (ml)

v_p : Vitesse des particules ($\text{cm}\cdot\text{sec}^{-1}$)

VT : Volume du pycnomètre (ml)

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

δ : Aire de la section transversale occupée par chaque molécule de l'azote (0.162 nm^2)

η : Viscosité du fluide (eau) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$)

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

θ : Angle de diffraction ($^\circ$)

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

ρ_f : Masse volumique du fluide ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

ρ_L : Masse volumique du benzène à la température d'expérience (g/cm^3)

ρ_s : Masse volumique de l'argile ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Introduction générale

Introduction générale

Le XX^{ème} siècle aura été le siècle pendant lequel l'industrie s'est le plus développée. Cette croissance exponentielle a permis des progrès considérables pour l'Humanité mais a aussi engendré un nombre important de conséquences néfastes pour l'environnement et pour l'Homme.

La prise de conscience du problème des polluants minéraux dans les eaux destinées à la consommation humaine a conduit les pouvoirs publics à mettre en place des législations de plus en plus sévères vis-à-vis des rejets d'origines diverses (industrielles, urbaines ou agricoles). Ces polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis à vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal [1].

La pollution chimique a différentes origines qu'il est nécessaire de connaître car, le mode d'apport de l'élément toxique au milieu naturel conditionne souvent le choix des techniques à adopter pour prévenir et combattre cette pollution [2].

L'Organisation Mondiale de la Santé et l'Union Européenne, quant à elles, ne fixent pas de lois mais donnent des orientations quant aux concentrations maximales admissibles (CMA). Elles donnent des recommandations qui tiennent compte des risques et fixent alors un seuil de tolérance et une CMA [3].

De nos jours, le problème des métaux lourds devient de plus en plus préoccupant. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques[4].

Les métaux lourds sont introduits dans l'environnement par différentes voies. C'est le cas du chrome dont la présence dans l'environnement provient essentiellement de rejets d'eaux industrielles (fabrication de pesticides, produits pharmaceutiques, teintures,...)[5].

En Algérie, la quantité d'eaux usées rejetées annuellement est estimée à environ 500 millions m³/an [6], seuls 6% des eaux urbaines et 15% des eaux industrielles sont actuellement épurées [7].

Le chrome peut être hautement toxique et peut provoquer plusieurs maladies. Des effets mutagènes et cancérogènes ont été observés lors d'essais sur des animaux et sont suspectés chez l'être humain [8].

Le chrome figure parmi les métaux les plus utilisés dans l'industrie eu égard à ses nombreuses propriétés. Il est utilisé notamment dans l'industrie des aciers inoxydables et dans les tanneries. Malgré la prise de conscience des pouvoirs publics, on assiste encore à des rejets importants chargés en chrome dans la nature. Aujourd'hui, beaucoup de sites sont pollués par le chrome [9].

Cependant, la valeur limite en chrome admissible dans les rejets d'effluents liquides industriels est de 0,5 mg/l selon le décret exécutif n° 06-141 correspondant au 19 avril 2006

définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels; par contre, les normes française exigent : 0.5 mg/l pour les rejets supérieurs à 5 g/j et 0.1 mg/l pour les rejets supérieurs à 1 g/j [cas du Cr (VI)]. Diverses réglementations fixent également les teneurs maximales en chrome dans les boues d'épuration et les sols cultivés.

De nombreux procédés et techniques de dépollution se sont développés au cours de ces dernières années, Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [10].

Plusieurs travaux montrant le rôle d'écran (antipollution) joué par les argiles ont été réalisés [1]. Il a été ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds contenus dans des solutions. C'est ainsi qu'il a été démontré que la bentonite possède à l'état brut des propriétés adsorbantes vis à vis d'un grand nombre de structures organiques et minérales [4].

Dans cette étude, nous nous intéresserons à la fixation du chrome (III) sur une bentonite algérienne. L'objectif principal est d'une part, de valoriser un matériau argileux national qu'est la bentonite et d'autre part, de contribuer à purifier des eaux contenant un métal lourd le Cr (III) et ce, en mettant en évidence l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la qualité du contact argile –eau polluée.

Le présent mémoire se subdivise en deux parties :

Une partie théorique qui comporte deux chapitres. Le premier chapitre traite des notions fondamentales sur les minéraux argileux et en particulier sur la bentonite (structure, intérêt, et utilisations). Le deuxième chapitre retrace la toxicité des métaux lourds notamment le chrome, leurs origines dans l'environnement et les techniques d'élimination.

La deuxième partie du travail est expérimentale et porte :

- Sur les caractérisations physico-chimique, chimique et structurale de la bentonite Roussel de Maghnia à l'état naturel et à l'état activé,
- Sur l'activation de cette argile par deux acides différents : l'acide chlorhydrique (HCl 8%) et l'acide sulfurique (H₂SO₄ 5%),
- Sur la fixation du cation Cr³⁺ sur la bentonite naturelle et sur la bentonite activée. Pour ce faire, nous avons déterminé:
 - La cinétique d'échange du cation Cr³⁺ sur les bentonites brute et activée.
 - L'allure des isothermes d'adsorption,
- Sur l'influence de plusieurs paramètres sur l'adsorption du chrome sur cette argile à savoir, la concentration initiale, la masse de bentonite, le pH, la température, et la vitesse d'agitation.

Chapitre I :
Contribution à l'étude des
minéraux argileux

I.1. Généralités sur les argiles

L'argile est une matière première naturelle abondante qui couvre environ 42 % du volume de l'écorce terrestre [11]. Elle possède une large gamme de propriétés et d'applications. Le terme "argiles" du latin «argilla» désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte mais, il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales [3].



Figure I.1 : L'argile.

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température et surtout altération chimique au contact de l'eau qui conduit à la dégradation en particules très fines. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [12].

A l'échelle microscopique, les argiles sont formées par l'assemblage de particules de taille inférieure à 2 μm chargées négativement comme la smectite, l'illite et la kaolinite. La présence de tels minéraux rend l'argile fortement sensible aux molécules polaires d'eau. Cette sensibilité se traduit par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques. C'est la variation de la teneur en eau qui est le facteur déclenchant des variations de volume. Une augmentation de la teneur en eau entraîne le phénomène de gonflement tandis que sa diminution induit le phénomène de retrait. La taille des particules d'argile confère une importante surface de contact et par conséquent, une forte réactivité. Les argiles peuvent ainsi développer d'importantes surfaces spécifiques et posséder alors des propriétés d'absorption et d'adsorption importantes [13].

Les argiles sont des phyllosilicates (figure I.2) dont l'unité de base est un feuillet. La petite taille des argiles leur confère des propriétés colloïdales. Cette petite taille et la forme en feuillets font que les argiles développent une très grande surface spécifique [14,15].

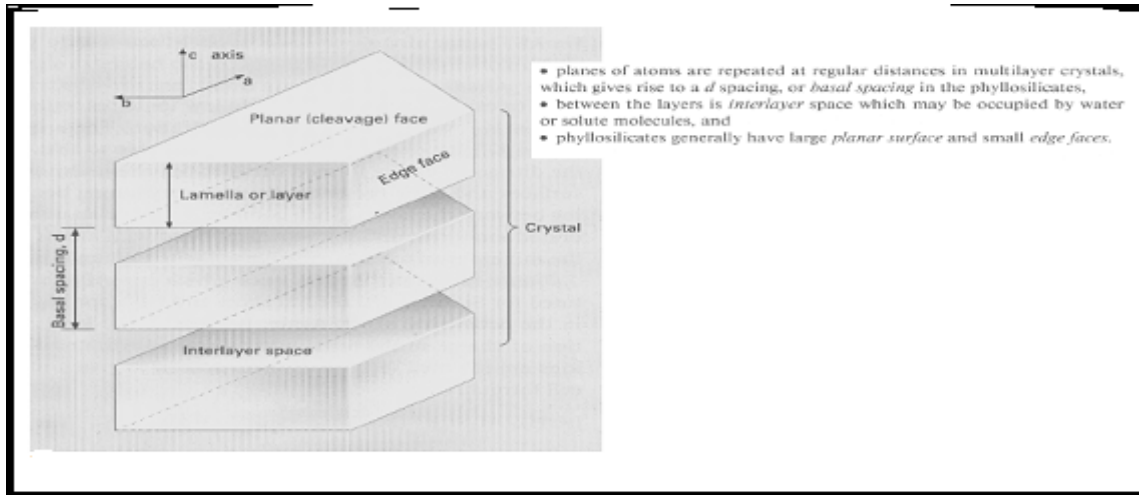


Figure I.2 : Structure générale des phyllosilicates [15].

I.2. Structure des minéraux argileux

Les feuillets sont structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres siliciques (SiO_4^{4-}) et/ou éventuellement AlO_4^{5-} , et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiques. Ces tétraèdres et ces octaèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyle. Ces plans sont dénommés X, Y et Z. Ils sont séparés par un espace dit inter feuillet qui peut être occupé par des cations éventuellement hydratés. L'ensemble feuillets-espace inter feuillet forme une unité structurale. L'épaisseur de cette unité est appelée distance basale. C'est une caractéristique essentielle des minéraux argileux [9](figure I.3).

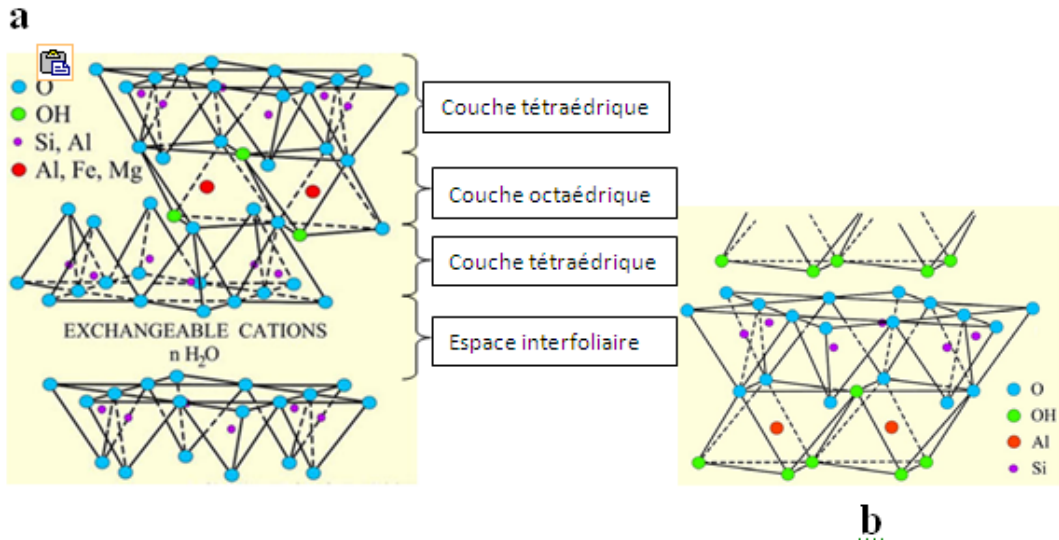


Figure I.3 : Constitution des feuillets élémentaires des argiles.

- a. Le feuillet élémentaire de la smectite est constitué d'une succession de tétraèdres de silicium, d'octaèdres d'aluminium, et de tétraèdres de silicium. L'espace interfoliaire est composé de cations hydratés.
- b. Le feuillet élémentaire de la kaolinite est constitué d'une succession de tétraèdres de silicium et d'octaèdres d'aluminium (modifié d'après Grim, 1968)[16].

I.2.1 Structure cristalline du feuillet élémentaire

Les nombreux minéraux argileux et groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin. Ainsi, dans les beidellites, les silicium Si^{4+} sont partiellement substitués par des aluminium Al^{3+} et les aluminium Al^{3+} par des magnésium Mg^{2+} . La cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène dans le cas de la kaolinite [3].

Du fait de la substitution des ions Si^{4+} par les ions Al^{3+} dans la couche tétraédrique (illite et beidellite) et les ions Al^{3+} par des ions de valences inférieures comme Mg^{2+} dans la couche octaédrique (montmorillonite), des charges non compensées sont produites entre les feuillets et sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC). L'équilibre des charges n'est pas atteint et la neutralité électrique sera alors assurée par des cations compensateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ..) qui servent de lien entre les feuillets. L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions. L'espace entre les feuillets est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où des ions K^+ plus gros se trouvent très proches des points de substitution et sont

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

solidement insérés entre les feuillets et empêchent par conséquent le gonflement de cette argile.

Les minéraux ayant de faibles déficits de charges et des cations échangeables de valences variables ne présentent qu'une faible attraction de feuillet en feuillet, ceci facilite la pénétration des molécules H₂O entre les feuillets en les écartant.

Ainsi, les cations compensateurs sont mobilisables par des échanges réversibles avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile [3].

I.3. Classification des minéraux argileux

Le critère le plus simple et le plus employé pour classer les types des minéraux argileux est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres. Ainsi, sur la base de la combinaison de feuillets (T/O ou 1/1 ; T/O/T ou 2/1 ; T/O/T/O ou 2/1/1) où ces derniers sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés, le type de cations dans l'octaèdre (dioctaédrique, trioctaédrique), la charge de la couche, le type de l'espèce dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, ...), et aussi le polytypisme (mode d'empilement) et la composition chimique comme critères secondaires, on distingue 3 grandes classes : les minéraux phylliteux, les minéraux fibreux et les minéraux interstratifiés (Figure I.4.) [17].

- Feuillet de *type 1:1* : ce feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (famille de la kaolinite) ;

- Feuillet de *type 2:1* : ce type résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (famille des micas) ;

- Feuillet de *type 2:1:1* : ce type est issu de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites).

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

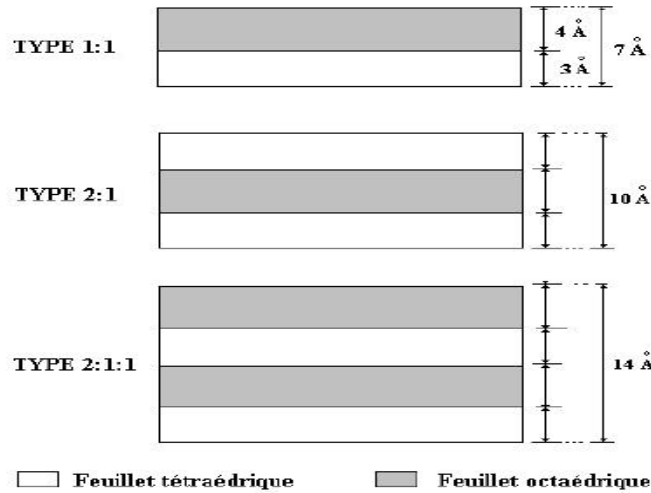


Figure I.4. : Principaux types d'association de feuillets pour les minéraux argileux [18,19]
(1) les minéraux T/O ou 1/1 avec un espace basal de 7Å (kaolinite);
(2) les minéraux T/O/T ou 2/1 avec un espace basal de 9.5Å pour le talc et la pyrophyllites, 10Å, pour l'illite et l'hallowysite, 10,4Å pour la palygorskite, 12Å pour la sépiolite, 14 à 15Å pour les smectites et les vermiculites;
(3) les minéraux T/O/T/O ou 2/1/1 avec un espace basal de 14Å (chlorite).

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [20]. A cela s'ajoutent deux autres contraintes : l'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association, l'autre, d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel. En conséquence, la nomenclature et la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales [17].

I.3.1. Les minéraux phylliteux

Les minéraux phylliteux sont les plus répandus et les plus étudiés. Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillet. Leur classification en grands groupes structuraux s'appuie, d'une part, sur le mode d'association des couches structurales et d'autre part, sur le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (caractère di- ou trioctaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches à l'intérieur du feuillet, on distingue les minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T), et le type 2/1/1(T-O-T-O) [17].

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

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

Ils peuvent être répartis en trois groupes suivant le déficit de charge du feuillet et le taux d'occupation de la couche octaédrique [16].

a. Les minéraux 1/1

Les minéraux 1/1 sont encore notés T-O. Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. La distance basale est de l'ordre de 7Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4^{4-} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique (Figure I.5) [21]. Les minéraux du type 1/1 se différencient entre eux par la position des sites vacants dans les feuillets. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant les minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin [17].

Les liaisons Si-O ont un caractère covalent plus accentué que les liaisons Al-O dont la composante ionique est marquée [22]. Les feuillets sont liés entre eux par des ponts hydrogène et des forces d'attraction de Van der Waals [23]. Certains auteurs [24,21] envisagent la possibilité d'une attraction électrostatique entre les deux surfaces basales des feuillets dont la polarité pourrait être opposée du fait de substitutions cationiques.

La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène interfeuillets. Les particules se présentent comme des plaquettes rigides dont l'extension latérale est de l'ordre de quelques centaines de nm et l'épaisseur de quelques dizaines de nm [17].

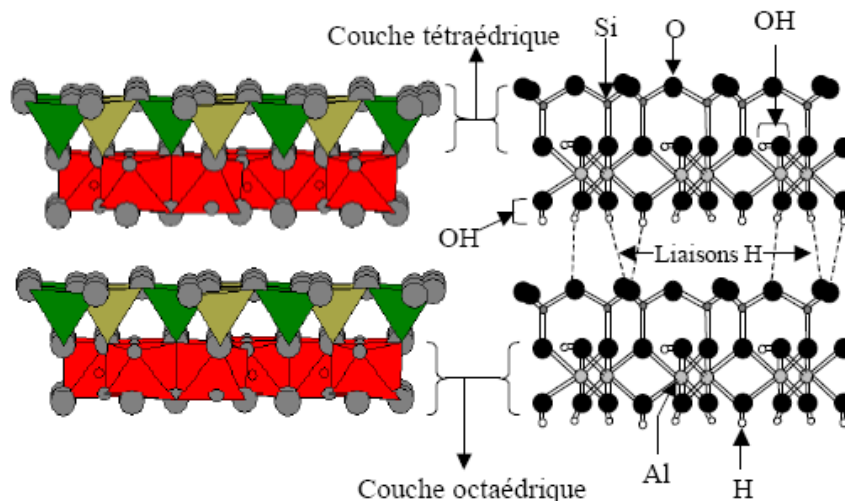


Figure I.5 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite)[25]

b. Les minéraux 2/1

On les appelle aussi minéraux T-O-T. Les feuillets des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium (Figure I.6).

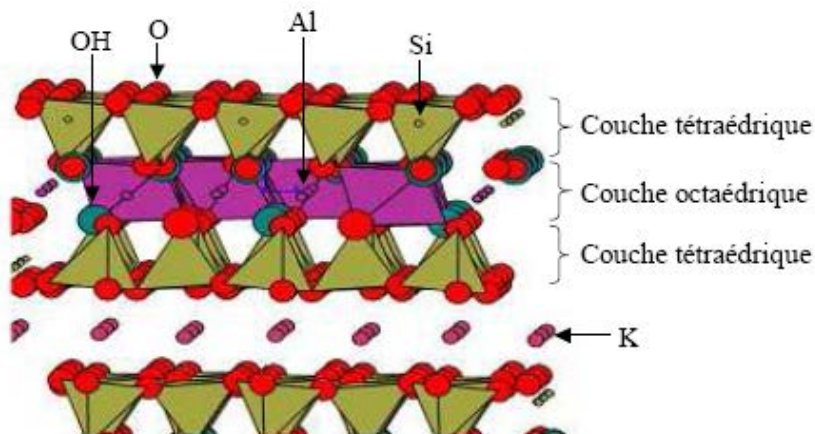


Figure I.6 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas d'une illite) [25]

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire. La distance basale est de l'ordre de 9Å. Bien souvent, cependant, dans les minéraux de type 2/1, des substitutions cationiques sont observées. Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} . Dans les octaèdres, Al^{3+} est remplacé par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^+ . Cette substitution entraîne un déficit de charge positive au niveau du feuillet.

Pour un déficit de charge du feuillet compris entre 0,2 et 0,9 mole par maille, la compensation peut être assurée par des cations interfoliaires (K^+ , Na^+ et Ca^{2+}) plus ou moins

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

hydratés. Ces cations avec leur eau d'hydratation pénètrent dans l'espace interfoliaire, induisant ainsi un gonflement de la particule. Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à ces cations. En effet, les molécules d'eau font écran entre le cation compensateur et le feuillet, réduisant ainsi l'attraction cation compensateur- feuillet. Plus il y a de molécules d'eau, plus l'écran est important et plus la distance basale augmente. C'est le cas des smectites où chaque feuillet a une extension latérale très grande, de 0,1 à 1 μ m, et est relativement flexible.

Dans d'autres cas, comme par exemple la famille des chlorites, la charge négative du feuillet est compensée par une couche d'octaèdres à base d'hydroxyde de magnésium (brucite) ou d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) dans l'espace interfoliaire. La distance basale du feuillet est alors de 14Å.

Lorsque le déficit de charge du feuillet est supérieur ou égal à 0,9, mole par maille la compensation est assurée par la présence dans l'espace interfoliaire de cations non hydratés. La distance basale est voisine de 10Å. C'est le cas de l'illite où le déficit de charge provient pour l'essentiel de substitutions dans les couches tétraédriques et où les cations compensateurs sont des ions K^+ non hydratés. Ces ions s'insèrent entre les feuillets et contribuent à rigidifier l'ensemble. La capacité de gonflement de l'illite par insertion d'eau entre les feuillets est inexistante du fait de la faible distance interfeuillets.

Le cas des smectites, comme la montmorillonite, est un peu différent de celui de l'illite. En effet, dans les smectites, le déficit de charge varie entre 0,6 et 0,9 mole par maille du fait de substitutions à la fois dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques. La compensation électrique est assurée par l'insertion de cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire. L'une des conséquences est que ce type d'argile peut accueillir des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et constituer ce qu'on appelle une argile gonflante [17].

c. Les minéraux de type 2/1/1

Cette famille se caractérise par une structure composée de deux couches octaédriques et de deux couches tétraédriques (exp :les chlorites). La distance basale est de 14Å. On distingue deux sous groupes :

- Les chlorites à équidistance stable,
- Les chlorites gonflants à équidistance variable.

I.3.2. Les minéraux à pseudo-feuillets

Les argiles à pseudo-feuillets dites fibreuses se caractérisent par des feuillets argileux discontinus et présentent une structure de base en ruban de type 2/1.

Les tétraèdres sont reliés entre les chaînes. Les feuillets tétraédriques sont continus et les feuillets octaédriques sont discontinus. Il y a de larges espaces entre les chaînes qui sont remplis d'eau et de cations échangeables. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres.

On distingue deux familles d'argiles fibreuses :

- La sépiolite dont la distance interfoliaire est de 12\AA , comporte essentiellement le magnésium (Mg) comme cation échangeable et rarement le sodium (Na).
- La palygorskite (ou attapulgite) a une distance interfoliaire de 10\AA , plus riche en aluminium (Al) que la sépiolite [17].

I.3.3. Les minéraux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux ou plusieurs types de couches (exemple : illite-vermiculite, illite-montmorillonite, vermiculite-chlorite). L'interstratification est due :

- Aux liaisons fortes dans les couches individuelles mais faibles entre les couches ;
- A la configuration proche de toutes les couches avec l'oxygène pointant vers l'extérieur.

Il s'agit de minéraux très courants en milieu naturel, souvent négligés car difficiles à détecter et à quantifier par DRX. On peut rencontrer trois variétés d'interstratification.

Dans certaines matières argileuses, il y a alternance de feuillets de natures différentes. On peut alors distinguer :

- ✓ les interstratifiés réguliers, à alternance régulière (par exemple ABABAB ou AABBBAA...) où on trouve cette régularité dans la rectorite (pyrophyllite-vermiculite) et la corensite (chlorite-chlorite gonflante) ;
- ✓ les interstratifiés irréguliers à alternance irrégulière (par exemple ABBAABAA ou BAABABB..., etc....) comme la bravaiste (illite-montmorillonite), l'arrauscite

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

(kaolinite-silice) et l'hydrobiotite (vermiculite-biotite); A et B étant des feuillets de natures différentes.

On trouve aussi des interstratifications avec ségrégation où plusieurs paquets de feuillets alternés sont parfois, eux même interstratifiés [16 ,17].

I.3.4. Les minéraux amorphes

On peut par exemple citer l'imogolite.

I.3.5. Les composés non phylliteux associés aux argiles

En plus des minéraux argileux, les argiles naturelles renferment, dans la plupart des cas, des minéraux non phylliteux qui sont en fait des impuretés. Il s'agit essentiellement des matières organiques, des gels des minéraux ferrifères, alumineux, siliceux, des composés du manganèse et des carbonates. Ces composés annexes peuvent être cristallisés ou amorphes.

Les hydroxydes en particulier cimentent les argiles avec les autres composés et les transforment en agrégats. La présence de ces impuretés peut modifier les propriétés physicochimiques (par exemple l'adsorption et l'absorption) des argiles [17].

Tableau I.1 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Jasmund et Lagaly, 1992) [26].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgate	Minéraux en lattes <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 5px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 5px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-top: 5px;">T-O-T</div> </div>

I.4. Structure de la bentonite (montmorillonite)

Le terme "bentonite" a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique. Ce terme a ensuite été étendu aux matériaux naturels dont la composition et les propriétés sont dominées par les smectites (la montmorillonite faisant partie du groupe des smectites) [27] où l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite [3]. La bentonite est une dénomination technique de la Montmorillonite.

La bentonite est un argilo- minéral de la famille des montmorillonites, qui se caractérise par un grand pouvoir gonflant, capacité élevée d'adsorption et d'échange ionique, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). En présence de fluides non polaires (tel le xylène et le toluène) ou des acides forts, sa capacité d'adsorption d'eau et de rétention de contaminants diminue considérablement [25].

Les bentonites ont, de ce fait, de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaisir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes/an et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes/an[3].

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

La montmorillonite a été découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France)[3].

La montmorillonite est une argile de type 2/1, composée généralement de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de la famille des phyllosilicates. Il a été récemment détecté sur la planète mars [28].

Elle est composée de feuillets élémentaires d'épaisseur 10\AA constitués de deux minéraux principaux Silice et Aluminium (Si et Al). L'ensemble cristallin de la bentonite est construit à partir de deux éléments principaux (figure I.7):

- La silice oxygène tétraédrique.
- L'alumine octaédrique.



Figure I.7 : Le tétraèdre de silice et l'octaèdre d'aluminium.

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique AlO_6 (dont le centre est occupé par un cation Al) comprise entre deux couches tétraédriques SiO_4 dont le centre est un cation Si^{4+} [29]. Chaque feuillet a une forme de « flocon » (*flake*), avec un diamètre de l'ordre de 0.1 à 1 μm . La distance entre deux feuillets consécutifs peut varier de 10 à 17,5 \AA [30].

La liaison entre feuillets élémentaires est très faible, de telle sorte que des molécules d'eau peuvent trouver place non seulement sur la surface externe (cas de tous les types d'argile) mais aussi entre les feuillets.

En raison de la faiblesse de la liaison entre les feuillets, les particules de bentonite ont les dimensions très faibles (1 à 15 feuillets seulement dans une particule).

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

Les défauts de la structure cristalline de la montmorillonite (substitutions de Si par Al dans les couches tétraédriques, et de Al par Mg, Fe ou Zn dans la couche octaédrique) entraînent une charge négative structurelle, compensée par les cations échangeables.

En bordure des feuillets, la structure cristalline est perturbée et des sites ionisables sont exposés pouvant gagner ou perdre un proton. Les surfaces des bords de feuillets portent ainsi une charge variable qui dépend du pH et qui peut constituer jusqu'à 15 % de la charge négative totale des feuillets de montmorillonite

La distance basale de la montmorillonite sodique sèche (la somme de l'épaisseur d'un feuillet et de la distance interfoliaire) est de 9,55-9,6 Å. La distance interfoliaire est donc très faible, l'espace interfoliaire ne contenant que les ions sodium partiellement enfoncés dans les cavités hexagonales de la surface siloxane. Les empilements de feuillets sont regroupés en agrégats de forme approximativement sphérique (figure I.8) et de diamètre de l'ordre de dizaines ou de centaines de micromètres[26].

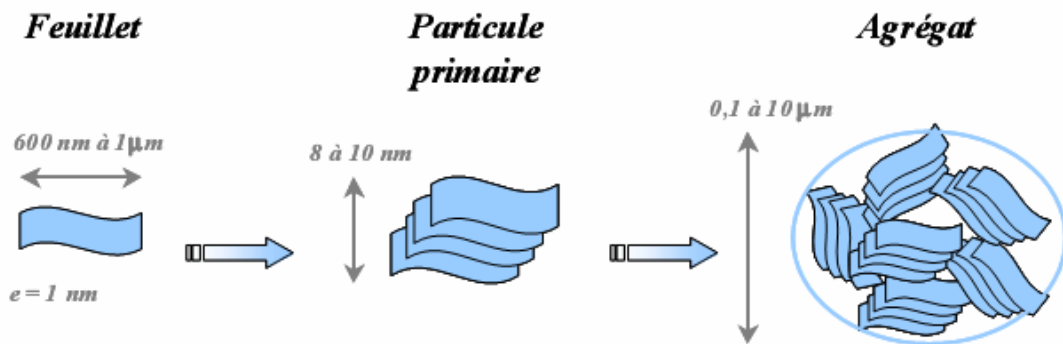


Figure I.8 : Structure multi échelle de la montmorillonite

Une montmorillonite dispersée dans l'eau donne très facilement une suspension colloïdale stable. Leurs propriétés de plasticité et d'imperméabilité sont également très recherchées dans l'industrie. Elle est utilisée en pharmacie contre la gastro-entérite [28].

Les propriétés de gonflement de la montmorillonite sont à l'origine des fortes viscosités de leurs suspensions aqueuses, le volume de la phase solide étant dilaté par le volume de l'eau séquestrée entre les feuillets. Ces fortes viscosités expliquent par ailleurs la forte plasticité et les valeurs élevées de la fluidité de ce minéral [11].

I.5. Caractéristiques des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales:

- leur forme et leur surface spécifique;
- leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement;
- leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

I.5.1. Forme et surface spécifique

Les argiles se présentent sous trois formes (Figure I.9.a):

- en flocons, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente au 1/20 ième de la longueur;
- en lattes, avec une dimension plus longue et une épaisseur toujours équivalente au 1/20ième de la longueur;
- en aiguilles.

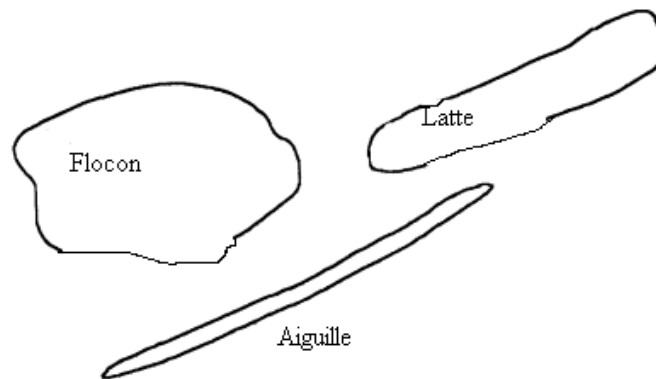


Figure I.9. a : Forme des particules argileuses[31].

La majorité des argiles ont des caractéristiques communes, ce qui justifie à posteriori la définition. La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules (Figure. I.9.b). La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles des minéraux de même taille mais de forme différente. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface.

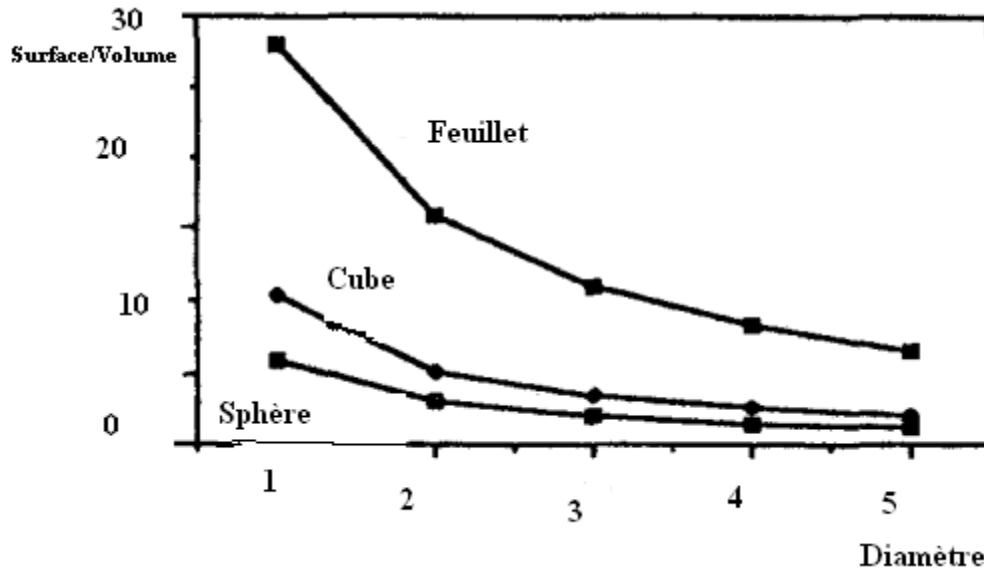


Figure I.9. b: Evolution du rapport surface/volume en fonction du diamètre pour différentes formes de particules (sphère, cube ou feuillet)[31].

Les argiles présentent surtout deux caractéristiques physico-chimiques essentielles qui en font des minéraux diversement réactifs :

D'une part, les argiles ont une structure formée d'une superposition de feuillets qui leur confère une surface spécifique interne très variée (de $0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la kaolinite à $750 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour des vermiculites ou des smectites). Cette surface interne vient s'ajouter à une surface externe importante liée à leur très petite taille et à leur morphologie (de moins de $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les vermiculites à $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les smectites)[31]. Cette particularité conditionne pour une partie un bon nombre de propriétés à l'échelle macroscopique (forte capacité de sorption, plasticité...) [29].

Le tableau I.2 donne les valeurs caractéristiques des surfaces spécifiques des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire (Figure I.10). Les smectites ont les surfaces totales maximales: surface smectites > vermiculites >>> illites > kaolinites = chlorites.

Tableau I.2 : Surface spécifique des particules argileuses[31].

Argile	Surface Spécifique m ² /g		
	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30
Montmorillonite calcique			
Illite	800		
Kaolinite	150		
Autres minéraux de silicate	50		
	<5		

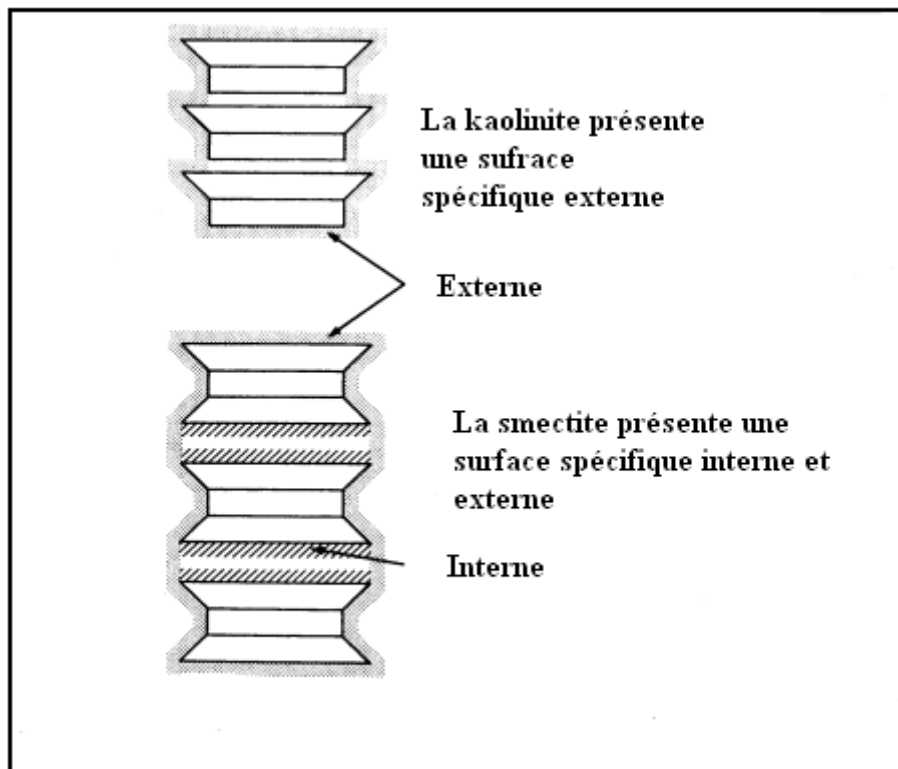


Figure I.10 : Surfaces interne et externe des particules argileuses [31]

I.5.2. La capacité de gonflement (interfoliaire et interparticulaire)

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer, dans leur structure, des molécules d'eau (Figures I.11. a et 1.11. b) à cause de la faiblesse des liaisons inter feuillets. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes. Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup

plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau.

Deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux :

- Le gonflement intraparticulaire ou interfoliaire ,
- Le gonflement interparticulaire.

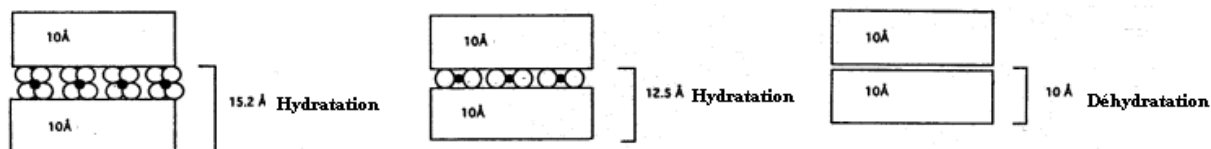


Figure I.11. a : Capacité d'adsorption d'eau par les particules argileuses [32].

Les minéraux gonflants ont une structure de base à 10Å. Selon l'hydratation, une couche d'eau de 2.5 ou 5.2 Å d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95%. Notons qu'il existe des minéraux comprenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement (groupe des argiles fibreuses).

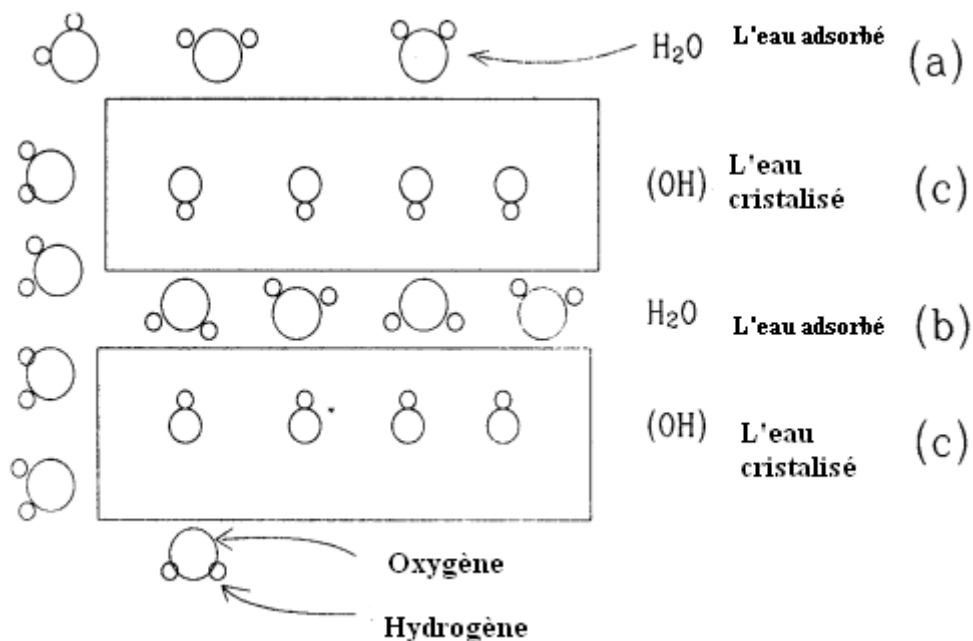


Figure I.11. b : Localisation de l'eau dans les particules argileuses [32].

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

Contrairement au gonflement interfoliaire ou intraparticulaire, il y a le gonflement interparticulaire, c'est-à-dire que l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argiles. Ce gonflement a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles [32].

Les quatre principaux phénomènes expliquant le gonflement des argiles sont :

- L'hydratation par adsorption,
- L'hydratation par osmose,
- L'hydratation par capillarité,
- Les transformations chimiques [29].

I.5.3. La capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles se caractérisent par une surface électrique non neutre qui détermine leurs capacités d'échanges ioniques. Ces minéraux portent en fait deux types de charge. La première, de signe négatif, est structurelle et non modifiable. Elle est liée aux substitutions Al^{3+} - Si^{4+} ou Mg^{2+} , Fe^{2+} - Al^{3+} dans les feuillets de l'argile. La seconde, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux, est une charge de surface variable en fonction du pH du milieu. Pour un pH bas, les ions H^+ majoritaires se lient à l'argile plus que les OH^- . Il en résulte une charge globalement positive et l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique. Pour un pH élevé, les ions OH^- dominants conduisent au phénomène inverse et l'argile développe une capacité d'échange cationique (CEC). A l'équilibre, point isoélectrique, la capacité d'échange de l'argile devient nulle (Figure I.12). La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (charge de surface et structurale). La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre. Le principe de la mesure est illustré à la figure I.13. Elle varie de 10 meq/100g à 200 meq/100g respectivement pour les chlorites et les vermiculites [31]. Les montmorillonites compensées par des cations Ca^{2+} sont appelées des montmorillonites calciques. Lorsqu'elles sont compensées par des cations Na^+ , elles sont appelées des montmorillonites sodiques. Dans la grande majorité des cas, la charge globalement négative associée à une surface de contact importante confèrent aux argiles une forte réactivité vis-à-vis des métaux.

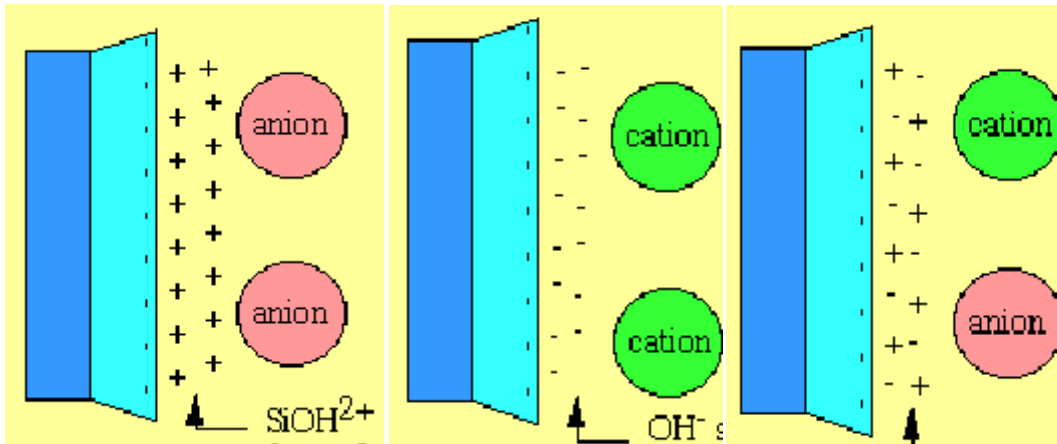


Figure I.12: Charge de surface [31].

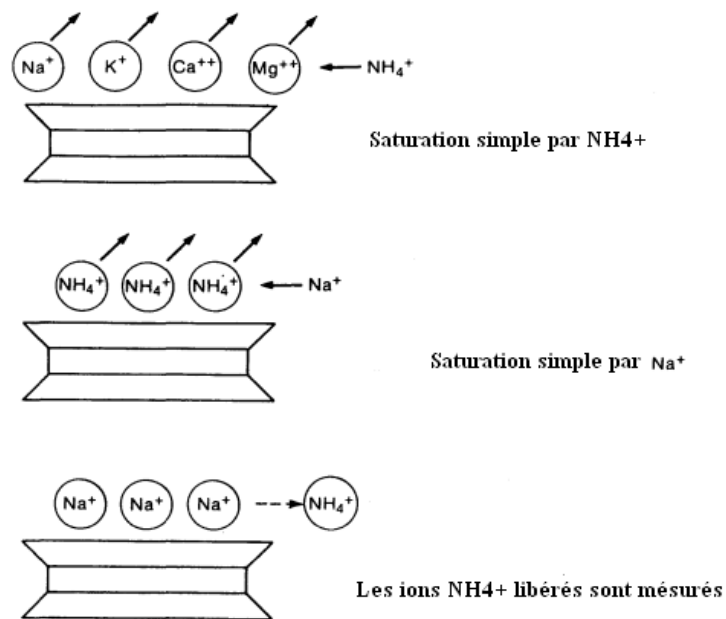


Figure I.13 : Mesure de la CEC [32].

Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau I.3 suivant :

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

Tableau I.3: CEC des minéraux argileux [32].

Capacité d'échange cationique (meq/100g) de l'argile minérale		
smectites		80-150
vermiculites		120-200
illites		10- 40
kaolinite		1- 10
chlorite		<10
Capacité d'échange cationique et la densité de charge surfacique		
Groupe de l'argile minérale	Capacité d'échange cationique (CEC) cmol (+) Kg-1	Densité de charge surfacique (τ) (cmol (-) m ⁻²)
Kaolinites	3-20	$2-6 \times 10^{-4}$
Illites	10-40	$1-2 \times 10^{-4}$
Smectites	80-120	$1-1.5 \times 10^{-4}$
Vermiculites	100-150	3×10^{-4}

L'étude de la distribution des cations à la surface des particules argileuses est modélisée par la théorie de la double couche. Les modèles expliquent les interactions entre la surface des argiles, les cations interfoliaires, l'eau interfoliaire et les solutions environnantes.

La figure I.14.a présente le modèle de Gouy-Chapman pour le cas des smectites mises en solution. Si la concentration en smectites est faible, les smectites vont se disperser, l'eau va se troubler et il y aura peu de sédimentation. On obtient une solution colloïdale. Sans eau, les couches T-O-T sont liées par des forces électrostatiques mais en présence d'eau, les couches T-O-T sont isolées. Vu la surface négative des argiles, les cations de la solution vont être attirés par la surface des particules argileuses pour atteindre un nouvel équilibre. La concentration en cations sera plus grande à proximité de la surface des argiles. Un gradient va s'établir et les cations vont avoir tendance à diffuser vers la solution. On atteint une situation d'équilibre dans laquelle il existe une zone limitée mais diffuse dans laquelle la concentration en cation diminue avec la distance jusqu'à ce que la concentration égale celle de la solution. Deux couches s'individualisent: (1) une couche négative à la surface des argiles; (2) une

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

couche positive juste à côté (d'où la notion de double couche). L'épaisseur de la double couche dépend de la charge de la surface argileuse et de la salinité.

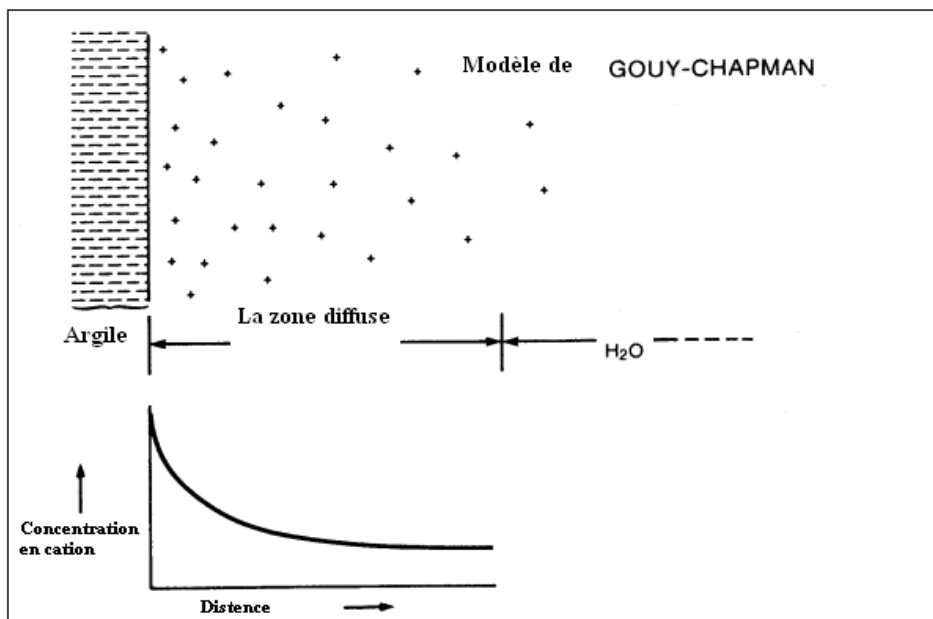


Figure I.14. a : Distribution des cations adjacents à une surface argileuse: Modèle de Gouy-Chapman [11].

Il existe une variation du modèle précédent connu sous le nom de modèle de Stern (Figure I.14. b). Ce modèle considère que les cations ont des dimensions finies. La charge négative des argiles est compensée par les charges adsorbées dans la couche de Stern et dans la couche diffuse.

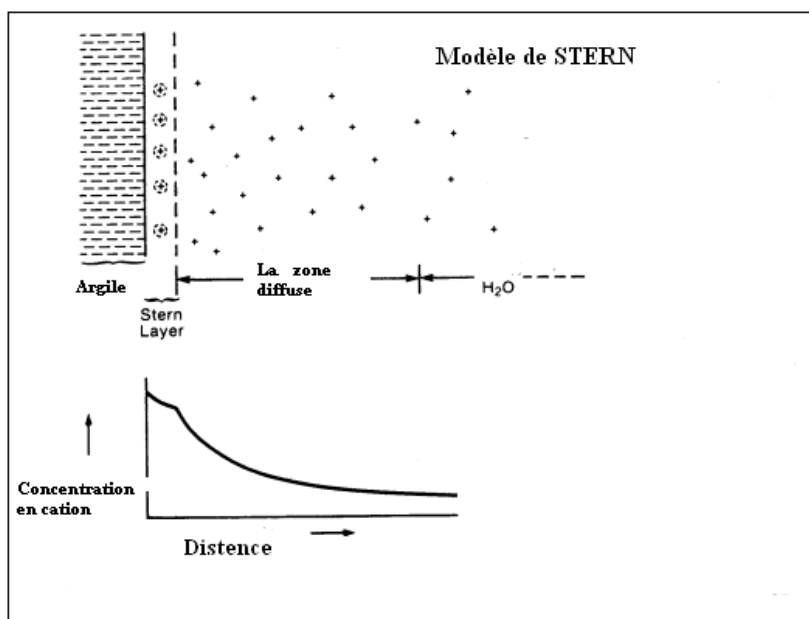


Figure I.14. b : Modèle de Stern [11].

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

On définit la densité de charge spécifique σ :

$$\sigma(\text{meq}/\text{m}^2) = \frac{\text{CEC}}{S}$$

Où S est la surface spécifique de la particule argileuse.

Deux types de charge existent dans les milieux argileux : une charge permanente ou structurale liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique), une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux. La densité de charge spécifique renseigne sur le pouvoir de la particule à repousser les autres, cette répulsion étant la capacité de gonflement des minéraux argileux. L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur [11]. Aussi, plus cette concentration est élevée, plus la couche est mince ou comprimée donc induit une diminution de gonflement [33].

I.5.4. Propriétés colloïdales des argiles

En suspension dans l'eau, les propriétés des minéraux argileux dépendent de quatre caractéristiques essentielles [34] :

- la dimension des particules,
- la structure minéralogique particulière (structure phylliteuse) ,
- la densité de charge électrique négative constante sur les surfaces de base,
- le caractère amphotère des hydroxydes formés aux extrémités des feuilletts.

La finesse des particules (inférieure à quelques microns) leur confère les propriétés des substances dites *colloïdales*. C'est cette propriété qui permet aux autres caractéristiques (charge, structure,..) de se manifester. La structure des minéraux argileux, organisée en feuilletts et espaces interfoliaires de dimensions variables pour certains types d'argiles, conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- une très grande surface spécifique ,
- des propriétés d'insertion, dans les espaces interfoliaires, d'ions minéraux, de molécules organiques et d'eau en quantités parfois importantes (hydratation).

Ces propriétés sont quantifiées par un paramètre appelé capacité d'échange cationique (CEC). La présence de charges électriques induit des propriétés capitales et en particulier :

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

- la possibilité de fixations ioniques et d'échanges ioniques;
- des propriétés de floculation et de dispersion.

I.5.5. La capacité de fixation des éléments métalliques

Dans certaines conditions (pH...), les argiles ont la capacité de fixer une molécule ou un ion grâce à la présence de sites réactionnels (SiOH ou AlOH) à leur surface, et plus particulièrement en bordure des feuillets.

I.6. Facteurs régissant le mode d'interaction des ions avec la surface de l'argile

Les interactions entre cations inorganiques et surfaces argileuses dépendent de quatre facteurs : (1) le rayon des cations non hydratés, (2) la charge des cations, (3) leur énergie d'hydratation, (4) les interactions spécifiques.

Plus les deux premiers paramètres sont élevés et plus le troisième est faible, plus les interactions sont fortes. Ces trois premiers facteurs sont généralement à l'origine de liaisons fortes entre un cation et une surface négativement chargée. Le quatrième est plus caractéristique d'interactions spécifiques entre un cation et une argile donnée.

I.7. Domaines d'utilisation des argiles

La variabilité d'espèces naturelles, synthétiques et/ou modifiées, de par l'aptitude des argiles à subir des transformations par différentes voies: adsorption, échange ionique, pontage, et/ou par attaque acide ou basique, fait que les argiles interviennent à des degrés d'implications diverses dans un nombre illimité d'applications.

L'importance économique des argiles est considérable puisqu'elles sont employées dans de nombreuses industries (figure I.15): céramique, porcelaine, briques et tuiles, ciments, réfractaires et produits émaillés, fonderie, chimie, affinage, boues de forage, colorants, adsorption de matières organiques et pigments [10]. Les domaines de recherche et d'application des argiles sont donnés par le schéma suivant :

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

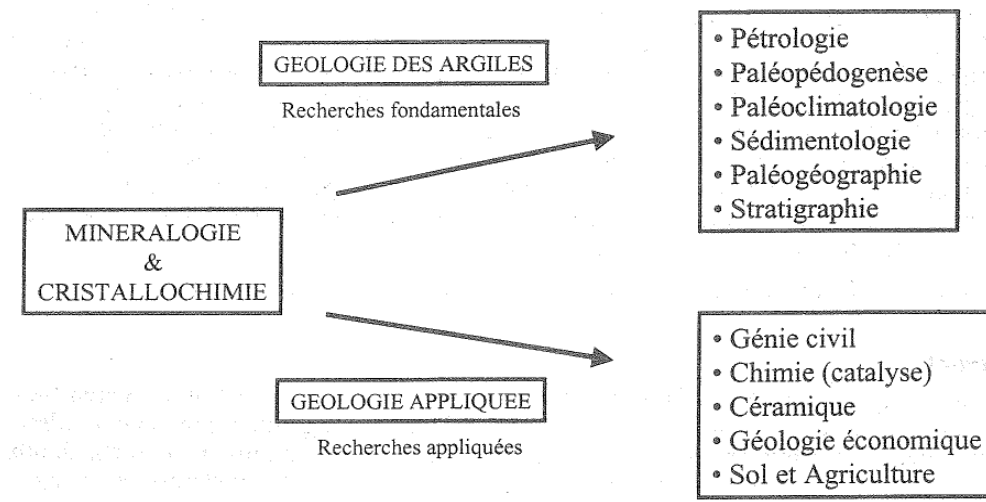


Figure I.15 : Domaines des recherches fondamentales et appliquées des minéraux argileux

[35].

✓ Industrie de la céramique

L'argile est utilisée depuis l'antiquité par les potiers car elle se façonne aisément avec l'eau puis durcit en séchant sans perdre sa cohésion, ni s'écrouler en poudre. Les belles poteries et porcelaines existent depuis la nuit des temps et font partie de la technologie ancienne en constante évolution.

Cependant, en présence de sources de carbone et d'azote, des nouvelles céramiques techniques à base d'argiles ont fait leur apparition dans la technologie moderne.

✓ Génie civil

Les propriétés de retrait/gonflement posent de sérieux problèmes aux mécaniciens des sols: soubassement ou fondation des maisons et des grands ouvrages, grandes catastrophes naturelles, éboulements. Ces problèmes sont d'actualité avec les épisodes récents de sécheresse et d'inondation.

✓ Agriculture

L'argile dans les sols sert de véritable interface entre les problèmes de pollution industrielle et/ou agricole et le sous sol (nappe phréatique...). Elle sert aussi de réservoir d'eau et d'engrais pour les plantes.

✓ Industrie du pétrole

L'argile est un élément important dans l'industrie pétrolière pour ses propriétés rhéologiques comme boues de forage, mais aussi comme support de catalyseur dans le raffinage du pétrole

✓ Industrie des cosmétiques

L'argile entre dans la préparation de nombreux produits cosmétiques (savons, masques...) quand elle n'est pas utilisée directement en tant que telle (Tfall ou ghassoul). Ce shampoing, si doux qui ne mousse pas, est bien connu dans les pays de la rive sud de la Méditerranée. De plus les propriétés rhéologiques d'argiles modifiées (connues sous le nom commercial de bentones) intéressent de plus en plus certains secteurs industriels de la cosmétique, de la peinture,...

✓ Domaine médical

Les argiles étaient employées déjà par les égyptiens pour leur effet bactéricide, pour la conservation des momies. Elles sont surtout largement utilisées pour leurs propriétés adsorbantes (élimination de toxines ou de gaz). Les pharmaciens n'hésitent pas à utiliser directement des noms d'argiles pour des pansements intestinaux (attapulгите, beidellite) ou dérivés d'argiles (Smecta dérivé de smectite). De plus l'effet bénéfique des cataplasmes d'argiles dans les stations de boues thermales est de plus en plus reconnu. Les pansements externes sont utilisés aussi pour soigner les brûlures, réparer les plaies des chevaux ou pour la cicatrisation des arbres...) [35].

I.8.Activation de la bentonite

Les essais sur différentes argiles montrent qu'à l'état brut, la plupart des argiles ont de faibles capacités de sorption. Afin d'améliorer celles-ci, la bentonite doit subir des traitements tels que l'activation thermique, l'activation par échange d'ions ou l'activation acide pour libérer les sites actifs. Ainsi, des bentonites activées peuvent être utilisées dans différents domaines.

On distingue les modes d'activation suivants [34]:

➤ L'Activation thermique

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

Le séchage d'une bentonite à une température de 110°C permet d'éliminer l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure. Une augmentation de cette température jusqu'à 700°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telles que les carbonates de calcium, ce qui affecte les pores et la surface spécifique de la bentonite et par conséquent sa capacité adsorptionnelle [36].

➤ Activation chimique

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

Selon certaines études, l'activation chimique des argiles par traitement acide est due au développement des pores après une dissolution uniforme du réseau, de façon à ce qu'il ait exactement un atome de silicium pour un atome d'aluminium; lorsque la solution est saturée en silicium, l'aluminium continue à se dissoudre et disparaît du réseau, ce qui entraîne l'effondrement. L'acide le plus utilisé est l'acide sulfurique car il présente un avantage particulier lié à sa pureté et à la solubilité de ses sels.

➤ Activation par échange de cations

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

Ils existent plusieurs facteurs qui favorisent l'échange de cations:

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

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

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

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

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

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

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

I.9. Les modèles de sorption

Le terme « *sorption* » regroupe tout mécanisme pouvant être responsable d'un changement de phase d'un soluté présent dans un milieu considéré. Parmi ces mécanismes, on trouve : (1) la précipitation ; (2) l'échange d'ions ; (3) la complexation de surface ; (4) la (co)précipitation de surface. L'existence de ces différents processus ont conduit au développement de plusieurs types de modèles de sorption destinés à les étudier et à mieux les décrire. Les modèles de sorption décrits dans la littérature peuvent être regroupés en deux catégories. D'un côté, on trouve les modèles reposant sur des lois de partage dissous/particulaire empiriques ; de l'autre, on trouve les modèles de complexation de surface qui traitent l'adsorption des solutés comme des réactions chimiques homogènes de surface par analogie aux réactions de complexation en solution.

I.9.1. Adsorption [37]

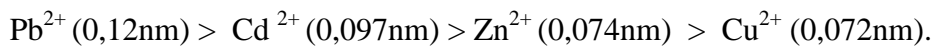
Les cations présents en solution peuvent se fixer sur la surface de l'argile. On parle d'adsorption pour définir une telle accumulation de matière à l'interface solide-liquide. Différents types d'adsorption sont distingués selon la nature de la force attractive qui prédomine dans une situation donnée. Cependant, on ne distingue souvent que deux types d'adsorption (figure I.16.):

- L'adsorption de sphère externe dite non spécifique
- l'adsorption de sphère interne dite spécifique

Dans le premier cas, le cation adsorbé conserve sa sphère d'hydratation et n'est pas en contact avec la matrice. Dans l'adsorption de sphère interne en revanche le cation perd son cortège de molécules d'eau et forme une liaison chimique avec la surface de la matrice. La fixation est plus forte. La sélectivité d'adsorption exercée par une surface vis-à-vis de différentes espèces dissoutes dépend des affinités relatives des solutés mais également de leurs concentrations relatives [37].

a. Adsorption de sphère externe

Les cations métalliques peuvent se fixer en sphère externe, à la surface des argiles par exemple. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. Plus le rayon non-hydraté d'un cation est faible et plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eau plus puissamment. A valence égale ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe. On peut donc s'attendre à l'ordre de sélectivité suivant :



Il existe une corrélation entre la tendance du cation métallique à former des paires d'ions en solution et sa tendance à former des complexes de sphère externe.

b. Adsorption de sphère interne

Les cations métalliques ne sont pas soumis qu'à des attractions physiques et peuvent se fixer en sphère interne, en particulier à la surface des oxydes de fer, d'aluminium, ou de manganèse. Il existe une corrélation entre la tendance du cation métallique M^{2+} à former des complexes de sphère interne et sa tendance à former des complexes en solution, en particulier MOH^+ [37].

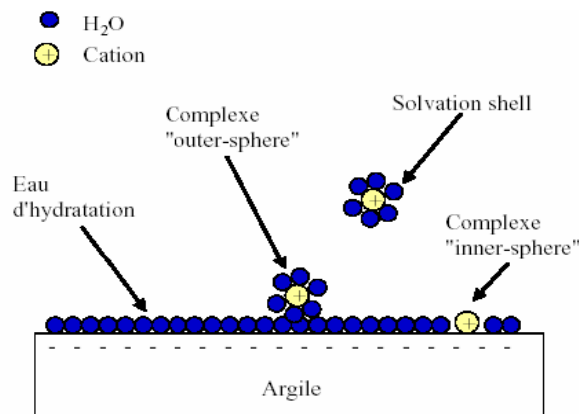


Figure I.16 : Représentation schématique des complexes "inner-sphere" et "outer-sphere"

I.9.2. L'échange d'ions

L'échange d'ions consiste en un échange entre les cations (ou anions) présents en solution et les cations (ou anions) fixés sur le solide. Dans ce concept, la charge de surface du solide résulte des substitutions isomorphes d'éléments de valence différente dans leur réseau cristallin. Lorsque qu'un solide présentant une telle charge permanente est mis en suspension, celle-ci est immédiatement compensée par des ions de charge opposée, et la charge globale de surface devient neutre. Les ions fixés à la surface sont donc supposés faire partie de la phase solide. La fixation des ions s'accompagne toujours d'une désorption d'un ou de plusieurs ions présents au départ sur le solide de façon à conserver l'électroneutralité de la surface. Les deux phases liquide et particulaire étant homogènes et électriquement neutres, il n'y a pas de transfert de charge entre la solution et le solide. Les mécanismes qui interviennent lors de la fixation sont des liaisons faibles (interactions dipôle-dipôle). Les modèles d'échange d'ions les plus couramment utilisés sont ceux de Tremillon (1965) et Helfferich (1974)[37]. Les argiles sont les principaux minéraux présentant des propriétés d'échange d'ions. De nombreux travaux font état de leurs capacités à fixer des cations métalliques et des radionucléides. Les grandes facultés de rétention de ces composés naturels ont été mises à profit dans de nombreux secteurs, notamment comme systèmes épurateurs des effluents industriels ou comme biofiltres dans l'aquaculture. Il est également généralement admis que la phase carbonatée contribue en partie à la capacité d'échange des sédiments naturels.[37] ont montré que l'adsorption des différents cations divalents, parmi lesquels Cd et Co, pouvaient être décrits par un simple modèle d'échange ionique. Dans le cas le plus général, ce type de réaction à l'interface solution/solide se traduit par l'équilibre thermodynamique.

I.10. Affinités des métaux

Globalement, l'affinité des métaux vis-à-vis d'une argile dépend de leurs différents constituants et englobe les fixations de sphère interne et externe. [38] ont rassemblé les résultats du tableau 1.4 qui présente les affinités respectives des métaux traces pour différents matériaux.

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

Tableau I.4 : Sélectivité d'adsorption des métaux traces dans différents sols Extrait de [38].

Matériau	Ordre de sélectivité	Référence
Argile : kaolinite (pH 3.5-6)	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd	Farrah et Pickering (1977)
Argile : kaolinite (pH 5.5-7.5)	Cd > Zn > Ni	Puls et Bohn (1988)
Argile : illite (pH 3.5-6)	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg	Farrah et Pickering (1977)
Argile : Montmorillonite (pH 3.5-6)	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn	Farrah et Pickering (1977)
Argile : Montmorillonite (pH 5.5-7.5)	Cd = Zn > Ni	Puls et Bohn (1988)
Oxydes d'aluminium (amorphes)	Cu > Pb > Zn > Cd	Kinniburgh et al., (1976)
Oxydes de Manganèse	Cu > Zn	Murray (1975)
Oxydes de fer (amorphes)	Pb > Cu > Zn > Cd	Benjamin et Leckie (1981)
Goethite	Cu > Pb > Zn > Cd	Forbes et al., (1974)
Acide fulvique (pH 5)	Cu > Pb > Zn	Schnitzer et Skinner (1967)
Acide humique (pH 4-6)	Cu > Pb > Cd > Zn	Stevenson (1977)
Sol japonais d'origine volcanique	Pb > Cu > Zn > Cd > Ni	Biddappa et al., (1981)
Sols minéraux sans matière organique	Pb > Cu > Zn > Cd	Elliot et al., (1986)
Sols minéraux (20 à 40 g/kg de matière organique)	Pb > Cu > Cd > Zn	Elliot et al., (1986)

I.11. Texture des argiles

La texture des minéraux argileux dépend du mode de sédimentation et de l'état de consolidation. Une roche argileuse qui présente une organisation serrée et orientée des particules d'argiles n'a pas le même gonflement qu'un sol argileux dont la sédimentation a été rapide et récente et pour lequel la distance entre les plaquettes est maximale. Cette organisation des minéraux argileux est la principale cause du gonflement.

Les matériaux argileux ne sont pas uniquement composés des argiles. Au sein de la fraction argileuse, plusieurs types de minéraux peuvent coexister. La texture des matériaux argileux se superpose donc aux organisations des autres minéraux non argileux. Cette hétérogénéité rend la structure et la texture extrêmement complexes, surtout lorsque les minéraux argileux sont cimentés par d'autres minéraux carbonatés [11].

Les observations microscopiques effectuées par Montes et al [11], sur les argilites subissant des cycles d'humidification, dessiccation, confirment des fracturations le long des surfaces localisées à proximité des matériaux rigides non gonflants (Figure I.17).

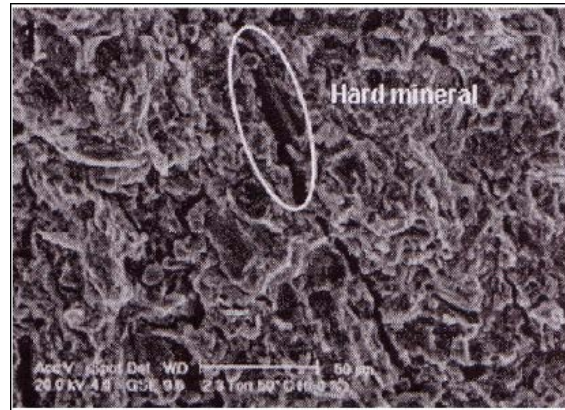


Figure I. 17: Ouverture des fissures en proximité des matériaux rigides Montes et al [39].

L'évolution de la microtexture en fonction de l'hydratation peut être observée à l'aide du microscope électronique à balayage (M.E.B.) ou de la tomographie à rayons X [11]. La figure I.18 présente des images de ces argiles. Les observations au microscope électronique à balayage permettant d'analyser l'évolution de la texture au cours du gonflement montrent que, pour la kaolinite, le gonflement est uniquement de type inter-agrégats, au niveau des pores interstitiels alors que pour les smectites, le gonflement est de type intraagréats, c'est-à-dire entre les feuillets [29].

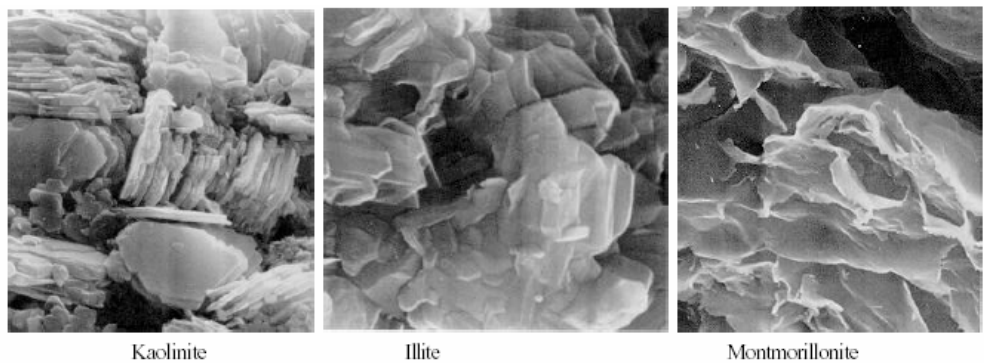


Figure I.18 : Photographies au Microscope Electronique à Balayage des argiles [11].

Globalement, le pourcentage en minéraux gonflants, les carbonates, les minéraux non gonflants d'une part, et la nature de la consolidation d'autre part, présentent une influence notable sur le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques [11].

I.12. Les isothermes d'adsorption

Plusieurs types d'isothermes permettant de reproduire les équilibres d'adsorption des métaux traces sont répertoriés dans la littérature. Les modèles développés par Langmuir (1915) et par Freundlich (1906) demeurent néanmoins les plus utilisés. Ces modèles fournissent une relation entre la concentration C d'une espèce en solution et la quantité S de

cette espèce adsorbée par unité de masse (ou parfois de volume) de substrat. Cette relation permet alors de réduire le nombre d'inconnues dans l'équation de convection dispersion et simplifie considérablement la modélisation [38].

I.12.1. Classification des isothermes d'adsorption [40]

Gilles et coll. (1974) [40] ont proposé les modèles d'adsorption, dont lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées, ces classes sont représentées sur la figure I.19. Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes:

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

a. Les isothermes de type C

Les courbes sont des droites avec le zéro comme origine. Elles signifient que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L.kg^{-1}$).

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

b. Les isothermes de type L

Ce type d'isotherme indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave. Cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant.

c. Les isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très haute. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

d. Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative.

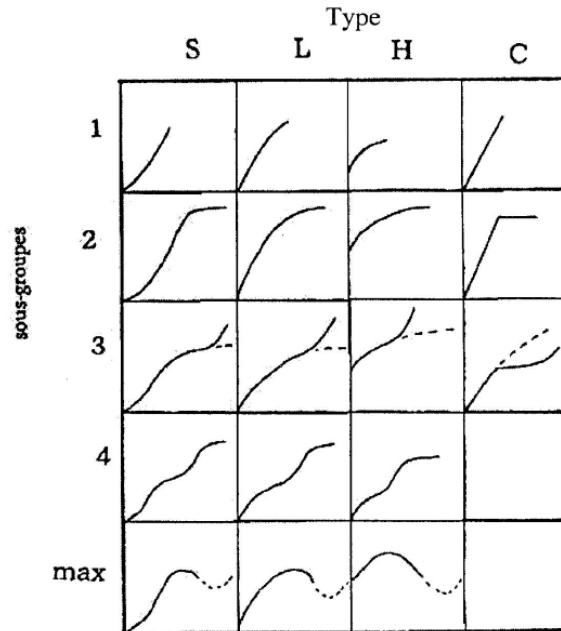


Figure I.19 : Classes des isothermes [40]

I. 12.2. L'isotherme d'adsorption de Freundlich

L'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un solide est souvent donné par l'équation suivante où la capacité d'adsorption et la concentration en solution sont liées:

$$Q = K_F \cdot C^n \tag{1}$$

avec :

K_F : capacité d'adsorption;

n : intensité d'adsorption.

Les coefficients K_F et n appelés aussi les constantes de Freundlich sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme :

$$\log Q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (2)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit de fonctions puissance, elles ne tendent pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration s'élève [41].

I.12.3. L'Isotherme d'adsorption de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir.

Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I (exemples figure I.20) avec une saturation vers une pression infinie et est conforme au modèle de Henry vers les basses pressions. Il est uniquement valable pour une surface d'adsorption énergiquement homogène [41].

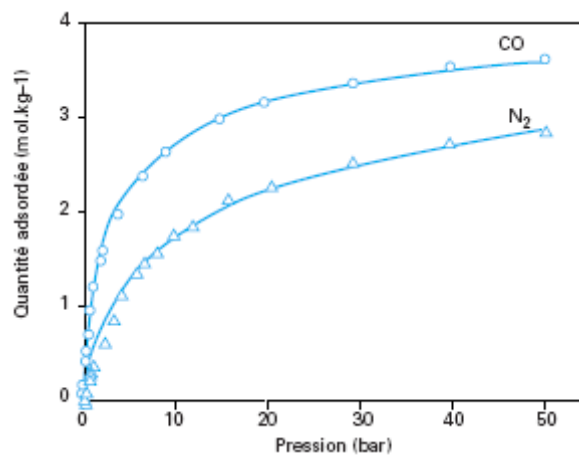
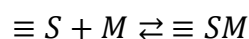


Figure I.20 : Isothermes d'adsorption de CO, N₂ et CO-N₂ dans une zéolite 5A à 30 °C "modèle de Langmuir à deux sites pour les isothermes des corps purs"[42].

Le modèle de Langmuir traite l'adsorption comme une réaction stœchiométrique 1:1 par laquelle une espèce unique vient occuper les sites d'adsorption $\equiv S$ d'un adsorbant unique, ceci à une température fixe :



Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

Le modèle considère par ailleurs que l'adsorbant comprend un nombre fini de sites à affinité identique vis-à-vis de l'espèce métallique considérée [38].

La capacité d'adsorption et la concentration en solution sont liées par la relation suivante :

$$Q = \frac{Q_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (3)$$

avec:

b: constante d'équilibre [$l \cdot mg^{-1}$],

Q_m : capacité maximale d'adsorption [$mg \cdot g^{-1}$].

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites.

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $b \cdot C$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbât en phase liquide :

$$Q = Q_m \cdot K \cdot C \quad (4)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $K \cdot C$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que Q tend vers Q_m . Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{Q} = \left[\left(\frac{1}{Q_m \cdot K} \right) \left(\frac{1}{C} \right) + \left(\frac{1}{Q_m} \right) \right] \quad (5)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/Q_m \cdot K$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : Q_m et K .

I.13. Conclusion

La description et les propriétés de surface des argiles mettent en évidence la complexité et la très grande diversité des minéraux argileux. Les substitutions, l'état d'empilement des feuillets et les impuretés sont susceptibles d'influencer les propriétés de surface des minéraux argileux. La plus importante de ces propriétés de surface est la capacité

Chapitre I : Contribution à l'étude des minéraux argileux

d'adsorber les substances minérales et organiques avec lesquelles ces matériaux sont en contact. Cette adsorption peut être de type moléculaire (complexation de surface) ou de type macroscopique (échangeur d'ions). Quel que soit le modèle utilisé pour interpréter les mécanismes d'adsorption des espèces chimiques en solution sur les minéraux argileux, il apparaît qu'interviennent à la fois les surfaces basales et latérales des plaquettes argileuses.

Chapitre : II

Pollution par les métaux lourds

« Cas du chrome »

I. Introduction

Notre milieu terrestre se compose de 94 éléments naturels. D'un point de vue chimique, 71 éléments sont des métaux ; parmi eux, selon la définition, une soixantaine est considérée comme métaux lourds. Les métaux lourds sont donc des composants indispensables de notre terre et de tout ce qui s'y est développé. Ils sont présents partout et dans tout. Mais les concentrations peuvent varier considérablement.

L'augmentation de la demande en produits finis et leur consommation démesurée entraîne des rejets industriels très importants et conduit à des problèmes de pollution divers, dont les conséquences sont aussi nombreuses que variées.

L'industrie est grande consommatrice d'eau ; Par conséquent, ces eaux utilisées seront rejetées polluées, chargées en produit chimiques, en métaux lourds, en hydrocarbures, en solvants, en matières organiques et inorganiques, etc..., si elles ne sont pas traitées dans une station d'épuration, elles entraîneraient des pollutions physique et chimique du milieu naturel (figure II.1)[43].

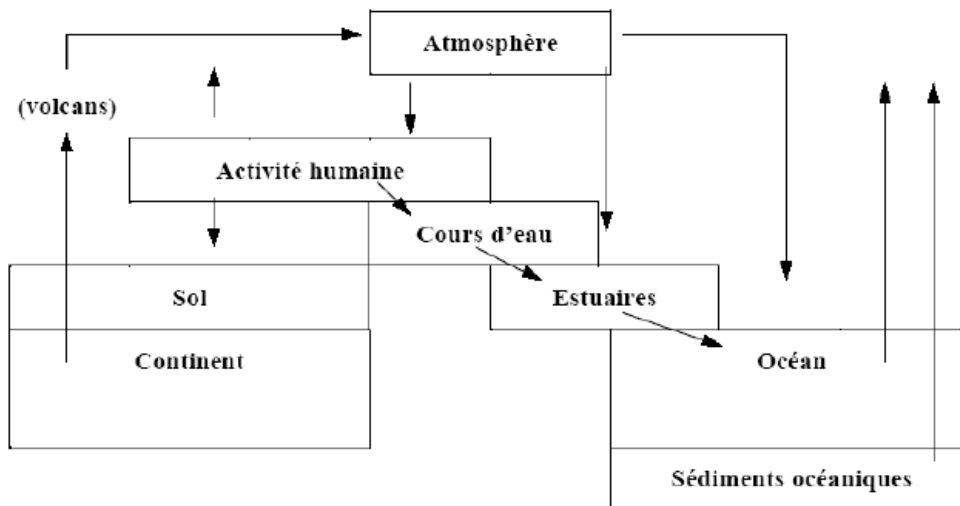


Figure II.1: Cycle géochimique simplifié des métaux lourds.

II. Généralités sur les métaux lourds

Une fois dépassé un seuil de tolérance, les métaux sont considérés comme toxiques. Ils sont alors incompatibles avec les phénomènes vitaux et certains d'entre eux ont des propriétés cancérigènes et mutagènes[43].

II.1. Définition et Caractéristiques

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et

Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »

de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie [44].

Le terme "métaux lourds" désigne les éléments métalliques naturels qui ont une masse volumique supérieure à 5 g/cm³. L'expression "métaux toxiques" convient mieux que celle utilisée habituellement de "métaux lourds". Elle englobe l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement : plomb (Pb), mercure (Hg), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni), zinc (Zn), manganèse (Mn), et le chrome (Cr) ...

Les métaux lourds les plus souvent considérés comme poisons pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes [45].

Donc tous les éléments de transition (possédant une orbitale insaturée), y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev) à l'exception du Scandium, du titane, et de l'Yttrium, sont des métaux lourds, auxquels s'ajoutent aussi les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p parmi lesquels, on retrouve le Plomb et l'Etain. Au nombre de 64, ces éléments appartiennent à de nombreux groupes aux propriétés chimiques variables. Une de leurs caractéristiques est de former des composés pratiquement insolubles avec les sulfures dans des conditions de pH légèrement acide [46].

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents "en traces". Ces éléments, bien que nécessaires en faibles quantités à l'équilibre des systèmes vivants, peuvent devenir toxiques pour les organismes vivants lorsqu'ils s'accumulent [47]. Ils se concentrent dans le corps humain (dans le foie, les reins, le cerveau, le squelette et les tissus kératinisés tels que les cheveux et les ongles). L'exposition aux métaux lourds a été liée aux troubles du développement, à divers cancers. À long terme. Ils peuvent affecter notamment le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques ou respiratoires. Le Plomb est responsable du saturnisme. L'Arsenic et le Cadmium sont classés cancérigènes (groupe 1) par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer).

Les métaux ne peuvent pas évoluer vers des composés moins nocifs, car ils ne sont pas biodégradables et s'accumulent dans les organismes vivants [45].

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les

Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »

milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge [44].

II.1.1. Teneurs limites en métaux lourds dans les rejets

Le tableau ci –dessous met en relief les normes de rejets de ces polluants toxiques que sont les métaux lourds.

Tableau II.I : Teneurs limites en métaux lourds dans les eaux industrielles Algeriennes. [48]

Métal	Teneur dans les eaux industrielles (mg/l)
Mercur	0,01
Cadmium	0,2
Plomb	1,0
Chrome	3,5
Nickel	5,0
Zinc	5,0

II.2.Principales sources de pollution par les métaux lourds

Il y a d'une part la contamination environnementale qui touche l'air, l'eau, les sols et par conséquent les aliments. Elle résulte des rejets de l'industrie chimique, des usines d'incinération des ordures ménagères, la combustion du charbon, du pétrole, et des végétaux des gaz d'échappement... etc.

D'autre part, une contamination par un contact direct avec certains produits qui contiennent des métaux lourds : peintures, médicaments, vaccins, amalgames dentaires, emballages en aluminium....

Parmi les principaux métaux lourds émis dans l'atmosphère par les activités humaines, se retrouvent le plomb (présent dans l'essence jusqu'aux années 90), le cadmium (sidérurgie), l'arsenic (métallurgie, fioul lourd), le nickel (transformation d'énergie, fioul lourd). L'Arsenic, le Cadmium, le Nickel, le Plomb, le Baryum et le Manganèse sont les 6 métaux lourds surveillés en site urbain (tableau II.2).

Il n'est pas toujours facile d'identifier ou d'énumérer les diverses sources de pollution ni d'estimer leurs conséquences respectives sur l'environnement car les phénomènes mis en jeu sont très complexes et difficiles à cerner.

Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »

D'une façon générale, les sources de contamination dans la civilisation industrielle se divisent en trois catégories :

- La production de l'énergie,
- Les activités agricoles,
- Les activités de l'industrie chimique [41].

Tableau II.2 : Sources de pollution desquelles découlent les métaux lourds [49].

Métaux	Sources
Cadmium	Engrais phosphatés ; industries de traitement de surface des métaux ; industrie de stabilisation des matières plastiques ; fabrication des accumulateurs et des radiateurs d'automobiles ; fabrication de caoutchouc ; colorants ; eaux de ruissellement des voies de circulation.
Cuivre	Canalisation d'eau ; fils électriques ; radiateurs d'automobiles ; appareils de chauffage ; traitement de surface.
Zinc	Produits pharmaceutiques ou domestiques ; conduites d'eau ; peintures ; piles ; galvanisation ; traitement de surface
Nickel	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux ; recouvrement de surface par électrolyse ; hydrogénation des huiles et substances organiques ; fabrication de peintures, de laque et de produits cosmétiques.
Mercure	Produits pharmaceutiques ou domestiques ; production et utilisation d'antifongiques ; appareils électriques ; produits électrolytiques du chlore et de la soude ; peintures, pâte à papier ; fabrication de chlorure de vinyle et d'uréthane, tannerie
chrome	Tannerie ; fabrication d'alliages spéciaux ; industries de traitement de surface, photographie....
Plomb	Canalisations d'eau ; bacs de batteries ; peintures ; additifs pour l'essence ; eaux de ruissellement des voies de circulation, industries pharmaceutiques et sidérurgiques ; ateliers photographiques, télévisions.
Sélénium	Fabrication de peintures et colorants, verre, semi-conducteurs, insecticides, alliages.
Arsenic	Pesticides, herbicides, fongicides, insecticides, raticides, défoliants, conservateurs du bois ; cellules solaires ; semi-conducteurs ; électro photographie ; catalyse ; pyrotechniques, céramiques, produits pharmaceutiques, épilage des peaux en tannerie et mégisserie ; durcissement du cuivre et du plomb, fabrication des batteries

II.2.1.Sources naturelles

La croûte terrestre est formée de 95 % de roches volcaniques et de 5 % de roches sédimentaires [50]. Les sols dérivés de l'érosion des roches volcaniques acides (granites), contiennent généralement moins d'éléments essentiels (Cu, Co, Zn....) que ceux issus de roches sédimentaires (argiles, schistes). La redistribution des éléments a lieu grâce aux phénomènes géophysiques d'érosion, de volcanisme, ou aux activités chimiques et biologiques de solubilisation, précipitation ou complexation.

II.2.2.L' activité humaine [50, 51 à 58]

Les principales causes de la pollution engendrée par l'activité humaine sont :

➤ **La production d'énergie, source essentielle de pollution [41]**

La production d'énergie vient largement en tête des innombrables sources de pollution propre à la civilisation industrielle moderne. L'usage des combustibles fossiles et, en date plus récente, celui de l'énergie nucléaire constitue une importante cause de production d'agent polluants.

➤ **L'agriculture moderne [41]**

L'agriculture est devenue une cause importante de pollution des sols et des eaux par suite de l'usage systématique des engrais chimiques et des pesticides dont certains présentent une telle toxicité qu'ils s'apparentent aux armes chimiques.

Ce type de pollution intéresse les eaux de ruissellement et concerne principalement deux familles de composés : les pesticides et les engrais.

*Pollution par les pesticides : regroupe les herbicides, les fongicides, les insecticides...

*Pollution par les fertilisants, entraînant une augmentation nette des teneurs en nitrates et en phosphates dans les eaux courantes et les eaux de nappe.

➤ **L'industrie, source de polluants variés [50, 52, 59]**

Les industries, en particulier chimiques, métallurgiques, et même électroniques, constituent une cause essentielle de pollution de l'air et des eaux par les métaux lourds. Celles ci prennent place non seulement au niveau des usines mais aussi au niveau de l'utilisation des substances produites (qui conduit généralement à une pollution diffuse) et au niveau des objets manufacturés, en fin de cycle du produit, avec les déchets.

Les industries rejettent des eaux usées de compositions très variables en fonction de la branche industrielle dans laquelle elles s'inscrivent.

Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »

L'industrie est une activité extrêmement polluante ; des secteurs tels que la papeterie, la chimie, le pétrole et la métallurgie atteignent des records en ce domaine, car ils utilisent un important volume d'eau dans leurs processus de fabrication. Les rejets des eaux usées «effluents» contiennent des produits comme les métaux lourds (mercure, plomb ou cadmium, entre autres) dont la toxicité est encore mal connue pour certains.

Les polluants chimiques, d'origine organique ou minérale, sont innombrables. Certaines matières sont biodégradables, c'est-à-dire susceptibles d'être reprises dans le cycle de la vie, dégradées et assimilées par les micro-organismes présents dans une eau suffisamment oxygénée. Les eaux véhiculent également, sous forme dissoute, des sels plus ou moins nuisibles, de produits hautement et immédiatement toxiques et d'autres qui, à dose minime, tels que les métaux (arsenic, cadmium, chrome, cuivre, fer, mercure, plomb, zinc...), sont à long terme particulièrement dangereux.

II.3.Types de rejets

Les activités de production génèrent des déchets qui peuvent être liquides (on parle alors d'effluents industriels) ou solides, formés en petites quantités ou en flux importants, ils ont la particularité de présenter un large spectre de polluants (hydrocarbures, composés organiques, métaux , sels,...) à des concentrations très variables, ce qui détermine par ailleurs leur classe de dangerosité.

Afin d'éviter leur dispersion dans les milieux naturels et limiter les impacts environnementaux et sanitaires, le monde industriel s'applique à traiter ces déchets au plus près des activités les ayant générés, à les recycler à l'intérieur même du procédé ou à les valoriser dans d'autres secteurs industriels, où encore à les stocker si nécessaire.

➤ **Origine et nature des rejets industriels [41]**

Les eaux résiduaires industrielles ou professionnelles sont les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels, ainsi que lors de l'utilisation de ces produits pour la fabrication d'articles de consommation. Les eaux résiduaires industrielles proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple la précipitation, le lavage et le refroidissement de gaz, de liquide, ou de solide ; ainsi que dans la production de chaleur ou d'énergie, dans le transport, le trempage et le gonflement de substances non solubles ou peu solubles dans l'eau, dans les distillations, les filtrations, les transformations chimiques, et aussi dans le nettoyage des appareils, des ateliers, etc.... utilisée pour ces travaux.

Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »

- Effluent généraux de fabrication ou de procédé ;
- Eaux de circuit de refroidissement ;
- Eaux de lavage des sols et machines ;
- Effluent de services généraux.

III.L'eau et la pollution par les métaux lourds

L'industrie a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons : pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau, qui permet de refroidir les installations et pour les possibilités de rejets des effluents industriels. Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont hérité des rejets industriels et des eaux résiduaires industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières et de toutes les formes d'activité de production. Même si les principaux établissements industriels se sont dotés de stations d'épuration spécifiques, l'essentiel des rejets sont des rejets directs parfois appelés « rejets naturels ».

Les éléments traces, présents sous une forme particulaire dans les sols apparaissent sous l'effet de l'érosion. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. L'eau est évidemment un élément particulièrement important pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier car l'eau va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation (Figure II.2).

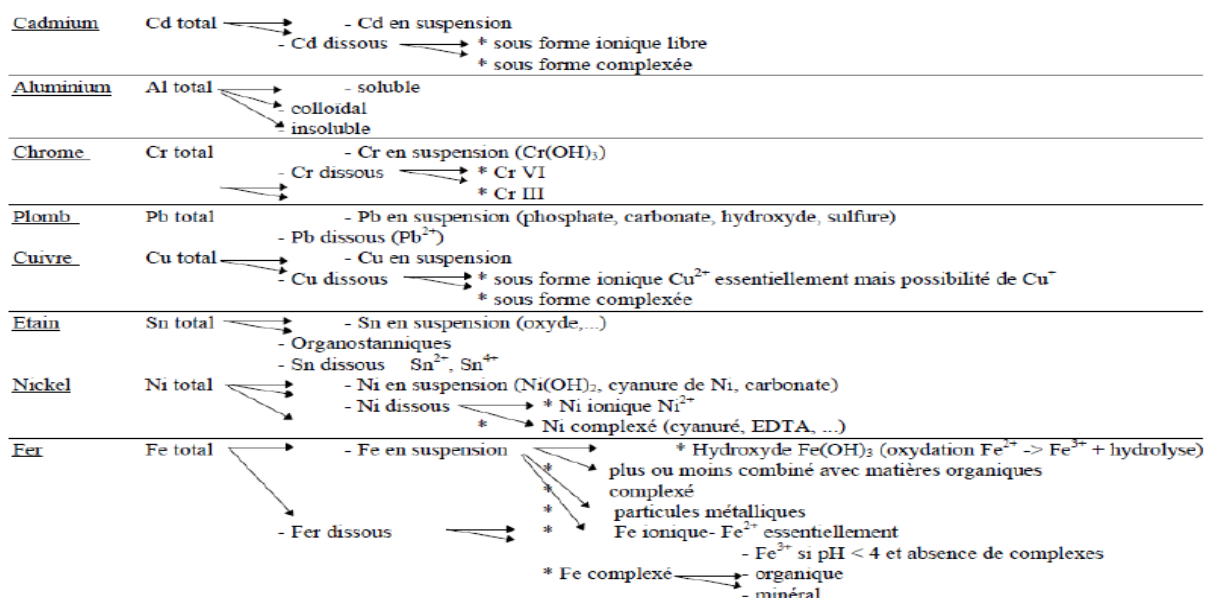


Figure II.2: Présence des métaux dans les eaux [44].

III.1. Les principaux types de polluants

On peut distinguer plusieurs catégories de polluants des eaux selon leur nature physicochimique, leur modalité de dispersion ou encore le type de biotope contaminé, tout en soulignant le caractère arbitraire de toute typologie. La pollution engendrée peut être d'ordre physique (radioactivité, élévation de la température...), chimique (rejets agricoles, industriels et urbains) et microbiologique (rejets urbains, élevage...).

On distingue aussi deux grandes formes de pollutions :

- Les pollutions ponctuelles, souvent relativement immédiates, provenant de sources bien identifiées comme les rejets domestiques, industriels ou les effluents d'élevage persistants. Ces rejets sont souvent traités directement dans des stations d'épuration ;
- Les pollutions diffuses, comme celles dues aux épandages de pesticides et d'engrais sur les terres agricoles. Ce type de pollution met plus de temps pour atteindre les milieux aquatiques et ne peut être traité qu'à la source en diminuant l'usage des substances nocives

Le tableau II.3 ci-dessous donne une synthèse de ces diverses approches de classification et des causes de pollution des eaux [41].

Tableau II.3: Classification des principaux types de pollution des eaux.

Type de pollution	Cause ou nature chimique	Source ou agent
I. Physique		
Radioactive	Rejets d'eau chaude	Centres électriques Installations nucléaires
II. Chimique		
Pollution par les fertilisants	Nitrates, phosphates	Agriculture
Pollution par les métaux et métalloïdes toxiques	Mercure, cadmium, plomb, aluminium, arsenic, etc.	Métallurgie, industries chimiques, combustion.
Pollution par les pesticides	Insecticides, fongicides, herbicides	Agriculture, traitement des talus d'infrastructures routières ou ferroviaires
Pollution par les composés organochlorés	PCB, chlorophénols, solvants chlorés	Industries (usages domestiques)
III. Organique		
	Effluents chargés de matières organiques fermentescibles (glucides, lipides, protides)	Effluents domestiques ou industriels
IV. Microbiologique		
	Bactéries, Virus	Effluents urbains ou d'industries agro-alimentaires (abattoirs par exemple)

III.2.L'Algérie et la pollution de l'eau [60, 61 à 65]

L'Algérie est un pays semi-aride, voire même Aride et les ressources en eau sont faibles, irrégulières, et localisées dans la bande côtière.

Le « rapport national sur l'Etat et l'Avenir de l'Environnement » qui a servi de base à l'élaboration du Plan National d'Action pour l'Environnement et le Développement Durable (PNAE-DD), dresse un bilan alarmant sur l'environnement. Le recensement des problèmes a fait apparaître :

- Des ressources en eau limitées et de faible qualité : l'Algérie ne dispose en moyenne annuelle que de 11.5 milliards de m³ et ce volume restreint est en outre menacé par diverses pollutions et une gestion de l'eau qui a favorisé jusque là, l'utilisation irrationnelle de la ressource, des pertes dans les réseaux et divers gaspillages.
- L'urbanisation non contrôlée des zones littorales ainsi que le processus d'industrialisation mal maîtrisé ont généré des pollutions industrielles et urbaines croissantes qui sont à l'origine de sérieux problèmes de santé publique (Figure II.3)

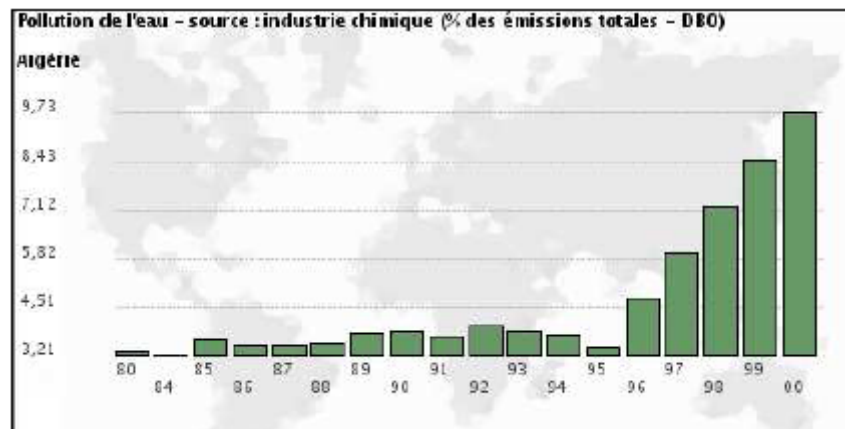


Figure II.3 : Pollution de l'eau - source : industrie chimique (% des émissions totales - DBO) Algérie [43]

D'une manière générale, cet indicateur permet d'évaluer la part des émissions causées par cette industrie par rapport à celles provenant de l'ensemble des activités industrielles du pays. La donnée est exprimée en %. Pour effectuer cette mesure, en prenant en compte une grande variété de polluants, on utilise la DBO, Demande Biologique en Oxygène. Cet indicateur constitue un standard permettant d'évaluer le niveau de pollution d'un volume d'eau.

Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »

Une cinquantaine de stations d'épuration (STEP) ont été réalisées en Algérie avec une capacité de l'ordre de quatre millions habitants équivalents; et il est à noter que près de 95% de ces stations sont à réhabiliter.

En effet sur les 53 stations d'épuration (STEP) existantes, 42 sont à l'arrêt.

En attendant la mise en place ou la réhabilitation des STEP, les eaux usées sont déversées dans les oueds, irriguant les vallées agricoles.

Les risques d'épidémies de maladies à transmission hydrique sont devenus énormes et se produisent beaucoup plus en hiver. Une analyse réalisée sur l'eau de mer de Skikda a révélé que celle-ci contenait du mercure avec un taux de 1000 fois la norme internationale [43].

Le secteur de l'environnement connaît actuellement des mutations à travers notamment le renforcement du cadre institutionnel et juridique. Ces politiques interviennent notamment pour aider les entreprises industrielles à réduire ou à éliminer leurs pollutions par des unités de collectes, de traitement et de recyclage des déchets, ainsi que par une nouvelle fiscalité écologique afin d'inciter à des comportements plus respectueux de l'environnement.

Pour limiter les rejets industriels le JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE note que toutes les installations générant des rejets liquides industriels doivent être conçues, construites et exploitées de manière à ce que leurs rejets liquides industriels ne dépassent pas à la sortie de l'installation les valeurs limites des rejets, et doivent être dotées d'un dispositif de traitement approprié de manière à limiter la charge de pollution rejetée.

IV. Pollution de l'environnement par le chrome

IV.1.Introduction

Le chrome fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde : il est au 4^{ème} rang en tonnage, avec une production annuelle de plusieurs millions de tonnes. De ce fait, il est abondamment rejeté par l'industrie, notamment la métallurgie, aussi bien dans l'atmosphère que dans les eaux continentales, le réceptacle final de ces deux voies étant constitué par le milieu marin.

S'il est bien connu actuellement que la forme réduite Cr(III) fait partie des éléments essentiels dans la nutrition animale et humaine, et que la forme oxydée Cr(VI) est toxique et cancérigène à forte dose, il n'en est pas de même du point de vue de la biogéochimie.

Le chrome produit industriellement provient de l'extraction de la chromite, minerai de fer et de chrome dont les ressources mondiales, provenant essentiellement d'Afrique, sont estimées à environ 6000 millions de tonnes.

Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »

A la consommation actuelle de 10 millions de tonnes par an, les ressources disponibles équilibreront la demande pendant encore plusieurs siècles. Ce métal est utilisé principalement dans la métallurgie, mais aussi dans la technologie des réfractaires et dans l'industrie chimique [66].

Le chrome ne se trouve pas à l'état natif. Le minerai le plus important est la chromite (FeCr_2O_4). Il est obtenu en trois étapes :

- Passage de la chromite à un bichromate alcalin,
- Réduction du bichromate alcalin en oxyde Cr_2O_3 ,
- Réduction aluminothermique de l'oxyde.

Il peut également être obtenu par électrolyse d'une solution contenant des sels de chrome [67].

L'OMS fixe la concentration maximale acceptable du chrome dans l'eau potable à 0,05 mg/L en tenant compte des exigences de la santé publique. Le chrome à l'état trivalent, que l'on retrouve le plus fréquemment dans la nature, n'apparaît pas comme un métal toxique. Cependant, si les eaux brutes en contiennent, le procédé de chloration peut l'oxyder et en faire du chrome hexavalent, auquel on attribue surtout les effets toxiques du chrome pour l'homme.

Le chrome existe sous plusieurs valences de -2 à 6, mais c'est surtout sous l'état trivalent ou hexavalent qu'on le trouve dans la nature. Le chrome trivalent (Cr [III]) est l'état le plus répandu: la plupart des sols et des roches contiennent de petites quantités d'oxyde chromique (Cr_2O_3). Le chrome hexavalent (Cr[VI]) est rare, et les chromates (CrO_4^{2-}) et les bichromates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), qui sont observés dans l'environnement, proviennent généralement de rejets industriels ou domestiques. Le chrome est présent dans les sols à des concentrations variant entre 20 et 125 mg/kg et l'on en trouve à l'état de traces dans la plupart des tissus végétaux et animaux [58].

IV.2.Origine du chrome

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Beresovsk dans du minerai de plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVIII^{ème} siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Les couleurs du rubis et de l'émeraude par exemple sont dues à la présence de Cr(III) [9].

IV.3. Propriétés physiques et chimiques du chrome

IV.3.1 Propriétés physiques

Le chrome (Cr) est un métal blanc, brillant, dur et cassant. Ses principales propriétés physiques sont :

Numéro atomique		24
Masse volumique		51,996 g/cm ³
Isotope stables	50	4,31 %
	52	83,76 %
	53	9,55 %
	54	2,38 %
Point de fusion		1857°C
Point d'ébullition		2672°C
Densité (20°C)		7,2

Le chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI b). Sa configuration électronique est $3d^5 4s^1$ et, comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr(0), la forme métallique, jusqu'à Cr(VI).

Cependant, Cr(I), Cr(II), Cr(IV) et Cr(V) ne sont rencontrés que très rarement dans l'environnement du fait de l'instabilité de leurs valences.

Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau régale ou HNO_3 concentrés ou dilués. La forme oxydée Cr(VI) est très soluble, la forme réduite Cr(III) possède une forte tendance à s'adsorber sur toutes les surfaces et est donc enlevée très rapidement sous forme particulaire.

Cependant, la présence de matière organique dissoute induit la formation avec l'espèce chimique Cr(III) de complexes stables en solution et de plus insensibles à l'oxydation. Enfin, si la réduction de Cr(VI) en Cr(III) est rapide en milieu anoxique, par contre l'oxydation de Cr(III) en Cr(VI) requiert la présence d'un catalyseur (l'oxyde de manganèse solide).

IV.4. Répartition naturelle du chrome et sources de pollution

IV.4. 1. Répartition naturelle

Le chrome se retrouve dans tous les compartiments de l'environnement, aussi bien dans l'eau que dans l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants.

a. Répartition dans les roches et les sols

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125mg.kg^{-1} avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200mg.kg^{-1} [67]. Il est largement présent dans les roches ignées où le chrome trivalent peut se substituer à Fe^{3+} car leurs rayons ioniques sont très proches ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,067\text{ nm}$ et $r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,064\text{nm}$). Il se substitue aussi à Fe^{3+} et à Al^{3+} dans d'autres minéraux comme les tourmalines, les micas et les grenats. La teneur en chrome des sols est largement dépendante de leur nature. La concentration moyenne d'un sol est autour de 40mg.kg^{-1} avec des variations entre 10 et 150mg.kg^{-1} . Le tableau II.4 présente les concentrations en chrome rencontrées dans différents échantillons de roches et minéraux :

Tableau II.4 : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux (d'après Govindaraju, 1984)[68]

Roches/Minéraux	Péridots	Basaltes	Grabbros	Argiles	Micas	Feldspaths	Quartz
Cr en ppm ou mg.kg^{-1}	2900/3200	300/400	450	150/200	50	5/25	5

b. Répartition dans les eaux

L'altération et l'érosion des roches est une source importante de libération du chrome dans l'environnement. Les processus d'érosion naturels libèrent le chrome qui peut être transporté vers les eaux de surface et les eaux souterraines. Dans les eaux douces, la concentration en chrome est en général comprise entre 0,1 et $6\mu\text{g.L}^{-1}$ avec une moyenne à $1\mu\text{g.L}^{-1}$ alors que l'on trouve une moyenne de $0,3\mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux de mer avec des variations plus importantes des valeurs (0,2 jusqu'à $50\mu\text{g.L}^{-1}$). La concentration en chrome de certaines eaux peut atteindre des valeurs assez élevées, jusqu'à $800\mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux de drainage (Deverel et Millard, 1988)[69]. La concentration dans les eaux est étroitement liée à la concentration des sols adjacents.

c. Répartition dans l’atmosphère

Les teneurs en chrome dans l’atmosphère varient aussi beaucoup selon la localisation. Des zones comme l’Antarctique ou le Groenland présentent des valeurs de l’ordre de 10^{-6} à $10^{-3} \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Ces valeurs sont considérées comme les valeurs basales dues aux poussières constituées de particules de sol amenées par le vent ($50\cdot 10^3$ tonnes par an) ou dispersées par l’activité volcanique ($1\cdot 10^3$ tonnes par an). En comparaison, des analyses effectuées sur des échantillons collectés en zone urbaine présentent des concentrations pouvant atteindre $0,03\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, valeurs largement dépassées dans des zones d’industrie de l’acier [67].

Le tableau II.5 suivant résume les différentes concentrations de chrome dans l’eau douce, dans l’eau de mer, dans l’air et dans les sédiments. On constate que les concentrations en chrome sont beaucoup plus élevées dans l’eau douce que dans l’eau de mer [67,70].

Tableau II.5 : Concentration typique de chrome dans différents milieux [67].

Milieu	Concentration
Air	$<10 \mu\text{g} / \text{m}^3$
Eau Eau douce (rivières, lacs, eaux souterraines)	1 à $10\mu\text{g} / \text{L}$
Eau de mer	0,1 à $5 \mu\text{g} / \text{L}$
Sols	50mg/Kg
Sédiments	$<100\text{mg/Kg}$
Plantes	$<0,2\text{mg/Kg}$ de poids frais

IV.4.2. Sources industrielles

La contamination croissante des eaux usées industrielles et urbaines par le chrome menace l’environnement. En effet, 60% des tanneries utilisent presque 32% du chrome comme agent de tannage. Par ailleurs, 50% des sels chromiques sont rejetés avec les eaux usées. Ainsi, la présence dans les rivières et les cours d’eau, de métaux lourds comme le

Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »

cuivre, le zinc, le cadmium, le chrome et le plomb causent de nombreux problèmes en raison de leur très grande toxicité (Alloway et Ayers, 1993. Ulmau et al. , 1996) [71,72].

IV.5.Utilisation du chrome

Le chrome fût utilisé au début du XIX^{ème} siècle dans les procédés de pigmentation aux bichromates, mis au point par Alphonse Louis Poitevin, pour la photographie. Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion ainsi que les capacités oxydantes de certaines de ses formes [9].

Le chrome est très utilisé dans l'industrie. Dans le secteur métallurgique, les composés du chrome hexavalent servent à la fabrication du chrome métallique et d'alliages, ainsi qu'au chromage; dans l'industrie chimique, on les utilise comme oxydants et pour la fabrication d'autres composés de chrome. L'emploi des sels de chrome trivalent est moins généralisé, ces substances étant employées dans la teinture des textiles, l'industrie de la céramique et du verre, ainsi qu'en photographie [73].

IV.6.Toxicité du chrome

IV.6.1. Chez l'Homme et les animaux

Les effets toxiques connus du chrome chez l'homme sont attribuables surtout au chrome hexavalent; on considère le chrome trivalent comme un métal non toxique. Une seule dose orale de 10 mg de chrome hexavalent par kg de poids corporel entraîne, chez l'homme, une nécrose du foie, une néphrite et la mort. Une dose plus faible produit une irritation et une ulcération de la muqueuse gastro-intestinale et, occasionnellement, une encéphalite ainsi qu'un grossissement du foie.

L'inhalation d'air contenant des concentrations élevées de chrome endommage l'appareil respiratoire et induit des cancers et des allergies cutanées par contact avec la peau.

À l'état de trace, le chrome est un oligo-élément essentiel pour l'Homme et les animaux. Le chrome métal Cr est biologiquement inerte [74].

IV.7.2.Chez les végétaux

Le chrome ne semble pas être essentiel à la vie des plantes. Sa toxicité vis-à-vis du règne végétal est rare dans les systèmes naturels. Certaines plantes poussent sur des sites hautement contaminés en chrome. Certains auteurs s'accordent à dire qu'il n'y a pas d'adsorption du chrome par les végétaux ou seulement une adsorption racinaire sans passage

Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »

vers les autres parties de la plante. Le Cr(III) est alors stocké au niveau de celles-ci mais aussi dans d'autres tissus comme les feuilles et le pétiole sous forme libre ou complexée avec des oxalates.

IV.7.3. Chez les micro-organismes

Le chrome n'est pas un métal essentiel pour la croissance des micro-organismes (Horitsu et al, 1987) [75]. A notre connaissance, aucune souche bactérienne sauvage ou mutante n'a été décrite comme ayant besoin de chrome pour croître. La présence du métal peut être éventuellement tolérée par les micro-organismes. A de fortes concentrations, le Cr(VI) a des effets toxiques et mutagènes. 10 à 12 mg de Cr(VI) par litre peuvent inhiber le développement de bactéries alors que les mêmes concentrations en chrome (III) n'ont aucun effet. Le chrome a un effet toxique sur les bactéries saprophytes et nitrifiantes, sur les champignons filamenteux, et sur les algues.

IV.8. Technologies d'enlèvement des métaux lourds « chrome »

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels.

Les processus de traitement des eaux se partagent entre généralement les méthodes classiques, électrochimiques, et biologiques.

Les traitements d'effluents industriels sont donc très nombreux et variés (tableau II.6). Certains mettent en œuvre des procédés développés depuis plusieurs dizaines d'années, d'autres sont des innovations très récentes.

Le traitement efficace d'un rejet liquide nécessite tout d'abord une bonne connaissance de la quantité, de la qualité et des variations temporelles de la composition de l'effluent.

Dans le processus de l'identification des eaux résiduaires, la caractérisation physico-chimique est incontournable si on espère définir avec bonne qualité, les caractéristiques d'un procédé de traitement.

Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »

Tableau II.6: Principales technologies applicables à l'enlèvement et /ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels (Meunier, 2003)[76]

Technologies	Classement selon leurs utilisations actuelles
Précipitation et coprécipitation	Conventionnelle
Électrodéposition et électrocoagulation	Conventionnelle
Cémentation	Établie
Séparation par membranes	Établie
Extraction par solvant	Émergente
Échange d'ions	Établie
Adsorption	Émergente
Biosorption	Émergente

Plusieurs de ces procédés de traitement des effluents sont issus directement des technologies employées dans l'industrie primaire ou de transformation des métaux. Ces technologies se doivent donc d'être adaptées aux caractéristiques scientifiques des effluents à traiter. D'autres techniques, permettant ou non une récupération sélective des métaux, ont été élaborées plus spécifiquement pour le traitement des effluents.

IV.8.1. Précipitation et coprécipitation

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux industrielles. Le traitement le plus utilisé lorsqu'un recyclage des métaux n'est pas souhaitable est le traitement à la chaux. Les métaux solubles se séparent et se concentrent sous formes d'hydroxydes métalliques insolubles.

Dans les cas des effluents fortement acides et contenant des sulfates, l'emploi d'agents alcalins usuels tels que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entraîne la formation de quantités importantes de précipités secondaires ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) augmentant considérablement la quantité des boues métalliques à gérer. De même, ces précipités peuvent dans certains cas déstabiliser le précipité primaire métallique en introduisant la formation de colloïdes, qui rendent difficiles l'étape de séparation solide/liquide.

La coprécipitation est souvent un moyen efficace pour l'enlèvement des métaux dans les effluents. Un métal souvent utilisé pour la coprécipitation est le fer, celui-ci est ajouté sous forme de FeCl_3 ou de FeSO_4 . Les hydroxydes de fer ainsi formés entraînent par coprécipitation les autres métaux. Les sels d'aluminium peuvent aussi être employés pour la coprécipitation des métaux [70].

Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »

Cependant, bien que la plupart des métaux lourds précipitent complètement après ajustement du pH autour de la neutralité, le Cr(VI) reste soluble sur toute la gamme de pH. Une réduction en Cr(III) est donc nécessaire et est en général effectuée par addition de SO₂ gazeux à pH bas. La réduction de Cr(VI) peut aussi être effectuée par un processus électrochimique qui utilise des électrodes de fer et un courant électrique pour générer des ions Fe(II) qui réduit le Cr(VI) en Cr(III). Le pH étant maintenu autour de la neutralité, les ions Fe(III) et Cr(III) précipitent sous forme d'hydroxydes. La précipitation peut être effectuée par addition de sulfure de fer. Dans ce procédé, les ions sulfure agissent comme réducteur des formes Cr(VI), et à pH alcalin, le chrome précipite sous forme d'hydroxyde. Enfin, le chrome peut être enlevé des effluents industriels ou domestiques par co-précipitation directement avec des ions ferreux [46].

IV.8.2. Électrodéposition et électrocoagulation

L'électrodéposition est une technologie bien établie et largement employée dans les industries minière et métallurgique, de transformation des métaux, d'électronique et électrique pour l'enlèvement des métaux en solution. Plusieurs métaux présents dans les effluents peuvent être récupérés par électrodéposition utilisant des anodes solubles dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Sn, et Zn. L'électrodéposition s'applique pour un effluent ayant une contamination simple (un seul métal) avec une concentration d'au moins 1% massique. Ceci limite la possibilité de tester une telle technologie sur le traitement des effluents issus des lavages des différents types de RCPA.

L'électrocoagulation est une autre approche utilisant un courant électrique afin d'enlever plusieurs métaux en solution. En fait, les systèmes de traitement par électrocoagulation peuvent être efficaces pour enlever les solides en suspension, les métaux dissous, les tannins et les colorants. Contrairement aux procédés d'électrodéposition, l'électrocoagulation s'applique principalement à des effluents faiblement chargés en métaux, soit habituellement des concentrations inférieures à 200 mg.L⁻¹.

IV.8.3. Cémentation

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (exp : oxydation du fer métallique (Fe⁰) en Fe⁺²) en remplacement d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (exp : réduction du Cu²⁺ en Cu⁰). Le cuivre présente le métal le plus fréquemment séparé par cémentation. Les métaux utilisés pour la cémentation

(Al, Fe, Mg, Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70% à plus de 99% selon les systèmes de traitement des effluents considérés.

IV.8.4. Séparation membranaire

L'osmose inverse et l'électrodialyse (figures II.4 et II.5) sont deux procédés utilisant des membranes semi-imperméables applicables à la récupération des ions métalliques. Dans le cas de l'osmose inverse, le taux d'enlèvement se situe habituellement entre 95% et 98% avec une membrane à base d'acétate de cellulose.

En électrodialyse, les membranes (alternances de membranes cationiques et anioniques) sélectives s'insèrent entre les électrodes dans les cellules électrolytiques.

Les techniques de séparation par membranes se prêtent bien aux solutions diluées comme les eaux de rinçage. Les membranes sont, dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination de particules en suspension, lesquelles bloquent la surface de la membrane.

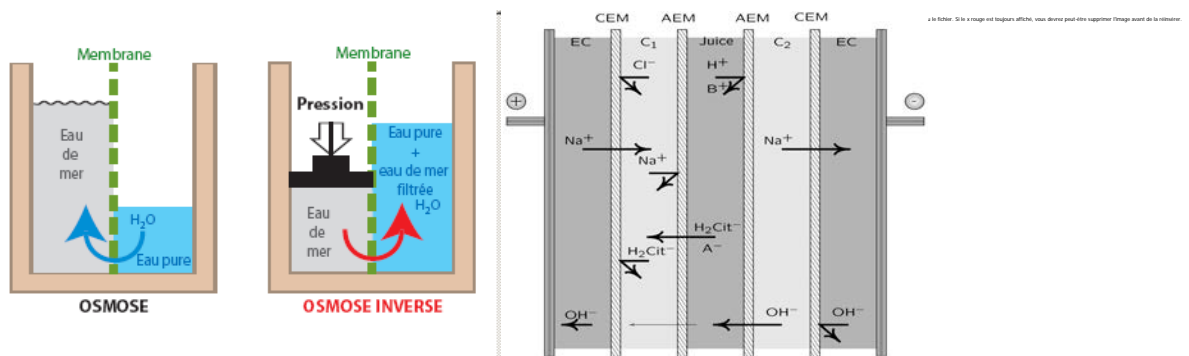


Figure II.4: procédé d'osmose inverse. Figure II.5: procédé de l'électrodialyse

IV.8.5. Extraction par solvant

L'industrie métallurgique utilise l'extraction par solvant depuis de nombreuses années pour un large domaine de séparation. Cette technique est aujourd'hui employée pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées contenant notamment : Cd, Cr, Co, Ni, Mo, U, Va, Zn, ... etc. La séparation se réalise en contact avec une phase organique immiscible pour former des sels ou des composés complexés (liés), lesquels donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et la phase organique. La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide dilué ou encore, par la précipitation des métaux

directement dans la phase organique. L'enlèvement non sélectif de contaminants métalliques dans des solutions aqueuses peut être obtenu avec toute une gamme de réactifs organiques. L'extraction par solvant, avec une variété de réactifs organiques permet la récupération totale, ou sélective dans certains cas, des métaux présents dans des effluents mixtes. Toutefois, l'utilisation d'un solvant organique nécessite une gestion et une régénération de ce dernier pour éviter des pertes et ainsi que des coûts en produits chimiques [70].

IV.8.6. Echange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements. Les premiers échangeurs d'ions utilisés étaient des substances naturelles à base de silico-aluminates (zéolites, argiles, etc.). De nos jours, les échangeurs d'ions les plus utilisés, appelés aussi résines, sont principalement de nature organique. Pour l'extraction des métaux, le transfert de cations de la solution se fait habituellement avec le groupement sulfonique ($-\text{SO}_3\text{-H}^+$) d'une résine en polystyrène, ou encore, par une résine chélatante. La régénération de la résine s'effectue avec un traitement à l'acide.

L'échange d'ions a récemment reçu une attention considérable pour la séparation et la concentration d'une variété de métaux des eaux usées. Les développements touchent surtout l'industrie du placage et de transformation des métaux pour l'enlèvement du chrome, du cobalt, du cuivre, du cadmium, du nickel, du fer et du zinc. Il existe toute une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché (Amberlite, Duolite, Dowex, etc.) présentant des caractéristiques distinctes et pouvant être utilisées pour le traitement de différents types d'effluents contaminés en métaux [70].

Les procédés d'échanges d'ions peuvent être accomplis en batchs ou en colonnes. On utilise en général des résines cationiques pour récupérer le Cr(III) et une résine anionique pour récupérer le Cr(VI). Dans cette technique, le chrome est récupérable par régénération des résines et peut être réutilisé [46].

IV.8.7. Evaporation

Utilisée dans l'industrie de l'électro placage, cette technique permet de concentrer les effluents avant de les réinjecter dans le circuit industriel. Dans cette technique, la concentration d'impuretés est évitée par des traitements préliminaires, échange d'ions, filtration, adsorption.

IV.8.8. Congélation

Tous les procédés de séparation sont basés sur la différence de concentration des composés entre une phase solide et une phase liquide en équilibre. On arrive à produire ainsi un effluent 500 fois moins concentré que l'effluent de départ. L'avantage de cette technique est que le concentrât de métaux est recyclable dans la production [46].

IV.8.9. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface permettant à des molécules ou atomes (adsorbats) présents dans un liquide ou un gaz de se fixer à la surface d'un solide (adsorbant). Selon la nature des forces mises en jeu, deux types d'adsorption sont distingués : la physisorption et la chimisorption.

- **la physisorption** : il s'agit de fixation par des phénomènes d'interactions physiques fondés sur un système de forces électrostatiques d'attraction-répulsion dites de Van Der Walls. Il en existe trois : les forces de Keesom, de Debye et celles de London. Ce type d'adsorption n'est pas sélectif et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées car les liaisons engendrées sont faiblement énergétiques (inférieures à 40 kJ/mol) et réversibles.
- **la chimisorption** : dans ce cas, les liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant sont de type covalent, ionique ou intermédiaire. Ces liaisons sont fortement énergétiques (supérieures à 40 kJ/mol), il s'agit d'un processus sélectif généralement irréversible produisant une modification des molécules adsorbées.

IV.8.10. Biosorption ou adsorption sur des matériaux naturels

Les méthodes biologiques de récupération de métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante ou morte et/ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur la surface externe des cellules microbiennes. La capacité de fixation des métaux de divers types de biomasses (bactéries, levures, moisissures, algues marines et d'eaux douces) a été étudiée. Il ressort que le développement d'un système performant de récupération des métaux par biosorption dépend principalement de la capacité de fixation, des rendements de récupération et de la sélectivité du biosorbant considéré.

La mise en œuvre des boues activées est le plus utilisé des traitements biologiques.

Chapitre II : Pollution par les métaux lourds « Cas du chrome »

Cependant, l'efficacité du traitement varie d'environ 70 à 90 % pour le Cr(III) jusqu'à 20 % pour le Cr(VI). Il semble donc souhaitable de réduire le Cr(VI) en Cr(III) avant le traitement [46].

IV.9.Conclusion

L'industrie rejette des quantités considérables de chrome dans l'atmosphère et les eaux continentales. En conséquence, vu la toxicité de cet élément, il semble très important de poursuivre les recherches sur la spéciation chimique de cet élément afin de mieux comprendre son comportement en milieu marin.

Il n'est pas surprenant, compte tenu de ses nombreuses propriétés, que de grandes quantités de chrome soient utilisées de par le monde dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement en présentant un réel danger pour les écosystèmes.

Chapitre III :
Caractérisation de la bentonite
brute

III. Matériau étudié et protocoles expérimentaux

III.1.Introduction

L'utilisation des argiles comme adsorbants présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par leur aptitude à s'hydrater, à gonfler, à échanger leurs cations compensateurs de charge et à former un réseau de particules délimitant une porosité généralement peu connectée mais aussi par une large disponibilité dans la nature.

La montmorillonite est l'un des minéraux argileux secondaires, présents dans les sols et sédiments du monde. La bentonite (une argile riche en montmorillonite) est communément employée dans les barrières pour le stockage des déchets du fait de sa faible perméabilité hydraulique, son faible coût, et sa réactivité élevée. La montmorillonite est une source importante de cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) du fait de sa charge négative structurelle élevée (de l'ordre du 1 mol.g^{-1}), charge compensée par des cations échangeables adsorbés sur les surfaces basales de ses feuillets [66].

L'objectif des sections présentées dans ce chapitre, relatif à l'étude de matériau argileux «bentonite de Maghnia», où nous présenterons l'origine, et la description des différentes méthodes employées pour la caractérisation physico-chimique (la surface spécifique, la granulométrie ainsi que la densité).

III.2.Nature et origine de l'échantillon d'argile

➤ Bentonite de Maghnia

Les premiers renseignements sur la présence des argiles bentonitiques dans la région de Maghnia avaient été fournis par L. Gentil en 1903. Plus tard ce sont Millot (1958), Bouiface (1959) et Sadran (1964) qui se sont penchés sur l'étude de la géologie de cette région.

D'après les informations orales données par les autochtones, l'exploitation des argiles bentonitiques avaient commencé au début des années trente à 15Km vers le nord-ouest de Maghnia.

Dés 1963, certaines carrières (Bab, Torba, Dar El Hamra, Dar Embarek, Roussel) ont repris leurs travaux et actuellement elles fournissent leur matière pour alimenter l'usine de Maghnia dont la production annuelle 200.000t de poudre bentonitique.

En 1971 une estimation économique des bentonites de Hammam Boughrara à été faite, les travaux réalisés dans le cadre de cette opération ont permis d'étudier 4 gisements de bentonite (Rousel I, Rousel II, Dar Embarak I et Dar Embarak II), il faut seulement noter que ces bentonites ont été étudiées pour être utilisées comme boue de forage ainsi que matière première pour le raffinage des huiles végétales et minérales.

Chapitre III : Caractérisation de la bentonite brute

En 1979, SIDAM (société industrielle canadienne) réévalua les réserves de bentonite de la région de Maghnia. Les principales conclusions de l'étude de SIDAM (1979,1981) furent les suivantes :

- Les propriétés physiques et chimiques de la bentonite de la région de Maghnia ne permettent pas son utilisation dans les boues de forage.
- La bentonite de la carrière Roussel est de bonne qualité pour le bouletage du minerai de fer, les moules de fonderie et la décoloration des huiles (minérales et végétales).
- La bentonite de la carrière Dar El Hamra est de bonne qualité comme terres décolorantes.
- La bentonite de la carrière Dar Embarek est de qualité médiocre, et son exploitation n'est pas recommandée.

SIDAM (1979) avait établie cinq catégories de bentonite (Q₁ à Q₅) au niveau de gisement de Maghnia, en se basant sur différents paramètres chimiques et physiques. Ces paramètres déterminent les applications industrielles de chaque catégorie de bentonite. La classification est présentée au Tableau III.1 (voire annexe N°1).

Chapitre III : Caractérisation de la bentonite brute

L'argile utilisée dans ce travail est une bentonite provenant du gisement Roussel - Maghnia, située à 60 km à l'Ouest de Tlemcen, (ouest d'Algérie). (Figure III.1).



Figure III.1 : La bentonite Roussel Maghnia.

La figure suivante présente une carte géographique qui montre les principaux gisements d'argiles de l'ouest Algérien.

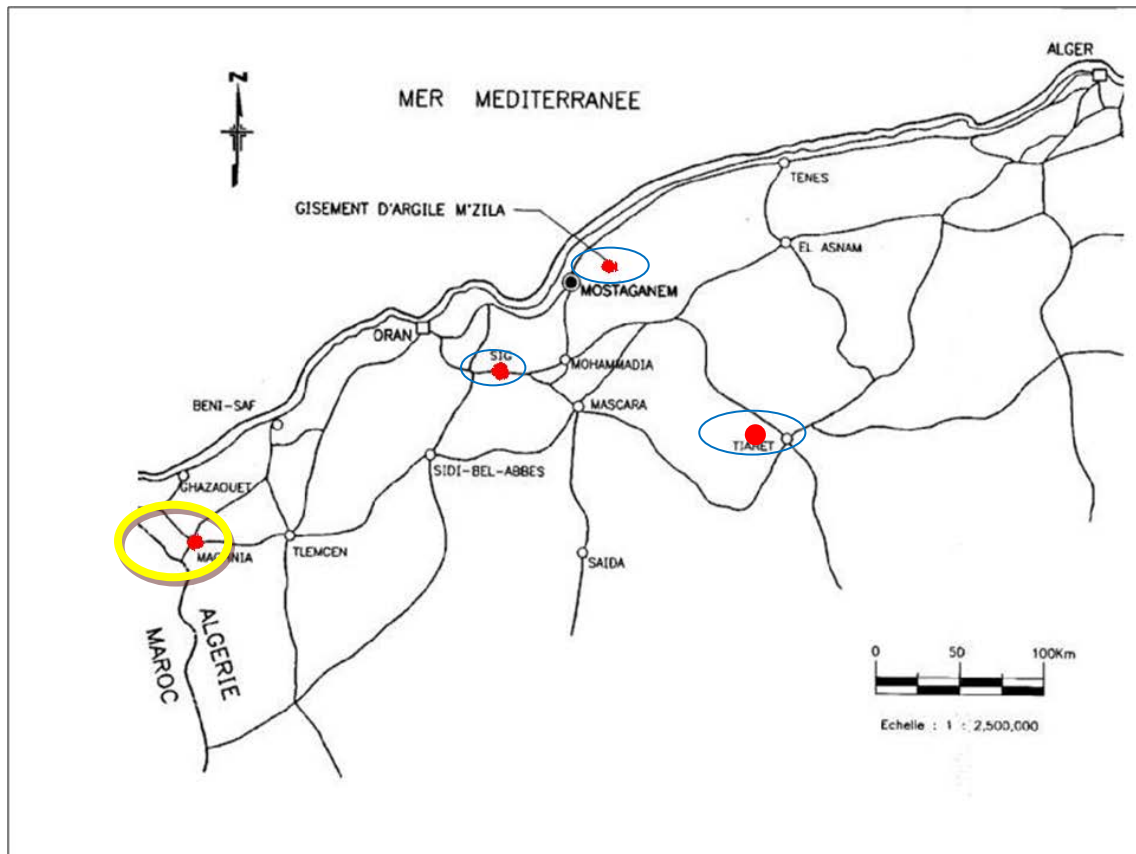


Figure III.2 : Carte géologique des principaux gisements de matériaux argileux d'ouest d'Algérie [67].

III.3. Processus de traitement, description du procédé

On donnera comme exemple le processus de traitement industriel d'une bentonite issue de la carrière de M'ZILA, le même processus est utilisé au niveau l'usine de Maghnia. Le traitement passe principalement par les étapes données en annexe N°1 [67]:

Le traitement est basé sur un procédé de traitement conventionnel classique à voie sèche comprenant le concassage, l'activation, le séchage et le broyage ensachage du produit fini. Le protocole utilisé est décrit sur la figure suivante :

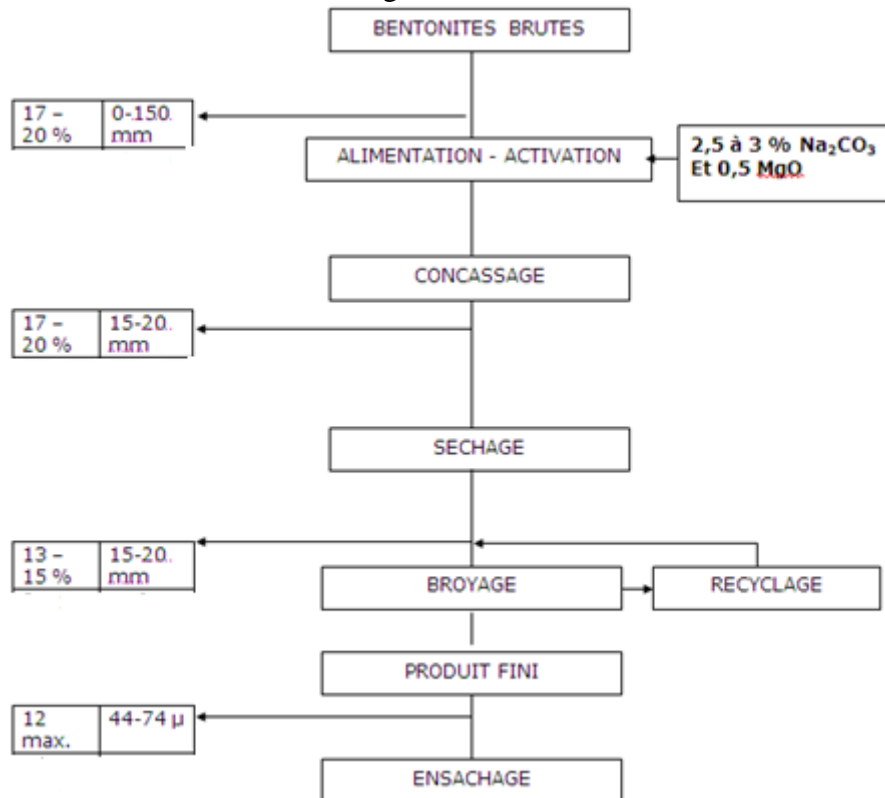


Figure III.3: Schéma de traitement (organigramme).

III.4. Techniques de caractérisation structurale et microstructurale de l'argile

La caractérisation de notre argile consiste à mesurer les grandeurs suivantes: la masse volumique, le pH, la colloïdalité, la granulométrie, la surface spécifique, la capacité d'échange totale et des cations échangeables.

III.4.1. La masse volumique

➤ Conditions opératoire

La détermination de la masse volumique de l'argile utilisée a été faite à l'aide d'un pycnomètre de volume V_T . Après le broyage et le séchage de la bentonite à 105°C - 110°C jusqu'à poids constant, une masse m_B de cette dernière est introduite dans le pycnomètre, puis on ajoute le benzène de masse volumique $\rho_L = 0,8814\text{g/cm}^3$ qui occupe le vide existant entre les particules d'argile, la température de l'expérience ($T=19^{\circ}\text{C}$), l'opération est réalisée sous vide et ce, pour permettre au benzène d'occuper tout le volume offert (Nous avons choisi le benzène parce qu'il a la propriété de ne pas mouiller la bentonite). Le dégazage se poursuit jusqu'à ce que les bulles d'air disparaissent dans le benzène. Pendant ce temps, il faut veiller à ce que le dégazage soit lent afin d'éviter la cristallisation du benzène.

➤ Calcul de la masse volumique

La masse volumique est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_T - V_L} = \frac{m_B}{V_T - \frac{m_L}{\rho_L}} \quad (6)$$

Avec :

m_B : masse de bentonite en g.

m_L : masse de benzène en g.

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

V_T : volume du pycnomètre en ml.

La valeur obtenue est :

$$\rho_B = 2,75 g/cm^3$$

Si on compare la valeur calculée avec celle de la bentonite de SIG ($\rho = 2,094 g/cm^3$) et de Dar-Embarek ($\rho = 2,653 g/cm^3$), nous remarquons qu'elle est plus élevée, donc on peut dire que notre bentonite est plus lourde. Cette valeur est due à la grande teneur en alcalins et en carbonates.

III.4.2. Mesure du pH

➤ Mode préparatoire

Le mode de préparation de mélange est d'une importance considérable sur leur comportement rhéologique. La méthode de détermination du pH consiste à mettre en suspension 2g de bentonite dans 100ml d'eau distillée, le mélange est ensuite soumis à une agitation pendant 30 min à une température de 20°C.

Par la méthode potentiométrique utilisant une électrode de verre Ag/AgCl on a mesuré l'acidité de la suspension argileuse. La valeur obtenue est de 10,24. Cette valeur montre que l'argile utilisée donne une suspension basique. Cette basicité peut être due à une forte teneur en sels solubles d'alcalins et d'alcalino-terreux notamment des carbonates, bicarbonates alcalins ou les silicates, qui rentrent généralement dans la composition des bentonites [73]. L'activation acide d'une telle argile nécessiterait donc une quantité d'acide importante.

$$pH = 10,24$$

Nous pouvons expliquer également la basicité de la suspension argileuse comme suit :

L'illite et la montmorillonite dont les plaquettes sont constituées de deux surfaces « basales » siliceuses, présentent toutes les deux des sites accepteurs de protons. La surface latérale totale étant faible par rapport à la surface « basale » totale, ce sont les sites accepteurs de protons qui prédominent. Ces argiles ont donc tendance à libérer plus d'ions hydroxyle dans la solution. Cela expliquerait le caractère faiblement basique du surnageant issu des mélanges de ces argiles avec l'eau.

La suspension obtenue à partir d'argile (montmorillonite) a un pH faiblement basique. Ceci peut s'expliquer par la nature des surfaces argileuses qui sont en contact direct avec les molécules d'eau. En effet, les plaquettes de montmorillonite quant à elles comportent deux surfaces basales siliceuses et des surfaces latérales. Il est à noter que les surfaces « basales », à la différence des surfaces latérales, ne présentent pas de liaisons coupées.

La surface basale siliceuse, par l'intermédiaire des doublets d'électrons disponibles sur les atomes d'oxygène, se lie à la molécule d'eau par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène. Le transfert d'électrons de la surface basale siliceuse vers la molécule d'eau favorise la fixation de H^+ . La surface se comporte donc comme une base faible de Brønsted.

En revanche, la molécule d'eau peut se lier au proton disponible sur la surface basale alumineuse par l'intermédiaire du doublet électronique de son atome d'oxygène. Ceci favorise la libération de protons H^+ dans le milieu.

Ces résultats vérifient l'hypothèse selon laquelle la surface basale siliceuse serait constituée de sites basiques (donneurs de doublet électronique), alors que la surface « basale » alumineuse serait constituée de sites acides (accepteurs de doublet électronique), le mécanisme de fixation et de libération des protons est donné comme suit [25] :

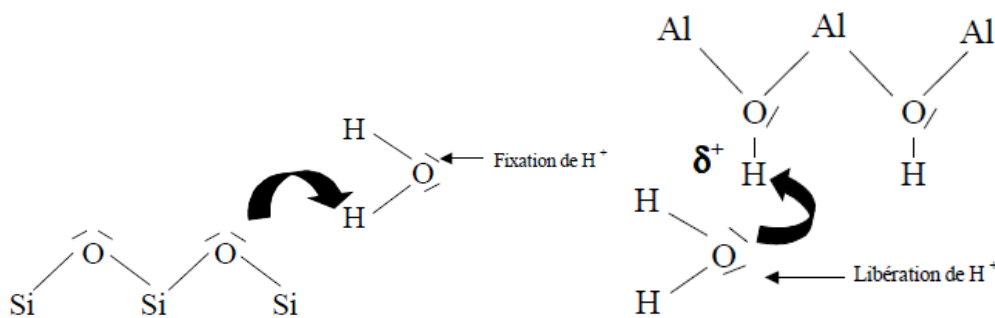


Figure III.4 : Mécanisme de fixation et de libération des protons dans un milieu aqueux [25].

Les particules argileuses en suspension développent différentes charges de surface. Considérons par exemple le cas de l'illite et de la montmorillonite. Les faces basales siliceuses sont très fortement chargées du fait des interactions entre les doublets électroniques des atomes d'oxygène de surface et l'eau. En revanche, les charges de surface des bords (ou latérales) sont négatives. Plusieurs auteurs s'accordent à considérer que la charge négative des plaquettes argileuses en milieu aqueux est localisée sur la face correspondant aux couches tétraédriques [25].

III.4.3. La colloïdalité

La surface externe du paquet de feuillets, attire les molécules d'eau qui permettent l'hydratation superficielle des cristaux. En phase aqueuse, ces cristaux se transforment en micelles hydratées assurant à la suspension argileuse une stabilité variant avec la nature des molécules présentes dans le liquide dispersif.

La micelle se trouve constituée d'une charge négative, une sorte de macro anion, formé d'un noyau argileux tapissé d'ion O^{-2} et OH^{-} fortement liés autour desquels gravitent des ions positifs (H^+ ou ions métalliques).

Dans une suspension argileuse les particules négatives sont soumises à deux forces antagonistes :

- Forces d'attraction moléculaires.
- Forces de répulsion électrostatiques.

La stabilité de la suspension dépend des dimensions et de la charge des ions positifs formant le nuage électronique. Plus l'ion est petit, plus il est fixé, plus la solution est stable. Si la charge du cation est grande, les forces d'attraction dominent, la suspension floccule. La figure suivante représente la micelle tapissée d'ions OH⁻ autour desquels gravitent les ions H⁺ attirés par la charge négative de la surface du noyau.

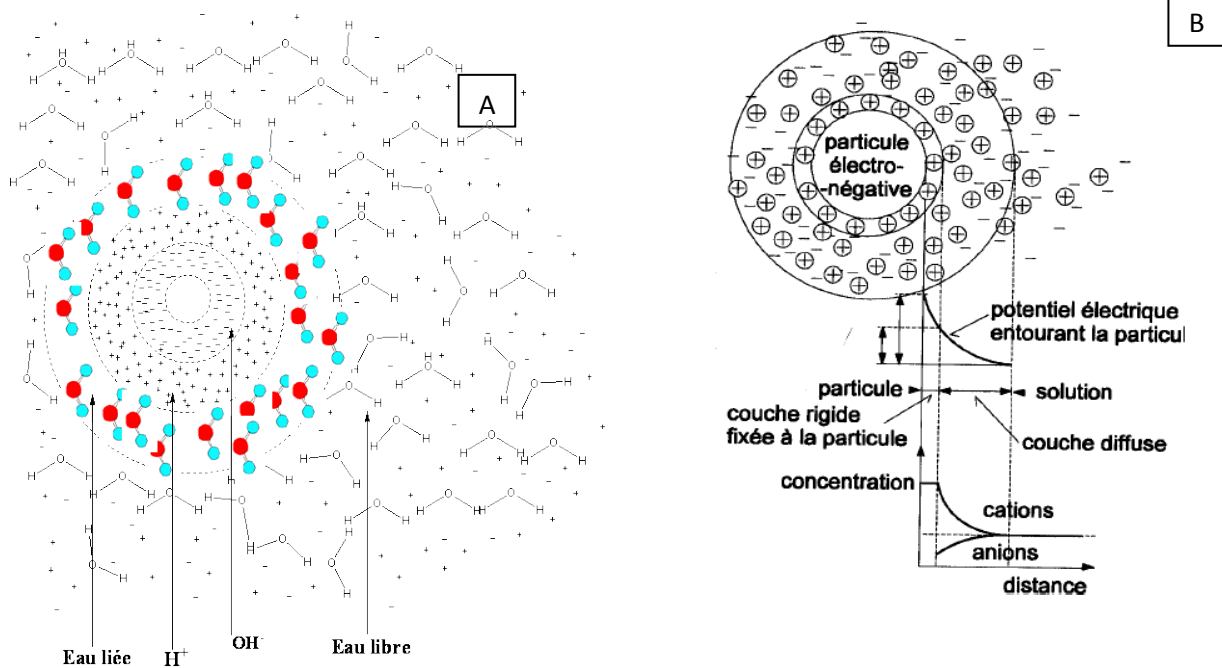


Figure III.5 : A) Représentation schématique de la micelle argileuse, B) Distribution des ions autour d'une particule d'argile. Schéma des couches [66].

Pour la montmorillonite, la charge est due d'une part, à la dissociation des groupes hydroxyles de bordure (phénomène intervenant pour 20% dans la charge globale des particules) et d'autre part, à des substitutions au niveau de la couche octaédrique, provoquant un déficit de charge [77].

Lorsque ces particules se déplacent dans l'eau, on peut obtenir une suspension stable lorsque les forces électrostatiques sont supérieures aux forces d'attraction moléculaire. L'argile est alors défloculée. Dans le cas contraire, les particules s'attirent et forment des agrégats. Il y a alors floculation.

➤ Mode opératoire

Il s'agit tout d'abord de mettre en suspension 4g d'argile sèche de granulométrie égale à 0,2 mm dans 100ml d'eau avec 0,2 g d'oxyde de magnésium (MgO). La suspension obtenue est laissée au repos pendant 24 heures. la colloïdalité est donnée par l'expression suivante :

$$Co = 100 - V \quad (7)$$

Avec

Co : Colloïdalité en %.

V : Volume de l'eau surnageant en ml.

100 : Volume d'eau en ml.

Le résultat obtenu est :

Colloïdalité = 57%

En comparant ce résultat avec ceux obtenus par d'autres chercheurs [72], nous pouvons dire que la colloïdalité peut être favorisée par la finesse des particules.

III.4.4. Analyse granulométrique

La distribution de taille des grains a été déterminée par la méthode de sédimentométrie. Cette dernière est un procédé dynamique permettant la séparation des fractions inférieures à 500µm. Son principe est basé sur la dispersion puis la précipitation des particules argileuses au sein du fluide. La sédimentation des particules dispersées obéit à la loi de Stokes.

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

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_p^3 (\rho_s - \rho_f) \cdot g = 6 \cdot \pi \cdot R_p \cdot \eta \cdot V \quad (8)$$

D'où

$$V = \frac{2}{9} \cdot R_p^2 \left(\frac{\rho_s - \rho_f}{\eta} \right) \cdot g \quad (9)$$

Avec :

V : Vitesse des particules (cm.s⁻¹)

R_p : Rayon des particules (cm)

ρ_s : Masse volumique de l'argile (g.cm⁻³)

ρ_f : Masse volumique du fluide (g.cm⁻³)

η : Viscosité du fluide (eau) (g.cm⁻¹.s⁻¹)

g : accélération de la pesanteur (cm.s⁻²)

La formule de Stokes confirme que les vitesses de chute sont fonction des dimensions des particules. C'est ainsi que les particules se déposent par ordre de grosseur.

➤ Mode opératoire

La méthode utilisée est la méthode de la pipette dite de ROBINSON (figure III.2) [58] qui consiste à disperser 10g d'argile de granulométrie égale à 1mm dans un mélange de 150ml d'eau distillée et 11ml de défloculant qui est le pyrophosphate de sodium à 4%.

La suspension obtenue est alors portée à ébullition.

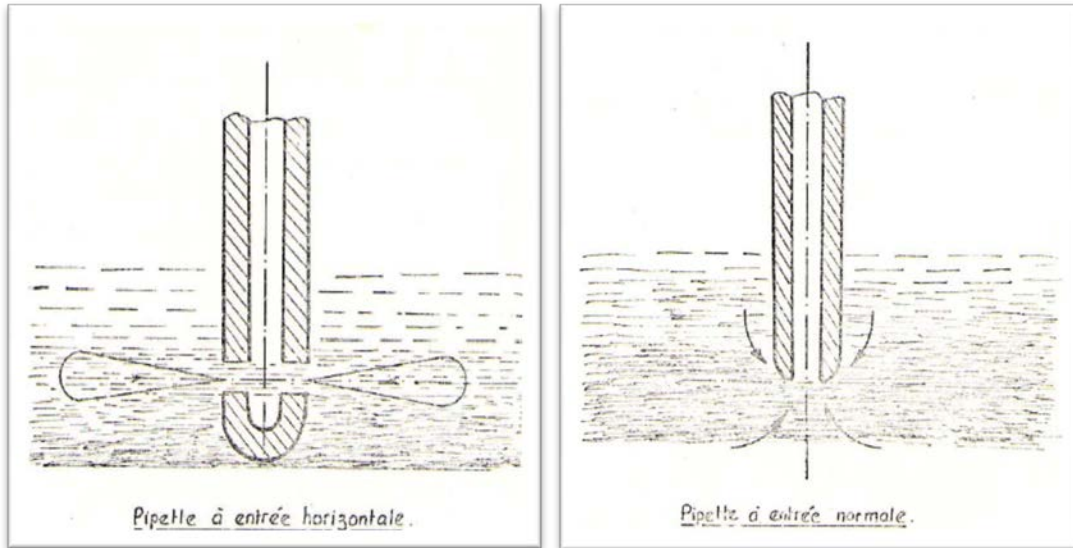


Figure III.6 : Pipette de ROBINSON et pipette à entrée normale.

Après refroidissement, la suspension dispersée est versée sur le tamis 500 μm . Le refus du tamis qui représente la fraction comprise entre 1 et 0,5 mm est lavé sous un jet d'eau distillée pour faire séparer la fraction supérieure à 500 μm et les autres fractions.

Le liquide de lavage étant ajouté à la suspension, nous complétons le volume à 1 litre puis nous agitons énergiquement le contenu du cylindre pendant 2 à 3 minutes. Le cylindre de sédimentation est gardé dans un bain thermostaté. Le temps et la profondeur des prélèvements dépendent des dimensions des particules de la fraction. La pipette de ROBINSON utilisée (figure III.6) pour les prélèvements entraîne par aspiration les particules se trouvant au voisinage du plan des orifices. Elle permet de prélever un volume quelconque de suspension à la profondeur désirée sans mettre en mouvement les tranches situées à d'autres profondeurs qui auraient pu être entraînées par turbulence comme dans le cas d'une pipette normale [59]. Après séchage à 105-110 °C des différentes tranches prélevées, nous calculons, pour chacune d'elles, la teneur en % à l'aide de la formule suivante :

$$X\% = \frac{(m - 0,0066) \cdot V_0 \cdot 100}{M \cdot V} \quad (10)$$

Avec

M : Masse de l'échantillon (g),

m : Masse de la fraction après séchage (g),

V : Volume prélevé (ml),

0,0066 : Masse du défloculant utilisé (g),

V_0 : Volume de la suspension dans le cylindre (ml).

Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le tableau III.1.

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

Diamètre des particules	Répartition des particules argileuses en % en fonction de leurs dimensions en μm								
	>500	500-250	250-100	100-50	50-20	20-10	10-5	5-2	<2 μm
Répartition en %	3	3	6,7	3,7	4,6	5	5,2	13,8	55

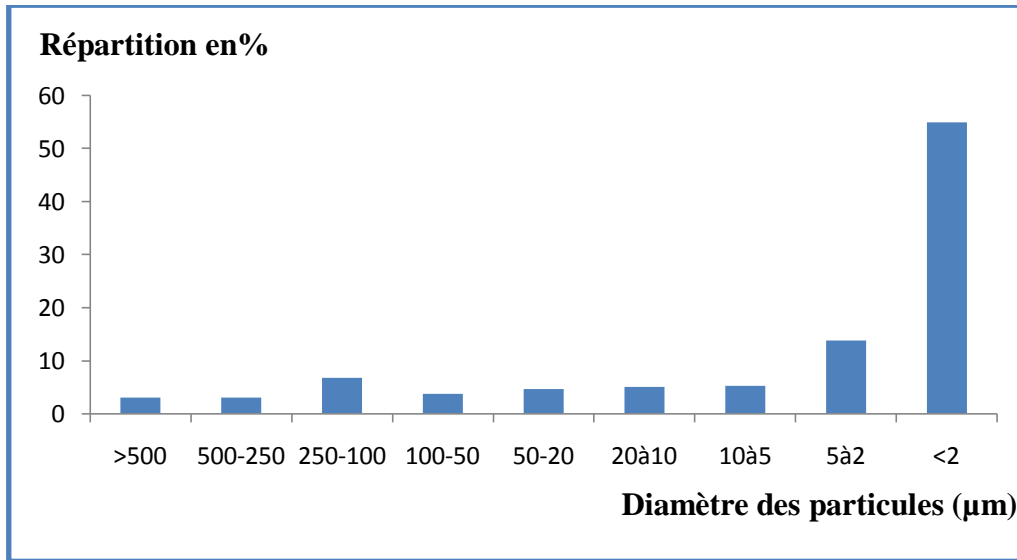


Figure III.7 : Répartition des particules argileuses en % en fonction de leurs dimensions en µm.

D'après ces résultats, nous voyons que la fraction inférieure à 2µm prédomine sur toutes les autres dans ce matériau (la bentonite utilisée elle est riche en montmorillonite). Pour la sphère équivalente nous pouvons définir un diamètre d_p des particules ayant la même surface spécifique que la particule argileuse.

$$d_p = \frac{\sum X_i}{\sum \frac{X_i}{d_i}} \quad (11)$$

Avec :

X_i : La fraction massique de produit recueilli entre deux tamis consécutifs.

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

Le résultat obtenu est le suivant :

$$d_p = 3,05 \mu\text{m}$$

III.4.5 Détermination de la capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique constitue un paramètre opérationnel permettant de donner une estimation du nombre global de sites d'échange présentés par les substrats solides, celui-ci étant avant tout spécifique à la méthode de détermination mise en œuvre et du cation compétiteur utilisé. Il convient toujours de préciser le type de cation employé dans ce genre d'étude.

Les CEC des substrats naturels dépendent directement de la composition géochimique des particules et notamment de la nature et des propriétés adsorbantes des minéraux argileux qui les constituent. Du fait de leur structure en feuillets, les argiles constituent une fraction géochimique susceptible d'être fortement impliquée dans des réactions d'échange cationique (Malher, 1985) [78].

L'échange de cations est généralement attribué à la création de charges négatives à la surface de particules argileuses.

Ces charges négatives ont pour origine essentielle:

- Les déficiences électriques provoquées par les cassures de feuillets donnent naissance à des sites positifs ou négatifs selon la nature de la liaison.
- Des défauts de structure provenant de la substitution d'atomes à l'intérieur du réseau.
- Les atomes d'hydrogène des groupements OH extérieurs qui peuvent être remplacés par des cations échangeables.

Le remplacement partiel des cations Al^{3+} par des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} , dans la couche octaédrique et la substitution isomorphique des cations Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique confère à la montmorillonite une capacité d'échange élevée.

Il existe un certain ordre d'affinité lié à la fois à la taille et à la charge des ions.

$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Mg^{++} < Ca^{++} < Ba^{++} < Cu^{++} < Al^{++} < Fe^{++}$

➤ Technique expérimentale

L'échangeur est caractérisé par deux grandeurs essentielles :

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

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

La méthode utilisée est celle de SCHOLLENBERGER [66]. Cette méthode consiste à déplacer tous les cations par une solution normale d'acétate d'ammonium (pH = 7) dont l'excès est éliminé par une solution d'alcool éthylique à 95%. Cette première percolation permettra de déceler les éléments de type Mg^{++} , Na^+ , Ca^{++} et K^+ dosés par absorption atomique.

Dans la seconde percolation, le sel utilisé est le chlorure de potassium 1N. Ce second sel déplacera le précédent qui sera dosé pour la connaissance de la capacité totale d'échange (T). La colonne de percolation est schématisée par la figure III.8.

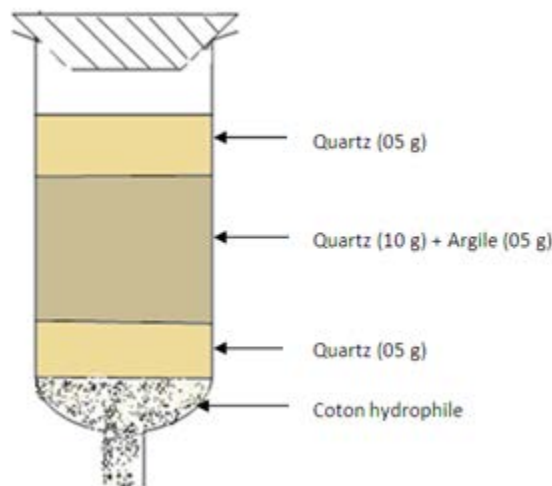


Figure III.8 : Préparation de la colonne de percolation.

➤ Résultats expérimentaux et interprétation

Les résultats obtenus sont mis en évidence par le tableau III.2 ci-dessous.

Tableau III.2: Valeurs de la capacité d'échange totale.

Elément	Echantillon (meq/100g)		
	Bentonite de Maghnia (La Roussel)	Bentonite de Maghnia (Hammam Boughrara)	Bentonite de Mostaganem
	Résultats obtenus	Résultats trouvés par (Seghairi, 1998)[79]	Résultats trouvés par (Seghairi, 1998)[79]
Na ⁺	36,7	36,2	7,8
Mg ⁺⁺	46,0	12,8	8,1
Ca ⁺⁺	11,0	30,6	46,7
K ⁺	27,0	9,5	6
S (Teneur en cations échangeables)	120,7	89,1	68,6
CET (Capacité d'échange totale)	122,3	-	-

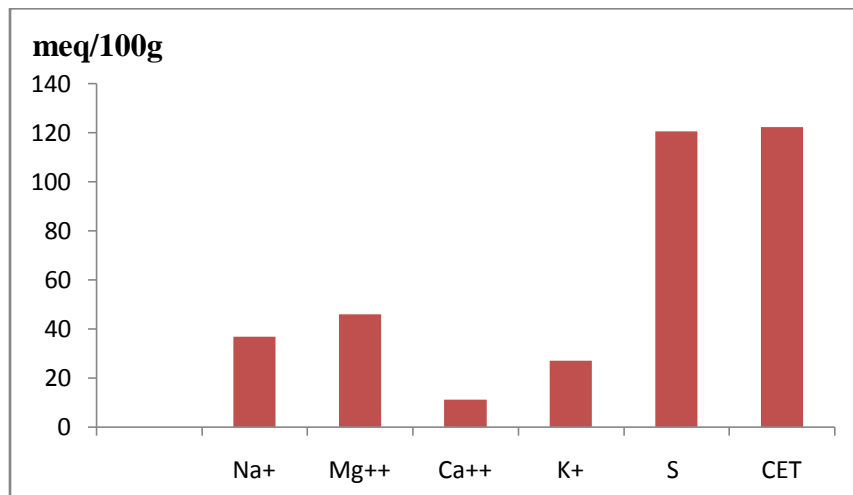


Figure III.9 : Valeurs de la capacité d'échange totale.

Le magnésium est l'élément échangeable prépondérant dans l'argile ($Mg^{2+} = 46,0$ meq/100g). Cette quantité est quatre fois plus grande que celle du calcium ($Ca^{2+} = 11,0$ meq/100g). Pour les cations monovalents, nous constatons que l'élément le plus prépondérant est le sodium ($Na^{+} = 36,7$ meq/100g).

Les éléments échangeables prépondérants dans l'argile utilisée sont donc le Magnésium et le Sodium.

La capacité d'échange totale (CET) est supérieure à la somme des cations échangeables (S). La différence (CET-S) est de 1.6 meq/100g de produit sec.

Cette différence (CET-S) peut être due :

- soit à la méthode utilisée (méthode dynamique),
- soit aux sels employés dont la dimension des molécules sont relativement élevée,
- soit à la présence probable d'autres cations tels que Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , ...

III.4.6 Détermination de la surface spécifique

a) Généralités

La surface spécifique d'un solide est une propriété physique essentielle de son état de surface. Elle correspond à la surface disponible par unité de masse de solide pour l'adsorption de solutés. C'est une des caractéristiques physico-chimiques qui conditionne la sorption des contaminants. La connaissance de cette grandeur est donc primordiale dans le cadre de notre étude. C'est de plus un paramètre indispensable à la détermination des constantes d'acidité et des constantes de complexation de surface des particules [17]. Plus la surface spécifique est grande, plus les poudres peuvent être considérées comme réactives [80].

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la surface spécifique d'un solide. [17]

Dans le cas de certains aluminosilicates dont la composition chimique et la structure cristallographique sont parfaitement connues (exemple de la montmorillonite), la détermination de la surface spécifique peut se faire à partir de la caractérisation cristallographique du minéral par analyse de diffraction des rayons X. Cette méthode physique de détermination est néanmoins d'un usage très limité puisqu'elles ne peuvent s'appliquer qu'à un type précis de solides présentant une grande homogénéité et une géométrie connue. C'est pourquoi, pour de nombreux substrats, et en particulier dans le cas des particules naturelles constituées de matériel hétérogène complexe le plus souvent amorphe, on a recours à un mode de détermination basée sur la mesure de la quantité d'un gaz non polaire adsorbé à la surface du solide : il s'agit de la méthode BET selon les initiales du nom de ses auteurs : Brunauer, Emmet et Teller.

L'hypothèse principale de cette technique est l'adsorption multicouche avec, pour chacune d'elles, un équilibre obéissant à la théorie de Langmuir. Le gaz le plus couramment utilisé est l'azote ; l'isotherme d'adsorption est alors réalisée à -196°C . D'autres auteurs remettent en cause l'évaluation de la surface spécifique par adsorption d'azote en raison de la microporosité présentée par le solide. Cela a été évoqué par Murray et Quirk (1990) à propos de la caractérisation de minéraux argileux et d'échantillons de sols riches en aluminosilicates.

Il n'existe donc pas de méthode standard type de détermination de la surface spécifique d'un solide. Il convient d'opter pour la technique qui semble la mieux adaptée à la structure et aux caractéristiques minéralogiques du solide à caractériser [80].

Nous avons choisi de déterminer la surface spécifique de notre bentonite selon la méthode BET. La surface spécifique est mesurée par adsorption de N_2 à 77K où la méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécules de ce gaz à la surface de l'échantillon.

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

Lorsque l'équilibre en pression est atteint, après adsorption du gaz sur l'échantillon, la variation des volumes d'azote injectés ($V_1, V_2 \dots$) en fonction des rapports de pression (P_1/P_0 ,

P_2/P_0 ...) permet, par son exploitation à l'aide de la théorie BET, de déterminer la surface spécifique et la distribution de pores de l'échantillon.

b) Méthode BJH d'adsorption et désorption

Les données des isothermes d'adsorption ou de désorption du gaz permettent le calcul du volume total des pores et la distribution en taille des pores se basant sur la méthode BJH (Barrett –Joyner et Halenda). La distribution en taille des pores déterminés à partir des données de la désorption d'azote et de la distribution obtenue à partir de la phase de l'intrusion de porosimètre à mercure décrivent de la même façon la structure des pores [73].

Pour avoir la mesure de la surface spécifique et la dimension des pores (volume et diamètre) on se base sur l'adsorption et la désorption d'un gaz (azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température (phénomène de la physisorption voir la figure III.10). Les gaz en dessous de leur température critique ont tendance à être adsorbés sur un solide, du fait des forces de Van der Waals et/ou de l'interaction dipolaire.

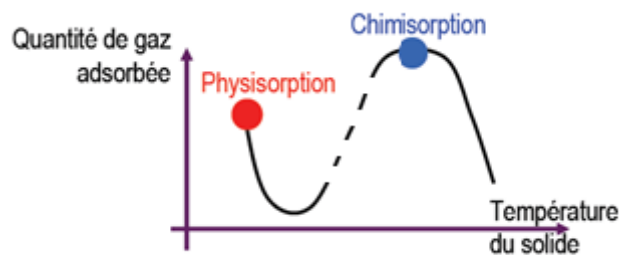


Figure III.10: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

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

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

- ➔ Surface spécifique BET.
- ➔ Surface spécifique Langmuir.
- ➔ Mesure du volume et de l'aire des microspores.
- ➔ Les isothermes d'adsorption et de désorption.
- ➔ Distribution des méso pores.
- ➔ Volume total des pores.

➤ Calcul de la surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre essentiel dans les processus d'adsorption, cependant cette mesure n'est généralement pas suffisante pour évaluer l'efficacité d'un adsorbant. La surface spécifique d'un matériau est la somme des surfaces spécifiques externes et internes. Lors de l'adsorption, une molécule (ou un atome) peut se fixer à la périphérie d'une particule, ou encore diffuser à l'intérieur de cette dernière pour s'adsorber à la surface des pores.

Il est donc évident que la distribution et le volume des pores influencent le processus

d'adsorption. Li et al (2002); ont montré, dans le cas de charbons actifs, qu'il existait un diamètre optimal pour que l'adsorption ait lieu : les pores doivent présenter un diamètre compris entre 1,3 et 1,8 fois le diamètre de l'adsorbat [80].

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

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide (dite équation BET) permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche (V_m). La surface spécifique est calculée d'après l'équation BET [73] :

$$\frac{1}{Q\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{Q_m \cdot C} + \frac{C-1}{Q_m \cdot C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (12)$$

Avec :

Q : quantité adsorbée en mmole/g.

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

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

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

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

$\frac{1}{Q_m \cdot C}$ conduit à la détermination Q_m et C

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

$$S_{BET} = Q_m N_a \delta \quad (13)$$

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

N_a : Nombre d'Avogadro $6,022 \cdot 10^{23}$ molécules/mol.

δ : L'aire de la section transversale occupée par chaque molécule de l'azote ($0,162 \text{ nm}^2$).

La molécule d'azote est caractérisée par une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$. Ces valeurs sont données pour une température de 77 K. Le domaine de validité de la transformée linéaire BET est limité aux valeurs allant de 0,02 à 0,35.

➤ **Evaluation de la microporosité : Méthode t-plot**

Les mesures de surface spécifique ont par conséquent été complétées par des analyses de porosité afin de connaître la distribution des pores, pour cela on fait appel à la méthode t-plot qui consiste à décrire l'épaisseur statistique (E_s , des couches adsorbées en fonction de la pression relative P/P_0). Le principe de cette méthode appliqué à la bentonite brute repose sur la comparaison de l'isotherme de l'échantillon étudié à celle d'un échantillon de référence non poreux à la même température: si le matériau étudié est non-poreux, alors la fonction $Q=f(E_s)$ est une droite passant par l'origine [81,82].

En revanche, si le matériau présente une microporosité, la linéarité de cette fonction ne s'observe qu'à partir d'une certaine valeur de E_s , et la droite ne passe pas par l'origine. Dans les deux cas, la surface est proportionnelle à la pente de la droite. Dans le second cas, la quantité de l'adsorbât accessible aux micropores est atteinte en extrapolant la portion linéaire

jusqu'à l'axe des ordonnées. Il faut souligner aussi que le choix de l'échantillon de référence est très important et repose sur la valeur de C_{BET} et sur la structure.

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

$$E_s = \left[\frac{13,99}{0,34 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0,5} \quad (14)$$

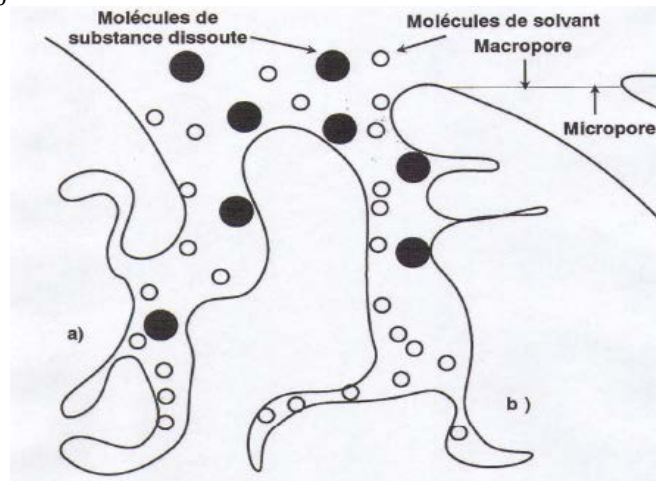


Figure III.11 : Schéma représentatif de la porosité des adsorbant : a) Zone accessible aux molécules de solvant et aux molécules dissoutes, b) Zone accessibles seulement aux molécules de solvant.

La surface spécifique joue un rôle important, on peut aller jusqu'à $2500\text{m}^2/\text{g}$. Au-delà, les pores sont trop petits et ne permettent pas d'adsorption des molécules contenues dans l'eau.

c) Technique expérimentale

Les isothermes d'adsorption de l'azote de l'échantillon de bentonite ont été obtenues sur un appareil TRISTAR 3000 (Micromeritics). Approximativement $0,74\text{ g}$ d'échantillon a été dégazé à 200°C pendant 24 heures sous un vide poussé. Une isotherme a été alors obtenue à la température de l'azote liquide ($77,3\text{K}$) (figure III.12). Sa transformée BET et la distribution de la taille des pores sont représentées respectivement par les figures III.13 et III.14. Cette dernière est déterminée à partir de la phase d'adsorption de l'isotherme d'adsorption de l'azote (méthode BJH).

La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode BET, dans le domaine

$0,02 \leq P/P_0 \leq 0,35$. Le volume des micropores, la surface spécifique des micropores et la surface externe, principalement la surface des mésopores ont été déterminés par la méthode t-plot [17,82]. La différence entre la surface spécifique BET et la surface spécifique externe est désignée comme étant la surface spécifique des micropores.

d) Calcul de surface spécifique par la méthode de BET

Les isothermes d'adsorption de type II et III peuvent être décrites par une théorie proposée par BET [2], basée sur une adsorption en multicouche où chacune des couches obéit à la théorie de Langmuir.

Le modèle de BET a été initialement établi avec l'hypothèse d'un nombre infini de couches:

$$n = \frac{n_m KP}{(1 - P/P_s)[1 - (P/P_s) + KP]}$$

Avec:

n_m : la capacité d'adsorption dans la première couche en contact avec le solide, K la pente initiale.

Notons que le modèle de BET peut aussi représenter une isotherme d'adsorption de type III avec une valeur K suffisamment faible.

Nous traçons la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. L'allure de la courbe obtenue est schématisée par la figure III.12

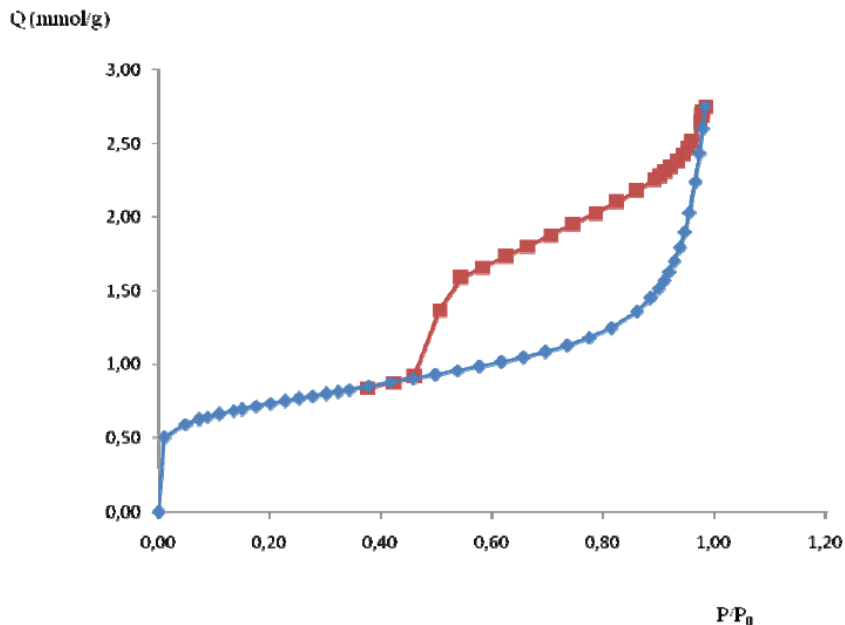


Figure III.12: Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute.

L'isotherme obtenue est de type IV. Pour déterminer donc Q_m , nous nous basons sur l'équation de BET ci-dessous.

$$\frac{1}{Q\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{Q_m \cdot C} + \frac{C-1}{Q_m \cdot C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \tag{15}$$

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

$$0,02 \leq \left(\frac{P}{P_0}\right) \leq 0,35$$

Chapitre III : Caractérisation de la bentonite brute

Le tableau III.2 (donné en annexe N°01) regroupe les valeurs nécessaires au du graphe schématisé par la figure III.13

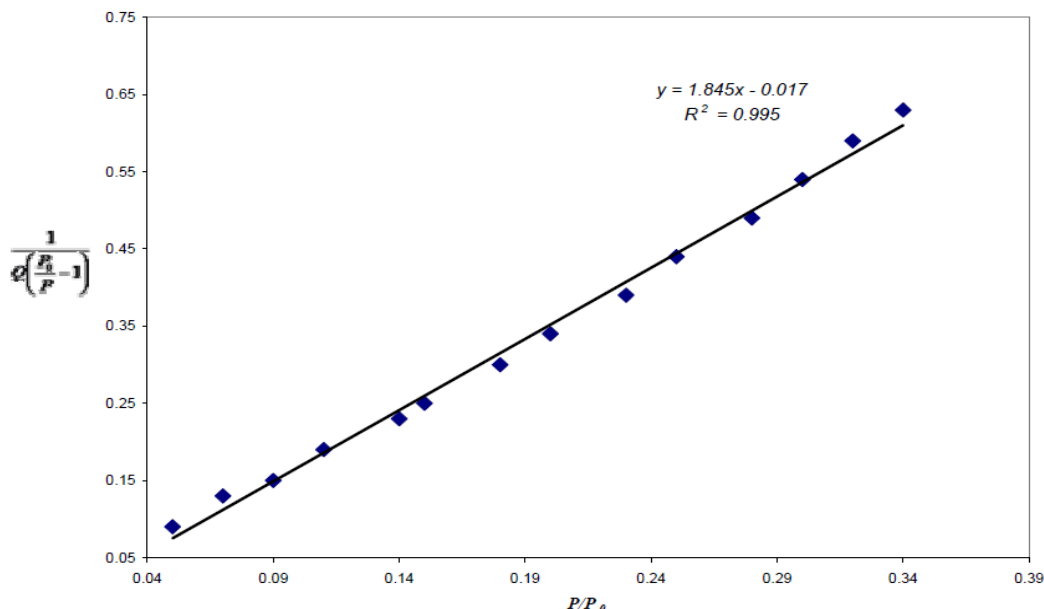


Figure III.13 : Transformée BET

L'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m.C}$ nous donne une valeur de -0,017. La détermination de la pente de cette droite donne une valeur $\frac{C-1}{Q_m.C}$ égale à 1,845. Nous obtenons alors $C = -121,67$ et $Q_m = 0,55$ mmol/g.

La surface spécifique calculée à partir de l'équation III.13 conduit au résultat suivant:

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

Le tableau III.3 ci-dessous, récapitule l'ensemble des données obtenues par l'adsorption d'azote sur un échantillon d'argile Roussel à l'état brut :

Tableau III.3 : Résultats de l'analyse par adsorption d'azote sur la bentonite.

Caractéristiques	Grandeurs	Valeurs
Surface (m ² /g)	Surface spécifique à p/p ₀ =0,293	56
	Surface spécifique BET	56
	Surface spécifique externe	26
	Surface des micropores	31
	Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des pores	42
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des pores	68
Volume (cm ³ /g).10 ³	Volume des micropores par t-plot	24
	Volume de pore cumulé par adsorption BJH des pores	90
	Volume de pore cumulé par désorption BJH des pores	100
Taille des pores(Å)	Diamètre moyen des pores par adsorption BJH	85
	Diamètre moyen des pores par désorption BJH	59

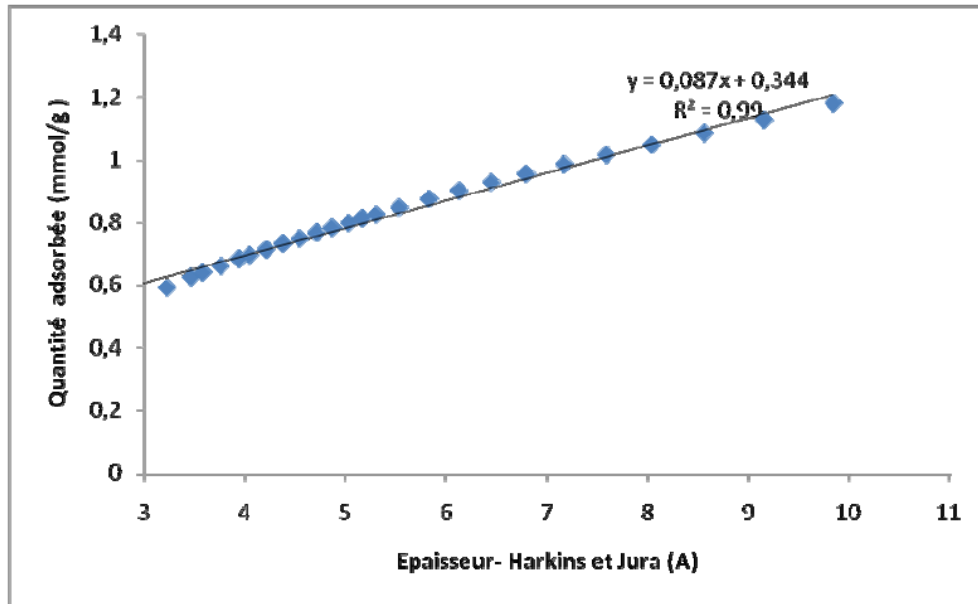


Figure III.14 : Courbe de la méthode t-plot de la bentonite brute.

Toutes les grandeurs physico-chimiques caractérisant la bentonite étudiée sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau III.4 : Propriétés de l'argile brute.

	Masse volumique ρ_B (g/cm ³)	pH	Colloïdalité (%)	granulométrie d_p (μm)	Surface spécifique S_{BET} (m ² /g)	Capacité d'échange cationique CEC (meq/100g)
Bentonite de Maghnia (La Roussel)	2,75	10,24	57	3,05	56,44	Mg ²⁺ = 46,0 Na ⁺ = 36,7
Bentonite de Maghnia (Hammam Boughrara)[79]	-	6,2	-	-	80	Mg ²⁺ = 12,8 Na ⁺ = 36,2
Bentonite de Mostaganem[79]	-	9,1	-	-	65	Mg ²⁺ = 8,1 Na ⁺ = 7,8
Bentonite de Sig	2,094	-	-	-	-	-

Conclusion

Les valeurs indiqués dans le tableau III.3, caractérisant les propriétés micro structurales de la bentonite brute, montrent que ce matériau est méso poreux ; car nous avons un faible volume microporeux de $24,3 \cdot 10^{-3}$ cm³/g, et une surface spécifique égale à 56,44 m²/g. La différence des volumes et des diamètres des pores s'explique aussi par le fait que l'isotherme de désorption dans la détermination de la distribution de la taille des pores est influencée par la forme des pores (bouteille d'encre, ...), quand la pression est réduite, le liquide s'évaporera des larges pores, mais les pores ayant des canaux étroits restent remplis, ce qui donne des valeurs différentes de la taille des pores pour les deux branches d'adsorption.

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

III.5. Analyse chimique et structurale

III.5.1. Les techniques d'analyses

Les techniques d'analyse des argiles sont éminemment diversifiées en fonction des buts poursuivis et des utilisations fondamentales ou appliquées. La caractérisation de n'importe quel matériau argileux commence par celle de sa composition chimique et minéralogique ainsi que de ses textures et structures. Ces informations forment la base de la connaissance des minéraux et matériaux argileux. A partir des compositions chimiques, des phases minérales engagées ainsi que des fabriques, on peut déduire ou prévoir les propriétés physiques et chimiques, les reconnaître, les discriminer et les expliquer. En raison de la géométrie non isométrique des particules argileuses, n'importe quel corps argileux constitue, en effet, un système habituellement hétérogène à toutes les échelles d'observation, il en résulte un certain degré d'anisotropie des propriétés chimiques, physiques, environnementales et comportementales [83].

a). La caractérisation des minéraux argileux par la diffraction des rayons X (DRX)

➤ Généralités et principe

Cette méthode d'analyse conserve tous ses avantages depuis les années '50, car elle est aisée et rapide à mettre en œuvre. Les minéraux argileux se différencient des phyllosilicates traditionnels (mica ou talc) par une taille plus petite et par un état plus hydraté. La caractérisation par DRX peut être réalisée à partir de l'analyse d'une poudre sèche et désorientée du matériau : le diffractogramme obtenu permet l'identification de toutes les réflexions dans le cas d'une phase monominérale, mais elle est plus délicate à assurer en cas de mélange. L'autre méthode de préparation et d'analyse nécessite la confection d'agrégats orientés, ceux-ci sont confectionnés sous la forme d'un film argileux, de quelque 40 microns d'épaisseur, dans lequel toutes les particules sont orientées parallèlement au support, avec leur axe cristallographique perpendiculaire à ce dernier; le diffractogramme qui en résulte est simplifié [83].

L'analyse des minéraux argileux a été faite par diffraction des rayons X (DRX). L'identification des phases a été réalisée à l'aide des fichiers ASTM.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde ($0,1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. On utilise un rayonnement électromagnétique en cuivre dont la longueur d'onde est $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$.

Ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émission de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (16)$$

Où

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h,k,l (Å)

θ : Angle de diffraction (°)

La valeur de d_{hkl} dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

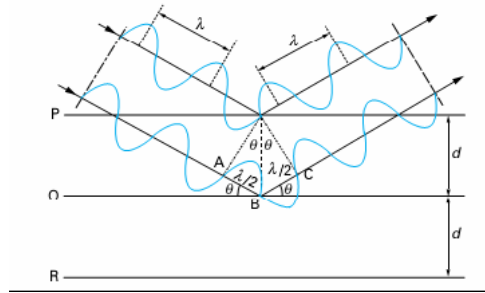


Figure III.15: Principe de la diffraction

Les angles de diffraction et distances inter-réticulaires de quelques phases argileuses et impuretés selon la norme ASTM sont représentés dans le tableau III.3 (voire annexe N°01).

➤ Appareillage et conditions expérimentales

Le diagramme de DRX a été obtenu à l'aide d'un diffractomètre «X'PERT PRO MPD» Philips équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre. Le détecteur interfacé est de type à gaz xénon.

Le porte-échantillon possède deux mouvements de rotation et un mouvement de translation. L'une de ces rotations permet de régler l'angle d'incidence α du faisceau alors que l'autre, contrôlée à l'aide d'un moteur, fait tourner l'échantillon pendant l'acquisition autour d'un axe normal à sa surface, ce qui permet une répartition aléatoire de l'orientation des cristallites. Le mouvement de translation assure pour sa part le positionnement de l'échantillon de sorte que sa surface intercepte le faisceau de rayons X incident sur l'axe de rotation du montage. Les diagrammes en réflexion asymétrique qui sont alors obtenus présentent, après calibration, une précision angulaire suffisante pour effectuer des affinements structuraux [27]. Le domaine angulaire balayé est alors compris entre 0 et 100° en 2θ (angle d'incidence), Step size en 2θ est 0,03°. La radiation αK du cuivre (de longueur d'onde =1,54056Å) utilisée a été produite sous une tension de 40 kV et une intensité de 55 mA, le filtre utilisé est en Nickel, la température d'analyse elle est de 25°C.

b) Analyse chimique par la fluorescence X

La méthode d'analyse par fluorescence X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en oeuvre, sa faculté de doser plusieurs éléments sur la même préparation et la grande universalité des éléments dosables. C'est une méthode non destructive qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon.

Cette technique est considérée comme fiable lorsqu'il s'agit d'échantillons présentant une bonne homogénéité. Dans le cas contraire, pour un même échantillon, plusieurs analyses sont nécessaires suivies d'une analyse statistique [27].

c) Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. L'absorption des infrarouges résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales.

La spectroscopie d'absorption IR est donc une méthode physique rapide, économique et non destructive, couramment utilisée en analyse structurale [27].

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Cette technique présente des avantages inhérents par rapport à la spectroscopie dispersive :

- en IRTF, toutes les fréquences de la radiation IR émise sont reçues par le détecteur simultanément. Au contraire, dans les spectromètres classiques, le spectre est enregistré en mesurant l'intensité pour chaque nombre d'onde sélectionné par le monochromateur. L'enregistrement d'un spectre est donc beaucoup plus rapide en IRTF.
- Les ouvertures des faisceaux utilisés en IRTF sont plus larges que celles permises par l'emploi d'un monochromateur. L'intensité reçue par le détecteur est donc supérieure, ce qui améliore le rapport signal/bruit.

Compte tenu de ces deux propriétés de l'IRTF, il est possible d'enregistrer l'ensemble du spectre IR ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) en 20 ms environ avec une résolution de 4 cm^{-1} [73].

➤ Technique expérimentale de la Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Le spectre IR de matériau étudié a été réalisé à l'aide d'un spectromètre de marque Perkin Helmer à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en KBr. Cette méthode consiste à préparer des pastilles fines, à partir de la poudre à analyser et du KBr. Les échantillons en poudre sont préalablement broyés pendant 5 minutes et le KBr est séché pendant au moins 24 heures à 120°C . La pastille est préparée avec un mélange de 95% massique de KBr et 5% de l'échantillon à analyser ; elle est ensuite pressée à 10 torr/cm^2 pendant 2 minutes.

III.5. 2. Résultats des analyses chimique et structurale

a) Résultats expérimentaux et interprétation des analyses chimiques par la fluorescence X

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

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

Chapitre III : Caractérisation de la bentonite brute

Tableau III.5 : Analyse chimique par fluorescence X.

Composition chimique en (%)	Perte au feu (%)	Somme des conc. (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
Bentonite de la Roussel	14,32	99,99	48,09	12,80	0,52	8,22	0,21	0,83	2,02	0,02	0,36	12,60
Bentonite de Hammam boughrara [Bendjama, 1982]	-	-	58,61	21,18	1,23	5,33	-	1,05	1,50	-	-	2,22
Bentonite de Mostaganem [Bendjama, 1982]	-	-	64,63	14,35	4,02	3,35	-	1,01	1,50	-	-	3,44

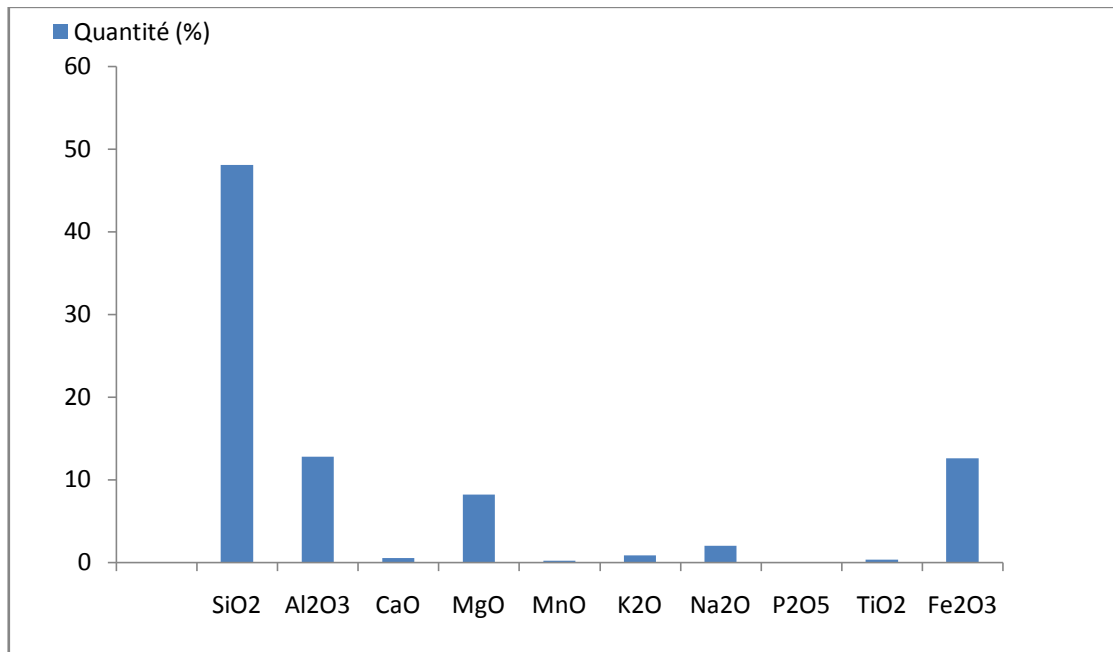


Figure III.16 : Analyse chimique par fluorescence X.

Il ressort de l'examen des résultats regroupés dans le tableau III.5 que :

- ✓ Le rapport SiO₂/Al₂O₃ de la bentonite égal à 3,75 peut être expliqué par la grande teneur en SiO₂ (silice libre). La montmorillonite, dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2:1), a par ailleurs une teneur en silice très importante, ce qui conduit à un rapport massique SiO₂/Al₂O₃ entre 2 et 4 [18].
- ✓ Les teneurs en MgO, Na₂O et K₂O sont élevées, le magnésium, le sodium, et le potassium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

b) Interprétation des résultats réalisées par la Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les interprétations sont basées sur le spectre infrarouge présenté par la figure III.17.

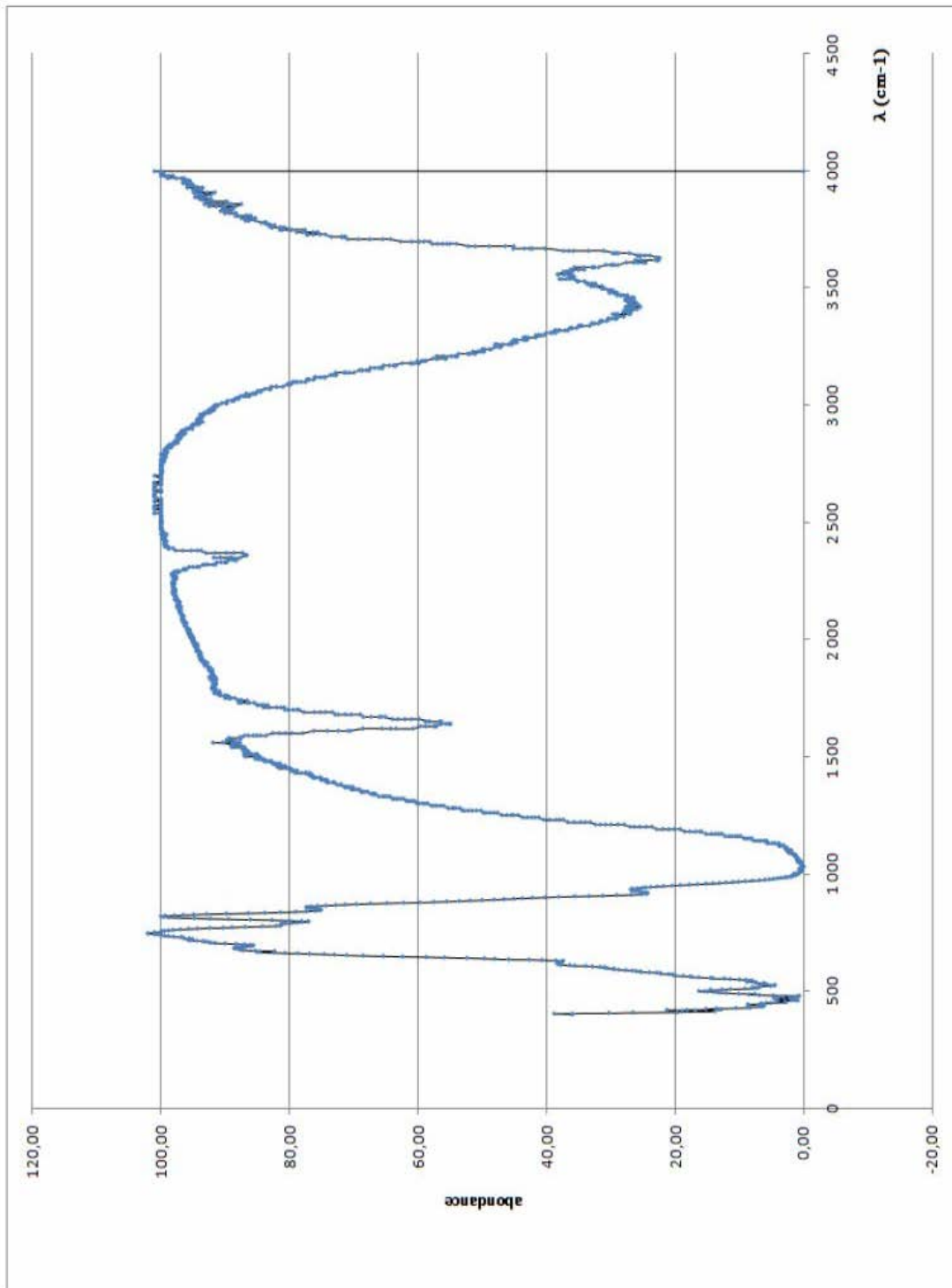


Figure III.17: Spectre-Infra Rouge de la Bentonite brute.

Donc nous distinguons des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines

✓ **Groupements OH**

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

Chapitre III : Caractérisation de la bentonite brute

- La bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée. La bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3440 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH⁻ de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1}).
- Les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande 3440 cm^{-1}
- La bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets.

✓ Liaisons Si-O

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

- La bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al³⁺) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

✓ Liaisons M(VI)-OH (M=Al, Mg, Fe)

Dans les montmorillonites, les vibrations Al(VI)-OH se manifestent à 920 cm^{-1} .

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

✓ Liaisons Si-O-M(VI)

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

c) Résultat de l'analyse et traitement du spectre et identification des minéraux argileux par DRX

La figure III.18 donne le spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute.

Après diffraction, nous obtenons un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Dans ce spectre, on peut convertir les valeurs angulaires en espace basal d (en angströms) en appliquant la Loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde λ (1,5406 cm^{-1}) de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident.

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

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

Le tableau III.4 (donné en annexe N°1) montre les angles de diffraction et les distances réticulaires de chaque composant. D'après ces résultats de la diffraction des rayons X, les phases cristallines majeures contenues dans la bentonite brute sont les minéraux suivants: la montmorillonite (M) et le quartz (Q) : SiO₂.

Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite (tableau III.5 donné en annexe N°01).

Chapitre III : Caractérisation de la bentonite brute

L'examen du diffractogramme d'un échantillon de bentonite brute, montre la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à $d = 4,46 \text{ \AA}$ et $2\theta = 19,91^\circ$ et des impuretés cristallines (quartz). Cela nous permet de nous assurer de l'identité du produit brut comme étant de la bentonite. Par contre, les pics à ($d=2,56 \text{ \AA}$, $2\theta=34,95^\circ$) et à ($d=1,68 \text{ \AA}$, $2\theta=54,91^\circ$) sont attribués à la présence de l'illite.

Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à ($d=3,34 \text{ \AA}$, $2\theta=26,72^\circ$) et à ($d=4,24 \text{ \AA}$, $2\theta=20,91^\circ$) comme impureté majeure dans la bentonite brute. La calcite à ($d=2,99 \text{ \AA}$, $2\theta = 29,89^\circ$) et ($d=2,28 \text{ \AA}$, $2\theta = 39,54^\circ$) existe en très faible quantité sur l'échantillon. Les réflexions à ($d=4,04 \text{ \AA}$, $2\theta=22,00^\circ$) et à ($d=1,54 \text{ \AA}$, $2\theta=60,04^\circ$) sur le spectre prouvent la présence de dolomite.

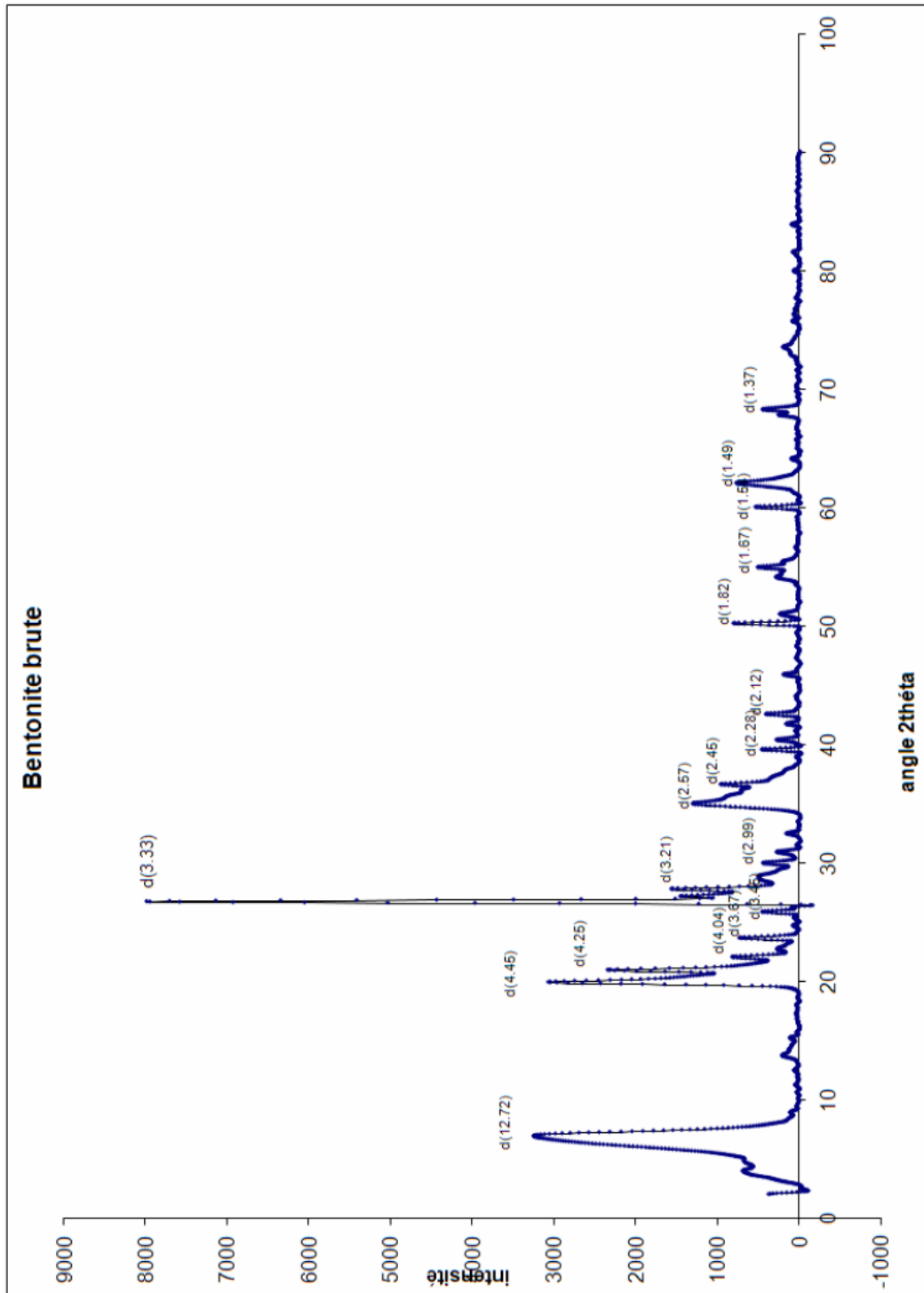


Figure III.18 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute.

L'identification de notre bentonite a été faite par comparaison avec 5 minéraux de référence de type montmorillonite donnés dans le tableau III.6, selon la méthode de «HANAWALT» [19].

Tableau III.6: les types de Monmorillonite

Type de montmorillonite	Formule chimique	Distances réticulaires
-------------------------	------------------	------------------------

Chapitre III : Caractérisation de la bentonite brute

Mont. 14 Å	$\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	13,6- 4,47- 3,34- 3,23
Mont. 15 Å	$\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	15,0- 5,01- 4,50- 3,02
Mont. 15 Å	$\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	13,6- 4,46- 3,13- 2,56
Mont. 18 Å	$\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	17,6- 9,00- 4,49- 1,50
Mont. 21 Å	$\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	21,5- 4,45- 3,15- 2,56

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

Conclusion

Le spectre de diffraction des rayons X de la bentonite brute nous montre que la montmorillonite est le minéral argileux le plus prépondérant, elle est caractérisée par un pic intense aux environs de l'angle ($2\theta=19,90^\circ$ $d= 4,48 \text{ \AA}$) et une série de pics d'intensité variable présentés dans le tableau III.6.

III.6.Méthodes d'analyse du comportement thermique

A.1). Analyse thermique différentielle (ATD)

➤ Principes

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. On enregistre, au cours d'un cycle thermique à vitesse contrôlée, la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température balayé. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement. La différence diminue ensuite plus ou moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint. L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endothermique ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux ; sachant que seuls sont caractérisables les phénomènes brutaux (non diffusifs). Les résultats des analyses ATD ne dépendent que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs.

A.2). Analyse thermogravimétrique (ATG)

➤ Principes

L'analyse thermogravimétrique (ATG) quant à elle consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles

Chapitre III : Caractérisation de la bentonite brute

obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués, les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément dans le même appareil [27].

A.3).Mode opératoire

L'ATD et l'ATG ont été effectuées simultanément entre 20 et 1100 °C à l'aide d'un dispositif de conception Hongroise : DERIVATOGRAPHE [66]. Celui-ci permet l'enregistrement simultané, en fonction du temps et à l'aide d'un papier photosensible, des courbes :

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

L'échantillon placé dans un creuset en Platine. Pour chaque acquisition, la masse de poudre d'échantillon 716mg et la vitesse de chauffe était de 10°C/minute.

B. Résultats expérimentaux et interprétation

B.1) Analyse thermique différentielle (ATD)

En général les argiles sont caractérisées en ATD par deux groupes de pics endothermiques. Le premier apparaît à une température inférieure à 300°C. Il est quelquefois composé de plusieurs pics élémentaires traduisant la présence de cations divalents en position interfoliaire tels que Ca^{++} et Mg^{++} . Le second est dû à la deshydroxylation. Il se manifeste sous forme d'un pic à partir de 500°C dans les minéraux à 7 Å et à plus haute température dans les minéraux à 10 Å pour lesquels la couche octaédrique est interne.

Sur la **figure III.19** nous présenterons le thermogramme de notre échantillon argileux. Cette courbe thermo différentielle fait apparaître les accidents caractéristiques des minéraux argileux.

On distingue trois pics pour la montmorillonite.

- entre 20 et 350°C, le thermogramme présente un maximum à 130°C. Il est dû au départ de l'eau hygroscopique et interfoliaire. Au niveau de cette première inflexion, on note de faibles perturbations dues à la présence de cations divalents (Ca^{++} et Mg^{++} ...)
- entre 640 et 740°C le thermogramme présente un maximum à 680°C. Il marque la déshydratation. Il s'agit du départ des premiers hydroxyles de la couche octaédrique.
- Enfin, la dernière inflexion se manifeste entre 810 et 920°C avec un maximum à 840°C. Elle ne s'accompagne d'aucune variation de masse et elle est due, comme l'ont suggéré GRIM et BRADLEY (1953) à la destruction ou au réarrangement du réseau. La réaction endothermique marquée entre 500 et 600°C indique la présence de quartz libre. En ce qui concerne l'illite, on note la présence de deux pics :
 - Le premier s'étale de 530 à 620°C avec un maximum à 605°C.
 - Le deuxième de 720 à 760°C avec un maximum aux environs de 740°C.

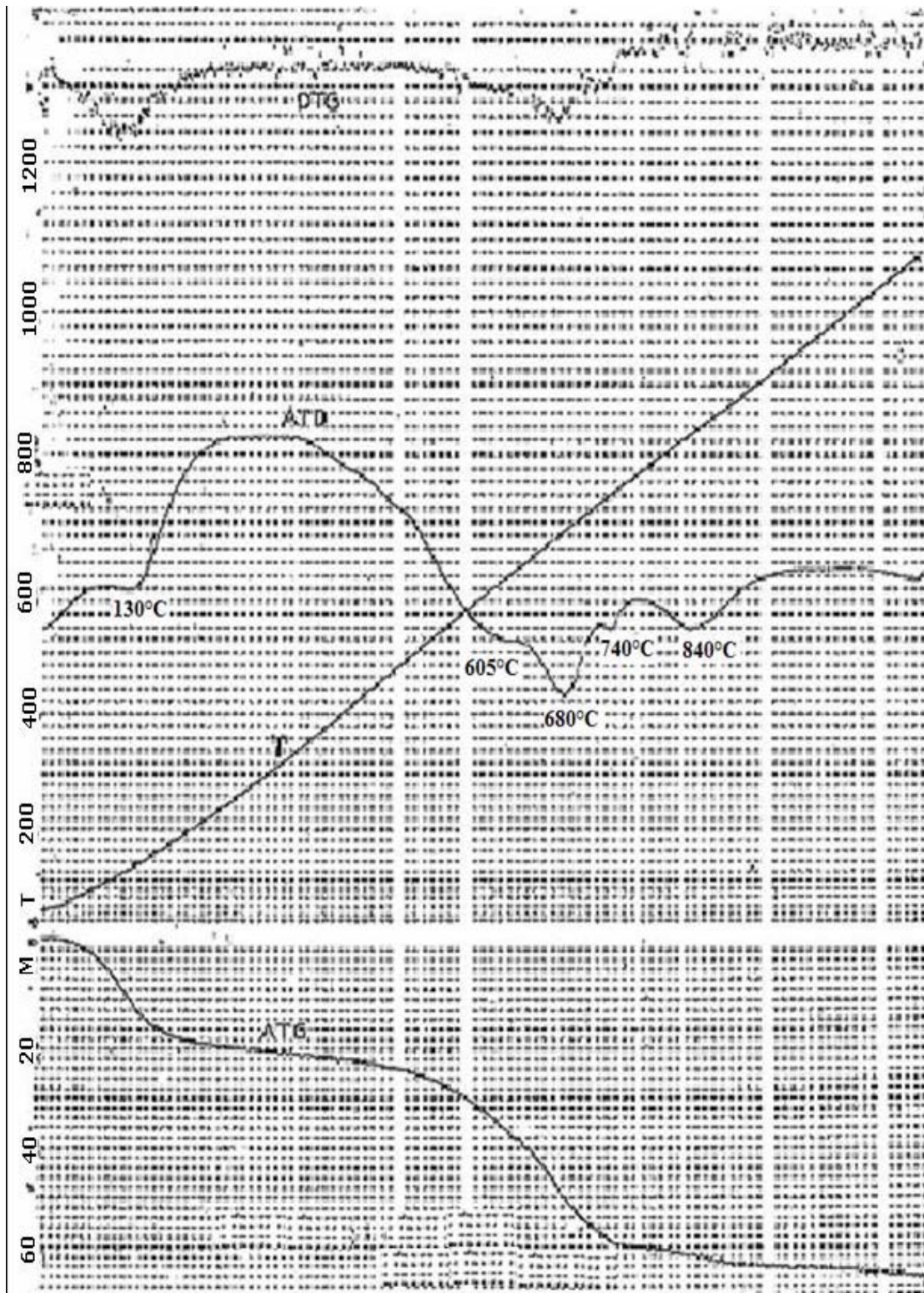


Figure III.19: Analyse thermique de la bentonite naturelle

B.2) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le thermogramme relative à notre argile, met en évidence trois pertes de masses successives une première de 3,16% entre 20°C et 260°C correspondant au départ de l'eau, une seconde faible et progressive d'eau jusqu'à 340°C, et une troisième de 5,58% débutant à

Chapitre III : Caractérisation de la bentonite brute

350°C et se terminant à 770°C correspondant au départ de l'eau de constitution. Le tableau III.7 représente les résultats de l'analyse thermique (ATG et ATD) de notre Bentonite.

Tableau III.7: Résultats de l'analyse thermique de l'échantillon de notre Bentonite.

Minérale	Première inflexion		Deuxième inflexion		Troisième inflexion
	T° de déshydrations (°C)	Perte en eau (%)	T° de déshydrations (°C)	Perte en eau (%)	T° de déshydrations et de destruction du réseau cristallin (°C)
Montmorillonite	20-350	3,16	640-740	5,58	819-920
Illite			530-620		720-760

c).Conclusion

Cette analyse nous a permis de déterminer la stabilité thermique de notre Bentonite naturelle. Elle a surtout permis de déterminer le taux d'eau de constitution dans la phase argileuse. En outre, l'examen de la figure III.19 nous amène à faire les constatations suivantes :

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

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons principalement étudié les propriétés physico-chimiques, chimiques et structurales de la bentonite (montmorillonite) de Maghnia. Pour mener à bien cette étude, plusieurs paramètres sont calculés et plusieurs analyses ont été réalisées. Nous avons notamment fait des mesures de masse volumique, de pH, de colloïdalité, de granulométrie, de surface spécifique et de capacité d'échange.

L'examen des différents résultats nous conduit aux conclusions suivantes:

- ✓ L'échantillon d'argile étudié correspond bien à une montmorillonite.
- ✓ La suspension d'argile de notre type de bentonite (montmorillonite argile riche en silice) développe un pH faiblement basique (10,24) s'explique par la forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux.
- ✓ L'argile étudiée est relativement plus lourde ($2,75 \text{ g/cm}^3$) par rapport aux autres argiles. Cela peut être dû à une concentration élevée en carbonates.
- ✓ La composition chimique déterminée à partir des différents oxydes dans l'échantillon montre qu'il s'agit d'une bentonite magnésique.
- ✓ La détermination des cations échangeables montre que les éléments échangeables prépondérants sont le Magnésium et le Sodium.
- ✓ la surface spécifique qui a été déterminée selon la méthode d'adsorption BET/N₂ largement décrite dans la littérature elle est de valeur de $56,44 \text{ m}^2/\text{g}$, par la méthode t-plot, nous avons trouvé une valeur du volume microporeux égale à $24,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, et le diamètre des pores calculé par la méthode BJH est égal à 85 \AA , ce qui montre qu'il s'agit d'un matériau méso poreux.

Chapitre III : Caractérisation de la bentonite brute

Et pour la deuxième étude ont fait la caractérisation par (Diffraction aux rayons X (DRX), fluorescence X, Spectroscopie infrarouge (FTIR)). Et aussi on a réalisé une analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG), et on conclure que :

- ✓ La DRX montre des pics intenses caractéristiques de la montmorillonite, notamment aux valeurs ($d = 4,46\text{Å}$, $2\theta = 19,91^\circ$), ($d = 3,19\text{Å}$ et $2\theta = 27,77^\circ$) et ($d = 3,76\text{Å}$ et $2\theta = 23,60^\circ$).
- ✓ La spectroscopie infrarouge présente des bandes de vibrations très caractéristiques des montmorillonites comme les élongations O-H entre $3200-3800\text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3440 cm^{-1} , Si-O à 1040 cm^{-1} .
Les vibrations $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ se manifestent à 920 cm^{-1} , et celles dues aux vibrations de déformation $\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}$ et $\text{Si-OMg}^{\text{VI}}$ à 528 et 478 cm^{-1} .
- ✓ La prépondérance de la montmorillonite est révélée aussi par les pics d'ATD dans les intervalles de température $[20, 350]$ avec un maximum à 130°C , $[640, 740]$ avec un maximum à 680°C et $[810, 920]$ avec un maximum à 840°C .

Chapitre IV :
Activation de la bentonite
naturelle

IV.1.Introduction

L'activation de la bentonite vise à lui conférer la plus forte hydratation possible et donc un maximum de gonflement et une meilleure résistance aux tensions et aux effets thermiques.

La déshydratation et la réhydratation concernent respectivement la libération et le piégeage d'eau dans les espaces interfoliaires. Quand une bentonite est chauffée, deux formes d'eau sont libérées : celle adsorbée et déplacée hors des espaces interfoliaires par un simple chauffage, et l'autre forme d'eau cristalline et liée aux OH, quitte la structure [83].

IV.2. Description du procédé d'activation

IV.2.1. Caractéristiques de la bentonite brute

IV.2.2. Activation de la bentonite

Généralement à l'état brute, la bentonite présente un faible pouvoir sorptionnel, pour améliorer ce dernier, deux types de traitement peuvent être envisagés :

Traitement par attaque acide et

Traitement thermique.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes penchés sur l'activation chimique de cette argile par deux acides différents : l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique aux concentrations de 5 et 8 % en masse respectivement [70].

➔ Préparation préalable de l'argile

Après avoir été déshydratée jusqu'à poids constant à l'étuve sous une température de 105-110°C, la bentonite a été concassée, broyée puis tamisée. Nous avons ensuite recueilli les fractions de granulométrie $\leq 100 \mu\text{m}$.

➔ Préparation des solutions d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique

Au cours de cette étude, nous avons utilisé la solution d'acide chlorhydrique HCl de 8% préparé à partir de HCl à 37% et l'acide sulfurique de 5% préparé à partir de H₂SO₄ à 96%.

➔ Appareil d'activation et mode opératoire

a)Activation par l'acide sulfurique

Dans un réacteur de 1 litre, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre de (figure IV.1), on introduit 300g de la bentonite sèche, puis 750 ml de la solution d'acide sulfurique (5%) (ou d'acide chlorhydrique (8%)). Le mélange est alors chauffé jusqu'à environ 98°C, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation. L'attaque est en outre maintenue sous agitation constante pendant toute la durée du traitement pour éviter qu'une attaque locale trop vive ne détruise les minéraux argileux. Le temps de contact bentonite-acide est fixé à 6 heures et ce, à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 98°C environ (figure IV.1).

1-Sortie eau	5-Réacteur 1000 ml
2-Réfrigérant	6-Chauffe ballon
3-Entrée eau	7-Agitateur magnétique
4-Thermomètre	

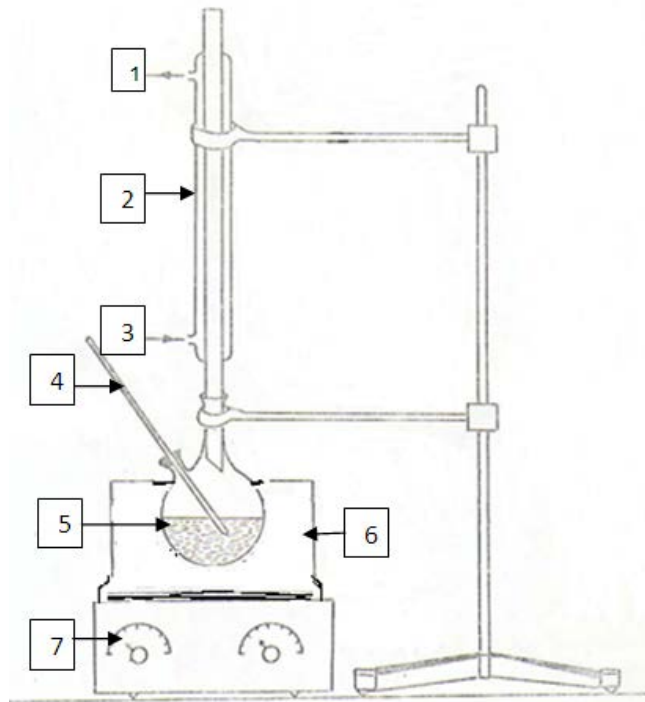


Figure IV.1 : Montage expérimental d'activation acide de la bentonite

La bentonite activée est par la suite filtrée, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces d'acide. Le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus la réaction des sulfates avec le chlorure de baryum (BaCl_2). L'absence de précipité blanc de BaSO_4 indique que les ions SO_4^{2-} introduits par cette activation sont éliminés. La bentonite, débarrassée des ions sulfates est alors séchée à 105 à 110°C, puis broyée et tamisée. Pour la bentonite activée par l'acide chlorhydrique, le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus la réaction de chlorure avec les nitrates d'argent (AgNO_3). L'absence de précipité blanc de AgCl indique que les ions Cl^- introduits par cette activation sont éliminés. La bentonite séchée à 105-110°C, puis broyée et tamisée.

Après une telle activation, les cations en position échangeables Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , assurant l'électroneutralité du minéral argileux et se disposant entre les feuillets ou autour des particules dans une suspension, vont être remplacés par les ions H^+ .

Chapitre V :

Fixation du chrome trivalent
sur la bentonite brute et activée

V.1.Introduction

Le chrome est un élément rencontré dans de nombreux effluents liquides. Sous sa forme trivalente et hexavalente, ce dernier présente une toxicité très élevée.

Parmi les méthodes de traitement des rejets contenant du chrome (VI), la plus courante est celle qui consiste en une réduction suivie d'une précipitation du chrome (III) obtenu sous forme d'hydroxyde. Cette technique de détoxification bien connue dans le milieu du traitement de surface présente néanmoins quelques inconvénients: (i) production de boues, (ii) consommation importante de réactifs souvent toxiques et (iii) perte de matière première. Le procédé utilisant des résines échangeuses d'ion est efficace mais onéreux. Les recherches actuelles sont orientées vers le développement de procédés de traitement de faible coût utilisant de matériaux tels que les argiles naturelles, les zéolites et les charbons actifs.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination des ions chrome en solution aqueuse par une bentonite (argile riche en montmorillonite).

L'interaction de ces matériaux avec les ions chrome montre que la cinétique de sorption est rapide et suit une expression de vitesse de sorption réversible du premier ordre. Les influences de la concentration en ions chrome de la solution, de la masse de bentonite activée par l'acide sulfurique (5%), du pH, de la vitesse d'agitation et de la température ont été étudiées afin d'optimiser l'élimination de ces polluants.

V.2.Objectif de recherche

La présence du chrome dans l'environnement peut être nuisible pour plusieurs espèces vivantes. Les eaux usées des tanneries qui contiennent du chrome sont considérées comme problématiques et présentent un risque potentiel pour l'environnement, surtout que l'estimation de la stabilité du chrome peut attendre 50 ans, et que le chrome peut migrer vers des sites éloignés de la source de contamination. L'élimination du chrome des eaux usées des tanneries est un sujet très important pour l'être humain et pour l'environnement. L'utilisation d'un adsorbant disponible à faible coût est une voie prometteuse pour l'adsorption du chrome des eaux usées de tanneries. Notre projet de recherche a donc pour principal objectif d'évaluer et d'optimiser l'utilisation de différents types de bentonite comme matériau adsorbant du chrome. L'utilisation des argiles comme adsorbants rendrait cette technologie potentiellement viable d'un point de vue économique.

V.3.Études portant sur l'adsorption du chrome

Les phases organiques, contenues dans le sol, tels que les phyllosilicates et les hydroxydes [86, 87] sont de véritables réservoirs à chrome. Ils contiennent parfois des concentrations importantes en Cr(III) comparées à celle de l'eau. Ceci résulte de la capacité que possèdent ces solides vis à vis de la sorption du chrome (III) et par conséquent l'atténuation de sa concentration en solution. Pour cette raison, ces dernières années, il y a eu une augmentation considérable de l'usage de sorbants naturels pour contrôler la concentration des ions métalliques, solubles en milieux aqueux, tels que le Cr(III).

De nombreuses expériences de l'adsorption du chrome ont été réalisées sur des supports tels que les argiles [88], les zéolithes [89], le charbon actif [90], les fibres de carbone [91] et les oxydes [92, 93]. Ces expériences de sorption consistent en général à mesurer dans les réacteurs fermés la quantité de chrome restant en solution après interaction avec des sorbants cités précédemment. Différents paramètres ont été pris en compte, notamment le pH, la température, la nature du solide et celle de l'espèce chromique.

Chapitre V : Fixation du chrome sur la bentonite brute et activée

Nous rapportons brièvement ci-dessus quelques résultats de certaines études concernant l'adsorption du chrome trivalent sur des supports naturels :

Griffon et al (1977) ont étudié l'influence du pH sur la sorption de Cr(III) sur deux types d'argiles : la kaolinite et la montmorillonite. Ils ont conclu que cette sorption dépend d'une part du pH des suspensions d'argile et d'autre part, des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés.

Ces auteurs, ont montré que dans la zone de pH 2,5-5 :

- L'adsorption du Cr(III), par ces deux adsorbants, est régie par un mécanisme d'échange cationique,
- Les quantités adsorbées sont d'autant plus importantes que le pH de suspension d'argile augmente,
- Pour un même pH les quantités fixées par la montmorillonite sont supérieures à celles retenues par la kaolinite. Ce comportement a été attribué au fait que ces deux argiles n'ont pas la même structure.

Morozova (1995) a observé que l'adsorption du chrome par le charbon fibreux n'est satisfaisante que pour des pH compris entre 4-6.

Une étude concernant l'adsorption du chrome trivalent sur le charbon actif a été effectuée par Leyva-Ramos et al (1995). Les résultats de cette étude ont conduit, pour une concentration initiale en Cr(III) de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ M, aux conclusions suivantes :

- à pH 5 : 70% du chrome en solution est sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ qui est fortement adsorbé par le charbon actif,
- à pH 4 : le chrome se présente sous forme Cr^{3+} et $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ avec une distribution respectivement égale à 40 et 60 %. La fixation de Cr(III) est par conséquent 10 fois moins importante sur le charbon actif,
- à pH inférieur à 2, le Chrome existe sous forme de Cr^{3+} . Ce dernier n'est pas adsorbé par le charbon actif,
- à pH inférieur à 6,4 : le Cr(III) précipite sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

L'étude réalisée par Loizidou et al (1992) sur une zéolite naturelle la clinoptilolite a montré que les ions Cr(III) (400 mg/l) peuvent être fixés par cette zéolite dans la zone de pH 3-3,5. le processus d'échange cationique est rapide. La totalité du chrome est fixé au bout d'une heure.

Chang et al ont étudié la cinétique d'adsorption de chrome sur l'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) au moyen de la technique dite « pressure-jump technique ». Ils ont conclu qu'à pH 3 les ions $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ sont les plus adsorbés sur cet oxyde et que cette adsorption s'effectue en deux étapes successives : la déprotonation des groupements hydroxyles de la surface SOH suivi par la fixation des ions Cr(III) sur les sites déprotonés formant ainsi des complexes de surface.

De leur côté, Wehrli et al (1990) ont examiné la cinétique d'adsorption du chrome (III) sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ils ont montré que cette adsorption se produit en deux étapes dont la première est relativement rapide alors que la deuxième est lente. Les résultats de l'étape lente révèlent le rôle de la perte de la molécules H_2O du centre de l'ion métallique adsorbé ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$), dans le processus d'adsorption.

Enfin Achraf Chakir et al (2005) ont étudié l'adsorption du chrome (III) sur la perlite et la bentonite, ils ont montré que :

La capacité de fixation du chrome (III) par la bentonite est beaucoup plus importante que celle de la perlite ;

- pour les deux matériaux, la fixation est favorisée avec l'augmentation du pH ;
- la cinétique de fixation du Cr(III) sur la perlite est beaucoup plus lente que sur la bentonite ;

Chapitre V : Fixation du chrome sur la bentonite brute et activée

- l'adsorption du Cr(III) sur la perlite est régit, aux pH acides, par une complexation de la surface. Cependant à pH basique le Cr(OH)₃ réagit avec la perlite selon un mécanisme qui diffère probablement de celui de la précipitation de surface,
- à pH < 4, le mécanisme de sorption du Cr(III) sur la bentonite est un échange cationique entre le sorbat et les cations existants dans l'espace interfolaire. Lorsque le pH augmente, la précipitation de surface devient dominante.

Selon le Ministère des Approvisionnements et Services du Canada (1994), le Cr(III) forme des oxydes, des hydroxydes et des phosphates hautement insolubles et ainsi il peut être adsorbé par les matières en suspension. Donc, le Cr (III) dissous après adsorption est éliminé rapidement des eaux de surface par l'intermédiaire des matières particulaires (Cranston et Murray, 1978).

Cependant le Cr (III) peut aussi former des complexes stables avec beaucoup de ligands organiques et inorganiques en solution ou en dispersion colloïdale.

Le Cr (VI) rejeté dans les eaux de surface aérobies est sous forme d'espèces ioniques solubles (Rai et al. 1989). Toutefois, des agents réducteurs comme le Fe(II), l'acide fulvique, les protéines, etc, peuvent transformer le Cr (VI) dissous en Cr (III) (Nriagu et al, 1993). Le Cr (VI) peut être aussi adsorbé en petites quantités par le placton est libéré sous forme de Cr (III) en eaux plus profondes pauvres en oxygène (Beaubien, 1993).

Certains travaux de recherche, ont montrés que les sciures de *Mangifera indica* traitées avec un sel de phosphate (24h avec 0,1M Na₂HPO₄) sont très efficaces pour l'environnement du Cr(VI) (Ajmal et al. 1996). Ainsi, une capacité de fixation maximale de 10mg de Cr (VI) g⁻¹ (0,192 mmole Cr (VI)g⁻¹) d'adsorbant (sciures <0,246 mm) a été obtenue.

L'adsorption du Cr (VI) sur des sciures de *Abies magnifica* a pour sa part été étudiée par Bryant et al, (1992) à des pH se situant entre 4,0 et 8,0. Une capacité maximale d'adsorption (q_{max}, isotherme de Langmuir) de 10,1 mg Cr(VI)g⁻¹ (0,194 mmole Cr(VI)g⁻¹) de sciures a été mesurée à un pH de 4,0 (Fiset, 2001).

L'adsorption de Cd(II), Cr (III) et Pb(II) sur des sciures de bois a été examinée par Bhargava et al, (1987) avec différentes concentrations d'adsorbants (1 à 50 g L⁻¹ de sciures) et d'ions métalliques (1 à 50 mg L⁻¹). Les valeurs maximales de capacité d'adsorption ont été obtenues pour les essais menés en présence de 50 g L⁻¹ de sciures et avec des teneurs initiales de 1 mg métaux L⁻¹. Dans ces conditions, 94, 97 et 85% du chrome, du plomb et du cadmium ont été respectivement enlevés (Fiset, 2001).

Les travaux de Ajmal et al, (1996) concernant l'adsorption du Cr(VI) (C_i=40mg Cr

L⁻¹) par les sciures de *Mangifera indica* (20 g L⁻¹) traitées au phosphate (24h avec 0,1M Na₂HPO₄) ont montré une adsorption maximale de 100%, après 24h de temps de contact à pH ≤ 2 et ce pour une gamme de pH qui s'étale sur une plage de 1,5 à 9,0. Cette hausse de la capacité de fixation du Cr(VI) avec la baisse du pH a également été observée par Bryant et al, (1992) dans le cas des sciures de *Abies magnifica* (80 g L⁻¹ de sciures) testées à des pH se situant entre 4,0 et 8,0 [46].

V.4. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

Les résultats présentés dans ce chapitre sont réalisées par la (SAA) au niveau de l'observatoire national de l'environnement et du développement durable(ONEDD); où nous avons mesuré la concentration des ions du chrome dans la solution qui est en contact avec la bentonite brute, activée par HCl (8%) et activée par H₂SO₄ (5%).

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc souvent nécessaire : dissolution d'un alliage par exemple.

V.4.1. Principes de la méthode

L'absorption atomique est une technique d'analyse élémentaire qui impose que l'analyte soit transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à haute température, de 2000 à 3000 °C. A ces températures les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments, présents en solution, peuvent être engagés sont détruites.

Dans un appareil d'absorption atomique à four graphite, l'échantillon aqueux (10 à 30 µL) est placé dans un four électrique comportant un tube de graphite qui fait office de résistance chauffante par effet Joule.

L'élément est ainsi volatilisé sous forme d'un gaz atomique et placé par un gaz vecteur (de l'argon) sur le parcours optique de l'appareil. La concentration en élément est déduite de la mesure de l'absorbance de la lumière par les atomes. La longueur d'onde de la source lumineuse est choisie pour faire passer les atomes de l'état fondamental à un état excité par absorption de la radiation lumineuse [83].

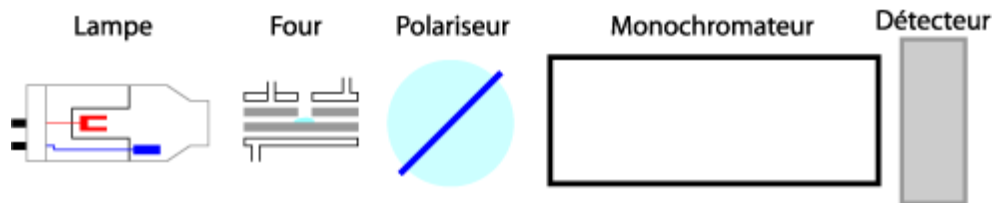


Figure V.1: Schéma simplifié de principe de fonctionnement de la SAA

❖ Appareillage

L'appareillage de la SAA utilisé est de type Perkin elmer 700 composé d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

a. La lampe à cathode creuse

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm d'Hg.

Chapitre V : Fixation du chrome sur la bentonite brute et activée

Lorsque l'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

La longueur d'onde de la source lumineuse pour le chrome est $\lambda_{Cr} = 357,9 \text{ nm}$

b. Le nébuliseur

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

c. La flamme - atomisation

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ. La flamme protoxyde d'azote /acétylène est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène. A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon.



Figure V.2 : Appareillage utilisé au niveau de laboratoire de L'ONEDD.

V.5. Etude cinétique d'adsorption du Cr^{3+} par la bentonite naturelle et activée

Nous présenterons dans un premier temps les résultats de sorption du chrome sur ce minéral argileux qu'est la bentonite en fonction du temps.

Chapitre V : Fixation du chrome sur la bentonite brute et activée

V.5.1 Expériences

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

Pour ce faire, nous avons travaillé entre 3min et 180 min.

Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes :

- $V_{\text{solution du chrome}} = 200 \text{ ml}$.
- $T_{\text{expérience}} = 23^{\circ}\text{C}$.
- $m_{\text{bentonite}} = 1 \text{ g}$.
- Vitesse d'agitation = 250 tours/min.

Concentration initiale en $\text{Cr}^{3+} = 100 \text{ mg/l}$.



Figure V.3 : Agitation de la solution de (bentonite-solution chargée en Cr^{+3}).



Figure V.4: Solutions obtenue après filtration.



Figure V.5 : Solutions à analyser.

Chapitre V : Fixation du chrome sur la bentonite brute et activée

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

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m_{bentonite}} \quad (17)$$

$$E(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) 100 \quad (18)$$

Avec :

C_t : concentration en Cr^{3+} de la solution à l'instant « t » (mg/l).

C_0 : concentration initiale en Cr^{3+} de la solution $C_0 = 100$ mg/l.

V : volume de la solution de chrome (l).

$m_{bentonite}$: quantité de bentonite utilisée (g).

Les résultats obtenus sont mis en évidence dans le tableau V.1 (voire annexe N°2) et schématisés par les courbes de la figure V.6.

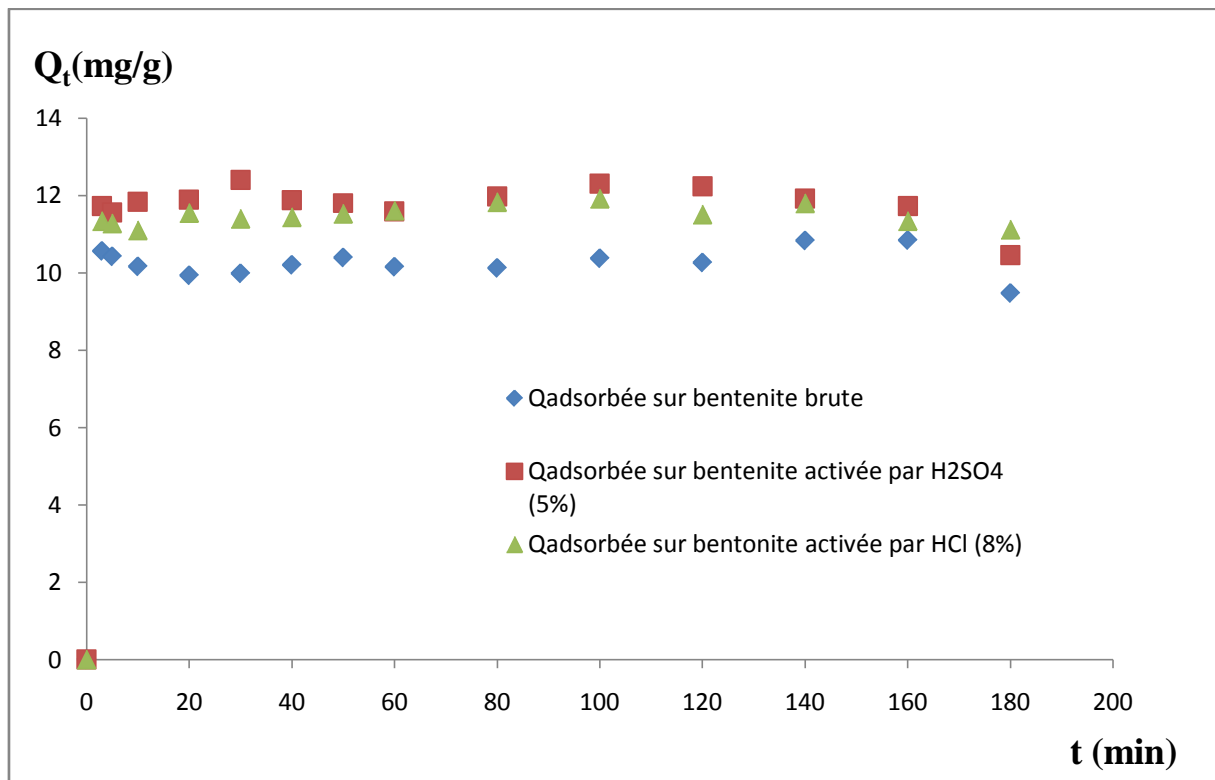


Figure V.6 : Quantité de chrome adsorbée sur la bentonite brute, bentonite activée par H_2SO_4 et bentonite activée par HCl (8%) en fonction du temps

➤ Interprétation des résultats

L'examen des résultats des expériences relatives à l'effet du temps de contact sur la sorption du $Cr(III)$ à la concentration de 100mg/l sur la bentonite naturelle et activée mettent tout d'abord en évidence la rapidité du phénomène (figure V.6) au bout des 3 premières minutes de contact. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 60 min de contact pour les trois

Chapitre V : Fixation du chrome sur la bentonite brute et activée

types de bentonite (brute, activée par HCl et activée par H₂SO₄). On distingue deux phases de sorption, une première phase très courte où la sorption est plus rapide, dû principalement à la disponibilité des sites d'échange dans la bentonite, la deuxième phase est relativement longue et l'élimination des ions chrome est faible; à cause de la saturation et de l'occupation de la majorité des sites d'échange, ce phénomène est probablement lié à la résistance au transfert de matière à l'intérieur des grains des solides.

La cinétique d'échange est rapide car le cation Cr³⁺ a une bonne diffusion (de la solution vers la couche de liquide entourant la particule argileuse, de la couche limite vers le grain échangeur et dans le grain échangeur). D'autre part, les dimensions du cation Cr³⁺ sous forme hydratée lui permettent de pénétrer entre les feuillets de la montmorillonite dont la distance peut varier de 5Å° (état anhydre) à 20Å° (état hydraté) et se fixer sur l'argile.

L'augmentation de la vitesse de transfert de matière est due à l'accroissement de la force d'échange : différence entre la concentration du cœur de la solution et celle à la surface du solide. Enfin, le temps d'équilibre varie avec la nature de la bentonite brute et activée qui est lié directement au nombre de sites d'échange dans chaque adsorbant.

Selon la figure précédente on remarque que la bentonite activée par H₂SO₄ présente une meilleure capacité d'adsorption, ceci pourrait s'expliquer est par une plus grande disponibilité des sites d'échange dans la bentonite activée par H₂SO₄.

L'activation de la bentonite joue son rôle dans l'amélioration de la quantité adsorbée des ions du chrome et élimine toutes les impuretés existant dans la bentonite à l'état brute.

La comparaison entre la quantité adsorbée des ions de chrome sur la bentonite activée par l'acide sulfurique et la quantité adsorbée sur la bentonite activée par l'acide chlorhydrique montre que la première activation est bonne par rapport à la deuxième à chaque instant, ce résultat est expliquée comme suit : l'acide sulfurique c'est un diacide (libère deux proton H⁺ au cours de sa dissociation), et l'acide chlorhydrique c'est un monoacide (libère un seul proton), donc la quantité des protons libérés par H₂SO₄ est plus que celle libérée par HCl. Au cours de l'activation les protons occupent presque tous les sites d'échange libres qui sont déjà occupés par d'autres éléments, et ça rend la bentonite activée par le H₂SO₄ plus efficace (au cours de l'adsorption les ions H⁺ se remplacent par les ions chromate Cr³⁺).

V.5.1. Modèle cinétique

Pour connaître l'efficacité de n'importe quel processus il faut d'abord étudier leur cinétique d'évolution.

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

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

A. la cinétique est de pseudo 1er ordre

Elle obéit alors à l'équation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (19)$$

Chapitre V : Fixation du chrome sur la bentonite brute et activée

Avec :

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

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

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

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{q_e - q_t} = \int_0^t K_1 dt \quad (20)$$

Après l'intégration, nous trouvons :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}(q_e) - K_1 t \quad (21)$$

Le pseudo modèle de premier ordre de Lagergren est :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t$$

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{K_1}{2,303} t \quad (22)$$

Nous traçons le graphe $\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = f(t)$ pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption [figures V.7, V.8, V.9, tableau V.2 (voire annexe N°02)].

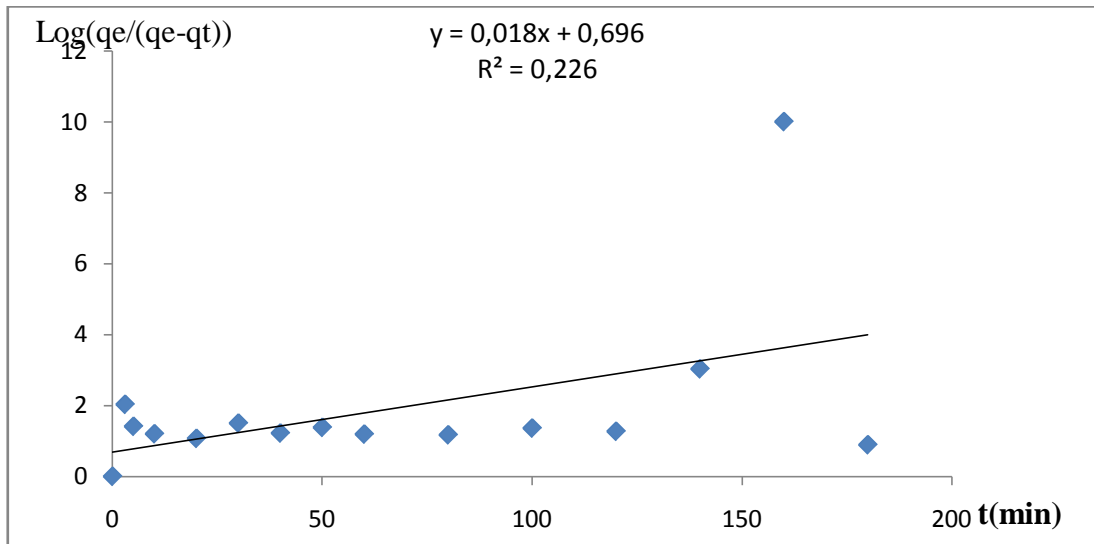


Figure V.7: $\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = f(t)$: Cinétique du pseudo 1^{er} ordre relative à l'adsorption du chrome par la bentonite brute.

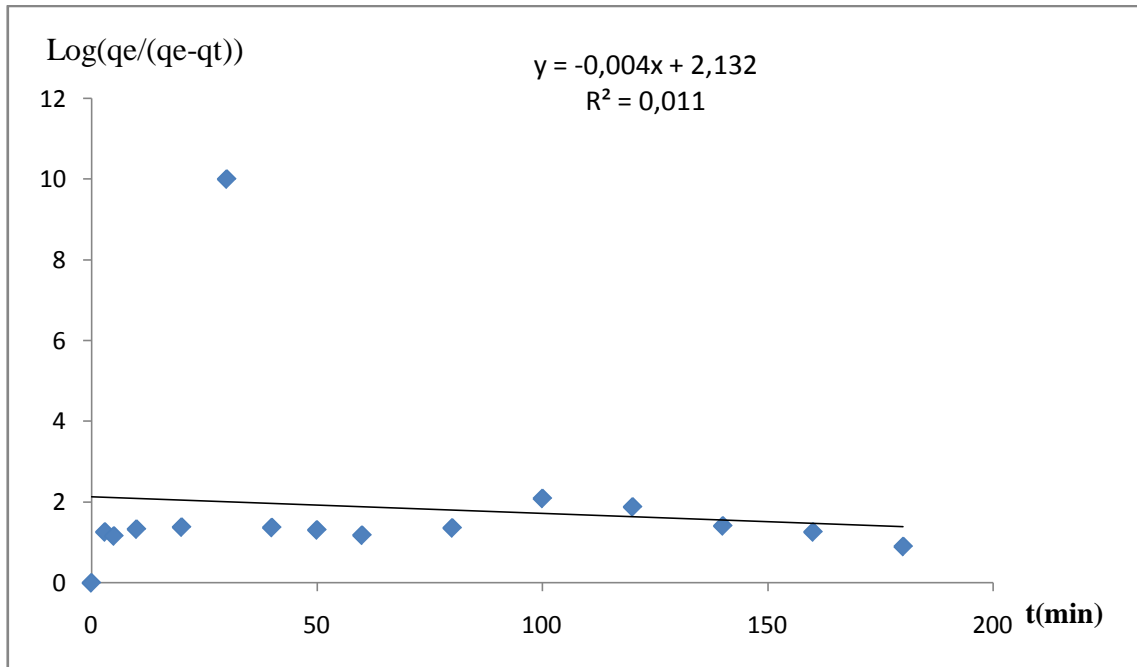


Figure V.8: $\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = f(t)$: Cinétique du pseudo 1^{er} ordre relative à l'adsorption du chrome par la bentonite activée par H_2SO_4 .

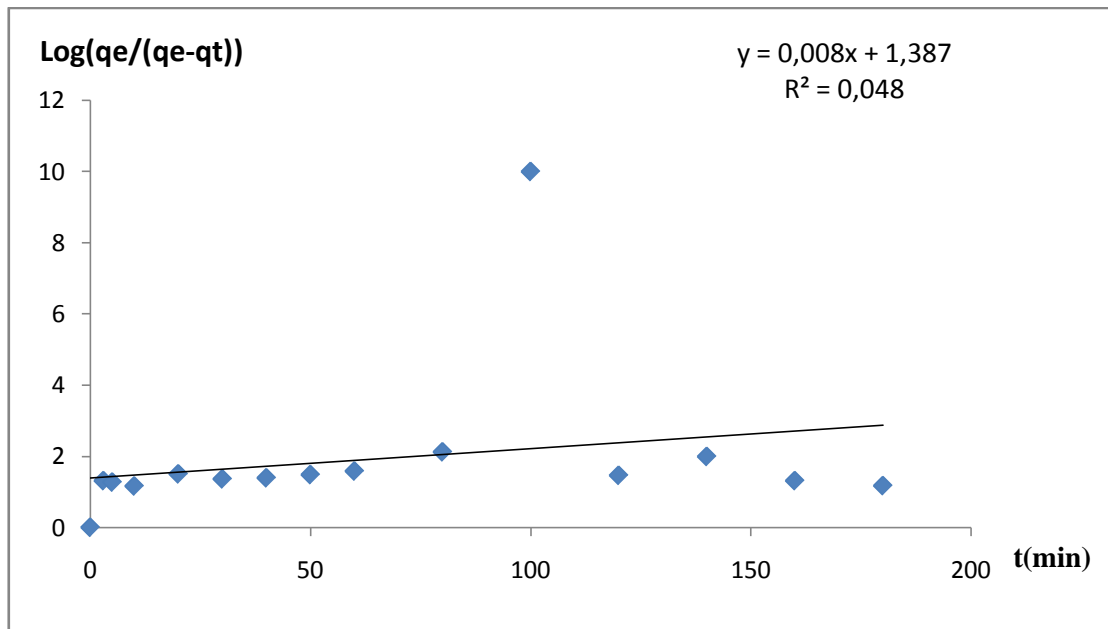


Figure V.9: $\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = f(t)$: Cinétique du pseudo 1^{er} ordre relative à l'adsorption du chrome par la bentonite activée par HCl .

➤ **Interprétation des résultats**

D'après les figures obtenues il apparait très clairement que la cinétique n'est pas du 1^{er} ordre donc ce qui impose une étude de la cinétique du 2^{ème} ordre.

B. La cinétique est de 2^{ème} ordre

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (23)$$

Avec :

K_2 : constante de vitesse (g.mg-1min-1).

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

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

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int_0^t K_2 dt \quad (24)$$

Après l'intégration, nous trouvons :

$$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = K_2 t \quad (25)$$

Le pseudo modèle de second ordre est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (26)$$

Nous traçons le graphe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption [Figures V.10, V.11, V.12, tableau V.3 (voire annexe N°02)]

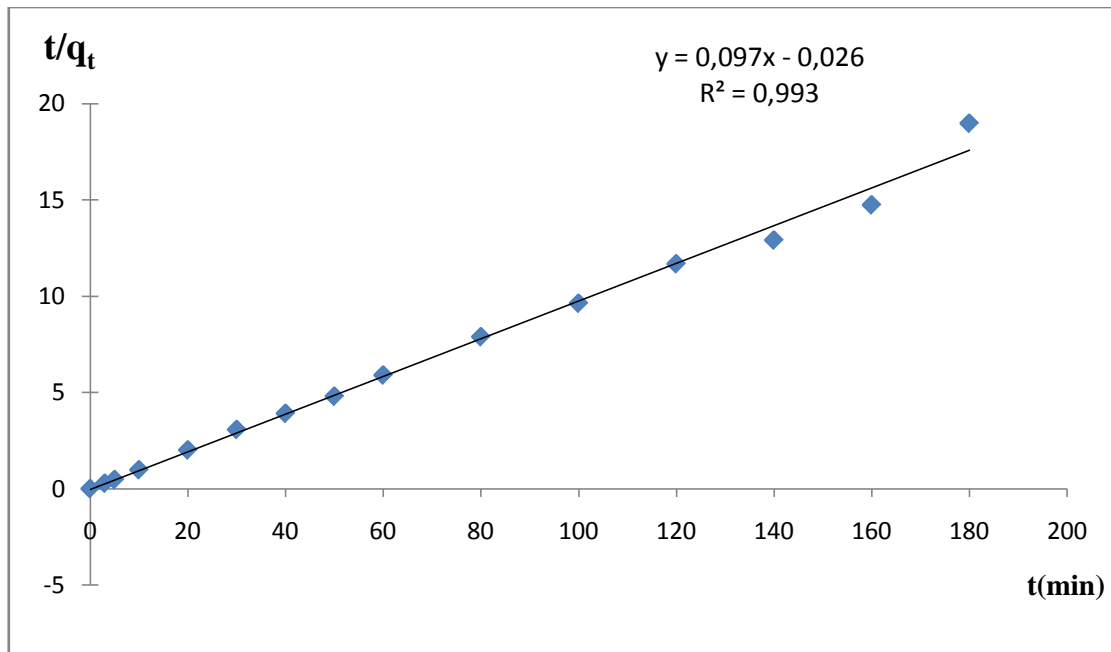


Figure V.10 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du chrome par la Bentonite brute.

Chapitre V : Fixation du chrome sur la bentonite brute et activée

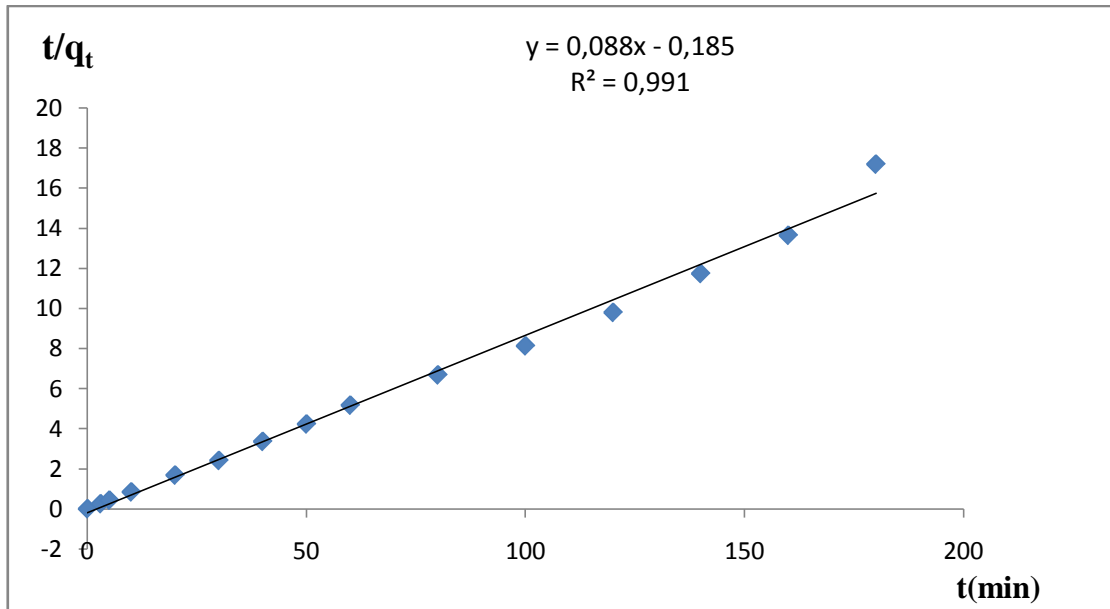


Figure V.11 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du chrome par la Bentonite activée par le H₂SO₄.

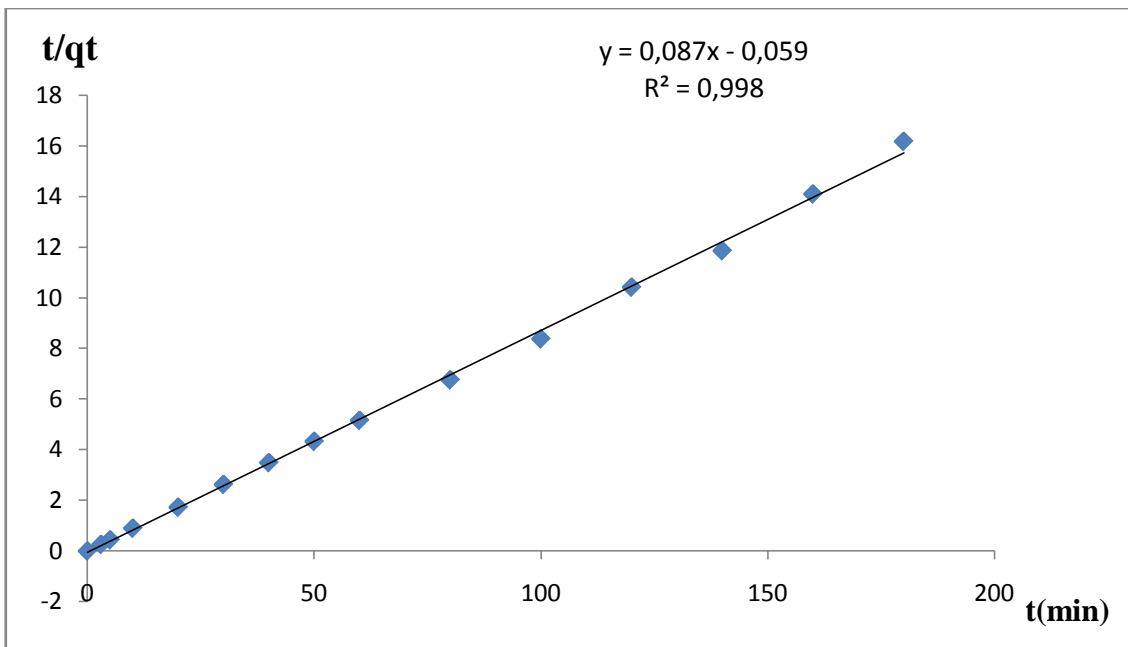


Figure V.12 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du chrome par la Bentonite HCl.

➤ Interprétations des résultats

La modélisation des isothermes d'adsorption du chrome sur notre bentonite à l'état naturelle et activée a donné des résultats qui concordent beaucoup mieux avec une cinétique de 2^{ème} ordre.

Les valeurs des constantes de vitesse de réaction pseudo 1^{er} ordre et second ordre sont données dans le tableau V.1.

Chapitre V : Fixation du chrome sur la bentonite brute et activée

Tableau V.1 : Valeurs des constantes de vitesse de la réaction pseudo 2nd ordre.

Bentonite brute		Bentonite activée par H ₂ SO ₄ (5%)		Bentonite activée par HCl(8%)	
K ₂ (g/mg.min)	R ²	K ₂ (g/mg.min)	R ²	K ₂ (g/mg.min)	R ²
7,20.10 ⁻⁴	0,993	6,06.10 ⁻⁴	0,991	5,22.10 ⁻⁴	0,998

V.5.2. Modèle diffusionnel

V.5.2.1) Détermination du coefficient de transfert de masse externe [79]

La concentration à la surface du matériau dépendra de la diffusion à travers la couche limite. Le modèle proposé par Weber et Morris, Mc Kay et Poots, McKay et al (1980) a été choisi. Ce modèle suppose que la concentration du métal à la surface (C_s) est négligeable à t=0, et par conséquent la diffusion intraparticulaire est négligeable. Le coefficient de transfert de matière est alors défini par la relation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \beta \cdot A \cdot (C_t - C_s) \quad (27)$$

Avec :

C : La concentration du soluté dans le liquide à l'instant t (g/m³).

C_s : La concentration du soluté dans la particule solide (g/m³).

A : La surface spécifique par unité de masse de bentonite (m². g⁻¹). Telle que :

$$A = \frac{6}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (28)$$

β: Le coefficient de transfert de masse externe (m.s⁻¹).

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

C₀ : La concentration initiale du soluté dans la solution (mg/l).

C_B : La concentration de la bentonite (g.l⁻¹).

d_p : Le diamètre de la particule (m).

ρ_{app} : La masse volumique apparente de la bentonite (g.cm⁻³).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\beta \cdot A_v \cdot (C_t - C_s) \quad (29)$$

Avec

A_v : La surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m⁻¹) est telle que

:

$$A_v = \frac{6C_B}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (30)$$

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

$$\left[\frac{dC_t}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -\beta A_v C_0 \quad (31)$$

Chapitre V : Fixation du chrome sur la bentonite brute et activée

Le terme βS est déterminé à partir de la pente de la courbe $\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ en fonction du temps données par le tableau V.4 (voire annexe N°02) lorsque $t \rightarrow 0$ (figure V.13).

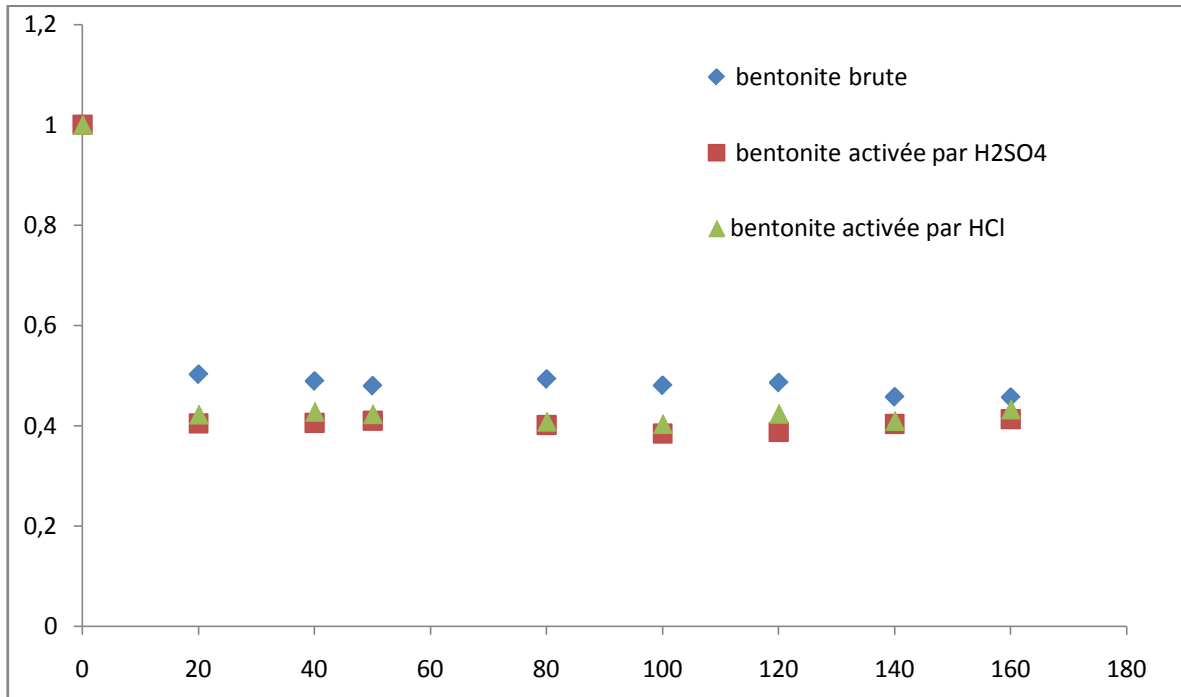


Figure V.13 : C_t/C_0 en fonction du temps

Les valeurs des coefficients de transfert de masse externe pour les trois bentonites sont données dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Valeurs des coefficients de transfert de masse externe.

	Bentonite brute	Bentonite activée par HCl (8%)	Bentonite activée par H ₂ SO ₄ (5%)
β (m/s)	$2,32 \cdot 10^{-7}$	$1,94 \cdot 10^{-7}$	$1,66 \cdot 10^{-7}$

➤ Interprétation des résultats

Les valeurs indiquées dans le tableau V.2 montrent que le coefficient de transfert de masse externe de la bentonite activée par l'acide sulfurique à une valeur faible par rapport les deux autres coefficients, ceci peut s'expliquer par la grande quantité des ions de chrome échangée et fixée sur la bentonite activée par l'acide sulfurique.

V.5.3. Fixation du chrome en fonction de la concentration initiale en cations Cr³⁺

Afin de déterminer l'efficacité d'échange de la bentonite activée par l'acide sulfurique (5%) en notre possession vis à vis du chrome, nous allons déterminer le comportement de cette argile en fonction des différentes concentrations initiales en métal. Nous avons étudié ce comportement pour une température de 25°C.

Les valeurs de C_e , Q_e et K_d sont calculées par les formules 17, 18, 32 respectivement.

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (32)$$

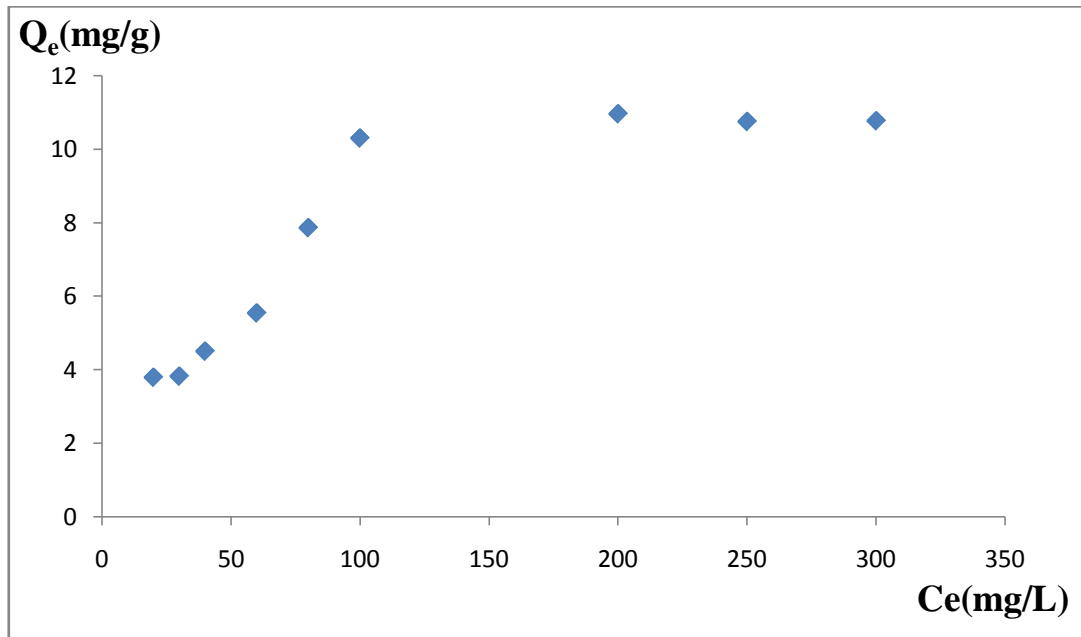


Figure V.14: Variation de la quantité adsorbée sur la bentonite activée par l'acide sulfurique en fonction de la concentration initiale en chrome.

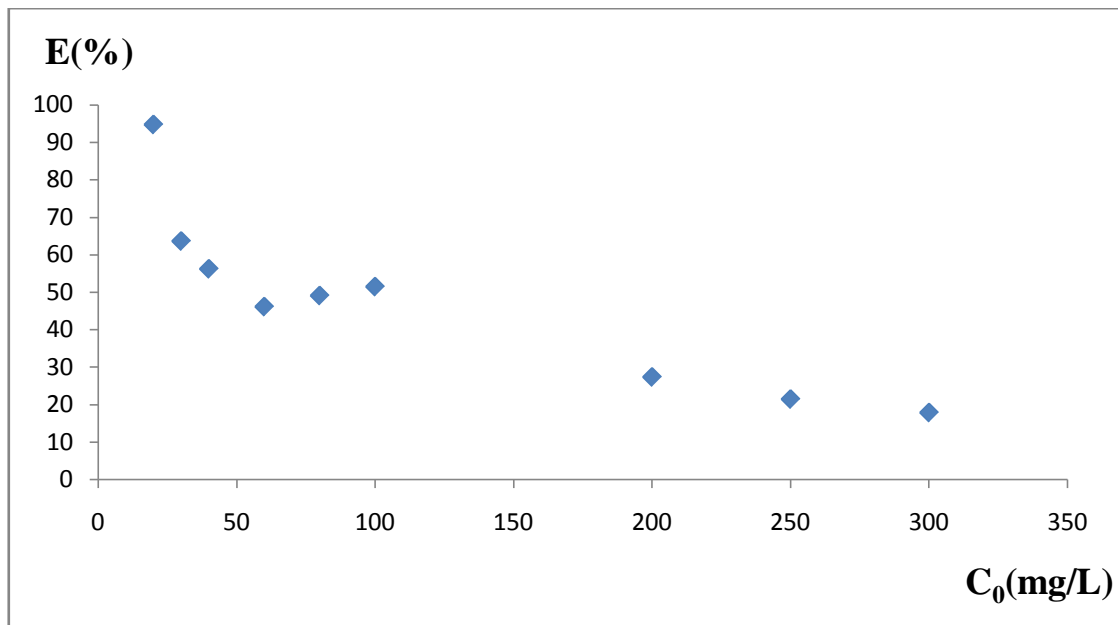


Figure V.15: Variation de l'élimination des ions Cr^{3+} en fonction de la concentration initiale en chrome.

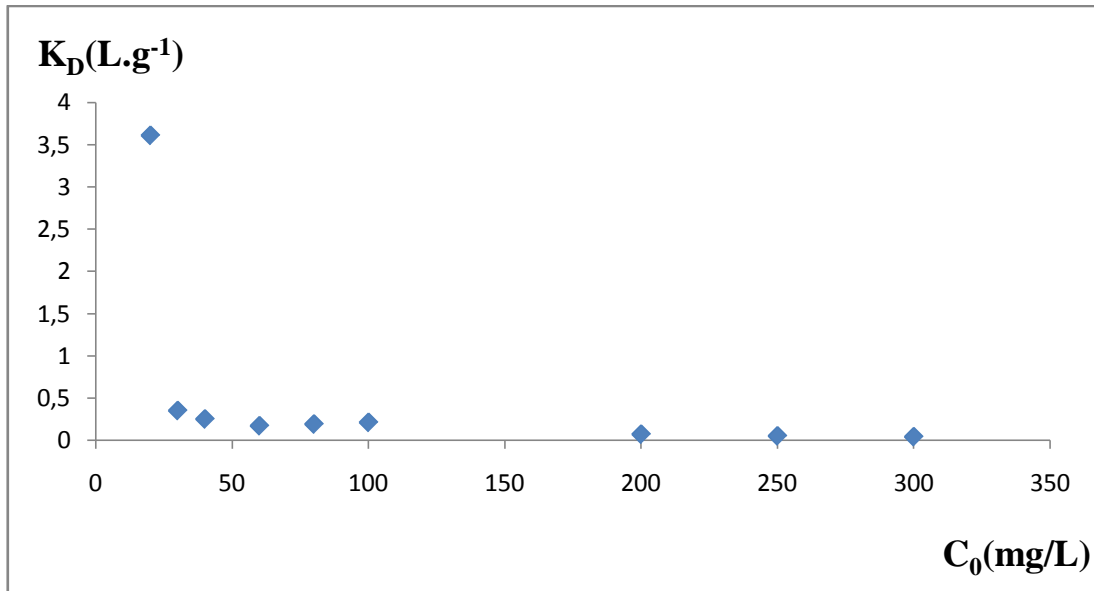


Figure V.16: Variation du Coefficient de distribution en fonction de la concentration initiale en chrome.

➤ **Interprétation des résultats**

Les résultats prouvent que l'augmentation de la concentration initiale provoque une nette diminution de l'élimination des ions du chrome et du coefficient de distribution.

V.6. Analyse des isothermes d'adsorption

Dans un souci d'optimiser les paramètres du processus d'échange, nous avons tenté de modéliser les courbes d'équilibre que nous avons obtenues. Pour cela, deux équations d'isothermes ont été testées. Il s'agit des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

a. Isothermes de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un solide. Elle se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \tag{33}$$

Avec K_F et n constantes de Freundlich.

La linéarisation de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{34}$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$ (figure V.17).

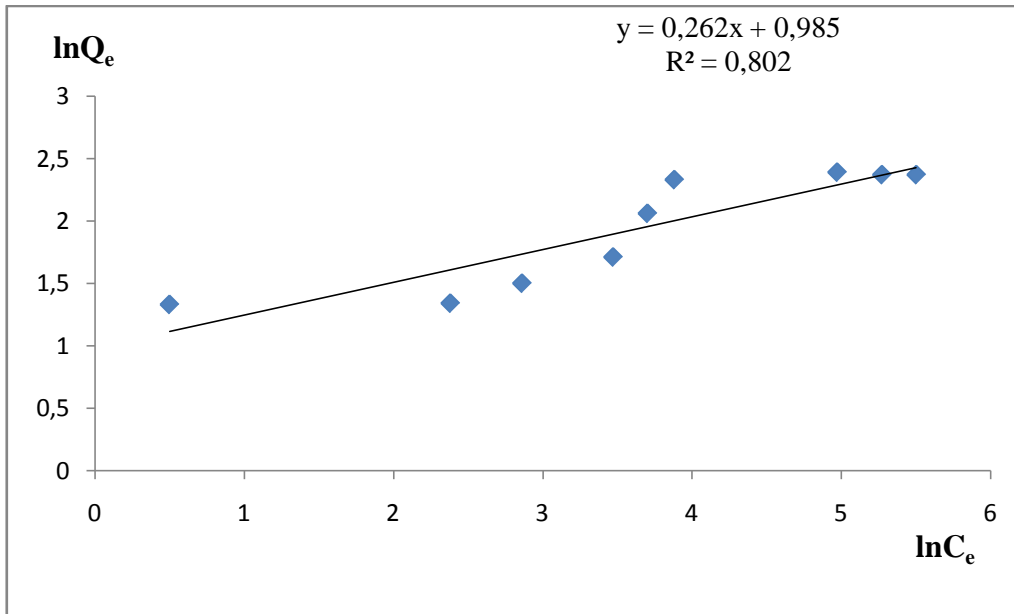


Figure V.17: Isotherme de Freundlich de l'adsorption du chrome par la bentonite activée par H₂SO₄ (5%)

b. Isotherme de Langmuir

Le développement de l'isotherme de Langmuir était à l'origine basé sur l'adsorption d'un gaz sur une surface solide. Les hypothèses suivantes étaient nécessaires pour justifier le développement de Langmuir:

- il n'existe qu'un seul type de site d'échange à la surface,
- il ne peut y avoir adsorption que d'une seule molécule par site d'adsorption,
- l'adsorption est limitée à une seule couche,
- l'adsorption est réversible,
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Ce modèle est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$Q = Q_m \left[\frac{b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \right] \tag{35}$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbée, le terme « b.Ce » au dénominateur, devient très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbât en phase liquide :

$$Q_e = Q_m \cdot b \cdot C_e \tag{36}$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée au dénominateur, le terme b.Ce devient largement supérieur à 1. Cela implique que Q tend vers Q_m. Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{Q_e} = \left[\left(\frac{1}{Q_m \cdot b} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \left(\frac{1}{Q_m} \right) \right] \tag{37}$$

Chapitre V : Fixation du chrome sur la bentonite brute et activée

La représentation de l'isotherme de Langmuir a été faite sur la base de l'utilisation de la transformation linéaire de l'équation de Langmuir (équation suivante)

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (38)$$

Le tracé de la courbe $C_e/Q_e=f(C_e)$ nous conduit vers la figure V.18

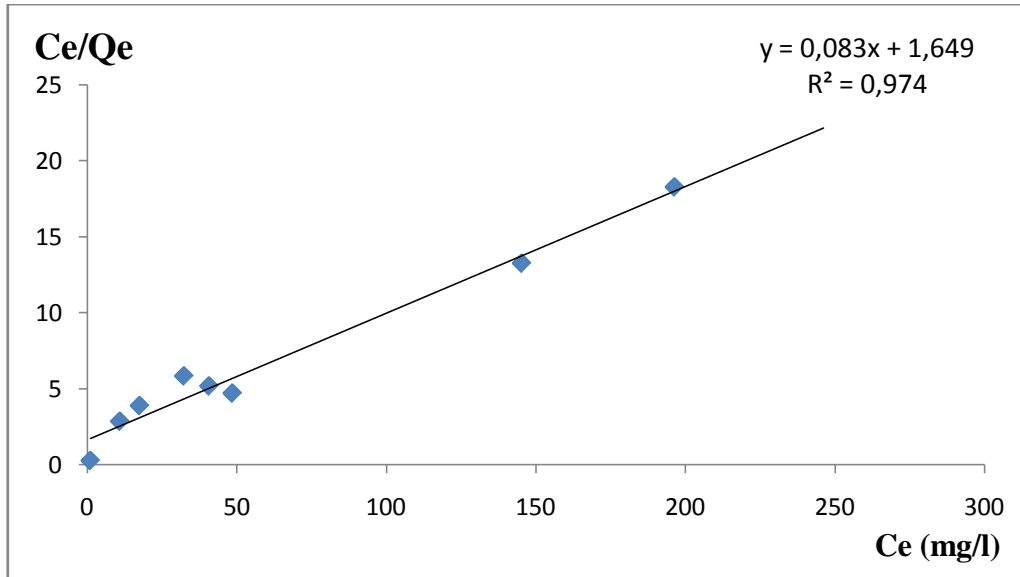


Figure V.18 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du Cr^{3+} par la bentonite activée par H_2SO_4 (5%)

Les paramètres caractérisant les modèles de Langmuir et de Freundlich sont rassemblés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich

		Cation Cr^{3+}	
		Langmuir	Freundlich
Bentonite activée par H_2SO_4 (5%)	Langmuir	Q_m (mg/g)	12,05
		b	0,05
		R^2	0,974
	Freundlich	K_F	9,66
		n	3,81
		R^2	0,802

Nous remarquons que pour la bentonite activée par H_2SO_4 (5%) l'équation de Langmuir est celle qui modélise au mieux le contact argile-chrome (d'après les figures V.17 et V.18).

Chapitre VI :
Détermination des conditions
optimales

VI. Introduction

Après avoir étudié la cinétique d'adsorption sur trois bentonites, dans ce nouveau chapitre notre étude est portée sur la bentonite activée par l'acide sulfurique, ceci est basé sur les résultats précédents (donnée par le chapitre V). Donc pour une meilleure fixation des ions du chrome il faut déterminer la masse de bentonite, le pH, la température et la vitesse d'agitation.

VI.1. Etude du l'effet de masse de la bentonite activée sur l'adsorption du chrome

➤ Expérience

Nous avons étudié l'effet de la masse de bentonite pour une fixation de chrome maximum sur la bentonite à l'état activée par l'acide sulfurique (H_2SO_4), préalablement broyée, tamisée à $100\mu m$ et séchée à $105-110^\circ C$.

Pour ce faire, nous avons travaillé entre 0,2 g et 4g.

Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes :

- $V_{\text{solution du chrome}} = 200 \text{ ml}$.
- $T_{\text{expérience}} = 23^\circ C$.
- Vitesse d'agitation = 250 tours/min.
- $pH = 2,7$
- Temps de contact $t = 1 \text{ h}$.

Concentration initiale en Cr^{3+} $C_i = 100 \text{ mg/l}$.

Pour le calcul de Q_e et le taux d'élimination $E(\%)$ on utilise les formules 17 et 18 respectivement, les valeurs sont données par le tableau VI.1 (voire Annexe N° 03).

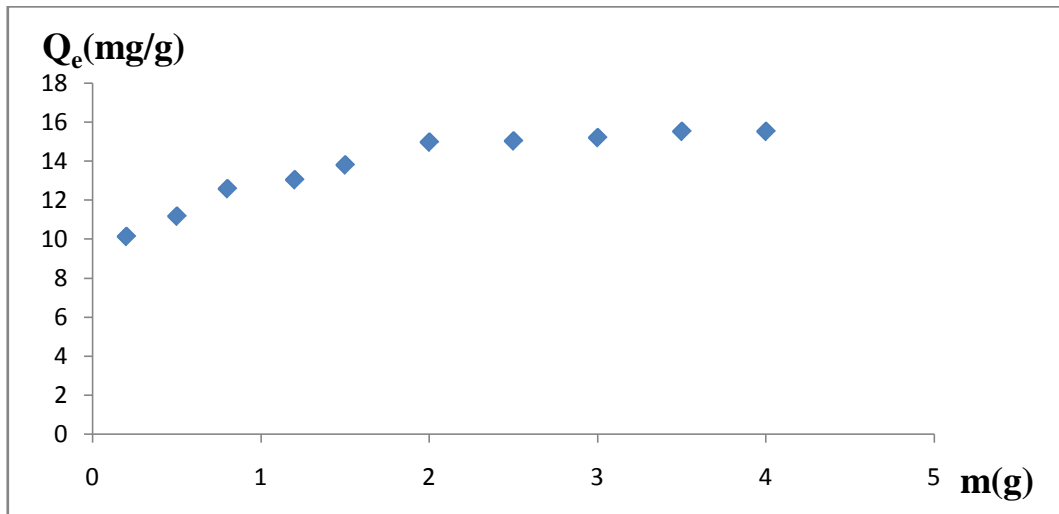


Figure VI.1 : Effet de la masse de la bentonite sur l'adsorption du chrome.

➤ Interprétation des résultats

L'examen de la figure précédente, et les valeurs données par le tableau VI.1 permet de formuler les remarques suivantes :

Chapitre VI : Détermination des conditions optimales

- La concentration des ions du chrome dans la solution diminue lorsque la masse de la bentonite activée par l'acide sulfurique augmente, ce qui conforme à la théorie où les sites sorptionnels augmentent ainsi que l'échange des ions du chrome (augmentation de la quantité adsorbée Q et le taux d'élimination E).
- Le tableau VI.1 (voire annexe N°3) donne le pourcentage d'adsorption de chrome en fonction de la masse de bentonite. Les résultats démontrent qu'on peut voir l'augmentation de taux d'élimination avec l'augmentation de la masse de bentonite. On peut voir que le taux d'élimination augmente de 51% à 78% quand la masse de bentonite augmente de 0,2 à 3,5g. L'augmentation peut être expliquée par une augmentation de la superficie des échantillons de bentonite. La masse optimale de bentonite est 3,5g.

VI.2. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du chrome

Nous avons étudié l'effet du pH pour une fixation de chrome maximum sur la bentonite à l'état activée par l'acide sulfurique (H_2SO_4), préalablement broyée, tamisée à $100\mu m$ et séchée à $105-110^\circ C$.

Pour ce faire, nous avons travaillé entre 1,5 g et 3,8g.

Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes :

- $V_{\text{solution du chrome}} = 200 \text{ ml}$.
- $m_{\text{bentonite activée}} = 3,5 \text{ g}$
- $T_{\text{expérience}} = 23^\circ C$.
- Vitesse d'agitation = 250 tours/min.
- Temps de contact $t = 1 \text{ h}$.

Concentration initiale en Cr^{3+} $C_i = 100 \text{ mg/l}$.

Les valeurs de C_e , Q_e et $E(\%)$ sont données par le tableau VI.2 (voire annexe N°03).

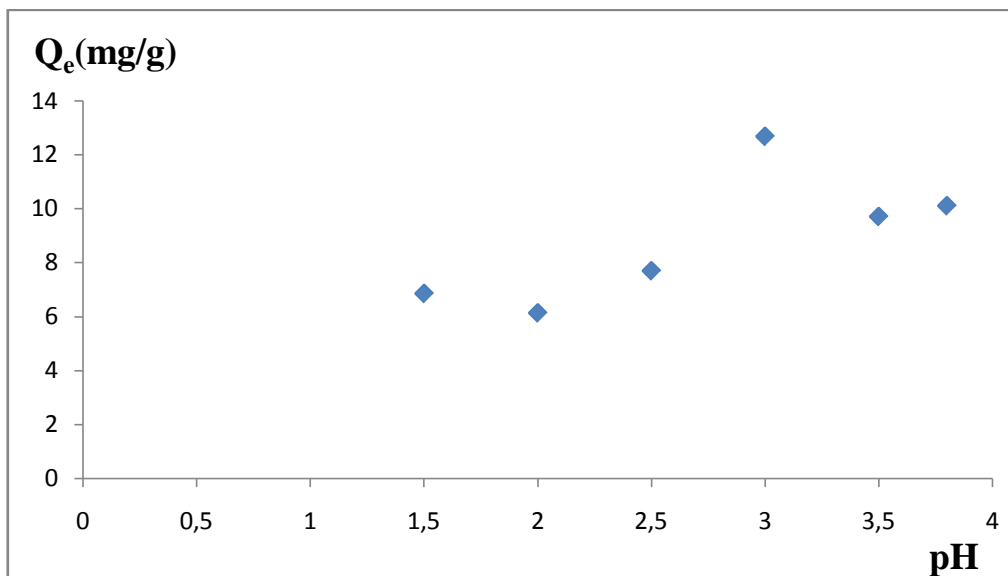


Figure VI.2 : Effet du pH sur l'adsorption du chrome.

➤ **Interprétation des résultats**

Le pH de la solution aqueuse est une variable importante pour contrôler l'adsorption des métaux sur les argiles. Par conséquent, l'influence de pH sur l'adsorption du chrome sur la bentonite activée par l'acide sulfurique est étudiée dans la gamme 1,5-3,8. Nous avons travaillé à des pH inférieurs à 4 pour éviter la précipitation du Cr(III) [75]. Les résultats ont donnés sur la figure VI.2 et dans le tableau VI.2, ce qui indique que l'élimination du chrome augmente du 31% à 63%, à une augmentation du pH de la solution de 1,5 à 3, et une diminution jusqu'à 51% à pH= 3,8. Cette diminution de l'adsorption du Cr(III) reflète probablement une réduction de la quantité de charges extérieures négatives sur l'argile.

À bas pH, la silice attire les ions franchement chargés d'adsorbant par les forces de coulomb. Cette densité de charge négative sur la surface de l'adsorbant diminue à mesure que le pH augmente et ceci mène à la basse adsorption du Cr(III). Il est donc clair que la présence d'une charge négative sur les emplacements de surface de silice de l'adsorbant sur la gamme de pH étudiée soit la raison principale de l'adsorption de Cr(III)[102].

VI.3. Etude de l'effet la température sur l'adsorption du chrome

Nous avons étudié l'effet de la température pour une fixation de chrome maximum sur la bentonite à l'état activée par l'acide sulfurique (H₂SO₄), préalablement broyée, tamisée à 100µm et séchée à 105-110°C.

Pour ce faire, nous avons travaillé entre 25°C et 200°C.

Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes :

- V_{solution du chrome} =200 ml.
- m_{bentonite activée}=3,5g
- Vitesse d'agitation = 250 tours/min.
- pH=3
- Temps de contact t = 1h.

Concentration initiale en Cr³⁺ Ci =100 mg/l.

Les valeurs de calculées sont données par le tableau VI.3 (voire annexe N°03) :

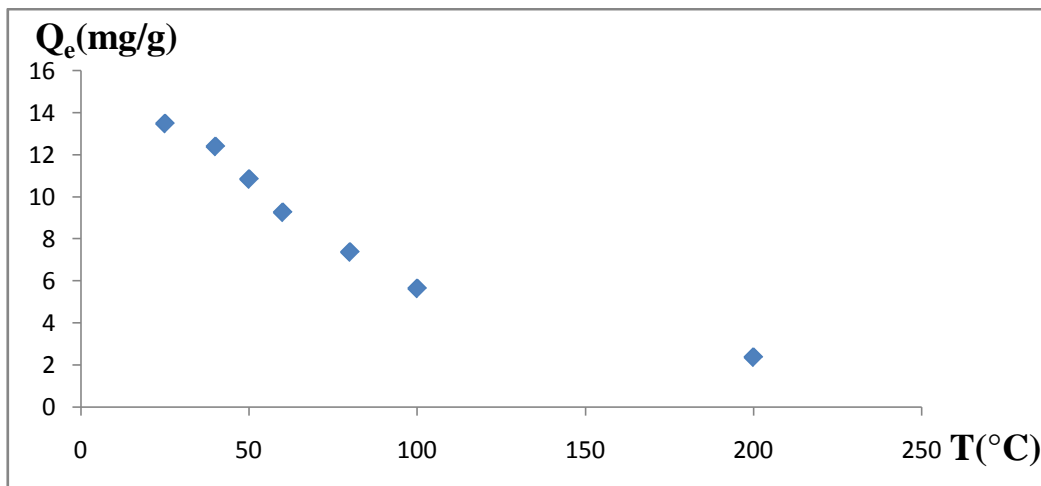


Figure VI.3 : Effet de la température sur l'adsorption du chrome.

➤ **Interprétation des résultats**

L'effet de la température sur l'adsorption du chrome est étudié à pH = 3. La masse de bentonite utilisée est de 3,5g .on peut observer sur la figue VI.3 que le taux d'élimination de Cr(III) est inversement proportionnel à l'augmentation de la température. L'augmentation de la température jusqu' à 200°C mène à une diminution des taux d'adsorption à partir de 68% (25°C) à 12%(200°C). L'adsorption est favorisée par une diminution de la température, un phénomène qui est caractéristique de l'adsorption physique.

VI.4. Etude de l'effet de la vitesse d'agitation

Nous avons étudié l'effet de la vitesse d'agitation pour une fixation de chrome maximum sur la bentonite à l'état activée par l'acide sulfurique (H₂SO₄), préalablement broyée, tamisée à 100µm et séchée à 105-110°C. Pour ce faire, nous avons travaillé entre 100tr/min et 500tr/min.

Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes :

- V_{solution du chrome} =200 ml.
- m_{bentonite activée}=3,5g
- pH=3
- Temps de contact t = 1h.
- T=25°C

Concentration initiale en Cr³⁺ Ci =100 mg/l.

Les valeurs calculées sont données par le tableau VI.4 (voire annexe N°03).

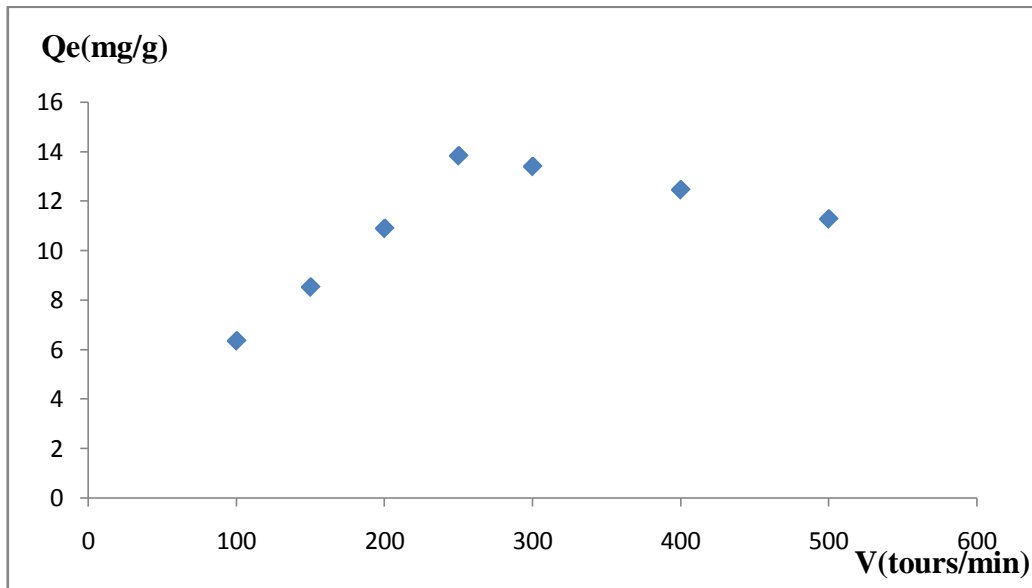


Figure VI.4. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du chrome.

➤ **Interprétation des résultats**

Il ressort de ces expériences que la vitesse d'agitation de la solution métallifère influe positivement sur le contact argile-solution jusqu'à une valeur avoisinant les 250 tours/min où le taux d'élimination passe de 32% à 69%.

La bentonite semble de plus en plus performante tant que la solution est bien homogène. Au-delà de 250 tours/min, l'argile accuse une perte en capacité de sorption. En effet, dans cette zone d'agitation, le contact solide-liquide est de moins bonne qualité compte tenu de l'apparition du phénomène de vortex.

VI.5. Application des conditions optimales sur un rejet riche en chrome d'une tannerie (TAMEG de ROUIBA-Alger)

➤ **Le but de tannage**

Le tannage est un procédé chimique, pour transformer les peaux naturelles brutes des animaux en cuir en les rendant plus durables et plus souples. Cette opération se fait dans des tanneries. La *tannerie* est le lieu où les peaux sont tannées et préparées pour leur utilisation future. Les sels les plus couramment utilisés dans le tannage sont des composés du chrome (80%) mais on trouve également des sels d'aluminium. On trouve le tannage lent dure de 11 à 13 mois et le tannage rapide, qui ne dure que 25 jours.

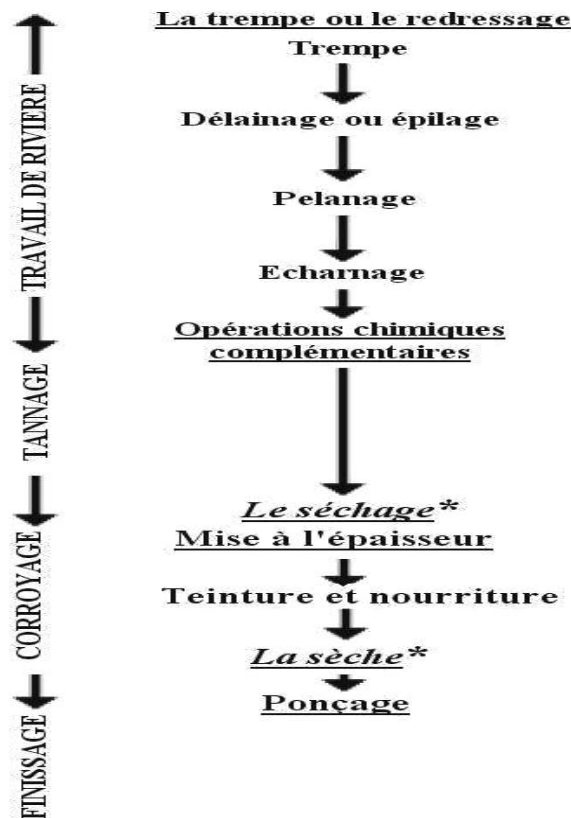


Figure.VI.5: Schéma des différentes opérations que subit la peau lors de sa transformation en cuir.

Chapitre VI : Détermination des conditions optimales

Les procédés dans les tanneries peuvent être regroupés en quatre grandes catégories:

- Le travail de rivière (Trempe pour rendre la souplesse à la peau et la désinfecter, Epilage ou pelanage (pour la laine) : microbien, enzymatique, ou chimique (appelé également épilage alcalin) à base de chaux (d'où le nom de chaulage));
- Les opérations de tannage;
- Les opérations de corroyage (Nourriture : cela consiste à incorporer une quantité variable de matière grasse au cuir pour lui donner de la souplesse, l'imperméabiliser et modifier ses propriétés mécaniques. La matière grasse peut être concrète (bourrellerie, équipement) ou fluide (cuir souples et imperméables), Teinture : les peaux sont teintées à l'aide de colorants dont la composition exacte n'est souvent connue que par le fournisseur. La teinture se fait le plus souvent dans des bains, mais elle peut également s'effectuer au pistolet ou à la brosse.);
- Les opérations de finissage (le cuir est recouvert d'une fine couche de matière adhérente et solide qui le protège. Les liants les plus employés sont ceux à base de résine synthétique) [103].

Au niveau du TAMEG la solution du chrome utilisée pour le tannage est préparée à base de sulfate de chrome à une concentration de 33%, et à un pH acide au voisinage de 3.

Afin d'évaluer notre étude et pour exprimer l'exploitation de nos résultats à l'échelle industrielle, on utilise un rejet industriel riche en chrome d'une tannerie (TAMEG) de la zone industrielle de ROUIBA-Alger pour cela les conditions opératoires sont les suivants :

- $V_{\text{solution du chrome}} = 200 \text{ ml.}$
- $m_{\text{bentonite activée}} = 3,5 \text{ g}$
- $\text{pH} = 3$
- Temps de contact $t = 1 \text{ h.}$
- $T = 20^\circ \text{C}$
- Vitesse d'agitation = 250 tr/min.

L'analyse du rejet principale donne un taux d'élimination faible pour ce faire nous avons réalisé une dilution de 1% de la solution mère.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau suivant :

Chapitre VI : Détermination des conditions optimales

Tableau VI.1 : Résultats du traitement du rejet industriel.

		Concentration des ions du chrome (mg/L)	Quantité de chrome fixée (mg/g)	Taux d'élimination (%)
Rejet principal (solution mère)	Avant contact avec la bentonite	$C_0 = 1430$	$Q_t = 0,00$	$E(\%) = 11,88\%$
	Après contact avec la bentonite activée par l'acide sulfurique	$C_t = 1260$	$Q_t = 9,71$	
Solution diluée (1%)	Avant contact avec la bentonite	$C_0 = 80$	$Q_t = 0,00$	$E(\%) = 61,25\%$
	Après contact avec la bentonite activée par l'acide sulfurique	$C_t = 31$	$Q_t = 2,8$	

On remarque que le taux d'élimination des ions du chrome atteint une valeur de 61,25%, ce qui montre que notre bentonite est efficace. Donc on peut utiliser ce type d'argile dans le prétraitement des rejets industriels pour éliminer la plupart du métal lourd.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude qui entre dans le cadre de la protection de l'environnement et la santé humaine a consisté à caractériser et à traiter et exploiter un produit largement disponible « la bentonite des gisements de Maghnia (La Roussel) », afin d'améliorer leur propriétés d'adsorption des éléments traces qui est dans notre cas le chrome par un traitement chimique (utilisation d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique), et cela pour minimiser la pollution et ses conséquences sur l'environnement.

Les conclusions suivantes ont été tirées de l'investigation ci-dessus:

- ✓ La caractérisation physico-chimique de bentonite par différentes techniques « la diffraction aux rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse chimique », confirment et montre que cette bentonite est riche en montmorillonite, sans oublier la présence de certaine fraction d'illite et de quartz dans cette dernière.
- ✓ Le calcul de différents paramètres physico-chimiques tels que le ρ_B , le pH, La colloïdalité, le d_p , la S_{BET} , et la capacité d'échange total et des cations échangeables C, nous ont montré que notre bentonite est un peu dure ($\rho_B=2,75\text{g/cm}^3$) par rapport aux autres bentonites de la même région, à un caractère basique (pH=10,24) qui est dû certainement à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux, à des particules fines ($d_p=3,05\mu\text{m}$), à une coïdalité moyenne (Coloïdalité=57%), à deux cations échangeables prépondérants le Mg^{2+} et le Na^+ , et à une surface spécifique ($S_{BET}=56,44\text{m}^2/\text{g}$) attribuée à la structure feuilletée de ce sorbant et à sa porosité.
- ✓ Dans ce travail, nous avons aussi mené à l'étude du phénomène d'adsorption existant entre les ions du chrome (Cr^{+3}) et la bentonite à son état naturelle et activée, donc nous avons étudié la cinétique d'adsorption du cation Cr^{3+} sur la bentonite brute et activée par l'acide sulfurique (5%) et l'acide chlorhydrique (8%), cette étude nous a permis de constater que le métal lourd se fixe dans un temps très court ($t=3\text{minutes}$: 53%, 57%, 59%, de Cr^{3+} retenus sur la bentonite brute, la bentonite activée par l'acide chlorhydrique (8%), et la bentonite activée par l'acide sulfurique (5%) respectivement). L'équilibre est atteint au bout d'un temps $t < 1\text{heure}$, et les résultats obtenues montrent aussi que la l'activation chimique de la bentonite améliore l'adsorption du chrome jusqu'à un taux d'élimination de 62%.
- ✓ L'étude de cinétique d'adsorption pour les trois bentonites montre qu'elle est de pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir qui correspond mieux aux résultats expérimentaux que l'isotherme de Freundlich pour la bentonite activée par l'acide sulfurique.
- ✓ Par ailleurs, nous avons tenté de définir et de calculer le coefficient de diffusion de masse externe pour les trois types de bentonites, nous pouvons dire que la faiblesse de résistance à la diffusion externe par rapport à la bentonite activée par l'acide sulfurique est expliquée par la grande quantité des ions du chrome fixé.
- ✓ L'application des conditions optimales d'adsorption (masse de bentonite = 3,5g, pH=3, température =25°C, et vitesse d'agitation= 250tours/ minute) à un rejet industriel riche en chrome, provenant d'une tannerie permet d'atteindre un taux d'élimination d'environ 61,25%.

- ✓ Enfin, cette étude qui n'est pas une fin en soi est nécessaire pour une éventuelle application des bentonites Algériennes dans le traitement des eaux résiduaires industrielles. Les résultats obtenus sont conséquents et encourageants pour la poursuite de cette recherche pour encore améliorer le rendement de cette argile et déterminer les conditions de sa mise en œuvre à l'échelle semi-pilote. Il est important de penser à la régénération de cette bentonite et éviter ainsi le déplacement de la pollution.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] **INRA**, « Les micropolluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines », Institut de la Recherche Agronomique, France, 1995.
- [2] **BONTOUX J**, « Introduction à l'étude des eaux douces », Ed. Lavoisier, Paris, 1982.
- [3] **OMAR BOURAS**, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, Université de Limoges, janvier 2003.
- [4] **CHALALI H., ENVIROTECH S**, « Pollution de l'eau et procédés d'épuration – aspects techniques, institutionnels et économiques », vol. 2, 9-15, avril 1997.
- [5] **Z. MEÇABIH, S. KACIMI et B. BOUCHIKHI**, « Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II) », Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 19, n° 1, p. 23-31, 2006.
- [8] **N. SEGHAIRI, S. ACHOUR**, « Influence du temps et du taux d'activation de la bentonite sur l'adsorption de l'aniline », Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 02, pp. 115-125, Juin 2003.
- [9] **VALÉRIE DESJARDIN**, « Réduction du chrome (VI) par la souche *Streptomyces thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué », thèse de doctorat, Ecole doctorale de chimie de Lyon (chimie, procédés, environnement), 2002.
- [10] **DEGRÉMONT**, « Memento technique de l'eau », 9° Ed. Lavoisier Paris 1989.
- [11] **ESTEBAN REMON**, « Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution », thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ JEAN MONNET, Saint Etienne décembre 2006.
- [12] **F.Z. AZZPOUZ**, « Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen », mémoire de magistère. Université Abou Bekr Belkaid. Faculté de génie civil, 2005.
- [13] **F. BULTEL.**, « Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels », thèse doctorat. Ecole nationale des ponts et chaussées, 2001.
- [14] <http://www.andra.fr/sciences/argile.html>.
- [15] **LEPLUART. L.**, « Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux » Thèse de doctorat de l'Institut de Lyon. France, 2002.
- [16] **GRIM, R.E.** « Clay Mineralogy », McGraw-Hill, NY, 2nd edition, 1968.
- [17] **CATHERINE DANGE**, « Etude de comportement des éléments traces en milieu estuarien : approche expérimentale et modélisation, Application à l'étude de la spéciation de Cd, Co et Cs dans les estuaires majeurs français (Seine, Loire, Gironde, Rhône) » thèse de Doctorat, L'université de Reims Champagne-Ardenne, juin 2002.
- [18] **HEMSAS SABRINA**, « Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique », thèse de Magister, Université M'hamed Bougara Boumerdès, 2008.

- [19] **NEVILA JOZJA** , « Etude de Matériaux Argileux Albanais. Caractérisation « Multi-Échelle » d'une Bentonite Magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité ». Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2003.
- [20] **LIAN-MING SUN, FRANCIS MEUNIER**, « Adsorption aspects théoriques », Techniques d'ingénieur J2730, 2006.
- [21] **ATMA Wafa**, «Quantification et prévention de la pollution engendrée par l'unité Linde Gaz Algérie », thèse de Magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2009.
- [22] **NOUGAR BÉNALI**, « Etude du comportement des sédiments issus du dragage en vue de leur stockage en attente de valorisation», thèse de Magister, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, 2009.
- [23] **HALIM HAMMI**, « La pollution des eaux par les métaux lourds», Les III^{ème} Olympiades Tunisiennes de Chimie 2010, 31/03/2010.
- [24] **CÉDRIC VERWILGHEN**, «Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères », thèse de Doctorat L'université Paul Sabatier de Toulouse III, École Doctorale de Chimie, 2006.
- [25] **KOFFI LÉON KONAN**, «Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium », Université de Limoges, Thèse de Doctorat N°32 - juillet 2006.
- [26] **JASMUND K. & LAGALY G.** «Ton-minerale und Tone. Strukturen, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt», Steinkopff Verlag, Darmstadt. Edit 1992.
- [27] **PIERRE PIALY**, « Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité», thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [28] **JOUENNE C. A.**, « Traité de céramiques et matériaux minéraux », Ed. Septima, 1990.
- [29] **F. DAAS, C.E. CHITOUR, S. HADDOUM**, «Contribution à l'élaboration et à la caractérisation d'une argile à pilliers», Projet de fin d'études. Ecole nationale polytechnique, 2005.
- [30] Magazine « Le Monde du génie civil », édition 03, Décembre 2007.
- [31] **D.C. ADRIANO.**, «Trace elements in the terrestrial environment». Springer-Verlag New- York Inc. 1986.
- [32] **BLIEFERT. C, PERRAUD.R.**, « Chimie de l'environnement », (traduit de l'allemand), De Boeck, Paris, 2001.
- [33] **RAMADE F.**, « Ecotoxicologie » ,2ème éd., Masson, paris 1979.
- [34] **MOREL R.**, « Les sols cultivés », Ed. Lavoisier, Paris, 1996.
- [35] **A. BENDJAMA**, thèse de magister « Etude des bentonites Algériennes..» ENP, Alger, 1982.
- [36] **DAVIES J. et BINNER J. G. P.**, « The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions », J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 20, pp. 1539-1553, 2000.
- [37] **KOLLER E.**, « Traitement des pollutions industrielles », Edition Dunod, Paris, 2004.

- [38] **EDWARDS J. D.**, « Industrial wastewater treatment : a guidebook », Edition CRC Press, Florida(USA), 1995.
- [39] **MONTES-G.H. J. DUPLAY, MARTINEZ L, MENDOZA C.**, «Swelling–shrinkage kinetics of MX80 bentonite ». Applied Clay Science. pp: 279– 293, 2003.
- [40] **BORTMAN. M, BRIMBLECOMBE. P, CUNNINGHAM M. A, CUNNINGHAM W. P, et FREEDMAN. W** ; « pollution In : Environmental Encyclopedia », Volume 2, Third Edition, Gale Group, Inc., a division of Thomson Learning, Inc.USA, page1106, 2003.
- [41] **PEIRCE J. J, VESILIND P. A et WEINER R. F.**, « Environmental Pollution and Control », Elsevier Science & Technology Books, 4^{ème} edition, 1997.
- [42] **SHARON. B.**, « Environmental principles and policies: an interdisciplinary introduction » , Edition Earthscan, New Zealand, 2006.
- [43] **KETTAB. A.**, « Les ressources en eau en Algérie: stratégies, enjeux et vision », Desalination 136 pages 25–33, 2001.
- [44] **HADEF. R, HADEF. A.**, « Le déficit d'eau en Algérie: une situation alarmante », Desalination 137 pages 215-218, 2001.
- [45] **A. PICHARD, C. GILLET**, « Chrome et ses dérivés», INERIS, Version N°2-4-février 2005.
- [46] **NAZIHA FAOUT**, «Récupération du chrome contenant dans les eaux usées de tanneries par adsorption sur différents types de boues d'épuration», Mémoire présenté pour l'obtention du grade de maître ès science (M.Sc), Université du Québec INRS-Eau, Terre et environnement, Avril 2006.
- [47] **JEAN-FRANCOIS CHIFFOLEAU**, « Le chrome en milieu marin », Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer, repères océan N° 8 – 1994.
- [48] **AINOUZ. L, BENDJEDDOU. S.**, « Le marché de l'environnement en Algérie, Missions Economiques d'Alger : Fiche de synthèse, Ambassade de France en Algérie », Alger, 2005.
- [49] **DAVIDS, H.W. et LIEBER, M.** « Underground water contamination by chromium wastes ». Water Sewage Works , 98: 528,1951.
- [50] **CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES DU CANADA.** « Effects of chromium in the Canadian environment ». NRCC n° 15017, Comité associé pour les critères scientifiques de qualité de l'environnement, Ottawa 1976.
- [51] **BLIEFERT. C, PERRAUD.R.**, « Chimie de l'environnement », (traduit de l'allemand), De Boeck, Paris, 2001.
- [52] **PEPPER I. L, GERBA C. P, et BRUSSEAU M. L.**, « The Extent of Global Pollution. In Environmental & Pollution Science », 2^{ème} Edition, Elsevier, USA, page 3-23, 2006.
- [53] **WONG J. M., HUNG YUNG-TSE**, « Treatment of Oilfield and Refinery Wastes, In : Waste Treatment in the Process Industries », Edition Taylor & Francis Group, USA, page 235- 306, 2006.
- [54] **RAMADE F.**, « Ecotoxicologie » ,2^{ème} éd., Masson, paris 1979.
- [55] **LAWRENCE K. W.**, « Treatment of Power Industry Wastes, In : Waste Treatment In the

Process Industries », Edition Taylor & Francis Group, USA, page 581- 621, 2006.

[56] **MERRINGTON G., WINDER L, PARKINSON R et REDMAN M**, « Agricultural pollution : Environmental problems and practical solutions », Edition Spon Press, London, 2002.

[57] **RAMADE F**, « Eléments d'écologie appliquée », Dunod, Paris, 3e édition, 2003.

[58] **BARCELO .D, HENNION M.C**, « Trace determination of pesticides and their degradation products in water. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry », vol. 19, Elsevier, Amsterdam, p. 542, 1997.

[59] **MARQUITA K. H**, « Understanding Environmental Pollution », Second Edition, Cambridge University Press, New York, 2004.

[60] **KOLLER E**, « Traitement des pollutions industrielles », Edition Dunod, Paris, 2004.

[61] **SHARON. B**, « Environmental principles and policies : an interdisciplinary introduction », Edition Earthscan, New Zealand, 2006.

[62] **KETTAB. A**, « Les ressources en eau en Algérie: stratégies, enjeux et vision », Desalination 136 pages 25–33, 2001.

[63] **AINOUZ. L, BENDJEDDOU. S**, « Le marché de l'environnement en Algérie, Missions Economiques d'Alger : Fiche de synthèse, Ambassade de France en Algérie », Alger, 2005.

[64] Université de Sherbrooke,
<http://perspective.usherbrooke.ca/bilan/servlet/BMListeStatSpecifique?codetheme=1>, (Consulté le 02 février 2009).

[65] **HADEF. R, HADEF. A**, « Le déficit d'eau en Algérie: une situation alarmante », Desalination 137 pages 215-218, 2001.

[66] **BERKANI SABRINA**, « Traitement des eaux chargées en nickel par une bentonite algérienne », thèse de Magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (ENSP), 2009.

[67] **M.OULD HAMOU, M.A.DERRIDJ**, « Amélioration de la qualité de la bentonite de Mostaganem par traitement thermique », mémoire de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique Département Génie Minier, 2008.

[68] **Govindaraju, K.** « Compilation of working values sample descriptin for 170 international reference samples of mainly silicate rocks and minerals ». In : Govindaraju, K., Ed. Special issue f Geostandards Newsletter. Paris : International Working Group (IWG) f the Association natinale de la recherche technique, vol. 8, paginatin multiple, 1984.

[69] **DEVEREL, S. J. and MILLARDS, S. P.** « Distribution and mobility of selenium and ther trace elements in shallow ground water of the Western San Joaquin Valley, California ». Environmental. Science and Technology, vol.22,pp 697-702, 1988.

[70] **A. PALL WEBB, O. CLYDE**, «Analytical Methods in Fine Particle Technology», Micromeritics Instrument Corporation, Nocross, GA USA.

[71] **ALLOWAY B.J. et D.C. AYERS** « Chemical principales of environmental pollution ». Blackie Academic & Professional, Londres, Royaume-Uni, 1993.

[72] **ULMANU M, SEGARCEANU T. et ANGER I.** « Removal of copper from dilute aqueous solutions by adsorbant and ion exchange materials. Dans : Ion exchange Developments and Applications : Proceeding of IEX'96 ». Greig J. A. (éd.), The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, 14-19 July 1996, Churchill College, Royaume- Uni, pp.151-159, 1996.

[73] **ABDELKRIM AZZOUZ,** « Physicochimie des tamis moléculaires », OPU, Alger, 1994.

[74] **PHILIPPE LEROY,** «Transport ionique dans les argiles. Influence de la microstructure et des effets d'interface. Application aux argiles du site de Bure (Meuse/Haute Marne)», thèse de Doctorat, UNIVERSITE PAUL CEZANNE, Faculté de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III, 2005.

[75] **HORITSU H. FUTO S. MIYAZAWA Y. OGAI S and KAWAI K.** « Enzymatic reduction of hexavalent chromium by hexavalent chromium tolerant *Pseudomonas ambigua* G-1 ». Agric. Biol.Chem. Vol. 51, 9, pp2417-2420, 1987.

[76] **MEUNIER N.** « Utilisation des écales de cacao pour adsorber les métaux solubilisés lors de la lixiviation chimique de sols contaminés ». Thèse de doctorat, Institut National de Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE), Université du Québec, 2003.

[77] **LUC DORMIEU, ERIC LEMARCHAND, JULIEN SANAHUJA,** « Comportement macroscopique des matériaux poreux à microstructure en feuillets » C. R. Mécanique 334,p p304–310,France 2006.

[78] **MALHR P.** « Comportement du césium-137, chrome-51, cobalt-60, manganèse-54, sodium-22 et zinc-65 en milieux d'embouchure simulés : influence des particules minérales en suspension et des matières organiques dissoutes ». Rapport CEA-R-5319, 1985.

[79] **SEGHAIRI N.** « Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite », Thèse de Magister en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, Algérie, 1998.

[80] **MARCOS.LAURENT,** « Etude expérimentale et modélisation du transfert du Zinc et du Plomb dans des milieux sableux modèles», thèse de Doctorat, Ecole polytechnique de l'Université de Nantes, Janvier 2001.

[81] **SEI J,** « Etude de matériaux de dimensionalité réduite. Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire », Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 1998.

[82] **JACQUES THOREZ,** « L'argile, Mineral Pluriel », Bulletin de la société Royale des Sciences de Liège, Vol.72, 1, pp.19-70, 2003.

[83] « Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, spectrométrie d'adsorption atomique », centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.

[84] **BENDJAMA Z.** « Sorption du mercure par des bentonites algériennes activées », Thèse de Magister en Génie – Chimique, E.N.P, 1982.

[85] **R.E. GRIM,** «Clay mineralogy», Édité par R.R. Shrock McGraw-Hill series in Geology, Londres, 1953.

[86] **BARLETT R.L. KIMBLE J.M. J.** “ Environ”. Qual., 5, 379. 1976.

[87] **SCHROEDR D. C , LEE G. F.** “Water, Air, Soil pollut”, 4 , 355, 1975.

- [88] **GRIFFIN R A., ANNA K.AU., FROST R.R.** “Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals”. *J. Environ. Sci. Health, A* 12(8), 431-449, 1977.
- [89] **LOIZIDOU M., HARALAMBOUS K.J., LOUKATOS A., DIMITRAKOPOULOU D.** “Natural zeolites and ion exchange behaviour towards chromium”. *J. Environ. Sci. Health, A* 27(7), 1759-1769, 1992.
- [90] **LYVA-RAMOS R., FUENTES-RUBIO L., GURRERO-CORONADO R.M., MENDOZA-BARRON J.** “*J. Chem. Tech. Biotechnol.*”. 62, 64-67, 1995.
- [91] **MOROZOVA AA.** “Adsorption of chromium (III) and chromium (VI) from aqueous solutions by fibrous carbon sorbents”. *Russian J. Appl. Chem.*, 68, 673-676, 1995.
- [92] **CHANG.K.S., LIN C.F., LEE D.Y., LO S.L, YASUNAGA T.** “Kinetics of Cr (III) adsorption / desorption at the Al₂O₃ / water interface by the pressure - jump technique”. *J. Colloid Interface Sci.* 165, 169-176, 1994.
- [93] **WEHRLI B., IBRIC S., STUMM W.** “Adsorption kinetics of vanadyl (IV) and chromium (III) to aluminium oxide: Evidence for two-step mechanism. *Colloids Surf*, 51, 77-88, 1990.
- [94] **TALIDI A., CHAKIR A., EL KACEMI K., BENBRAHIM A., ALAOUI A., SIRVENT C.P.** “Chromium (III) removal from aqueous solutions by adsorption onto pyrophyllite and pyrophyllite-Al”. *Fresenius Environmental Bulletin*, 14(11), 947-953, 2005.
- [95] **CRANSTON, R.E et J.W.MURRAY.** “The Determination of Chromium Species in Natural Waters-, *Anal.*”. *Chim.Acta*, 99:275-282, 1978.
- [96] **NRIAGU, J.O, BEAUBIEN e D.BLOWES,** « *Chemistr of Chrmium in Lakes* », *Environ*, 1993.
- [97] **BEAUBIEN, S.**“Chromium in lake Ontario: Speciation and geochemical cycling”. *Departement of Earth Sciences, University of Waterloo, Ontario*, 1993.
- [98] **AJMAL M., R.A.K. RAO et B.A. SIDDIQUI.** « *Studies on removal and recovery of Cr(VI) From electroplating wastes*”. *Water Res.*30(6), 1478-1482, 1996.
- [99] **FISSET J.-F.** « *Récupération de métaux en solution par adsorption sur différentes biomasses végétales : application à des effluents industriels* ». M.sc, à l’institut National de Recherche Scientifique, Terre-Eau – Environnement (INRS-ETE) ; Université du Québec à Québec, Canada, 2001.
- [100] **BHARGAVA D.S., M.S; GUPTA et B.S. VARSHNEY.** « *Use of sawdust for the adsorption of heavy metals*”. *Asian Environment* 9(4), 29-37, 1987.
- [101] **G. MAC KAY., V.JP. POOTS.,** « *Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent*». *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 30, 279-292, 1980.
- [102] **R.NASEEM, S.S.TAHIR,**« *Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent* », *Central Laboratory for Environmental Analysis Pakistan Environmental Protection Agency, Islamabad, Pakistan*, vol 35, N° 16, pp 3982-3986, 2001.

[103] N. ABDENOURI, N. KECHAO, A. MOTASSADEQ, H. AMAZDAOU et A. JAOUAD
« Le séchage du cuir au cours des opérations de tannage », Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Unité de Chimie Agroalimentaire, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, B.P. 1173, Sfax, Tunisie, Revue des Energies Renouvelables SMSTS'08 ,7 – 16, Alger, 2008.

ANNEXES

ANNEXE N°01

Tableau III.1 : Classification de la bentonite de Maghnia selon SIDAM [68].

	Spécification de la bentonite	Marché	Production
Bentonite première qualité			
Q ₁	-Na ₂ O supérieur à 2%. -Indice de gonflement supérieur à 20. -Al ₂ O ₃ inférieur à 20%. -SiO ₂ entre 55-65%. -CaO inférieur à 2%.	-Pelletisation du minerai de fer. -Boues de forage. -Fonderie. -Génie civil.	-Séchage à 10% d'humidité pour bouletage, vendue en vrac. -Séchage à moins 5% d'humidité et pulvérisation à 90%.
Bentonite deuxième qualité			
Q ₂	-Na ₂ O supérieur à 1%. -Indice de gonflement supérieur à 15. -Al ₂ O ₃ inférieur à 20%. -MgO inférieur à 3%. -CaO inférieur à 4%.	-Fonderie. -Génie civil. -Bentonite de forage.	-Séchage à 10% d'humidité maximum, pulvérisation à 85-90%.
Bentonite troisième qualité			
Q ₃	-Indice de gonflement entre 10 à 15. -Propriété chimiques ne répondent pas aux classes 1 et 2 et aux terres décolorantes.	-Traitement des eaux, bentonite de charge, génie civil, application modérées. -Fonderie, 2 ^{ème} qualité.	-Séchage à 10% d'humidité maximum, pulvérisation à 85-90%.
Terres décolorantes, huiles végétales			
Q ₄	-MgO supérieur à 4%. -Indice de gonflement supérieur à 8. -Al ₂ O ₃ inférieur à 18%. -SiO ₂ entre 55-65%. -Fe inférieur à 2%.	-Décoloration des huiles végétales, milieu d'adsorption d'insecticide. -Catalyseurs.	-Séchage à 10% d'humidité, classification ; digestion à l'acide sulfurique 44% en poids ; matière solubles : moins de 1% à l'état sec.
Terres décolorantes, huiles minérales			
Q ₅	-MgO supérieur à 3%. -Indice de gonflement supérieur à 10. -Al ₂ O ₃ inférieur à 20%. -SiO ₂ entre 55-65%. -Fe inférieur à 2%.	-Décoloration des huiles minérales, milieu d'adsorption d'insecticide (basse teneur). -Absorbant, désodorisant.	-Séchage à 10% d'humidité, classification ; digestion à l'acide sulfurique 28% en poids ; matière solubles : moins de 1% à l'état sec.

Photo III.1 : Vue du tout-venant stocké sur l'aire de l'usine



1

Photo III.2: Treuil qui alimente le skip au niveau de l'usine



2

Photo III.3 : Un skip de capacité 400 kg utilisé dans l'usine



3

Photo III.6 : chambre de réception du sécheur rotatif



6

Photo III.5 : Trémie d'alimentation du concasseur



5

Photo III.4 : skip qui circule sur rails de l'usine



4

Photo III.7 : la chambre de combustion



7

Photo III.8 : Le sécheur rotatif utilisé dans l'usine



8

Photo III.9 : Deuxième chambre de réception du séchoir de l'usine



9

Photo III.12 : Broyeur pendulaire PM-8.5 utilisé dans l'usine



12

Photo III.11 : Trémie du broyeur de l'usine



11

Photo III.10 : Elévateur à godets utilisé dans l'usine de traitement



10

Photo III.13 : Une ensacheuse utilisée dans l'usine



13

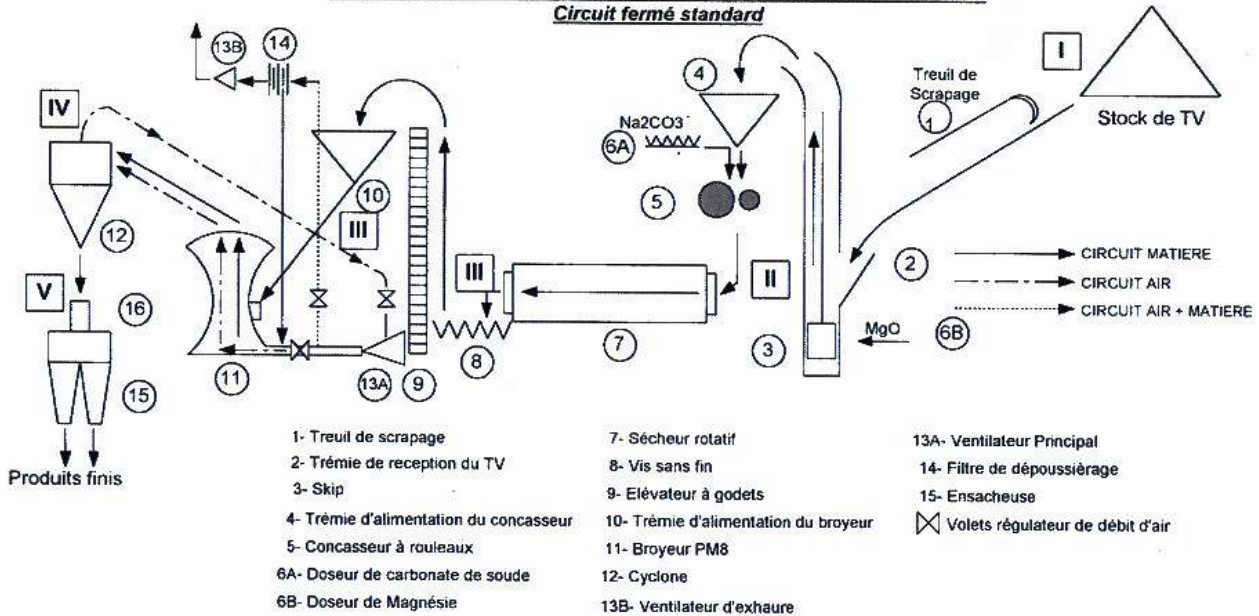
Photo III.14 : grands sacs dans l'usine



14

Figure III. 1 : Processus de traitement

FLOW SHEET DE TRAITEMENT DE LA BENTONITE DE MOSTAGANEM
Circuit fermé standard



- | | | |
|--|--------------------------------------|------------------------------------|
| 1- Treuil de scrapage | 7- Sécheur rotatif | 13A- Ventilateur Principal |
| 2- Trémie de réception du TV | 8- Vis sans fin | 14- Filtre de dépoussiérage |
| 3- Skip | 9- Elévateur à godets | 15- Ensacheuse |
| 4- Trémie d'alimentation du concasseur | 10- Trémie d'alimentation du broyeur | ⊗ Volets régulateur de débit d'air |
| 5- Concasseur à rouleaux | 11- Broyeur PM8 | |
| 6A- Doseur de carbonate de soude | 12- Cyclone | |
| 6B- Doseur de Magnésie | 13B- Ventilateur d'exhaure | |

	H2O	Granulométrie	L800	Filtrat
I - TV à l'alimentation	17 - 20 %	0 - 150 mm	08 - 10	18 - 20
II - Sortie concasseur entrée sécheur	17 - 20 %	0 - 20 mm	08 - 10	18 - 20
III - Sortie sécheur entrée broyeur	13 - 15 %	0 - 20 mm	08 - 10	18 - 20
IV - Sortie broyeur entrée cyclone	12 % Max	44 - 74 um	30 Min	< 19
V - Sortie cyclone entrée ensacheuse	13 % Max	44 - 74 um	> 30	> 15

Figure III.2: Le schéma d'appareillages du procédé de traitement de la bentonite.

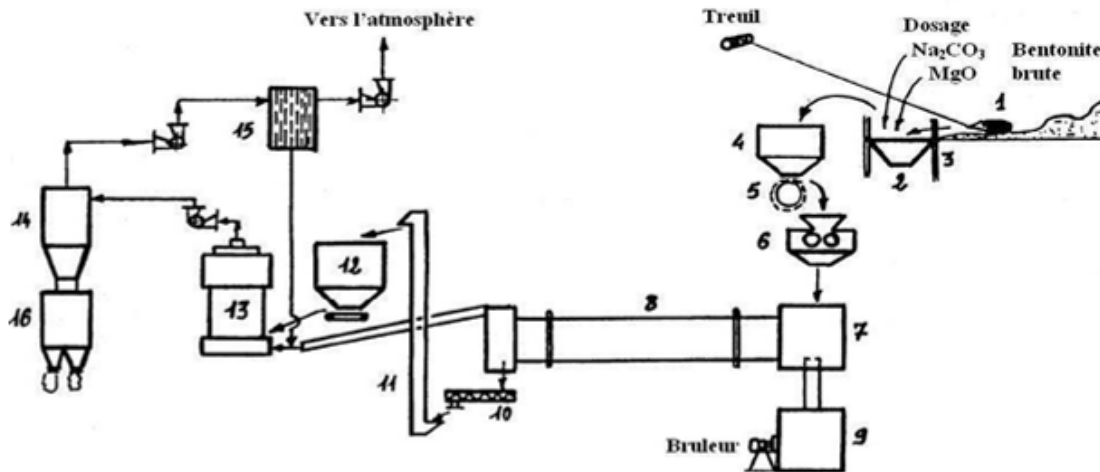


Figure III.3 : schéma d'appareillage du traitement de la bentonite de forage à Mostaganem flow -sheet[67]

Tableau III.2 : Transformée BET

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

Tableau III. 3 : Classification granulométrique ASTM

granulat	Limons et Argiles	Sable Fins	Sable Moyen	Sable Grossier	Gravier Fins	Gravier Grossier	Cailloux
Diamètre (mm)	0-0,075	0,075-0,5	0,5-2	2-15	1520	20-75	75-250

Tableau III.4: Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses et des impuretés selon la norme ASTM.

Phases argileuses					
Montmorillonite			Illite		
2θ	d (Å)	Plans <i>hkl</i>	2θ	d (Å)	Plans <i>hkl</i>
19,84	4,47	110,020	34,65	2,58	100
23,62	3,76	20	54,08	1,69	133
25,91	3,44	005			
27,88	3,19	114			
34,65	2,58	006			
41,37	2,16	007			
62,07	1,49	060			

Impuretés								
Quartz			Dolomite			Calcite		
2θ	d (Å)	Plans <i>hkl</i>	2θ	d (Å)	Plans <i>hkl</i>	2θ	d (Å)	Plans <i>hkl</i>
20,89	4,23	320,221	22,10	4,02	101	29,97	2,99	104
26,53	3,35	101	30,92	2,89	104	39,58	2,27	113
36,55	2,45	117	59,97	1,45	211			
40,34	2,23	111						
45,85	1,97	201						
63,97	1,45	113						
68,34	1,37	203						
73,67	1,28	104						

Tableau III.5 : Identification des différents minéraux argileux de l'échantillon.

Intensité	2θ	d _{hkl} exp	d _{hkl} ASTM	Plans hkl	Nature des phases
7999,32	26,72	3,33	3,35	101	Q
3074,71	19,91	4,45	4,47	110-020	M
2329,32	20,91	4,25	4,23	320-221	Q
815,12	22,00	4,04	4,02	101	D
699,46	23,60	3,67	3,76	20	M
453,71	25,84	3,45	3,44	005	M
1567,8	27,77	3,21	3,19	114	M
1301,43	34,95	2,57	2,58	006-100	M-I
961,03	36,59	2,45	2,45	113	Q
456,5	39,54	2,28	2,27	113	C
407,37	42,52	2,12	2,16	007	M
504,1	54,91	1,67	1,69	133	I
516,44	60,04	1,54	1,54	211	D
765,61	62,04	1,49	1,49	060	M
426,56	68,32	1,37	1,37	203	Q
421,85	25,80	3,45	3,44	005	M
338,66	29,89	2,99	2,99	104	C

ANNEXE N°02

Tableau V.1 : Cinétique de fixation du cation Cr³⁺ sur la bentonite brute et activée.

Temps (min)	C ₀ (mg/l)	Bentonite brute		Bentonite activée par H ₂ SO ₄ (5%)		Bentonite activée par HCl (8%)	
		Q _t (mg/l)	E(%)	Q _t (mg/l)	E(%)	Q _t (mg/l)	E(%)
0	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	100,00	10,57	52,86	11,72	58,62	11,34	56,73
5	100,00	10,43	52,16	11,56	57,83	11,28	56,41
10	100,00	10,17	50,89	11,83	59,17	11,10	55,54
20	100,00	9,94	49,72	11,89	59,48	11,55	57,75
30	100,00	9,77	48,85	12,4	62,01	11,40	57,04
40	100,00	10,21	51,06	11,88	59,41	11,44	57,20
50	100,00	10,40	52,00	11,8	59,02	11,53	57,67
60	100,00	10,16	50,82	11,59	57,99	11,61	58,06
80	100,00	10,13	51,92	11,97	59,88	11,83	59,17
100	100,00	10,38	51,37	12,3	61,53	11,92	59,64
120	100,00	10,27	54,21	12,24	61,22	11,51	57,59
140	100,00	10,84	54,28	11,92	59,64	11,80	59,02
160	100,00	10,85	47,43	11,72	58,62	11,34	56,73
180	100,00	9,48	50,66	10,46	52,32	11,12	55,62

Tableau V. 2 : Cinétique de pseudo 1^{er} ordre pour la bentonite naturelle, activée par H₂SO₄(5%) et activée par HCl(8%).

	Bentonite naturelle	Bentonite activée par H ₂ SO ₄ (5%)	Bentonite activée par HCl(8%)
t (min)	$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right)$	$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right)$	$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right)$
0	0,00	0,00	0,00
3	2,03	1,26	1,31
5	1,41	1,16	1,27
10	1,20	1,33	1,16
20	1,07	1,38	1,50
30	1,00	1,0	1,36
40	1,22	1,37	1,39
50	1,38	1,31	1,48
60	1,19	1,18	1,58
80	1,17	1,36	2,12
100	1,36	2,09	1,0
120	1,27	1,88	1,46
140	3,03	1,41	1,99
160	1,0	1,26	1,31
180	0,89	0,9	1,17

Tableau V.3 : Cinétique de pseudo 2^d ordre

temps (min)	Bentonite brute		Bentonite activée par H ₂ SO ₄ (5%)		Bentonite activée par HCl(8%)	
	q _t (mg/g)	t/q _t	q _t (mg/g)	t/q _t	q _t (mg/g)	t/q _t
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	10,57	0,28	11,72	0,25	11,34	0,26
5	10,43	0,47	11,56	0,43	11,28	0,44
10	10,17	0,98	11,83	0,84	11,10	0,90
20	9,94	2,01	11,89	1,68	11,55	1,73
30	9,77	3,07	12,40	2,41	11,40	2,63
40	10,21	3,91	11,88	3,36	11,44	3,49
50	10,40	4,80	11,80	4,23	11,53	4,33
60	10,16	5,90	11,59	5,17	11,61	5,16
80	10,13	7,89	11,97	6,68	11,83	6,76
100	10,38	9,63	12,30	8,13	11,92	8,38
120	10,27	11,68	12,24	9,80	11,51	10,42
140	10,84	12,91	11,92	11,74	11,80	11,86
160	10,85	14,74	11,72	13,65	11,34	14,10
180	9,48	18,98	10,46	17,20	11,12	16,18

Tableau V.4 : C_t/C_0 en fonction du temps

t (min)	Bentonite naturelle		Bentonite activée par $H_2SO_4(5\%)$		Bentonite activée par $HCl(8\%)$	
	C_t (mg/l)	C_t/C_0	C_t (mg/l)	C_t/C_0	C_t (mg/l)	C_t/C_0
0	100,00	1,00	100,00	1,00	100,00	1,00
3	47,14	0,4714	41,38	0,4138	43,27	0,4327
5	47,84	0,4784	42,17	0,4217	43,59	0,4359
10	49,11	0,4911	40,83	0,4083	44,46	0,4446
20	50,28	0,5028	40,52	0,4052	42,25	0,4225
30	51,15	0,5115	37,99	0,3799	42,96	0,4296
40	48,94	0,4894	40,59	0,4059	42,80	0,4280
50	48,00	0,4800	40,98	0,4098	42,33	0,4233
60	49,18	0,4918	42,01	0,4201	41,94	0,4194
80	49,34	0,4934	40,12	0,4012	40,83	0,4083
100	48,08	0,4808	38,47	0,3847	40,36	0,4036
120	48,63	0,4863	38,78	0,3878	42,41	0,4241
140	45,79	0,4579	40,36	0,4036	40,98	0,4098
160	45,72	0,4572	41,38	0,4138	43,27	0,4327
180	52,57	0,5257	47,68	0,4768	44,38	0,4438

Tableau V.5 : Evolution de la capacité d'échange de la bentonite activée par l'acide sulfurique en fonction de la concentration initiale en chrome.

Bentonite activée par $H_2SO_4(5\%)$									
C_0 (mg/l)	20	30	40	60	80	100	200	250	300
C_e (mg/l)	1,05	10,9	17,5	32,3	40,7	48,5	145,2	196,25	246,25
Q_e (mg/g)	3,79	3,82	4,5	5,54	7,86	10,30	10,96	10,75	10,77
E(%)	94,75	63,66	56,25	46,16	49,12	51,5	27,4	21,5	17,91
K_d (l.g-1)	3,61	0,35	0,25	0,17	0,19	0,21	0,07	0,05	0,04

Tableau V.6 : Isotherme de type Freundlich

Bentonite activée par $H_2SO_4(5\%)$									
C_0 (mg/l)	20	30	40	60	80	100	200	250	300
$\ln C_e$	0,5	2,38	2,86	3,47	3,7	3,88	4,97	5,27	5,5
$\ln Q_e$	1,33	1,34	1,5	1,71	2,06	2,33	2,39	2,37	2,37

Tableau V.7 : Isotherme de type Langmuir

Bentonite activée par $H_2SO_4(5\%)$									
C_0 (mg/l)	20	30	40	60	80	100	200	250	300
C_e (mg/l)	1,05	10,9	17,5	32,3	40,7	48,5	145,2	196,25	246,15
C_e/Q_e	0,27	2,85	3,88	5,83	5,17	4,7	13,24	18,25	22,85

ANNEXE N°03

Tableau VI.1 : Valeurs de C_e , Q_e , et de taux d'élimination $E(\%)$.

m(g)	0,2	0,5	0,8	1,2	1,5	2	2,5	3	3,5	4
$C_e(\text{mg/l})$	49,32	44,15	37,08	34,98	34,60	25,11	24,84	24,00	22,53	22,39
$Q_e(\text{mg/g})$	10,13	11,17	12,58	13,04	13,8	14,97	15,03	15,2	15,52	15,52
$E(\%)$	50,68	55,85	62,92	65,24	65,4	74,89	75,16	76	77,60	77,61

Tableau VI.2 : Valeurs de C_e , Q_e , et de taux d'élimination $E(\%)$.

pHi	1,5	2	2,5	3	3,5	3,8
$C_e(\text{mg/l})$	65,70	69,31	61,48	36,58	51,44	49,43
$Q_e(\text{mg/g})$	6,86	6,14	7,70	12,68	9,71	10,11
$E(\%)$	34,3	30,69	38,52	63,42	48,56	50,57

Tableau VI.3 : Valeurs de C_e , Q_e , et de taux d'élimination $E(\%)$.

T(°C)	25	40	50	60	80	100	200
$C_e(\text{mg/l})$	32,56	38,01	45,78	53,67	63,12	71,8	88,11
$Q_e(\text{mg/g})$	13,48	12,39	10,84	9,26	7,37	5,64	2,37
$E(\%)$	67,44	61,99	54,22	46,33	36,88	28,2	11,89
$K_d(\text{L.g}^{-1})$	0,41	0,32	0,23	0,17	0,11	0,07	0,02

Tableau VI.4 : Valeurs de C_e , Q_e , et de taux d'élimination $E(\%)$.

V(tr/min)	100	150	200	250	300	400	500
$C_e(\text{mg/l})$	68,22	57,40	45,54	30,87	33,02	37,72	43,65
$Q_e(\text{mg/g})$	6,35	8,52	10,89	13,82	13,39	12,45	11,27
$E(\%)$	31,78	42,60	54,46	69,13	66,98	62,28	56,35

