

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



École Nationale Polytechnique

Département Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Énergies Fossiles

Centre de Recherche Nucléaire de Draria



*Mémoire de Projet de Fin d'Études
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique*

Thème :

***Adsorption du Fer(III) sur une Bentonite
Algérienne***

Rédigé par :

*Nesrine **BOUSHAKI***

*Khadidja Nora **KIBBOUA***

Soutenu publiquement le : 06.07.2021 devant le Jury :

<i>Présidente</i>	<i>Mme F. MOHELLEBI</i>	<i>Professeur</i>	<i>ENP</i>
<i>Promotrices</i>	<i>Mme O. REBAS</i>	<i>Maitre de conférences B</i>	<i>ENP</i>
	<i>Mme S. BERKANI</i>	<i>Chercheur confirmé</i>	<i>CRND</i>
<i>Examineurs</i>	<i>Mme Y. TCHOULAK-DAHOUN</i>	<i>Maitre-assistant A</i>	<i>ENP</i>
	<i>Mr. R. BOUARAB</i>	<i>Professeur</i>	<i>ENP</i>
<i>Invitée</i>	<i>Mme. N. KAOUS</i>	<i>Ingénieure</i>	<i>CRND</i>

ENP 2021

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



École Nationale Polytechnique

Département Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Énergies Fossiles

Centre de Recherche Nucléaire de Draria



*Mémoire de Projet de Fin d'Études
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique*

Thème :

***Adsorption du Fer(III) sur une Bentonite
Algérienne***

Rédigé par :

*Nesrine **BOUSHAKI***

*Khadidja Nora **KIBBOUA***

Soutenu publiquement le : 06.07.2021 devant le Jury :

<i>Présidente</i>	<i>Mme F. MOHELLEBI</i>	<i>Professeur</i>	<i>ENP</i>
<i>Promotrices</i>	<i>Mme O. REBAS</i>	<i>Maitre de conférences B</i>	<i>ENP</i>
	<i>Mme S. BERKANI</i>	<i>Chercheur confirmé</i>	<i>CRND</i>
<i>Examineurs</i>	<i>Mme Y. TCHOULAK-DAHOUN</i>	<i>Maitre-assistant A</i>	<i>ENP</i>
	<i>Mr. R. BOUARAB</i>	<i>Professeur</i>	<i>ENP</i>
<i>Invitée</i>	<i>Mme. N. KAOUS</i>	<i>Ingénieure</i>	<i>CRND</i>

ENP 2021

تلخيص : امتصاص الحديد (III) على البنتونايت الجزائرية

تشكل المشاكل البيئية المرتبطة بالمعادن الثقيلة (الحديد والرصاص والكاديوم وغيرها) والمواد المشعة أهم وأخطر مصادر التدهور البيئي. لا يمكن إطلاق هذه النفايات السائلة في الطبيعة بسبب ضررها دون معالجة مسبقة، مما يؤدي إلى وصولها إلى المعايير المقبولة.

لهذا، قمنا بدراسة تثبيت الحديد على الطين الجزائري. يوجد عنصر الحديد بكميات كبيرة في النفايات السائلة المشعة. تم منحنا اختيار بنتونايت من ناحية توفره الكبير في الجزائر ولكن أيضاً بسبب سعره المنخفض. هذا الطين له خصائص محددة للاحتفاظ بالمعادن الثقيلة.

تم إجراء امتزاز الحديد (III) من المحاليل المائية للطين على دفعات. تمت دراسة المعلمات التي يمكن أن تؤثر على امتصاص الحديد على الصلصال، وهي: تركيز محلول الحديد الأولي، ودرجة الحموضة، وكتلة المادة الماصة، ووقت التلامس. تم إجراء التحسين باستخدام برنامج JMP 14 ، وكانت النتائج التي تم الحصول عليها مرضية.

الكلمات المفتاحية: امتصاص، حديد (III) ، بنتونايت ، التخطيط التجريبي.

Abstract: Adsorption of Iron (III) On Algerian Bentonite

The ecological problems related to heavy metals (iron, lead, cadmium, etc.) and radioactive waste are the most important and dangerous source of environmental degradation. These effluents cannot be rejected in the nature because of their harmfulness without preliminary treatment to reduce them to the admissible norms.

For that, we decided to study the fixation of iron on an Algerian clay. The iron element is found in considerable quantities in the radioactive effluents. The clay was chosen because of its great availability in Algeria but also because of its low cost price. This clay has particular properties for the retention of heavy metals.

The sorption of Iron (III) on Bentonite was studied by Batch technique. The removal of Iron (III) ions from aqueous solutions by adsorption on Bentonite was investigated depending on initial concentration of iron, pH, mass of the adsorbent, contact time. The optimization was done with the software JMP 14, the results obtained are satisfying.

Key words: adsorption, iron (III), bentonite, factorial experiments.

Résumé : Adsorption du Fer (III) sur une Bentonite Algérienne

Les problèmes écologiques liés aux métaux lourds (Fer, plomb, cadmium...etc.) et radioactifs constituent la source de dégradation de l'environnement la plus importante et la plus dangereuse. Ces effluents ne peuvent être rejetés dans la nature en raison de leurs nocivités sans traitement préalable les faisant baisser aux normes admissibles.

Pour cela, nous avons entrepris l'étude de la fixation du fer sur une argile algérienne. L'élément fer se trouve en grande quantité dans les effluents radioactifs. Le choix de l'argile nous a été fixé d'une part par sa grande disponibilité en Algérie mais aussi par son bas prix de revient. Cette argile possède des propriétés particulières de rétention des métaux lourds.

L'adsorption du fer (III) à partir des solutions aqueuses sur l'argile a été réalisée en batch. Les paramètres pouvant influencer sur l'adsorption du fer sur l'argile ont été étudié à savoir : la concentration de la solution initiale en fer, le pH, la masse du l'adsorbant, le temps de contact. L'optimisation s'est faite à l'aide du logiciel JMP 14, les résultats obtenus sont satisfaisant.

Mot clés : adsorption, fer (III), bentonite, plan factoriel.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir guidé dans le bon choix afin d'accomplir ce modeste travail.

En guise de reconnaissance, nous tenons à témoigner nos plus chaleureux remerciements à nos encadrantes **Mme S. BERKANI** et **Dr O. REBAS** ainsi que **Mme N. KAOUS** pour l'encadrement efficace, leur aide précieuse, leurs critiques judicieuses, leur disponibilité tout au long de ce travail et sans lesquels nous n'aurions pu le mener à bien.

Nous remercions les membres du jury **Pr F. MOHELLEBI** pour avoir accepté de présider le jury, **Mme Y. TCHOULAK** et **Pr R. BOUARAB** pour nous avoir fait l'honneur de consulter notre modeste travail.

Nos vifs remerciements vont au Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire de Draria **Mr S.CHEGROUCHE**, à la directrice de la division de génie de procédés et des matériaux **Mme S.KHEMAISSIA**, au chef de département de purification et d'exploitation de pilote **Mme A.LEKOUARA** et au chef de département des oxydes **Mr M. BENNEMELA** de nous avoir autorisées à accéder aux laboratoires.

À **Mme F.SEMAOUNE** pour les analyses SAA ainsi que tout le personnel du **CRND** pour leur bienveillance.

Nous remercions l'ensemble des enseignants du département génie chimique pour avoir fait de nous ce que nous sommes aujourd'hui.

Nous remercions **Mr M. KHERAT** pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Nous présentons nos remerciements à toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail.

DÉDICACES

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui quels que soit les termes embrassés je n'arriverais jamais à leur exprimer ma gratitude.

À mes chers parents, qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

À mes chères sœurs Sonia et Wassila pour leur soutien et leurs précieux conseils tout au long de mes études.

À mes amis, à toute ma famille et à tous ceux qui me sont chers.

Mille mercis à Sofia et Anis pour leur soutien et encouragements.

Sans oublier mon binôme Khadidja pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

Nesrine

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents, qui m'ont donné la vie et à qui je dois tout.

À mon oncle Tonton Souleimane et son épouse Tata Fouzia pour leur support tout au long de mon cursus, ainsi que dans les moments les plus prodiges de ma vie.

À ma famille et mes amis pour leur soutien et encouragements.

Ainsi que mon binôme Nesrine pour sa bonne humeur et sa joie généreusement partagée durant ces trois dernières années.

À tous ceux qui me sont chers.

Khadidja

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES SYMBOLES

LISTE DES ABRÉVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE 13

PARTIE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 15

CHAPITRE 1 : LES MÉTAUX LOURDS 16

1.1. *Introduction*.....17

1.2. *Généralités sur les métaux lourds*17

1.2.1. Définitions des métaux lourds 17

1.2.2. Principaux métaux lourds 18

1.2.3. Fer 18

1.2.4. Toxicité des métaux lourds 19

a. Impact sur l'environnement 20

b. Impact sur la santé de l'homme 21

1.2.5. Rejets des métaux lourds 21

a. Normes et réglementations..... 22

b. Rejets des métaux lourds dans les effluents uranifères 23

CHAPITRE 2 : TECHNOLOGIES DE RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX LOURDS 25

2.1. *Introduction*.....26

2.2. *Procédés de traitement*.....26

2.2.1. Prétraitement 27

a. Traitements mécaniques 27

b. Procédés physiques 27

c. Procédés chimiques..... 27

2.2.2. Traitement secondaire 27

2.3. *Procédés de récupération des métaux*.....28

2.3.1. Précipitation..... 28

2.3.2. Électrodéposition et Electrocoagulation..... 28

2.3.3. Cémentation 29

2.3.4. Extraction par solvant 29

2.3.5. Échange d'ions 29

2.3.6. Adsorption 31

a. Adsorption physique..... 32

b. Adsorption chimique 33

2.3.7. Adsorbants..... 33

a. Charbon actif..... 34

b. Gel de silice 35

c. Alumine activée..... 35

d. Argiles 35

e. Principaux adsorbants argileux..... 36

• Bentonite 36

• Argiles Activées..... 37

2.3.8. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption..... 38

a.	Structure de l'adsorbant.....	38
b.	Influence de l'adsorbat.....	39
c.	Influence du pH.....	39
d.	Influence de la température.....	39
e.	Polarité.....	39
4.3.9.	Modélisation de l'adsorption.....	39
a.	Principaux types d'isothermes.....	39
•	Isotherme de type C.....	40
•	Isotherme de type L.....	40
•	Isotherme de type H.....	40
•	Isotherme de type S.....	41
b.	Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	41
•	Modèle de Langmuir.....	41
•	Modèle de Freundlich.....	42
c.	Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	42
•	Pseudo premier ordre.....	43
•	Pseudo deuxième ordre.....	43
PARTIE 2 :	ÉTUDE EXPÉRIMENTALE	44
CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION DE LA BENTONITE ET CINÉTIQUE D'ADSORPTION		
DU FER.....		
	3.1. <i>Introduction</i>	46
	3.2. <i>Caractérisation de la Bentonite</i>	46
	3.2.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG).....	46
	3.2.2. Analyse chimique par la fluorescence X.....	47
	3.2.3. Détermination de la surface spécifique.....	48
	3.2.4. Détermination de la capacité d'échange cationique.....	49
	3.3. <i>Méthodologie expérimentale</i>	50
	3.3.1. Réactifs utilisés pour les essais.....	50
	3.3.2. Appareillages.....	50
	3.3.3. Verreries.....	51
	3.3.4. Autres accessoires.....	51
	3.3.5. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	51
	3.4. <i>Détermination du point de charge nulle</i>	54
	3.5. <i>Cinétique d'adsorption</i>	56
	3.5.1. Étude cinétique.....	56
	3.5.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	58
	a. Cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre.....	58
	b. Cinétique du pseudo 2 ^{ème} ordre.....	59
	4.5.3. Analyse des isothermes d'adsorption.....	61
	a. Isotherme de Freundlich.....	61
	b. Isotherme de Langmuir.....	62
CHAPITRE 4 : OPTIMISATION ET MODÉLISATION DES PARAMÈTRES D'ADSORPTION		
.....		
	4.1. <i>Introduction</i>	65
	4.2. <i>Plan factoriel et planification des expériences</i>	65
	4.2.1. Variables réduites.....	65
	4.2.2. Choix des paramètres opératoires.....	66

4.2.3. Choix du modèle de la réponse	66
4.2.4. Construction du plan composite centré	67
4.2.5. Domaine expérimental.....	68
4.3. <i>Essais de fixation du fer sur la bentonite</i>	70
4.4. <i>Traitements des résultats par le logiciel JMP Pro 14</i>	71
4.4.1. Procédure de travail.....	71
4.4.2. Optimisation du rendement d'adsorption du Fer.....	72
a. Estimation des coefficients du modèle	72
b. Analyse de la variance	73
c. Diagrammes de Pareto et Daniel.....	73
d. Effets simples.....	75
e. Effets d'interactions	76
f. Expression de la prévision.....	77
g. Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues :	77
h. Graphique des résidus.....	78
i. Surfaces de réponse	78
j. Optimisation du rendement d'adsorption du fer.....	80
k. Vérification des optimums.....	80
CONCLUSION GÉNÉRALE	82
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXE	

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Classification périodique des éléments [6].	18
Figure 2.1 : Schéma synoptique des principaux procédés et techniques d'épuration des eaux industrielles polluées [24].	26
Figure 2.2 : Principe de base de l'échange d'ions; [23]	30
Figure 2.3 : Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes [43].	34
Figure 2.4: Les deux structures élémentaires des feuillettes d'argile d'après Grim, 1968.	36
Figure 2.5: Les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et Coll [23]	40
Figure 3.1: Analyse thermique de la bentonite naturelle	47
Figure 3.2: Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute. [57]	48
Figure 3.3: L'argile utilisée : Bentonite provenant du gisement Roussel (Maghnia)	50
Figure 3.4: Les composants du spectrophotomètre d'absorption atomique [67]	52
Figure 3.5: Spectromètre utilisé pour l'Analyse des échantillons.	53
Figure 3.6: Courbe d'étalonnage du fer	54
Figure 3.7: Protocole suivi pour le point de charge nulle.	55
Figure 3.8: Graphe représentant l'évolution de ΔpH ($pH_2 - pH_1$) en fonction du pH_1	55
Figure 3.9: Protocole suivi pour l'étude cinétique (Agitation + Filtration)	57
Figure 3.10: Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact	57
Figure 3.11: Cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre relative à l'adsorption du fer sur une bentonite brute algérienne.	59
Figure 3.12: Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du fer sur une bentonite algérienne.	60
Figure 3.13: Isotherme d'adsorption	61
Figure 3.14: Isotherme de Freundlich de l'adsorption du fer sur une bentonite algérienne.	62
Figure 3.15: Isotherme de Langmuir de l'adsorption du fer sur une bentonite algérienne...	63
Figure 4.1: Représentation du plan factoriel 2^3 utilisé en 3D.	67
Figure 4.2: Digramme de Pourbaix du fer [43]	68
Figure 4.3: Digramme de Pareto	74
Figure 4.4: Diagramme de Daniel	74
Figure 4.5: Effets simples des facteurs	75
Figure 4.6: Effets des interactions	76
Figure 4.7: Distribution des taux d'adsorption mesurés	77
Figure 4.8: Distribution des résidus	78
Figure 4.9: La surface de réponse correspondant au couple masse-concentration avec un pH fixé au centre.	78
Figure 4.10: La surface de réponse correspondant au couple pH -concentration avec une masse fixée au centre.	79
Figure 4.11: La surface de réponse correspondant au couple pH -masse avec une concentration fixée au centre	79
Figure 4.12: Application des optimums sur un produit synthétique ainsi que l'effluent.	80

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1.1: Les normes Algériennes des rejets des eaux industrielles [21].....</i>	<i>22</i>
<i>Tableau 1.2 : Teneurs limites des éléments métalliques des rejets dans l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie [11].....</i>	<i>23</i>
<i>Tableau 2.1: Exemples de prétraitement exigé pour certains polluants [23].</i>	<i>27</i>
<i>Tableau 2.2: Distinction entre l'adsorption physique et chimique [42].....</i>	<i>33</i>
<i>Tableau 3.1: Analyse chimique par fluorescence X [57]</i>	<i>47</i>
<i>Tableau 3.2: Capacité d'échange total des cations échangeables de l'échantillon de Bentonite [57].</i>	<i>49</i>
<i>Tableau 3.3: Constantes de vitesse et les coefficients de corrélation des modèles du pseudo premier et deuxième ordre</i>	<i>60</i>
<i>Tableau 3.4: Valeurs des paramètres et des coefficients de corrélation des modèles de Langmuir et de Freundlich.....</i>	<i>63</i>
<i>Tableau 4.1: Niveaux de variation des facteurs étudiés.</i>	<i>69</i>
<i>Tableau 4.2: Méthode de calcul des facteurs adimensionnels au centre.</i>	<i>69</i>
<i>Tableau 4.3: Tableau des facteurs adimensionnels et conditions opératoires.....</i>	<i>69</i>
<i>Tableau 4.4: Concentrations finales en fer des 18 expériences réalisées</i>	<i>70</i>
<i>Tableau 4.5: Calcul des coefficients du modèle.</i>	<i>72</i>
<i>Tableau 4.6: Tests des coefficients du modèle.....</i>	<i>73</i>
<i>Tableau 4.7: Résultats d'analyse de la variance.</i>	<i>73</i>
<i>Tableau 4.8: Paramètres minimaux de l'adsorption du fer proposés par JMP.</i>	<i>80</i>

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	/
A⁺	L'ion échangeable du matériau échangeur d'ion	/
A_i	Coefficients	/
B⁺	L'ion existant dans la solution	/
C_e	Concentration en phase liquide à l'équilibre	mg.L ⁻¹
I	Intensité transmise avec échantillon	Cd
I₀	Intensité transmise sans échantillon	Cd
K	Coefficient d'absorption ou section efficace de capture d'un photon	mol.L ⁻¹
K₁	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre	min ⁻¹
K₂	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre	g.mg ⁻¹ .min ⁻¹
K_d ou K_p	Coefficient de distribution ou partage	Kg ⁻¹
K_F	Constante de Freundlich	mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹
K_L	Constante de Langmuir	L.mg ⁻¹
l	Longueur du chemin optique dans l'atomiseur	Cm
m	Masse de l'adsorbant	g
M	Molarité	mol.L ⁻¹
n	Coefficient de Freundlich	/
N	Normalité	eq.L ⁻¹
N₀	Nombre d'atomes à l'état fondamental	L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
ppm	Partie par million	mg.L ⁻¹
Q	Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant	mg.g ⁻¹
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant	mg.g ⁻¹
Q_m	Capacité maximum d'adsorption	mg.g ⁻¹
Q_t	Quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant à l'instant t	mg.g ⁻¹
R²	Coefficient de détermination	/
t	Temps	min
V	Volume de la solution	L
x_i	Variable réelle	/
X_i	Variable réduite	/
Z	Numéro Atomique	/
η_{Exp}	Rendement Expérimental	%
η_{Th}	Rendement théorique	%

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Signification
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
CEC	Capacité d'échange cationique
EDTA	Acide Éthylène diamine tétra-acétique
NTA	Nitrotriacétate
pH	Potentiel hydrogène
SAA	Spectrométrie d'absorption atomique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon progressive à la détérioration de l'environnement et de la santé publique.

L'industrie nucléaire comme toutes les activités industrielles génère des effluents liquides depuis l'extraction du minerai de l'uranium, ces effluents ne peuvent pas être déversés dans la nature sans un traitement préalable les faisant baisser aux normes admissibles. Ayant pour mission d'étudier les impacts des activités industrielles, le génie des procédés recherche les moyens d'en limiter les retombées négatives.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressées au traitement des effluents générés lors du cycle combustible nucléaire au niveau de Centre de Recherche Nucléaire de Draria (voir annexe), et plus précisément au département de traitement des minerais uranifères. Son activité consiste à traiter ces minerais afin d'obtenir des concentrés uranifères.

Différents procédés sont utilisés dans le traitement des déchets, nous nous sommes intéressées à l'adsorption.

Le procédé d'adsorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux. Parmi les matériaux poreux les plus utilisés aujourd'hui sont les charbons actifs et les argiles.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations inter foliaires. Ces derniers sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

À partir de cela est venue l'idée principale de cette étude qui consiste à étudier les propriétés adsorbantes de la bentonite, ainsi que les paramètres influençant sur l'adsorption du fer.

Ce mémoire est constitué de deux parties : une partie théorique et une partie expérimentale.

La partie théorique comporte deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les métaux lourds, la toxicité des métaux lourds et du fer vis-à-vis de l'homme et de l'environnement, les normes de rejets et réglementation des métaux lourds.

Dans le second chapitre, nous citons les technologies de récupération des métaux lourds. Nous abordons le phénomène d'adsorption et les principales théories qui le régissent. Nous présenterons aussi une description générale des argiles plus spécifiquement la montmorillonite composante essentielle de la bentonite.

Dans la partie expérimentale, une caractérisation de l'adsorbant bentonite et une étude cinétique du fer(III) a été faite. Une application est réalisée sur une solution synthétique. L'exploitation des résultats de l'adsorption, à savoir les isothermes d'adsorption, nous conduisent à déterminer les capacités d'élimination de ce métal lourd par l'argile.

Une étude paramétrique d'adsorption du fer a été réalisée sur différents facteurs à savoir : la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale du fer, et le temps de contact. Cette étude a permis de faire une corrélation entre ces différentes interactions et d'optimiser les conditions d'adsorption en utilisant le plan factoriel. Une application sur un effluent réel a été effectuée.

Enfin nous rassemblons les résultats de ce travail dans une conclusion générale.

**PARTIE 1 : ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

CHAPITRE 1 : LES MÉTAUX LOURDS

1.1. Introduction

Les métaux lourds sont des composants naturels de la croûte terrestre et, à ce titre, ils sont les plus anciennes toxines connues de l'homme.

L'environnement aqueux est plus sensible aux effets nocifs de la toxicité des métaux lourds car les organismes aquatiques sont en contact étroit et prolongé avec les métaux solubles.

Compte tenu de l'effet important de ces derniers, nous avons jugé utile de présenter les différents métaux lourds. Ceci, nous permettra d'une part, de rappeler rapidement quelques propriétés des métaux plus précisément celles du Fer mais aussi de mettre en évidence leur impact notamment sur l'être-humain et l'environnement.

1.2. Généralités sur les métaux lourds

L'histoire des métaux lourds est étroitement liée à la civilisation ; l'or, l'argent et le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie, la distribution de l'eau potable se fait par des canalisations en plomb, etc. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire, car ils sont des polluants minéraux 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] [2].

1.2.1. Définitions des métaux lourds

Les métaux lourds ont diverses définitions qui dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme [3]:

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

En général, dans l'industrie, tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé est considéré comme métal lourd et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour

l'homme [4] (Figure 1.1). Les plus toxiques d'entre eux sont l'arsenic, le plomb, le cadmium et le mercure qui ont des caractéristiques physico-chimiques communes [5].

Bloc s												Bloc p					
H		■ Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure 1.1 : Classification périodique des éléments [6].

1.2.2. Principaux métaux lourds

Nous distinguons deux groupes de métaux : les métaux essentiels ou oligo-éléments et les métaux non essentiels ou métaux toxiques.

↳ Métaux essentiels

Ce sont des éléments au nombre de onze et considérés comme indispensables pour les organismes vivants.

Ces métaux sont : le fer, le cuivre, le zinc, le cobalt, le manganèse, le chrome, le molybdène, le vanadium, le sélénium, le nickel et l'étain.

↳ Métaux non essentiels

Ces métaux n'ont aucun intérêt biologique, ils sont ingérés en quantité infime, jouant un rôle toxique (plomb, cadmium, mercure). Il s'agit d'éléments non régulés [7].

Tous les métaux essentiels ou non essentiels deviennent relativement toxiques lorsqu'ils dépassent le seuil limite spécifique de chaque métal.

1.2.3. Fer

Le Fer (Fe) est un métal essentiel, entre dans la composition de nombreux alliages dont les aciers inoxydables. Il est présent dans divers machines et ustensiles utilisés quotidiennement ainsi que dans les infrastructures du monde moderne.

Le fer est considéré comme le dixième élément le plus abondant de l'univers. Le fer est également l'élément le plus abondant (en masse, 34,6%) composant la Terre ; la concentration

de fer dans les différentes couches de la Terre varie d'une concentration élevée dans le noyau interne à environ 5 % dans la croûte externe. [8]

Le groupe fer (du chrome au nickel) contient les isotopes les plus stables de tous les éléments, ayant l'énergie de liaison la plus élevée par nucléon, l'importance de cela est essentielle pour l'abondance de ces métaux dans l'univers. [9]

Le fer existe sous deux états d'oxydation : le cation ferreux (Fe^{2+}) et le cation ferrique (Fe^{3+}).

Les ions ferriques peuvent être hydrolysés et précipités sous forme d'hydroxyde ferrique à un $\text{pH} > 4,5$. [10]

La majeure partie de ce fer se trouve dans divers oxydes de fer, tels que les minéraux hématite, magnétite et taconite. On pense que le noyau terrestre est constitué en grande partie d'un alliage métallique fer-nickel.

Le fer est essentiel à presque tous les êtres vivants, des micro-organismes aux humains. La production mondiale de fer neuf dépasse 500 millions de tonnes par an, et le fer recyclé ajoute 300 millions de tonnes supplémentaires. [8]

Les réserves économiquement exploitables de minerais de fer dépassent 100 milliards de tonnes. Les principales zones minières sont la Chine, le Brésil, l'Australie, la Russie et l'Ukraine, avec des quantités importantes extraites aux États-Unis.

Les risques sont nombreux aussi bien dans les travaux d'extraction minière et dans le transport et la préparation du minerai extrait que durant la production du métal ou de ses alliages dans la sidérurgie, dans les fonderies et à l'occasion de la préparation et de l'utilisation de certains composés. L'inhalation de poussières et de vapeurs contenant du fer peut se produire lors de l'extraction des minerais de fer, lors du soudage à l'arc, du meulage, polissage et usinage du métal, et lors de l'enlèvement des dépôts formés dans les chaudières. Elle provoque une irritation locale des voies pulmonaires et du tractus gastro-intestinal. Des données montrent que l'exposition de longue durée à un mélange de poussières de fer et autres métaux peut affecter la fonction pulmonaire. [9]

Le fer peut être dangereux pour l'environnement ; une attention particulière doit être accordée aux plantes, à l'air et à l'eau. Il est fortement déconseillé de laisser le produit chimique pénétrer dans l'environnement car il y reste longtemps et ne se biodégrade pas. [8]

1.2.4. Toxicité des métaux lourds

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut savoir que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, même s'ils ont un vaste domaine d'utilisation et ils sont importants pour l'industrie,

malheureusement, ils présentent la source la plus dangereuse concernant la pollution de l'environnement et la santé d'homme et ce, à cause de leur impact toxicologique.

a. Impact sur l'environnement

Les métaux sont rejetés dans l'écosystème, où ils peuvent couvrir de grandes distances, s'accumuler sur certains sites et contaminer les sols, les rivières ou nappes d'eau souterraines et même l'air. La destruction de certains produits industriels qui contiennent ces métaux (comme les piles des montres au mercure brûlées dans les incinérateurs), contribue à la contamination de l'environnement et sa dégradation. La vie aquatique peut être perturbée à partir de 0,1 mg/L; des effets toxiques peuvent se manifester sur les poissons à partir de 1mg/L. Toutefois l'action toxique est variable selon l'espèce et le degré de minéralisation de l'eau [11].

- ***Contamination des sols***

Les métaux peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infimes et ils n'ont aucune signification sur l'environnement. Mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de l'augmentation de leur disponibilité pour les plantes. En outre, depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité des métaux dans le sol et causent une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles [3].

- ***Contamination de l'eau***

Les principales sources de contamination de l'eau sont, la production agricole, les anciennes décharges, la navigation, et les eaux usées domestiques et industrielles. Concernant l'industrie, elle a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons : le transport de matières premières, l'alimentation en eau, permettent de refroidir les installations et la possibilité de rejets des effluents liquides industriels. Ainsi, les fleuves ont hérité des rejets industriels, des eaux résiduaires, des déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières et de toutes les activités de production. En effet, l'eau des fleuves, des rivières, des canaux de mer a longtemps été « l'exutoire » qui permettait d'évacuer ces déchets [12].

- ***Contamination de l'air***

Sachant que les métaux lourds existent dans l'environnement sous différentes formes chimiques : ions libres, liés avec des substances organiques instables, ou complexes stables avec de l'humus [13]. Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes, de nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [14].

- b. Impact sur la santé de l'homme***

Les métaux lourds sont présents à l'état naturel dans les roches, l'eau et le sol ; ils sont également produits par les activités humaines, notamment les activités industrielles et minières. Certains métaux sont des oligo-éléments essentiels à l'homme, tel le chrome, dont le déficit provoque des problèmes de santé. D'autres peuvent être toxiques, entraînant des pathologies aiguës ou chroniques. Cette toxicité est très dépendante du type d'élément concerné, de la dose et de la durée de l'exposition.

1.2.5. Rejets des métaux lourds

Les métaux lourds dans les sols existent dans plusieurs fractions de la phase solide, qui peuvent être mesurées par dissolution séquentielle sélective [16]. Les activités humaines telles que les effluents industriels et municipaux ont alors augmenté le flux de métaux lourds dans les eaux souterraines et de surface [17] [18]. Cette mauvaise gestion des sites industriels a pour conséquences des problèmes de santé publique et d'aménagement du territoire [19]. Donc la récupération et la recirculation des métaux est importante pour le contrôle de la pollution de l'environnement, la protection des ressources de l'eau et pour la protection de la santé de la population.

À présent, la protection de l'environnement est une priorité internationale. La surveillance de la qualité de l'eau impose des problèmes de plus en plus difficiles à résoudre car

l'augmentation de la quantité de l'eau utilisée en industrie augmente le volume de l'eau usée restitué aux ressources naturelles, en provoquant ainsi la détérioration de la qualité.

Ainsi, l'éloignement des métaux lourds existants dans les eaux usées constitue un objectif majeur, en tenant compte que ces derniers sont des éléments très nocifs, pour l'environnement, à cause de la toxicité et de la non biodégradabilité [20]. Les limites de chargement des eaux d'évacuation dans les effluents avec des métaux lourds sont très sévères, concernant les normes Algériennes des rejets des eaux industrielles, elles sont regroupées dans la (Tableau 1.1) [21].

Tableau 1.1: Les normes Algériennes des rejets des eaux industrielles [21].

Indicateur de qualité	Limite maximum admise (mg/L)
Cadmium	0,1
Chrome III	3,0
Chrome VI	0,1
Fer	5,0
Manganèse	1,0
Mercure	0,01
Nickel	5,0
Plomb	1,0
Cuivre	3,0
Zinc	5,0

a. Normes et réglementations

La surveillance de la qualité de l'eau impose des problèmes de plus en plus difficiles à résoudre parce-que l'augmentation de la quantité de l'eau utilisée en économie a déterminé l'augmentation du volume de l'eau usée restitué aux ressources naturelles, en provoquant la détérioration de sa qualité. Ainsi, la décontamination de l'eau des métaux lourds sont des éléments les plus nocives, pour l'environnement, à cause de la toxicité et du non-biodégradabilité [5].

Le tableau 1.2 ci-dessous représente les normes de rejet, à titre indicatif, des eaux résiduaires de l'activité du traitement de surface dans quelques pays industrialisés.

Tableau 1.2 : Teneurs limites des éléments métalliques des rejets dans l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie [11]

Concentration maximale en (mg/L)							
Eléments	France	Allemagne	Angleterre	Suisse	Etats-Unis	Japon	Algérie
Al	5	-	-	10	-	-	5
Cd	0,2	3	0,2 à 2	0,2	1,2	0,1	0,2
Cr VI	0,1	0,5	-	0,1	-	0,5	0,1
Cr III	3	-	-	2	-	-	3
Cu	2	1	0,5 à 5	0,1	4,5	3	3
Fe	5	2	5	1	-	-	5
Ni	5	3	0,5 à 2	2	4,1	3	5
Pb	1	-	0,5 à 2	1	0,6	1	1
Zn	5	3	-	2	4,2	5	5

b. Rejets des métaux lourds dans les effluents uranifères

La gestion des déchets radioactifs repose sur une option fondamentale: les matières radioactives peuvent-elles être rejetées dans l'environnement, ou doivent-elles être confinées et isolées de la biosphère jusqu'au moment où l'activité des radionucléides nocifs aura décliné jusqu'à devenir inoffensive.

En général, la radioactivité rejetée dans l'environnement provient des effluents liquides ou gazeux des installations nucléaires. La quantité de radioactivité dont on peut tolérer le rejet dépend de la dose admissible à des groupes de population, celle-ci est fixée par des directives et règlements nationaux, fondés généralement sur les recommandations de la commission internationale de protection radiologique. [22]

Il est très rare que les effluents radioactifs d'une installation nucléaire puissent être rejetés sans qu'existe, sous une forme ou une autre, une régulation ou un traitement destiné à en retirer l'excès de radioactivité. C'est ainsi que la plus grande partie des déchets radioactifs dus à l'exploitation d'une installation du cycle du combustible nucléaire doit subir un traitement, de manière que les éléments radioactifs soient concentrés sous un volume réduit, plus facile à manipuler, et que le gros des matières traitées puisse être rejeté ou évacué sans danger.

Les principales techniques de traitement qui permettent de réduire le niveau de radioactivité dans les courants de déchets liquides sont la filtration et la centrifugation (qui éliminent les particules radioactives), L'évaporation, l'échange d'ions, la floculation et la précipitation.

On peut aussi utiliser des bassins d'infiltration pour les déchets liquides contenant des produits de fission de courte période à très faible concentration. Les techniques de concentration par membranes sont à l'étude, mais leur emploi ne s'est pas encore généralisé. [22]

Toutes ces techniques donnent des concentrés liquides ou des boues qui sont ensuite conditionnées de manière à se présenter sous une forme solide pour le stockage ou l'évacuation. Il existe des techniques d'incinération et de distillation à la vapeur pour le traitement des huiles et des solvants organiques radioactifs. On peut aussi incorporer à ceux-ci certaines matières solides ayant la propriété d'absorber l'huile.

Le stockage implique la faculté de récupérer les déchets aisément. Les installations de stockage des déchets radioactifs doivent être conçues de manière à éviter l'exposition de l'homme aux rayonnements et à garantir le confinement physique. Il est nécessaire de procéder à une surveillance continue pour s'assurer que ces deux conditions sont satisfaites.

On les stocke dans des cuves spéciales en acier inoxydable, refroidies et placées généralement dans des casemates souterraines tapissées d'acier. On considère que c'est là une méthode sûre de stockage à long terme, qui requiert, une surveillance stricte.

Mais, le stockage des déchets nucléaires en profondeur reste un sujet de polémique dans le monde entier et de nombreux mouvements et organisations écologistes luttent contre cette solution qu'ils jugent peu sûre, coûteuse et inutile. [22]

Finalement, il ne faut pas négliger le fait que la plupart des procédés de traitement des déchets radioactifs engendrent eux-mêmes des déchets liquides. Ceux-ci proviennent principalement du traitement des effluents gazeux produits, des condensats obtenus et des solutions de décontamination ainsi que du volume considérable de matériel et de détritiques contaminés. Ils sont soit recyclés, pour donner finalement des effluents pouvant être rejetés dans l'environnement, soit ajoutés aux déchets radioactifs destinés au stockage ou à l'élimination. Ainsi, du point de vue de la gestion des déchets, il est souhaitable d'avoir le moins possible de déchets radioactifs à traiter. [22]

**CHAPITRE 2 : TECHNOLOGIES DE
RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX
LOURDS**

2.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'apporter une vision globale sur les différentes technologies de récupération des métaux lourds dans les eaux industrielles et effluents.

Pour cela nous commencerons par définir les différents procédés de traitement physiques et chimiques et nous détaillerons principalement les notions fondamentales relatives à l'adsorption, la technique de récupération faisant l'objet de notre étude.

2.2. Procédés de traitement

Le traitement des eaux industrielles est illustré dans la figure 2.1 Il se décompose en deux grandes étapes : la première étape est le prétraitement (ou traitement primaire) et la seconde étape est l'épuration (ou traitement secondaire). Le prétraitement consiste à éliminer les particules solides (flottantes) et toutes les matières en suspension présentes dans un effluent, il se fait par voie mécanique, physique et/ou chimique.

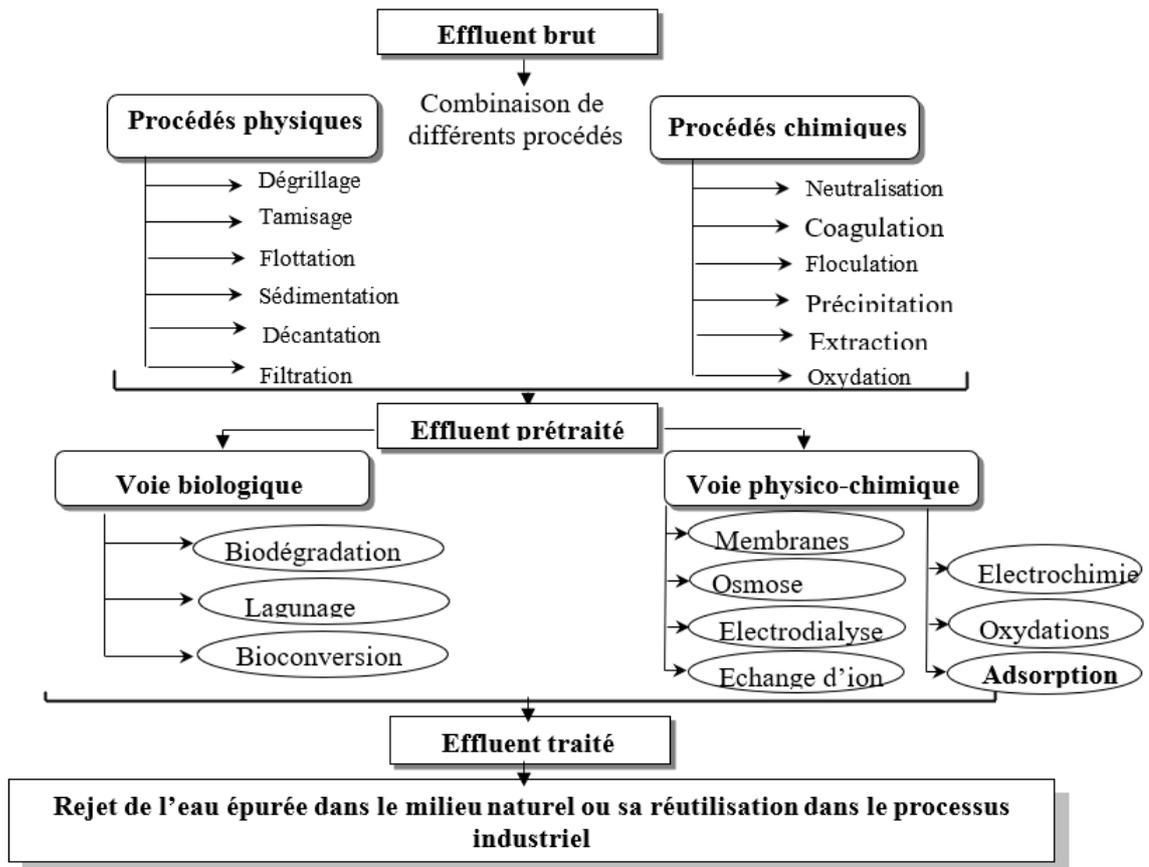


Figure 2.1 : Schéma synoptique des principaux procédés et techniques d'épuration des eaux industrielles polluées [24]

2.2.1. *Prétraitement*

Le prétraitement ne concerne que les effluents hétérogènes comprenant des composés solides (particules solides, colloïdales ou dispersées) ou des liquides non miscibles. Les méthodes utilisées sont mécaniques, physiques ou chimiques.

a. Traitements mécaniques

Les opérations essentielles relevant des procédés mécaniques sont le dégrillage, le dessablage, le tamisage et la filtration [23].

b. Procédés physiques

Les éléments insolubles séparables physiquement sont les matières flottantes (graisses, hydrocarbures, huiles organiques...) et les matières en suspension (sable, oxydes...), les procédés physiques sont : flottation, décantation, filtration, sédimentation, dégazage, et évaporation [23].

c. Procédés chimiques

Les principales méthodes chimiques d'épuration des eaux industrielles polluées sont : la neutralisation, la précipitation, la coagulation, et l'extraction [23]. Le choix d'une technique de traitement primaire est basé sur les différents paramètres tels que : la nature du polluant, sa concentration, sa toxicité pour les micro-organismes, ainsi que le volume à traiter (Tableau 2.1).

Tableau 2.1: Exemples de prétraitement exigé pour certains polluants [23].

Polluant	Traitement
Matières en suspension Alcalinité et acidité Traces d'hydrocarbures Métaux Molécules toxiques Effluent en matières organiques sulfures	Décantation et flottation Neutralisation Séparation/déshuilage Physico-chimique et/ou chimique Coagulation et floculation Oxydation Précipitation

2.2.2. *Traitement secondaire*

Une fois prétraité, l'effluent peut subir un second traitement par voie biologique, physique ou chimique. Les principales techniques de traitement secondaire peuvent être classées en deux grandes catégories : l'épuration par voie biologique et le traitement par voie physico-chimique.

En effet, les procédés physiques comme l'adsorption ou les filtrations membranaires et les traitements chimiques comme les techniques d'oxydation ou d'électrolyse sont souvent complémentaires. D'ailleurs, les dispositifs technologiques d'épuration actuellement utilisés associent souvent ces deux méthodes afin d'obtenir une plus grande efficacité [24].

2.3. Procédés de récupération des métaux

Les procédés sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme solubilisée vers une phase solide. La récupération finale du métal implique alors des opérations parfois complexes de décantation, flottation et filtration.

Il existe différentes techniques de récupérations des métaux contenues dans l'effluent, les déchets de raffinage et dans les alliages. Les principaux procédés de traitements sont :

- Précipitation ;
- Électrodéposition et Electrocoagulation ;
- Cémentation ;
- Extraction par solvant ;
- Adsorption ;
- Echange d'ions.

2.3.1. Précipitation

La précipitation ou l'insolubilisation est une méthode chimique très utilisée dans le domaine des traitements de surface et de métallurgie [23]. Elle consiste en une transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composés très peu solubles [25] qui subit un traitement physique (filtration, décantation ou flottation) ayant pour but la séparation de la phase solide précipitée. L'efficacité de la précipitation dépend du pH de la solution, du choix du réactif, de la température, du degré de valence du métal dans l'eau. La précipitation comme l'extraction, est un procédé, certes efficace, mais coûteux [26].

La précipitation est depuis longtemps utilisée pour le traitement des solutions fortement chargées en métaux. L'objectif essentiel de cette opération était alors la récupération des métaux plutôt que l'épuration de l'effluent [27].

2.3.2. Électrodéposition et Electrocoagulation

L'électrodéposition est une technologie largement employée dans les industries minières et métallurgiques, de transformation des métaux, d'électronique et électrique pour l'enlèvement

des métaux en solution. L'électrodéposition s'applique pour un effluent ayant une contamination simple (un seul métal) avec une concentration d'au moins 1% massique [28]. Ceci limite la possibilité de tester une telle technologie sur un traitement des effluents.

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 et les colorants. Contrairement aux procédés d'électrodépositions, l'électrocoagulation s'applique principalement à des effluents faiblement chargés en métaux, soit des concentrations inférieures à 200mg/l [23] [28].

2.3.3. Cémentation

Cette technique de traitement exploite les réactions chimiques d'oxydo-réduction qui se font lorsqu'une solution contenant des ions métalliques dissous entre en contact avec un métal plus actif. Les ions en solution sont réduits à l'état métallique et se déposent, en même temps le métal le plus actif passe en solution sous forme ionique [29] [30]. La cémentation peut être utilisée dans le traitement des effluents des ateliers de cuivrage chimique (fabrication des circuits imprimés). Le cuivre qui est complexé soit par l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) ou le nitrotriacétate (NTA) est récupéré sur des copeaux de fer [31].

2.3.4. Extraction par solvant

L'industrie métallurgique utilise l'extraction par solvant depuis de nombreuses années pour un large domaine de séparation. Cette technique est employée pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées contenant notamment : Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Mo, Zn, etc. 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'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 des coûts élevés en produits chimiques [30].

2.3.5. Échange d'ions

Le phénomène d'échange d'ions a été mis en évidence en 1845 par deux chimistes anglais (H.S.M Thompson et J. Spence) [32] qui ont constaté qu'en faisant percoler une solution de

sulfate d'ammonium à travers une colonne en verre garnie de terre, la solution obtenue à la sortie de la colonne était du sulfate de calcium. L'échange d'ions a été beaucoup étudié par les minéralogistes à propos des argiles.

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps, mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente. Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions diluées en une solution métallique concentrée [32].

Cette technologie 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 la récupération du chrome, du cobalt, du cuivre, du cadmium, du nickel, du fer et du zinc.

L'échangeur d'ions est un sel, un acide ou une base, solide et insoluble dans l'eau, mais hydraté, c'est-à-dire gonflé d'eau comme une éponge [33]. Ils existent aussi une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché présentant des caractéristiques distinctes et peuvent être utilisées pour le traitement des différents types d'effluents contaminés en métaux.

- **Définition et principe**

L'échange d'ions est un procédé chimique au cours duquel une matière solide adsorbe des ions provenant d'un liquide et fournit en échange au liquide une quantité équivalente d'ions de même charge. Les ions de charge positive sont appelés cations, les ions de charge négative sont appelés anions. Les échangeurs d'ions peuvent être des matériaux naturels (par exemple les zéolithes) ou des résines synthétiques (par exemple polystyrène ou acrylique) [23].

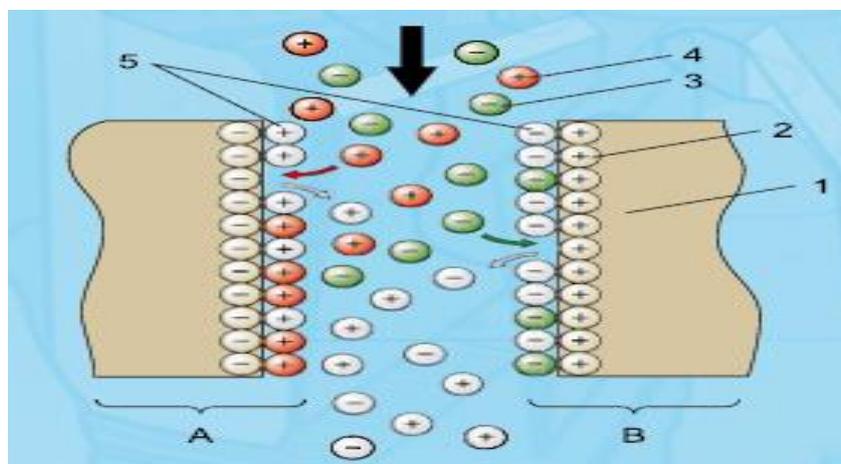


Figure 2.2 : Principe de base de l'échange d'ions; [23]

A: échangeur de cations,
B: échangeur d'anions, 1: matrice, 2: ions fixés, 3 : anions, 4 : cations, 5 : contre-ions.

Les processus d'échange d'ions sont essentiellement des réactions chimiques entre ions en solution et ions dans la phase solide insoluble. Les techniques utilisées dans l'échange d'ions sont très proches de celles utilisées dans l'adsorption, raison pour laquelle ce processus peut être considéré comme un cas spécial de l'adsorption [34].

La réaction d'échange ionique peut être écrite comme suit :



A⁺: l'ion échangeable du matériau échangeur d'ion ;

B⁺: l'ion existant dans la solution ;

Z : la matrice.

Les échangeurs d'ions ne peuvent échanger qu'une quantité définie d'ions. Si la capacité d'échange est épuisée, les échangeurs d'ions doivent être régénérés [35].

2.3.6. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel et un processus de séparation au cours duquel des molécules ou des atomes d'un fluide (liquide ou gaz) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant [36].

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse de solide. Lorsque les molécules gazeuses d'une espèce particulière sont amenées en contact avec une surface solide, quelques-unes de ces molécules vont se condenser et être maintenues à la surface par des forces qui dépendent de la nature chimique et physique à la fois du solide et des molécules gazeuses. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [37] [38].

L'adsorption est actuellement une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. En particulier, l'adsorption liquide-solide est l'un des deux traitements (avec la biodégradation) les plus répandus dans la dépollution des eaux.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective des polluants par un adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les

polluants adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide. La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la surface spécifique du matériau, de la concentration du polluant, des caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (notamment du temps de contact) et de l'affinité de la surface de l'adsorbant pour le polluant. Cette affinité (ou énergie de liaison) dépend elle-même de nombreux facteurs dont le pH et la température [23].

En général, l'adsorption est une technique utilisée pour éliminer des matières (organiques) non dégradables et réfractaires aux traitements classiques ainsi elle est utilisable dans d'autres domaines comme [23].

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides [34].

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu : adsorption physique et adsorption chimique.

a. Adsorption physique

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques de type moléculaire, dites de van Der Waals, entre les molécules de gaz et les atomes, ou groupement d'atomes, de la surface du solide. Le terme de surface désigne l'intégralité de la surface externe ou interne (pores) des particules d'adsorbant accessibles aux molécules gazeuses [36]. L'adsorption physique est un phénomène d'accumulation de molécules à la surface du solide sans réaction chimique.

L'adsorption physique ou physisorption [39] ; Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible [40] et se caractérise aussi par la rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, concentration et pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide et par la réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température [34].

b. Adsorption chimique

Adsorption chimique ou chimisorption intervient plus particulièrement dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, ou le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé, elle résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieurs aux forces de Van der Waals) avec une mise en commun ou un transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [34] [41].

La liaison chimique est de type ionique ou covalente. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée. La chimisorption se caractérise par [41] :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100kJ/mol), environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique ;
- La non réversibilité.

Le tableau 2.2 montre la distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau 2.2: Distinction entre l'adsorption physique et chimique [42].

Propriétés	Adsorption Physique	Adsorption Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	< 6 Kcal/mol	>10 Kcal/mol
Liaisons	Physiques : van der waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement mono couches

2.3.7. Adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont

employés tels quels où après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. La figure 2.3 illustre deux grandes classes d'adsorbants selon leur structure [43].

- Les adsorbants homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain (tels que les charbons actifs) ;
- Adsorbants hétérogènes dont les grains sont constitués de microparticules d'adsorbant homogène agglomérées par un liant (telles que les zéolithes).

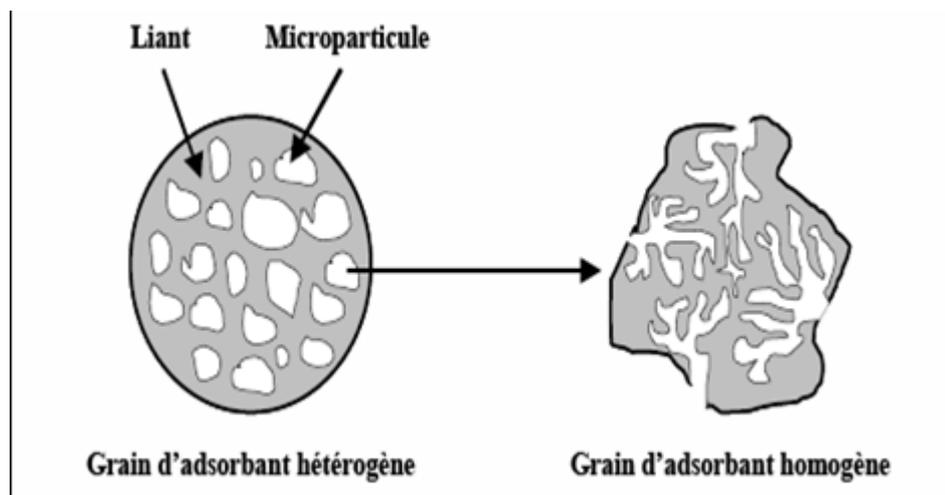


Figure 2.3 : Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes [43].

Dans la littérature, une variété de matériaux pouvant être utilisés comme systèmes adsorbants, appelés adsorbant non-conventionnels mais à l'échelle industrielle, nous trouvons seulement quelques adsorbants qui sont très utilisés tels que : Le charbon actif, Gel de silice, l'alumine activée et les argiles.

a. Charbon actif

Disponible en poudre ou en grains, le charbon actif est obtenu par traitement spécial (pyrolyse) de charbons naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco carbonisé). Après traitement, le charbon actif dispose d'une surface spécifique de l'ordre de 500 à 1000 m²/g avec des pores de 10 à 60 Å, et deux propriétés principales : un pouvoir adsorbant et un pouvoir catalyseur. Le charbon actif est utilisé pour [34] :

- La décoloration des graisses végétales ;
- La récupération des solvants ;
- La production d'eau potable, pour ses propriétés des catalyseurs dans le traitement de l'eau (désodorisation par déchloration et détoxication de l'eau).

b. Gel de silice

Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m², dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å. Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbonés [34].

c. Alumine activée

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500 m² avec des pores de 20 à 140 Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides [34].

d. Argiles

Les argiles sont des roches constituées de variétés de minéraux très fins auxquels viennent s'ajouter des minéraux non argileux tels que le quartz, minéraux lourds, matières organiques... Du point de vue chimique, ces minéraux sont des silicates d'alumine qui se présentent sous forme de feuillets. L'empilement de ces feuillets constitue le grain dont la dimension est généralement inférieure à 2 µm.

Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets [44].

↳ Groupe de minéraux à 7 Å

Chacun de leur feuillet est constitué d'une couche de cations tétraédrique et une couche de cations octaédriques parmi ces minéraux il y a la kaolinite.

↳ Groupe de minéraux à 10 Å

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å, cela est dû à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique, parmi ces minéraux il y a les smectites (dont les montmorillonites) et les illites.

↳ Groupe de minéraux à 14 Å

Ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y a les chlorites.

↳ Les minéraux argileux

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des phyllo-silicates. La structure de base de phyllo-silicates

comme de tous les silicates est l'ion SiO_4^{4-} , où le silicium est tétra coordonné par rapport à l'oxygène.

L'ion aluminium Al^{3+} peut être éventuellement tétra coordonné, jouant ainsi le même rôle que Si^{4+} ; mais il est le plus souvent le centre d'un octaèdre et est alors hexacoordonné. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physicochimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface (figure 5). [44]

e. Principaux adsorbants argileux

Les argiles les plus fréquemment étudiés en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, l'illite, la kaolinite et la bentonite.

• *Bentonite*

C'est une argile en partie amorphe avec une composition variable, elle contient plus de 75 % de montmorillonite, mais d'autres minerais d'argile telles que l'illite et la kaolinite peuvent être présents, aussi bien qu'une quantité variable de minerais détritiques non argileux.

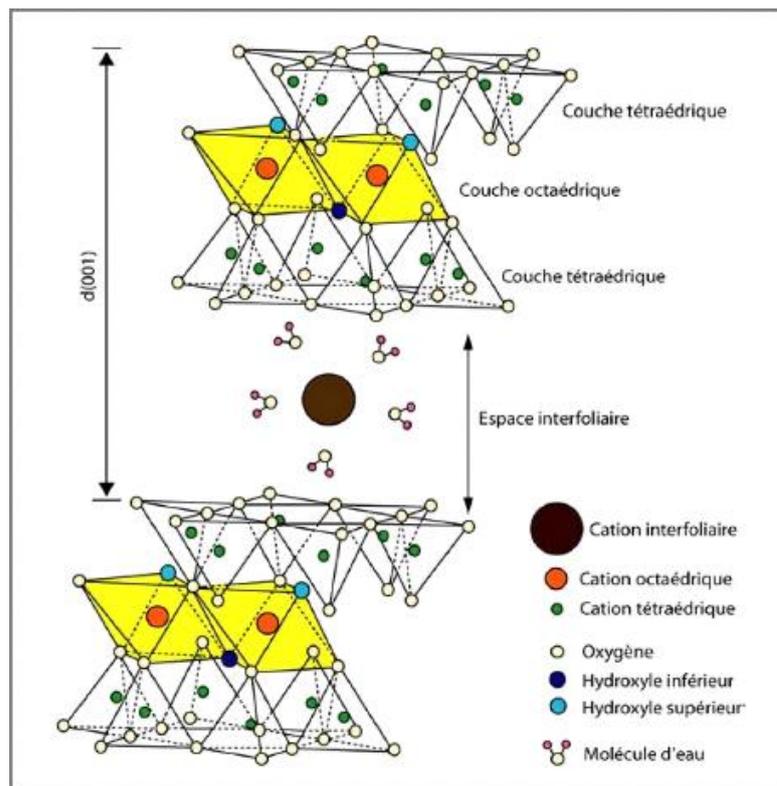


Figure 2.4 : Les deux structures élémentaires des feuillets d'argile d'après Grim, 1968

Bien que certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minerais non argileux est très rarement en dessous de dix pour cent. La cristobalite est fréquemment présente en bentonite. La composition de la montmorillonite elle-même change d'une bentonite à une autre, dans son treillis ou en forme d'ions échangeables. En conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre [45].

Les bentonites comme l'argile ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable [46], la réaction d'échange étant stœchiométrique.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, etc.) [47].

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 épaissir les fluides de forage [48].

Avant leurs 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.

Les principaux pays producteurs sont les Etats-Unis (environ 4 millions de tonnes par an) la Grèce et l'Allemagne. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest algérien. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [49].

- ***Argiles Activées***

On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argiles (bentonite, kaolinite), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acides chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et d'un séchage. Il apparaît qu'une valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus

important. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant [34].

2.3.8. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support.

a. Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel.

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH.

Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées.

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement :

- La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction.
- La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur [33].

b. Influence de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube : l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues. [34]

Dans une solution multi composée, la compétition de plusieurs espèces pour l'occupation par adsorption des sites actifs réduit les quantités adsorbées dans la solution donnée.

c. Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides ou moléculaires. [34]

d. Influence de la température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'avec une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimie sorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption. [37]

e. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...). [34]

4.3.9. Modélisation de l'adsorption

a. Principaux types d'isothermes

Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations graphiques de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbant. La forme de ces isothermes suggère, mais ne confirment pas, le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les isothermes d'adsorption ont été classées pour la première fois en 1940 par Brunauer et al. Cette classification complétée et précisée par l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Les isothermes ont été classifiées en quatre types [23] [50] : type-C, type-L, type-H, type-S (Figure 2.5).

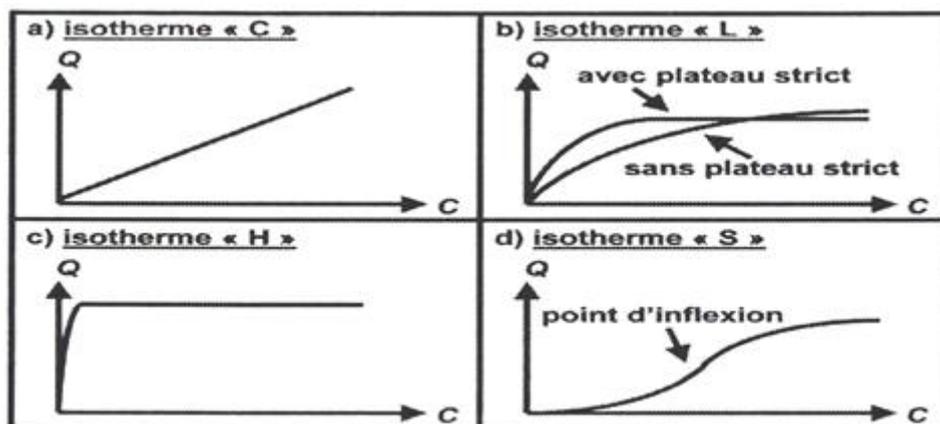


Figure 2.5 : Les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et Coll [23]

- ***Isotherme de type C***

L'isotherme « C » décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et restant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé « coefficient de distribution » ou « coefficient de partage » : k_d ou k_p ($l.kg^{-1}$). L'isotherme « C » est souvent utilisée comme une approximation de la réalité [23].

- ***Isotherme de type L***

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave (figure 2.5-b). Ceci suggère une saturation progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation). Mais, il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme « L » à partir de données expérimentales. Ce type d'isotherme est le cas le plus fréquemment rencontré pour les charbons actifs et les zéolithes. [23]

- ***Isotherme de type H***

L'isotherme « H » décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée (figure 2.5-c). Ce cas a été distingué

pour présenter les nombreuses situations où le composé a une si grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [23].

- ***Isotherme de type S***

Ce type décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat, est plus forte que celle entre adsorbat et adsorbant. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion (figure 2.5-d). Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés [23].

b. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir [51] et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat.

- ***Modèle de Langmuir***

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [51].

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation suivante [23] [36] :

$$Q = Q_m [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \dots (2.1)$$

- Q : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g);
- Q_m : Capacité maximum d'adsorption (mg/g) ;
- C_e : Concentration en phase liquide à l'équilibre (mg/L) ;
- K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

Q_m est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

La linéarisation de l'équation (2.1) conduit :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{K_L \cdot Q_m \cdot C_e} + \frac{1}{Q_m} \dots (2.1)$$

- **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante [23] [52] :

$$Q = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots (2.2)$$

Q: Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

K_F : Constante de Freundlich (mg/g) ;

n: Coefficient de Freundlich.

K_F et $1/n$ Constantes de Freundlich associés respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorption.

La forme logarithmique donne une équation linéaire :

$$\text{Log}Q = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \cdot \text{Log}C_e \dots (2.3)$$

c. Modélisation de la cinétique d'adsorption

En se basant sur les données cinétiques, différents modèles ont été suggérés afin de connaître le mécanisme de l'adsorption. Les modèles appliqués pour examiner le processus dynamique d'adsorption incluent Lagergen pseudo premier ordre, pseudo second ordre.

- ***Pseudo premier ordre***

Le modèle cinétique « pseudo premier ordre » basé sur la capacité de solide d'adsorption analysé par Lagergren est généralement exprimé par [53] [54] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \dots (2.4)$$

- K_1 est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre (min^{-1});
- Q_t est la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant au temps t (mg.g^{-1});
- Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}).

Après l'intégration de l'équation (2.4) la linéarité de l'équation est donnée comme suit :

$$\text{Log} \frac{Q_e}{Q_e - Q_t} = \frac{K_1}{2,303} \cdot t \dots (2.5)$$

- ***Pseudo deuxième ordre***

Si le mécanisme de la vitesse d'adsorption est de l'ordre deux, l'équation du second d'ordre est exprimée comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \dots (2.6)$$

- K_2 est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$);
- Q_t est la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant au temps t (mg.g^{-1});
- Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}).

Après arrangement et intégration de l'équation (2.6) la linéarité de l'équation est traduite par :

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + K_2 \cdot t \dots (2.7)$$

L'équation 2.7 peut s'écrire comme suit [52] :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \dots (2.8)$$

Si la valeur de K_2 est petite ceci indique que la vitesse d'adsorption est rapide.

PARTIE 2 : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

**CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION
DE LA BENTONITE ET CINÉTIQUE
D'ADSORPTION DU FER**

3.1. Introduction

Cette partie présente le matériel et les méthodes auxquels nous aurons recours tout au long de ce travail. A savoir la caractérisation de la bentonite, la méthode de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), les solutions, produits et verreries utilisés.

Une étude cinétique a été effectuée ainsi que la modélisation des isothermes.

3.2. Caractérisation de la Bentonite

3.2.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)

L'analyse thermogravimétrie permet d'évaluer les pertes de masse engendrées par un traitement thermique sous flux de gaz. Ces analyses ont été effectuées sur un appareil Setaram-Labsys sous atmosphère d'azote. Le traitement thermique utilisé est une rampe en température de 25°C à 1000°C, la vitesse de montée en température est de 10°C par minute.

L'analyse thermo-différentielle, permet d'étudier l'élimination thermique de l'eau ou les molécules organiques occluses dans les pores des matériaux par l'enregistrement au cours du chauffage des variations enthalpiques liées aux réactions de désorption ou de décomposition. Elle consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon à étudier et un corps de référence soumis à la même loi de chauffage. Toute transformation cristalline où tout départ de molécules entraîne une différence de température ΔT entre l'échantillon et la référence, ce qui se traduit par l'apparition d'un pic. La figure ci-dessous représente le thermogramme de notre échantillon argileux.

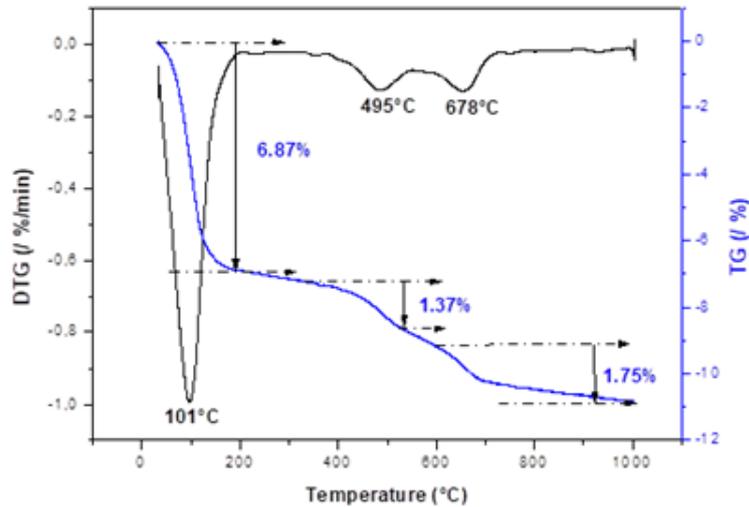


Figure 3.1: Analyse thermique de la bentonite naturelle

La figure 3.1 représente le thermogramme de l'argile brute. Cette courbe thermo différentielle fait apparaître les accidents caractéristiques des minéraux argileux. La Montmorillonite se manifeste par la présence de trois pics. Le premier présente un maximum à 101°C. Il est dû au départ de l'eau hygroscopique et interfoliaire. Le second pic s'étale entre 400 et 500°C et présente un maximum à 495°C marque la déshydratation des polycations. Il s'agit du départ des hydroxyles de la couche octaédrique [55, 56].

Nous remarquons également d'autres pertes de masse attribuées à la déshydroxylation des feuillets de la montmorillonite (600 à 700 °C) [44].

3.2.2. Analyse chimique 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 3.1.

Tableau 3.1 : Analyse chimique par fluorescence X [57]

Composés	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
(%)	48.09	12.80	0.52	8.22	0.21	0.83	2.02	0.02	0.36	12.60

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.

Une grande teneur en SiO₂ (silice libre) a été observée, Le rapport SiO₂/Al₂O₃ de la bentonite égal à 3.75 ce qui correspond à la montmorillonite, dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2:1) [58].

D'autres auteurs [59] considèrent ce rapport comment étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5.

3.2.3. Détermination de la surface spécifique

Les isothermes d'adsorption de l'azote de l'échantillon de bentonite ont été obtenues sur un appareil TRISTAR 3000 (Micromeritics).

Approximativement 0.74 g d'échantillon a été dégazé à 200° C pendant 24 heures sous un vide poussé. Une isotherme a été alors obtenue à la température de l'azote liquide (77.3K).

La taille des pores est déterminée à partir de la phase d'adsorption de l'isotherme d'adsorption de l'azote (méthode BJH). La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode BET, dans le domaine $0.02 \leq P/P_0 \leq 0.35$. Le volume des micropores, la surface spécifique des micropores et la surface externe, principalement la surface des méso pores ont été déterminés par la méthode t-plot [60] [61].

Nous traçons la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. L'allure de la courbe obtenue est schématisée par la figure 3.2.

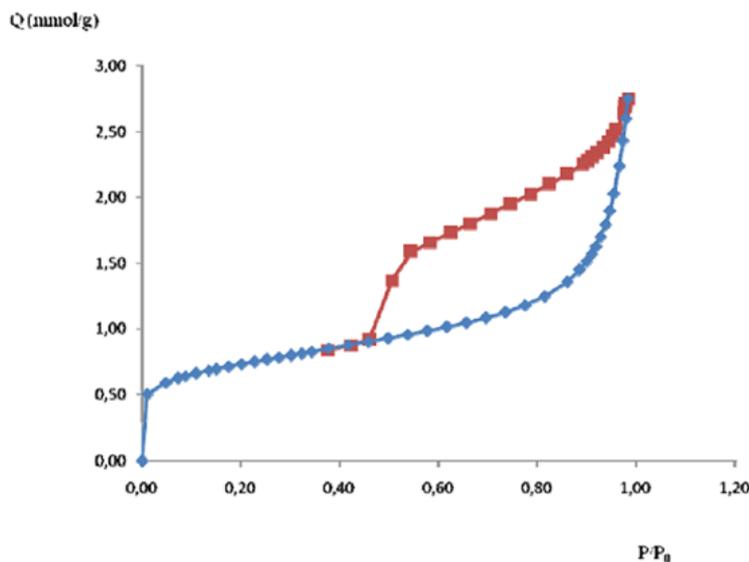


Figure 3.2 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute. [57]

Les isothermes de type IV [62], 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.

La surface spécifique déterminée par la méthode BET est de 56,44 m²/g et en utilisant la méthode t-plot, nous avons trouvé une valeur du volume microporeux égale à 24,3*10³cm⁻³/g,

le diamètre des pores calculé par la méthode BJH est égal à 85 Å [57], ce qui montre qu'il s'agit d'un matériau méso poreux. [63]

3.2.4. Détermination de la capacité d'échange cationique

On appelle la capacité d'échange cationique (CEC) d'un échantillon la quantité de cations que celui-ci peut retenir à un pH donné. Ces cations sont les suivants : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Al^{3+} , H^+ elle est exprimée en milli équivalent pour 100 grammes d'argile (eq.100g⁻¹). La CEC de l'argile est une caractéristique qui ne dépend que de sa structure et du pH de la suspension. [64]

La méthode utilisée est celle de SCHOLLENBERGER [65]. Elle 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%. Les résultats sont mis en évidence par le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Capacité d'échange total des cations échangeables de l'échantillon de Bentonite [57].

Elément	Echantillon meq/100g
Magnesium	46.0
Sodium	36.7
Calcium	11.0
Potassium	27.0
Teneur en cation échangeables (S)	120.7
Capacité d'échange totale (T)	122.3

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

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

Cette différence (T-S) peut être due :

- Soit à la méthode utilisée (méthode dynamique),
- Soit aux sels employés dont la dimension des molécules est relativement élevée,
- Soit à la présence probable d'autres cations tels que Cu^{++} , Fe^{++} , [57].

3.3. Méthodologie expérimentale

3.3.1. Réactifs utilisés pour les essais

La liste des réactifs utilisés est énoncée comme suit :

- Eau distillée ;
- Chlorure ferrique hexa hydraté ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$) ;
- Nitrate de potassium KNO_3 (0,1N) ;
- Acide nitrique HNO_3 (1N, 0,1N) ;
- Hydroxyde de potassium KOH (1N, 0,1N) ;
- L'argile utilisée est une bentonite provenant du gisement Roussel (Maghnia). C'est une poudre de coloration blanche, douce au toucher happant légèrement à la langue.



Figure 3.3 : L'argile utilisée : Bentonite provenant du gisement Roussel (Maghnia)

3.3.2. Appareillages

- Centrifugeuse ;
- Balance ;
- Spectrométrie d'adsorption atomique (SAA) ;
- Etuve ;
- Plaque agitatrice ;
- pH mètre (OHAUS).

3.3.3. *Verreries*

- Erlenmeyer (250 mL) ;
- Ballon (1000 mL) ;
- Béchers (50,100,500 mL) ;
- Eprouvettes graduées (100,250 mL) ;
- Pipettes (5,10, 20 ,30 ,50 mL) ;
- Fioles jaugées (250,500 ,1000 mL) ;
- Tubes à essais ;
- Micropipettes ;
- Verre de montre ;
- Entonnoir ;
- Dessiccateur.

3.3.4. *Autres accessoires*

- Papier Filtre ;
- Barreaux magnétique ;
- Chronomètre ;
- Gel de Silice ;
- Spatule.

3.3.5. *Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)*

- *Définition*

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une méthode d'analyse quantitative aux nombreuses applications puisqu'elle permet de doser environ 70 éléments (métaux et non métaux) à des concentrations inférieures au mg/l (ppm).

Elle constitue un outil privilégié d'analyse en sciences environnementales. Couplée à un four graphite, la spectrométrie SAA autorise le dosage d'éléments majeurs et traces dans divers types de substrats : végétaux, sols, sédiments, roches, aliments, déchets solides, effluents liquides, eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées, etc. [66]

- *Principe*

Dans son principe, la spectrométrie SAA consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. En mode flamme, l'équipement peut être utilisé

en spectrométrie d'absorption et d'émission. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses – dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé – sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément. Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence. Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré. [67]

On définit l'absorbance A, comme suit :

$$A = \log(I_0/I) \dots (3.1)$$

Et il a été montré que l'absorbance obéit à une loi de proportionnalité du type de la loi de Beer-Lambert :

$$A = K \cdot l \cdot N_0 \dots (3.2)$$

Avec :

- **K** : coefficient d'absorption ou section efficace de capture d'un photon ;
- **l** : longueur du chemin optique dans l'atomiseur ;
- **N₀** : nombre d'atomes à l'état fondamental par unité de volume dans l'atomiseur.

• **Appareillage**

En général l'appareil est constitué des éléments suivants :

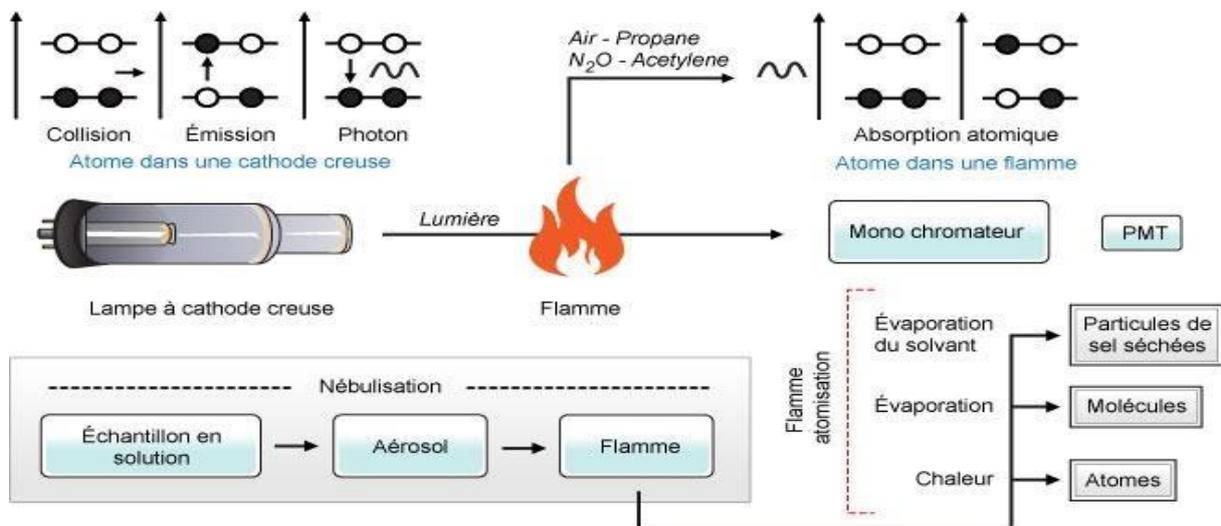


Figure 3.4: Les composants du spectrophotomètre d'absorption atomique [67]

Différents éléments d'un spectrophotomètre d'absorption atomique :

- **Une source de lumière** : qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde λ_0 (exemple lampe à cathode creuse),
- **Un système** pour moduler le rayonnement provenant de la source,
- **Un atomiseur** dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental. On distingue essentiellement deux types d'atomiseurs : la flamme (2500 à 3100 °C), avec cette technique le dosage de concentration de l'ordre de 1mg/ml et Le four graphite qui permet d'atteindre des teneurs bien plus basses,
- **Un monochromateur** qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celles à la longueur d'onde λ_0 ,
- **Un détecteur** : mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances.

- **Description de l'instrument utilisé**

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre type **GBC Avanta** Σ piloté par un ordinateur.



Figure 3.5 : Spectromètre utilisé pour l'Analyse des échantillons

- **Courbe d'étalonnage de l'élément fer**

Mode opératoire

Des solutions étalons de 20 à 100mg/L en fer sont préparées à partir de la solution mère 1g.L⁻¹. La mesure des densités optiques a été effectuée à la longueur d'onde de 386 nm.

Nous obtenons la courbe d'étalonnage en représentant l'absorbance en fonction de la concentration en fer (Figure 3.6).

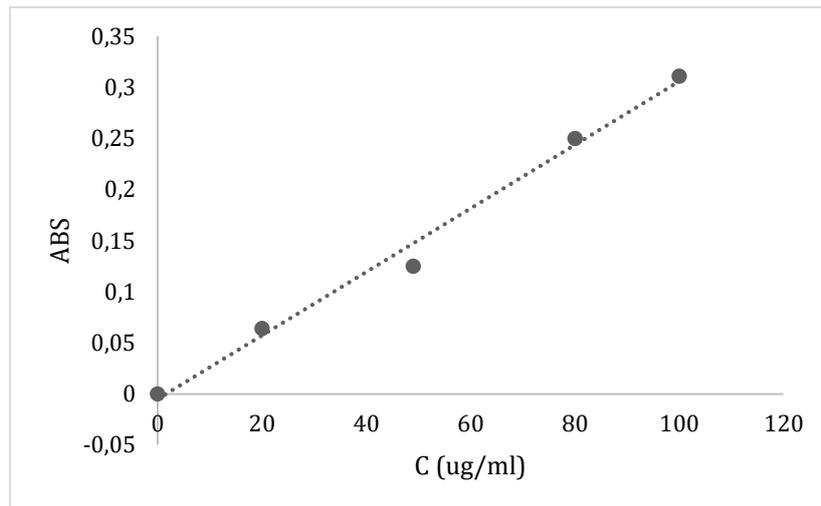


Figure 3.6 : Courbe d'étalonnage du fer

3.4. Détermination du point de charge nulle

- *Mode opératoire*

La bentonite en contact avec un solvant présente un caractère acido-basique. Cependant il existe un pH appelé pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) pour lequel elle est électriquement neutre en solution. Cette étude nous a permis de connaître le comportement du matériau vis-à-vis du pH de la solution. Pour cela nous avons suivi le protocole suivant :

Dans une série d'erlenmeyers de 100mL contenant des solutions de KNO_3 à 0.1M avec un pH initial de 6,9, par la suite le pH de cette solution a été ajusté à différents pH_1 [1,64 ; 2,05 ; 3,1 ; 4,04 ; 5,07 ; 6,07 ; 7,11] à l'aide d'une solution de KOH à 0.1M et HNO_3 à 0,1M.

Puis, nous avons ajouté une quantité de 0.1g de bentonite et mis en agitation ces solutions à une vitesse de 250tr/min à une température ambiante de 18°C pendant 24heures.

Après filtration on note le pH_2 de chaque solution

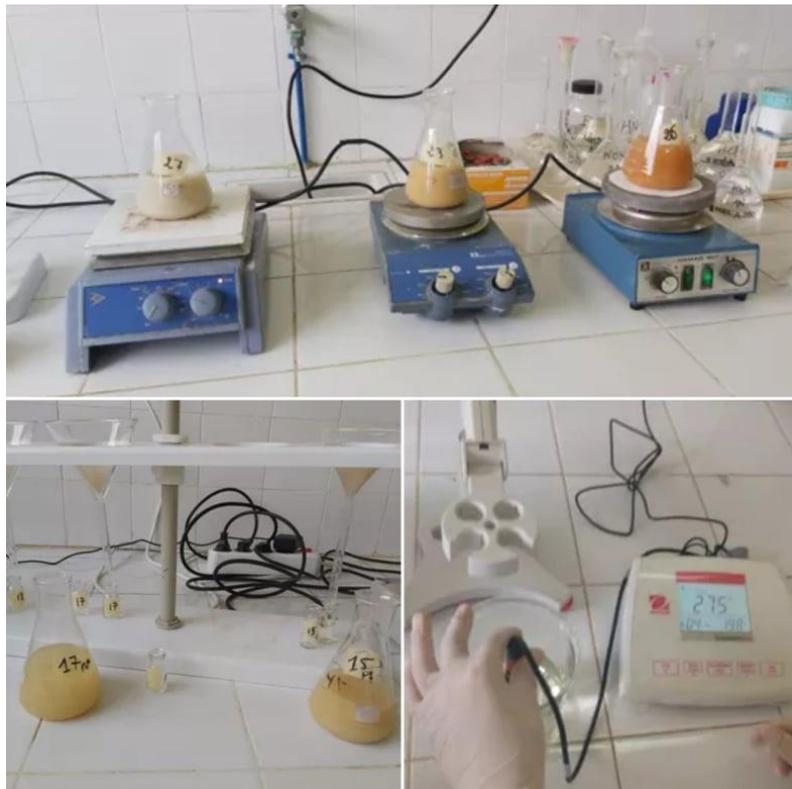


Figure 3.7: Protocole suivi pour le point de charge nulle.

Le pH_{PZC} est le point d'intersection de la courbe (pH_1 - pH_2) en fonction du pH_1 avec l'axe des abscisses.

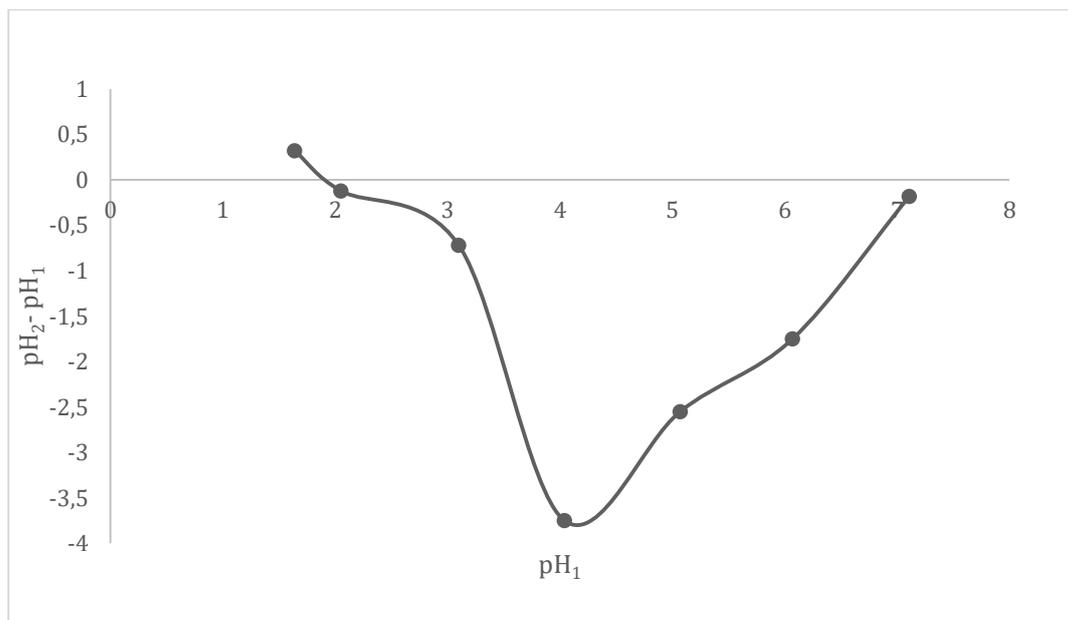


Figure 3.8: Graphe représentant l'évolution de ΔpH (pH_2 - pH_1) en fonction du pH_1

La Figure 3.8 ci-dessus a permis d'obtenir le pH_{PZC} de notre bentonite ainsi que les résultats suivants:

- Si le $pH_1 > pH_2$: La bentonite va se charger positivement car elle va consommer des protons de la solution qui deviendra plus acide le milieu est basique, les groupes fonctionnels des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH^{-1} , la surface a une charge négative, par conséquent l'adsorption des cations est favorisée car les attractions électrostatiques entre cations métalliques et sites actifs de l'argile sont favorisés.

- Si le $pH_1 < pH_2$: le milieu est acide, les groupes fonctionnels des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^{+1} , donc la surface acquiert une charge positive et donc l'adsorption des anions a lieu favorablement.

- Si le $pH_1 = pH_2 = 1,9$: les proportions des ions négatifs et positifs sont équivalentes, la surface est électriquement neutre.

3.5. Cinétique d'adsorption

3.5.1. Étude cinétique

L'objectif de cette étude cinétique est de déterminer le temps de contact nécessaire pour une fixation du fer sur la bentonite à l'état naturel, préalablement broyée, tamisée à $100\mu m$ et séchée à $105-110^{\circ}C$.

Afin de déterminer ce dernier, nous devons tracer la variation de la quantité adsorbée de fer en fonction du temps de contact.

- **Mode Opératoire**

Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes :

- $V_{\text{solution Fer}} = 1L$;
- $m_{\text{bentonite}} = 4g$;
- $[Fe^{+3}] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$;
- $pH = 2,8$;
- Température $T = 18^{\circ}C$.

Dans un réacteur, nous introduisons la masse de bentonite dans la solution de chlorure ferrique de concentration 250 ppm. La solution est soumise à une agitation magnétique à 250 trs/min. Les prélèvements sont effectués à des intervalles de temps bien précis (3, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 240, 360 min), Après filtration les échantillons sont immédiatement dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique SAA.



Figure 3.9 : Protocole suivi pour l'étude cinétique (Agitation + Filtration)

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

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m_{bentonite}} * V_{solution} \dots (3.3)$$

Avec :

- C_t : Concentration en Fe^{+3} de la solution à l'instant «t » (mg/l).
- C_0 : Concentration en Fe^{+3} initiale de la solution de 250 mg/l.
- $V_{solution}$: Volume de la solution de Fe^{+3} (L).
- $m_{bentonite}$: Quantité de bentonite utilisée (g).

Les résultats obtenus sont schématisés par la courbe de la figure 3.10.

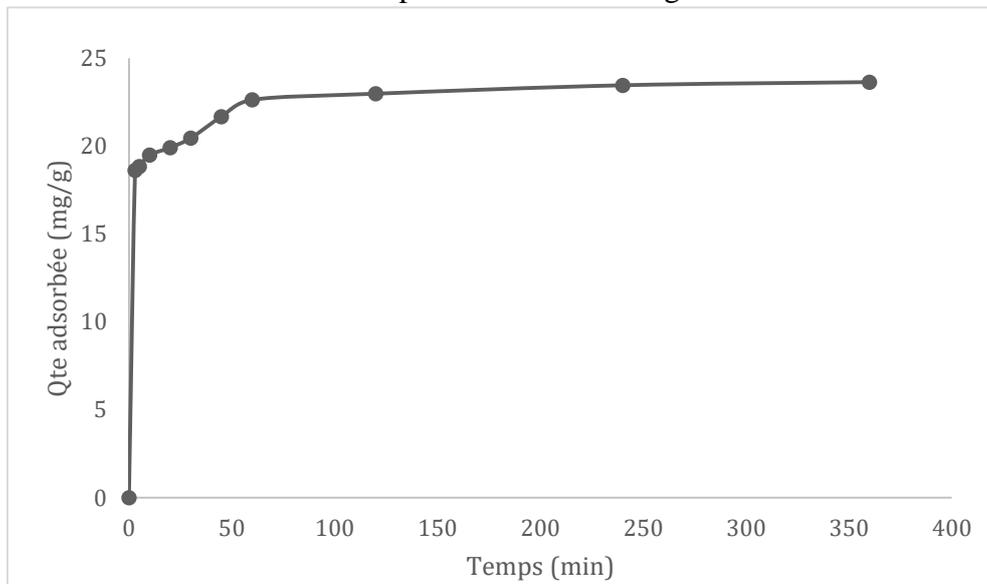


Figure 3.10 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact

- **Interprétation des résultats**

D'après la figure 3.10, nous constatons que la bentonite fixe le cation Fe^{3+} en un temps très court (3 minutes), l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes avec une capacité d'adsorption de $22,7 \text{ mg.g}^{-1}$. Après ce temps la quantité adsorbée reste presque constante ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Ce temps d'équilibre (60 minutes) est choisi comme étant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

3.5.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. En négligeant les résistances aux transferts de masse externes et internes. Deux modèles cinétiques ont été employés : Cinétique du pseudo 1^{er} Ordre et Cinétique du pseudo 2^{ème} ordre.

a. Cinétique du pseudo 1^{er} ordre

Elle obéit à l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 \cdot (Q_e - Q_t) \dots (3.4)$$

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).

$$\int_0^{qt} \frac{dQ_t}{(Q_e - Q_t)} = \int_0^t K_1 \cdot dt \dots (3.5)$$

Après intégration, nous trouvons :

$$\ln(qe - q) = \ln(qe) - K_1 \cdot dt \dots (3.6)$$

Le pseudo modèle de premier ordre de Lagergren [53] est :

$$\log \frac{Q_e}{(Q_e - Q_t)} = \frac{K_1}{2,303} \cdot t \dots (3.7)$$

Afin de déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption, nous traçons $\log \frac{Q_e}{(Q_e - Q_t)} = f(t)$ (figure 3.11).

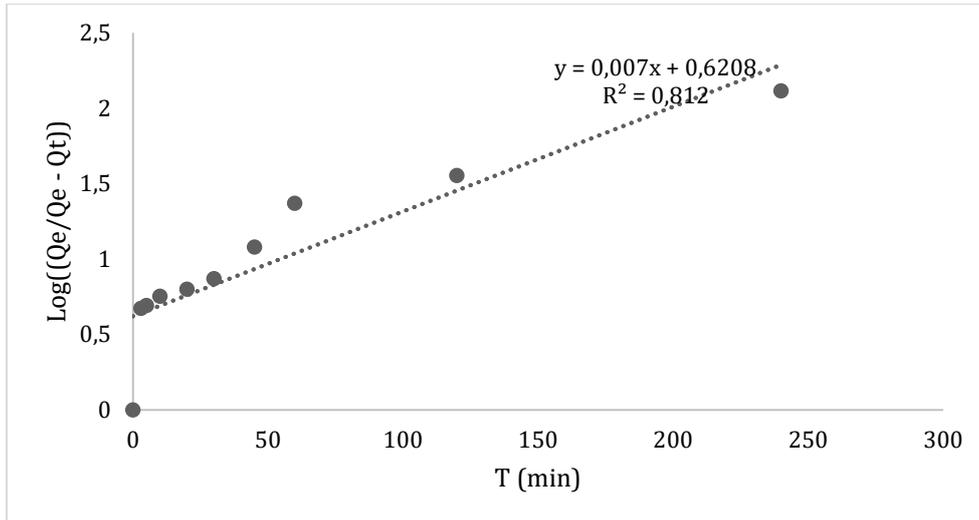


Figure 3.11 : Cinétique du pseudo 1^{er} ordre relative à l'adsorption du fer sur une bentonite brute algérienne.

b. Cinétique du pseudo 2^{ème} ordre

L'équation de la cinétique de pseudo 2^{ème} ordre obéit à la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 \cdot (Q_e - Q_t)^2 \dots (3.8)$$

Avec :

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

Q_t : Capacité d'échange à l'instant 't' ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

Q_e : Capacité d'échange à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

$$\int_0^q \frac{dQ_t}{Q_t} = \int_0^t K_2 \cdot (Q_e - Q_t)^2 \dots (3.9)$$

Après intégration, nous trouvons :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} - \left(\frac{1}{Q_e}\right) = K_2 \cdot t \dots (3.10)$$

Le pseudo modèle de deuxième ordre est le suivant :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \dots (3.11)$$

La recherche de l'ordre de la cinétique consiste à tracer le graphe $\frac{t}{Q_t} = f(t)$, (figure 3.12).

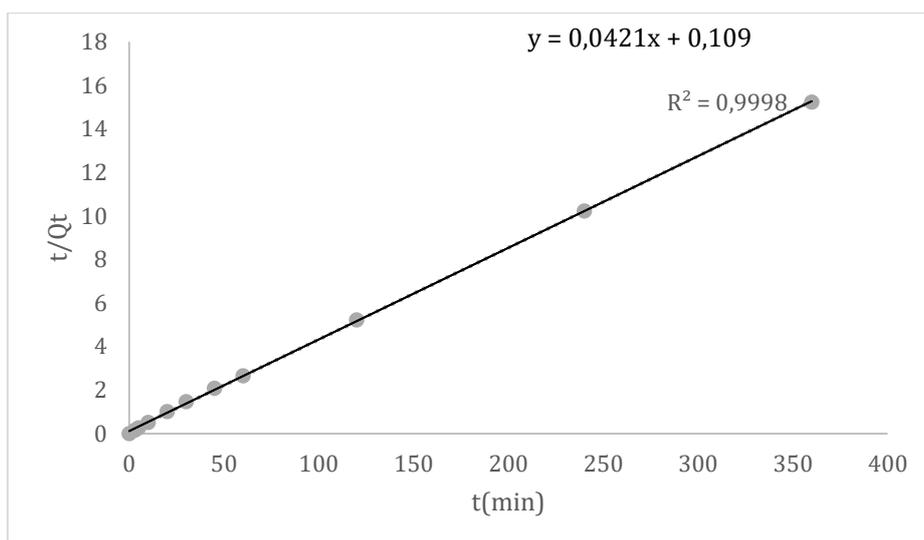


Figure 3.12 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du fer sur une bentonite algérienne.

- **Interprétation des résultats**

D'après les résultats obtenus indiqués sur le tableau 3.3, la récupération des ions ferriques par procédé d'adsorption est décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre, avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9998$.

En effet, Ho et McKay [68] indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle de pseudo-second ordre, selon lesquelles les ions métalliques interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces matériaux.

L'adsorption est de type chimisorption, l'adsorption des ions ferriques sur l'adsorbant est un processus chimique implique les forces de valence des électrons partagés ou échangés [69] avec formation de liaison de valence entre les fonctions de surface du matériau et les ions ferriques.

Les valeurs des constantes de vitesse de réaction de pseudo 1^{er} et 2^{ième} ordre sont données dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Constantes de vitesse et les coefficients de corrélation des modèles du pseudo premier et deuxième ordre

Pseudo premier ordre		Pseudo deuxième ordre		
K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
0,413	0,883	0,0164	0,998	23,75

4.5.3. Analyse des isothermes d'adsorption

Après avoir fixé le temps de contact nous allons analyser l'isotherme d'adsorption en faisant varier la concentration initiale des ions ferriques [50, 150, 200, 250, 350 ppm] Sous une agitation de 250 Tr.min⁻¹ à une température ambiante de 19°C.

La figure suivante représente l'isotherme d'adsorption obtenue

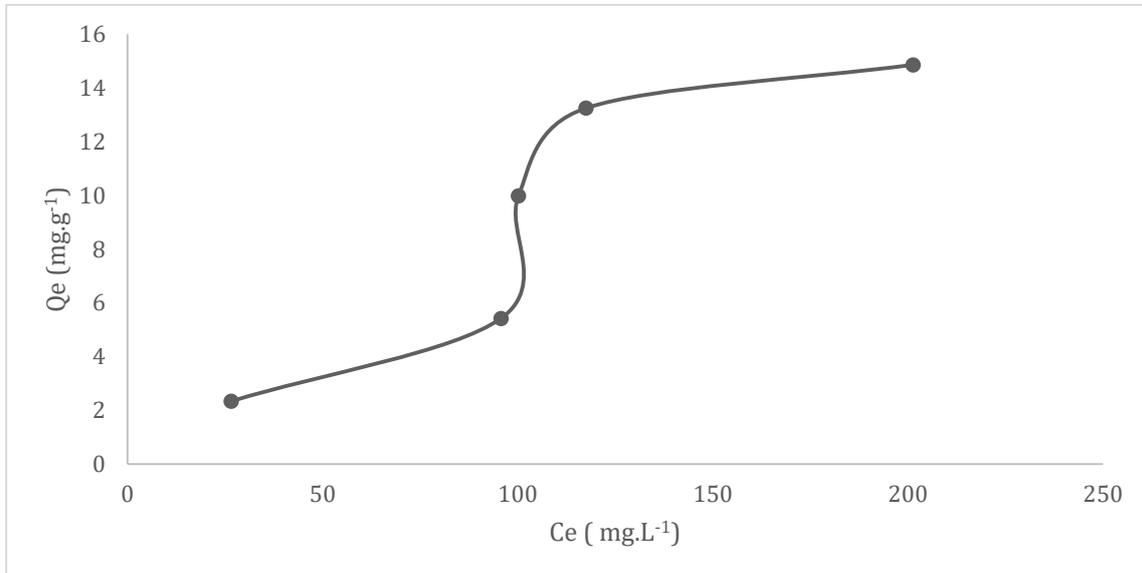


Figure 3.13 : Isotherme d'adsorption

A présent, nous pouvons modéliser l'isotherme obtenue à l'aide des modèles de Freundlich et Langmuir.

a. Isotherme de Freundlich

L'équation du modèle prend la forme suivante :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots (3.12)$$

Avec K_F et n : les constantes de Freundlich.

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

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \dots (3.13)$$

Pour modéliser l'isotherme de Freundlich, nous allons tracer: $\log(Q_e) = f(C_e)$, nous obtenons le graphe suivant :

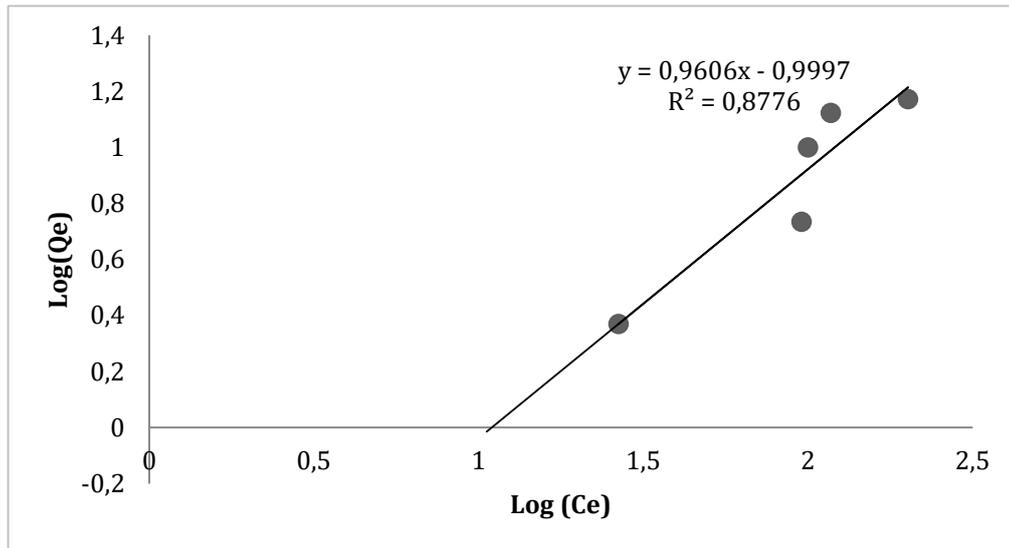


Figure 3.14: Isotherme de Freundlich de l'adsorption du fer sur une bentonite algérienne

b. Isotherme de Langmuir

Ce modèle est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre [51] :

$$Q_e = Qm \left[\frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \right] \dots (3.14)$$

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

$$Q_e = Qm \cdot K_L \cdot C_m \dots (3.15)$$

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

$$\frac{1}{Q_e} = \left[\left(\frac{1}{Qm \cdot K_L} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_e} \right) + \left(\frac{1}{Qm} \right) \right] \dots (3.16)$$

En linéarisant :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Qm \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{Qm} \dots (3.17)$$

Pour modéliser l'isotherme de Langmuir, nous allons tracer $\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$, nous obtenons le graphe suivant :

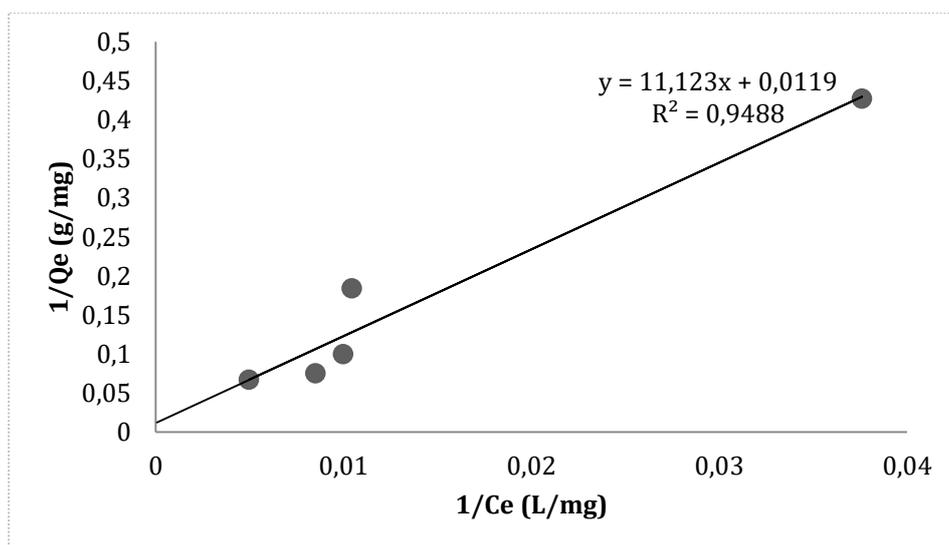


Figure 3.15 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du fer sur une bentonite algérienne

• **Interprétation des résultats**

En comparant les coefficients de corrélation des deux modélisations, nous remarquons que **le modèle de Langmuir** s'adapte mieux avec les données expérimentales, ceci est dû à la distribution homogène des sites actifs du matériau [70].

La constante Q_m représente la saturation d'une monocouche ou la capacité d'adsorption d'une monocouche, sa valeur est de l'ordre de $84,034 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Les paramètres caractérisant les modèles de Langmuir et de Freundlich sont rassemblés dans le tableau (3.4) :

Tableau 3.4 : Valeurs des paramètres et des coefficients de corrélation des modèles de Langmuir et de Freundlich.

Isotherme de Freundlich			Isotherme de Langmuir		
R^2	$K_F (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2	$K_L (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
0,8776	0,100	1,041	0,9488	$1,070 \cdot 10^{-3}$	84,034

**CHAPITRE 4 : OPTIMISATION ET
MODÉLISATION DES PARAMÈTRES
D'ADSORPTION**

4.1. Introduction

Dans ce chapitre nous établirons d'abord un plan factoriel pour modéliser le processus afin d'élaborer une fonction objective exprimant le rendement de l'adsorption des ions ferriques en fonction des paramètres étudiés.

4.2. Plan factoriel et planification des expériences

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i . L'expérimentation coûte cher, il faut avoir pour objectif d'obtenir les informations les plus fiables et les plus efficaces possibles en un minimum d'essais.

Un plan d'expériences efficace se propose donc de faire varier plusieurs facteurs à la fois selon des règles d'organisation précises et rigoureuses. L'étude du phénomène se ramène à déterminer une fonction f qui lie la grandeur étudiée appelée également grandeur d'intérêt ou réponse (y) aux variables (qui sont aussi appelés facteurs) [71].

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne à priori une loi d'évolution dont la formulation générale prend un développement limité de Taylor-Mac Laurin où les dérivées sont considérées comme des constantes :

$$Y = A_0 + \sum A_i X_i + \sum A_{ij} X_i X_j + \sum A_{ii} X_i^2 + \sum A_{ijk} X_i X_j X_k \dots \dots \dots (4.1)$$

Y : la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur ; il s'agit de la réponse ou bien de la grandeur d'intérêt ;

X_i : représente un niveau du facteur i ;

X_j : représente un niveau du facteur j ;

X_k : représente un niveau du facteur k ;

A_0, A_i, A_{ij}, A_{ii} et A_{ijk} : sont les coefficients du polynôme.

4.2.1. Variables réduites

La particularité de la planification factorielle des expériences réside dans la définition de variables dites réduites (X_i).

Elles prennent les valeurs -1 et +1. Un niveau -1 correspond à la valeur la plus basse de la variable X_i , le niveau +1 correspond à la valeur haute de la variable [71].

Soit X_i une variable prenant ses valeurs dans l'intervalle $[X_{i,\min} ; X_{i,\max}]$. On appelle variable réduite associée à x_i la variable X_i qui est définie comme suit :

$$X_i = \frac{x_i - x_{i,0}}{\Delta x_i} \dots (4.2)$$

Avec :

x_i : Valeur réelle du facteur.

$x_{i,0}$: Valeur moyenne du facteur x_i , elle est égale à :

$$x_{i,0} = \frac{x_{i,\max} + x_{i,\min}}{2} \dots (4.3)$$

Δx_i : Appelé le pas de la variation du facteur x_i , il est égal à :

$$\Delta x_i = \frac{x_{i,\max} - x_{i,\min}}{2} \dots (4.4)$$

4.2.2. *Choix des paramètres opératoires*

Le temps de contact optimum a été déterminé lors de l'étude cinétique précédente et a été fixé à 1h de temps (60minutes).

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de trois paramètres : la concentration initiale en Fe^{3+} (X_1), la masse de la bentonite (X_2), pH (X_3).

Nous n'avons pas pris en considération la variation des autres paramètres pouvant influencer l'adsorption, en se référant aux travaux effectués [72], nous remarquons que l'agitation a une influence très faible sur la capacité d'adsorption, quant à la température, il est possible d'obtenir un bon rendement en opérant à température ambiante.

4.2.3. *Choix du modèle de la réponse*

Il existe de nombreux plans factoriels selon lesquels un programme expérimental doit être réalisé selon le choix des variantes d'un ou de plusieurs facteurs et la combinaison de ces derniers. [73]

Les plans du premier degré (avec ou sans interactions) par rapport à chaque facteur sont les plus employés car ils permettent le criblage des facteurs et conduisent parfois à des modélisations simples mais suffisantes.

Pourtant, il existe de nombreux cas où il est nécessaire d'avoir une bonne modélisation des phénomènes étudiés et où il faut passer à des modèles mathématiques du second degré. On fait alors appel aux plans pour surfaces de réponse. Ces plans utilisent des modèles polynomiaux du second degré. Nous pouvons citer : les plans composites, les plans de Box-Behnken et les plans de Doehlert [71].

Dans notre cas, nous avons choisi le plan composite centré pour effectuer les opérations suivantes :

- Estimer efficacement les termes des 1^{er} et 2^{ième} ordres.
- Modéliser une variable de réponse avec courbure en ajoutant des points centraux et axiaux à un plan factoriel précédemment exécuté [74].

Avantages du modèle : [73]

- Meilleure précision sur les coefficients ;
- Variance uniforme sur le domaine d'étude.

Inconvénient du modèle :

- Un peu plus d'essais, par rapport au plan factoriel complet ainsi que celui de Box Behnken.

4.2.4. Construction du plan composite centré

Ce plan composite centré étudie l'influence de 3 facteurs (X_1 , X_2 , X_3) sur la réponse et à optimiser (figure 4.1). Il comporte 3 catégories d'essais :

- Les essais du plan factoriel : 8 aux sommets du cube.
- Les essais « en étoile » : 6 points situés sur les 3 axes, 1 par face du cube, situés tous à la même distance de l'origine, égale à $A=1$ et $a=0$ en variable réduite.
- Les essais au centre : Nous avons prévu 4 répétitions pour minimiser l'erreur.

Au total nous obtenons 18 essais.

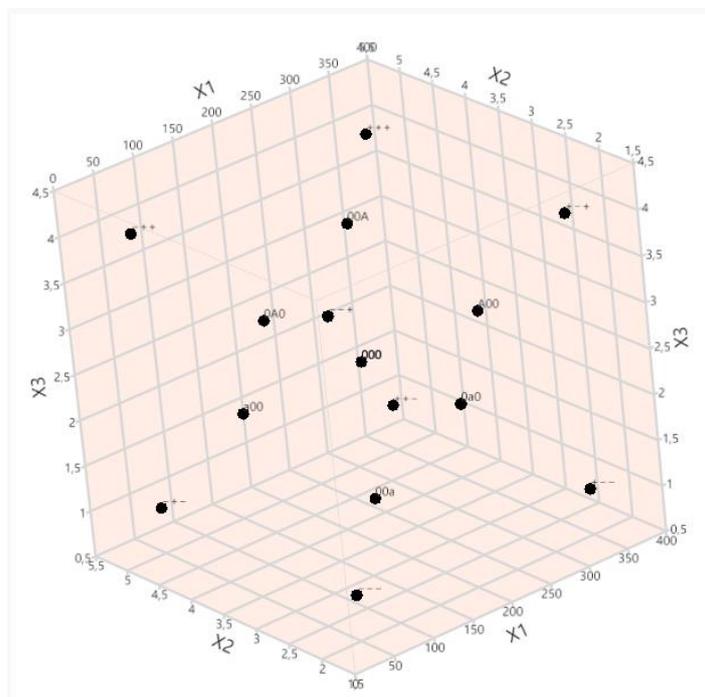


Figure 4.1: Représentation du plan factoriel 2^3 utilisé en 3D

4.2.5. *Domaine expérimental*

Le domaine d'étude a été fixé aux limites de variations des trois facteurs choisis. Pour notre étude, ces limites ont été fixées en tenant compte de ces critères :

- Les propriétés de notre effluent nous ont permis de délimiter les bornes de variation de la concentration.
- Les travaux antérieurs [72] [75] nous ont permis de fixer les limites de variation de la masse de l'adsorbant.
- L'étude du point de charge nulle pH_{PZC} (Partie 2, chapitre 3) et le diagramme de Pourbaix du Fer (Figure 4.2) nous ont permis de délimiter le domaine d'existence des ions ferriques en évitant toute formation ou précipitation des oxydes ou hydroxydes métalliques.

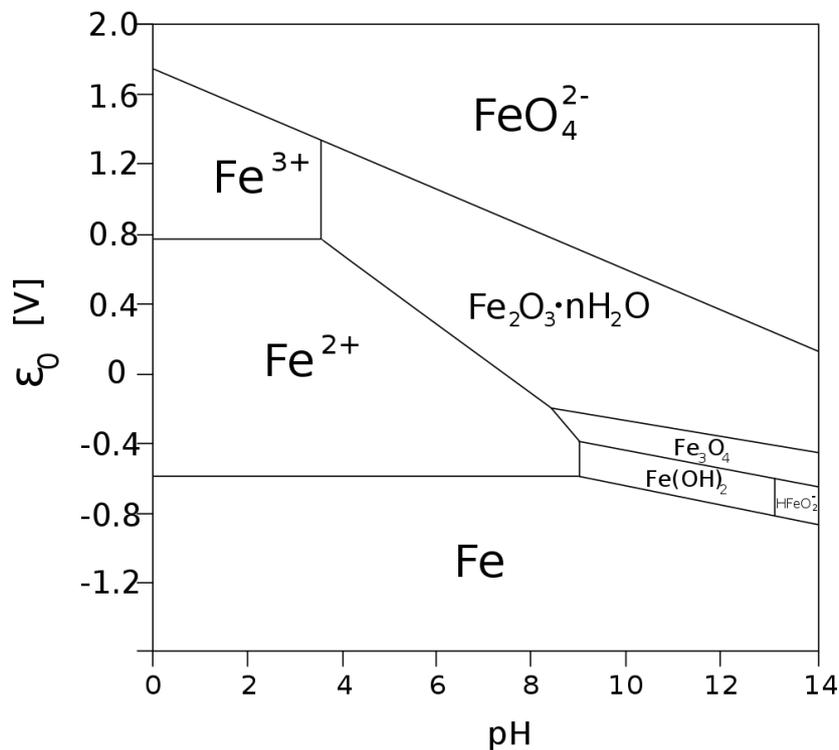


Figure 4.2: Diagramme de Pourbaix du fer [43]

Les niveaux de variation des facteurs étudiés et la méthode du calcul adimensionnel au centre sont donnés dans les tableaux (4.1 et 4.2).

Tableau 4.1: Niveaux de variation des facteurs étudiés.

Niveaux Facteurs	Niveau bas Niveau (-1)	Niveau central Niveau (0)	Niveau haut Niveau (+1)
Concentration du fer [Fe ³⁺] (ppm)	50	200	350
Masse de la Bentonite m (g) dans 200mL	2	3.5	5
pH	1	2.5	4

Tableau 4.2: Méthode de calcul des facteurs adimensionnels au centre.

Effets	[Fe]	Δ [Fe]	m	Δ m	pH	Δ pH
Valeurs	$(350+50)/2$ = 200	$(350-50)/2$ = 150	$(2+5)/2$ = 3.5	$(5-2)/2$ = 1.5	$(1+4)/2$ = 2.5	$(4-1)/2$ = 1.5
X _i	$\frac{[Fe^{3+}] - 200}{150}$		$\frac{m - 3.5}{1.5}$		$\frac{pH - 2.5}{1.5}$	

Nous établissons le plan d'expériences (Tableau 4.3).

Tableau 4.3: Tableau des facteurs adimensionnels et conditions opératoires.

Expérience (combinaison)	La concentration du fer X ₁	La concentration du fer [Fe ³⁺]	La masse de la Bentonite X ₂	La masse de la Bentonite (m)	pH X ₃	pH
01 (---)	-1	50	-1	2	-1	1
02 (--+)	-1	50	-1	2	+1	4
03 (-+-)	-1	50	+1	5	-1	1
04 (-++)	-1	50	+1	5	+1	4
05 (+--)	+1	350	-1	2	-1	1
06 (++-)	+1	350	-1	2	+1	4
07 (+++)	+1	350	+1	5	-1	1
08 (+++)	+1	350	+1	5	+1	4
09 (a00)	-1	50	0	3,5	0	2,5
10 (A00)	+1	350	0	3,5	0	2,5
11 (0a0)	0	200	-1	2	0	2,5
12 (0A0)	0	200	+1	5	0	2,5
13 (00a)	0	200	0	3,5	-1	1
14 (00A)	0	200	0	3,5	+1	4
15 (000)	0	200	0	3,5	0	2,5
16 (000)	0	200	0	3,5	0	2,5
17 (000)	0	200	0	3,5	0	2,5
18 (000)	0	200	0	3,5	0	2,5

4.3. Essais de fixation du fer sur la bentonite

À partir du plan factoriel établi précédemment, 18 essais d'adsorption ont été effectués. Les essais d'adsorption ont été réalisés selon le protocole expérimental suivant :

Une masse de bentonite est mise au contact avec solution de trichlorure de fer de volume de 200 ml, sous agitation de 250 tr/min et à une température ambiante pendant une heure de temps.

Après filtration, l'ensemble des 18 échantillons que nous avons pris de nos expériences a été analysé pour déterminer les concentrations résiduelles de fer. La technique d'analyse (SAA) utilisée a été développée dans le chapitre précédent.

L'efficacité du procédé d'adsorption de fer par la bentonite est déterminée par le calcul du rendement d'adsorption.

Le rendement est donné par la formule suivante :

$$\eta(\%) = \frac{C_{i(Fe^{3+})} - C_{f(Fe^{3+})}}{C_{i(Fe^{3+})}} \cdot 100 \dots(4.5)$$

- $C_{i(Fe^{3+})}$: La concentration initiale en fer ($g.L^{-1}$) ;
- $C_{f(Fe^{3+})}$: La concentration finale en fer ($g.L^{-1}$).

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus.

Tableau 4.4: Concentrations finales en fer des 18 expériences réalisées

N° expérience	Concentration initiale en Fe^{3+} (ppm)	m(g)	pH	Concentration finale en Fe^{3+} (ppm)	Rendement (%)
01	50	2	1	26,604	50,792
02	50	2	4	0	100
03	50	5	1	10,746	78,508
04	50	5	4	1,666	98,668
05	350	2	1	201,371	42,465
06	350	2	4	0	100
07	350	5	1	133,94	61,7314
08	350	5	4	0	100
09	50	3,5	2,5	0	100
10	350	3,5	2,5	45,605	86,97
11	200	2	2,5	40,605	79,812
12	200	5	2,5	0	100

13	200	3,5	1	117,828	41,086
14	200	3,5	4	0	100
15	200	3,5	2,5	21,504	89,248
16	200	3,5	2,5	19,746	90,127
17	200	3,5	2,5	16,1	91,95
18	200	3,5	2,5	2,628	98,757

Nous remarquons que pour un pH=4, nous obtenons un rendement de 100% (expériences : 2, 6, 8, 9, 14) pour différentes masses d'adsorbant et concentrations d'adsorbat.

Les rendements les plus faibles sont notés pour un pH=1 (expérience 5 avec un rendement de 42.465% et l'expérience 13 avec un rendement de 41.086%).

4.4. Traitements des résultats par le logiciel JMP Pro 14

4.4.1. Procédure de travail

Bien que l'étude paramétrique soit d'une très grande utilité, elle ne permet que d'évaluer l'effet individuel de chacun des paramètres sans prendre en compte les interactions éventuelles entre ces derniers. L'étude par plan d'expériences est donc nécessaire afin d'évaluer leur influence sur le rendement de l'adsorption du fer sur une bentonite.

Le traitement des résultats a été effectué par le logiciel JMP 14, ce logiciel propose tous les types de plans classiques connus : le plan factoriel complet, le plan de criblage, le plan pour surface de réponse, le plan de mélanges et la table de Taguchi. Une fois les facteurs et les réponses définis, JMP vous permet de choisir un plan approprié dans une liste et fournit plusieurs outils, dont des profils et des répartitions de la variance de prévision, destinés à évaluer ce plan avant d'engager des ressources. [73]

Le but de l'analyse est la détermination des différents effets de chaque paramètre quel qu'il soit afin de maximiser le rendement d'adsorption de fer.

Nous allons par la suite établir un modèle mathématique qui décrit au mieux le processus expérimental et l'optimisation des paramètres opératoires.

Le logiciel n'effectue pas seulement le calcul des coefficients mais aussi tous les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique (Variance, écarts-types des réponses et des coefficients, Fisher, Student, p-value, etc...). [73]

4.4.2. Optimisation du rendement d'adsorption du Fer

Nous cherchons maintenant à trouver les valeurs optimales des trois facteurs que nous avons étudiés pour un taux maximal du rendement d'adsorption du Fer.

a. Estimation des coefficients du modèle

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des résultats du calcul des coefficients et de la vérification de ces paramètres.

Tableau 4.5: Calcul des coefficients du modèle.

Terme	Estimation des coefficients codés	Erreur standard	t ratio	Prob. > t
Constante	90,591452*	2,334781	38,80	<,0001*
X1(50,350)	-3,6802	1,876783	-1,96	0,0855
X2(2,5)	6,5838*	1,876783	3,51	0,0080*
X3(1,4)	22,4086*	1,876783	11,94	<,0001*
X1*X2	-0,88975	2,098307	-0,42	0,6827
X1*X3	3,3045	2,098307	1,57	0,1539
X2*X3	-6,03925*	2,098307	-2,88	0,0206*
X1*X1	4,8225952	3,605415	1,34	0,2178
X2*X2	1,2435952	3,605415	0,34	0,7390
X3*X3	-18,1194*	3,605415	-5,03	0,0010*

* : le coefficient de régression est significatif

D'après le tableau 4.5, les coefficients en GRAS et de couleurs différentes sont les plus significatifs.

D'abord nous remarquons que notre constante a la valeur la plus significative.

Vient en seconde position le coefficient du pH avec une valeur de 22.408 et il agit positivement sur le rendement d'adsorption du Fer. Ce qui confirme nos premières suppositions. Juste après nous avons également la masse de l'adsorbant (la bentonite), son coefficient de régression est de 6.583 sa valeur positive signifie qu'il agit favorablement sur l'adsorption. Quant à la concentration du Fer, cette dernière a un coefficient peu significatif de signe négatif de - 3.680.

Nous pouvons remarquer aussi que l'interaction entre la masse de l'adsorbant -Bentonite- et le pH pourrait également être significative car sa valeur est de -6.039, seulement le signe négatif spécifie qu'elle a un impact défavorable.

Le terme de X_3^2 qui correspond également au pH au degré 2, a également un impact défavorable plus important car son coefficient est de -18.119.

Tableau 4.6: Tests des coefficients du modèle.

Source	Nombre de coefficients	Degrés de liberté	Somme des carrés	Rapport F	Prob. > F
X1(50,350)	1	1	135,4358	3,8451	0,0855
X2(2,5)	1	1	433,4695	12,3064	0,0080*
X3(1,4)	1	1	5021,4356	142,5603	<,0001*
X1*X2	1	1	6,3325	0,1798	0,6827
X1*X3	1	1	87,3551	2,4800	0,1539
X2*X3	1	1	291,7852	8,2839	0,0206*
X1*X1	1	1	63,0206	1,7892	0,2178
X2*X2	1	1	4,1907	0,1190	0,7390
X3*X3	1	1	889,6200	25,2566	0,0010*

* : le coefficient de régression est significatif.

Les résultats du tableau 4.6 viennent renforcer notre première interprétation et permettent de dire que seulement deux des effets simples sont significatives (le pH et la masse de l'adsorbant -Bentonite-) car la probabilité de Fischer indique une valeur inférieure à 5% pour ces derniers et que parmi les effets d'interactions, seul l'effet d'interaction entre la masse de l'adsorbant – Bentonite – et le pH est significatif.

D'autre part, le pH pourrait être élevé au second degré car c'est le plus influent.

b. Analyse de la variance

Le logiciel JMP donne un tableau qui nous permettra de vérifier la condition de la validité du modèle établi. Les résultats du calcul sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4.7 : Résultats d'analyse de la variance.

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	9	7037,1718	781,908	22,1986
Erreur	8	281,7858	35,223	Prob. p > F
Total corrigé	17	7318,9576		<,0001*

* : le coefficient de régression est significatif

La significativité de l'ensemble des coefficients est déterminée à l'aide de la colonne (Prob p) ; Plus la proba p est faible, plus le modèle est significatif. On considère le modèle significatif si $p < 0.05$.

c. Diagrammes de Pareto et Daniel

Pour distinguer les facteurs influents et non influents, ce sont le diagramme de Pareto et le diagramme de Daniel qui vont nous aider à prendre une décision. Ces outils aident l'expérimentateur à fixer les facteurs et les interactions influents et peut-être faiblement influents et viendront confirmer les hypothèses posées précédemment.

Le diagramme de Pareto met en évidence la loi des 20/80 qui stipule que des 20 % causes possibles produisent à elles seules 80% des effets, donc il suffit de travailler prioritairement sur ces 20% de causes pour influencer fortement ce phénomène.

Les figures suivantes représentent les diagrammes de Pareto et Daniel respectivement:

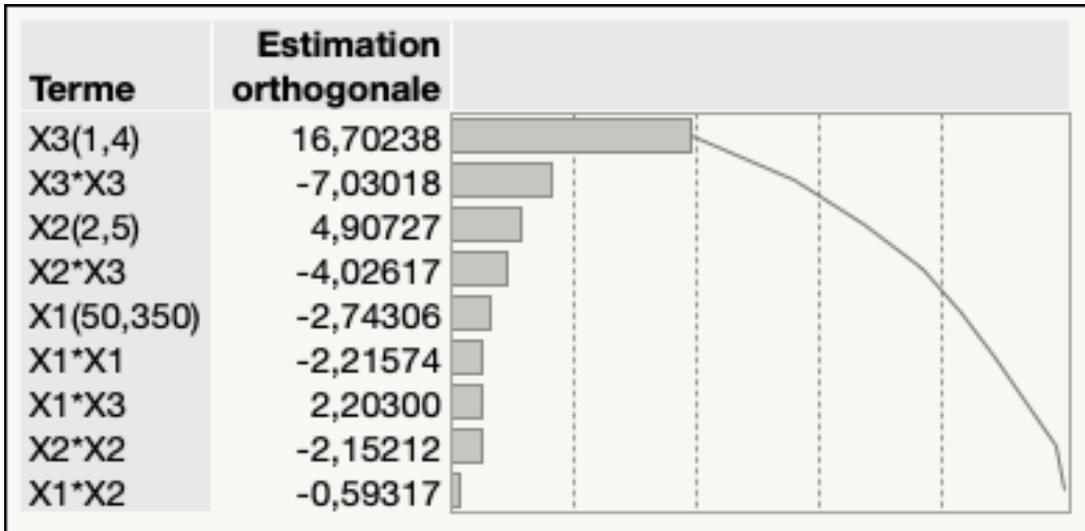


Figure 4.3: Diagramme de Pareto

L'examen du diagramme de Pareto montre que l'on peut retenir comme facteurs influents :

- Le pH de la solution.

Nous allons confirmer et compléter ce résultat avec le diagramme de Daniel où les coefficients les moins élevés se rassemblent autour de la droite d'Henry et où les coefficients à prendre en compte s'en écartent, l'arbitraire de la décision est considérablement diminué.

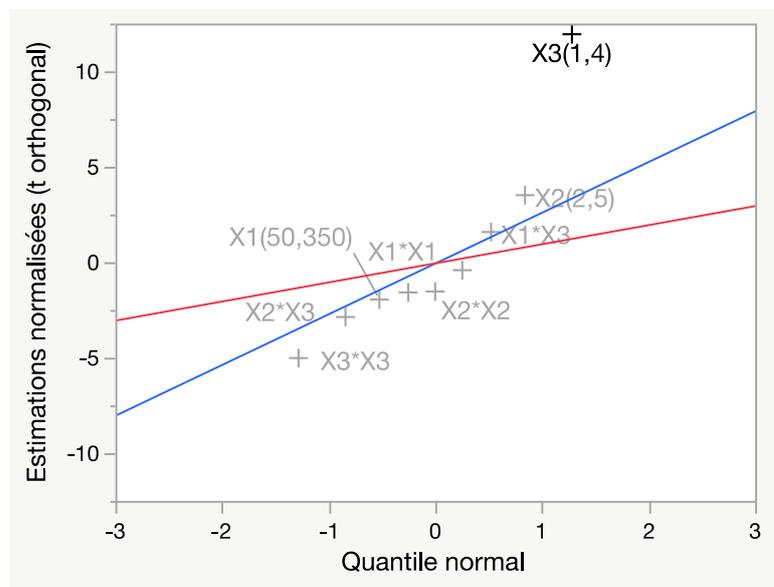


Figure 4.4: Diagramme de Daniel

L'examen de la figure 4.4 montre qu'il faut retenir un facteur influent : Le pH de la solution. Cet examen montre également que la masse est peu influente.

La décision de conserver ou d'éliminer les facteurs ne peut pas être basée sur une statistique. Ici, c'est un raisonnement chimique qui s'impose. Étant donné que la masse modifie la capacité d'adsorption, il est chimiquement normal de considérer ce facteur comme légèrement influent et de le conserver.

Les autres facteurs et les autres interactions sont très faibles et de peu d'intérêt pour résoudre le problème.

d. Effets simples

L'étude des effets simples sont utiles pour bien se rendre compte de l'influence des facteurs, c'est-à-dire les coefficients des termes du premier degré du modèle mathématique. La figure suivante présente l'effet des 3 différents facteurs, à savoir la concentration, la masse et le pH :

Les effets simple sur la figure 4.5 ou l'étude de la désirabilité représentent le passage d'un facteur de son niveau inférieur à son niveau supérieur lorsque les autres niveaux sont à leurs niveaux centraux (niveau zéro).

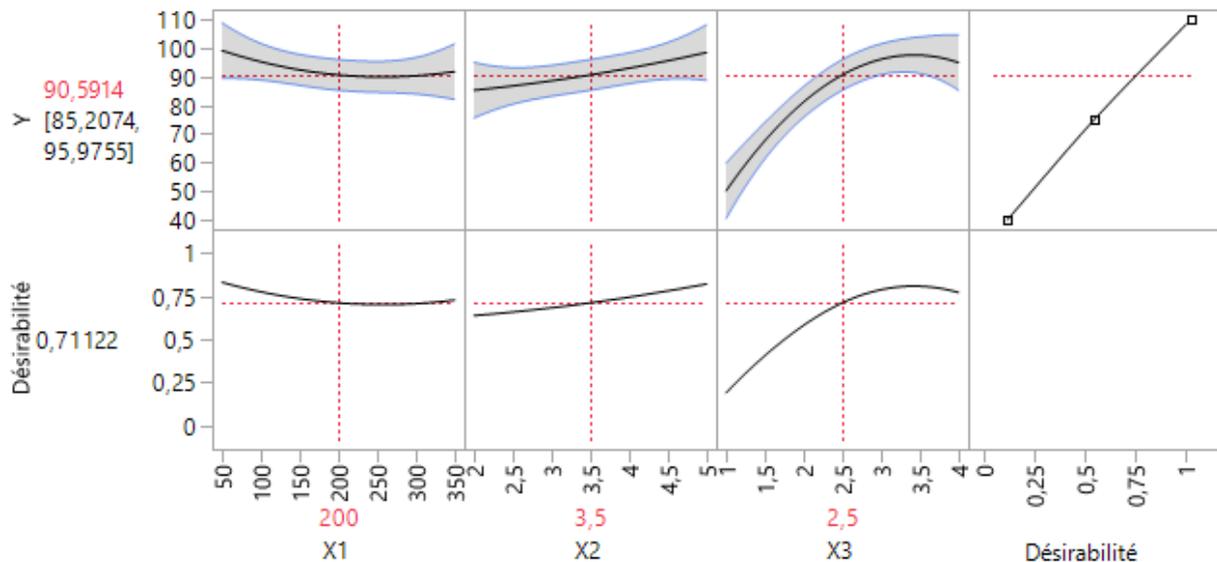


Figure 4.5: Effets simples des facteurs

Nous remarquons que :

- Le rendement diminue lorsque la concentration passe de son niveau inférieur (-1) à son niveau supérieur (+1). Ce phénomène peut être expliqué par un nombre de sites actifs très limités disponibles sur la surface d'argile testée (qui deviennent totalement occupés pour une certaine concentration initiale en fer).

- La variation du rendement en fonction de la masse est considérée comme linéaire. L'augmentation de la masse accroît le rendement d'adsorption car une plus grande masse peut offrir un plus grand nombre de sites libres du support aux molécules.
- L'évolution du rendement en fonction du pH est non linéaire, mais peut être assimilée à des branches paraboliques. Le rendement d'adsorption augmente lorsque le pH passe de son niveau inférieur (-1) à son niveau supérieur (+1).

e. Effets d'interactions

Nous devons tenir compte des interactions qui se trouvent indispensables pour avoir une interprétation complète et pour illustrer l'influence d'un paramètre sur un autre lorsque ce dernier est à son niveau inférieur puis supérieur, nous le faisons varier en gardant le troisième à son niveau zéro. En partant du principe suivant :

- Lignes parallèles : Aucune interaction.
- Lignes non parallèles : Il existe une interaction. Moins les lignes sont parallèles, plus l'interaction est forte.

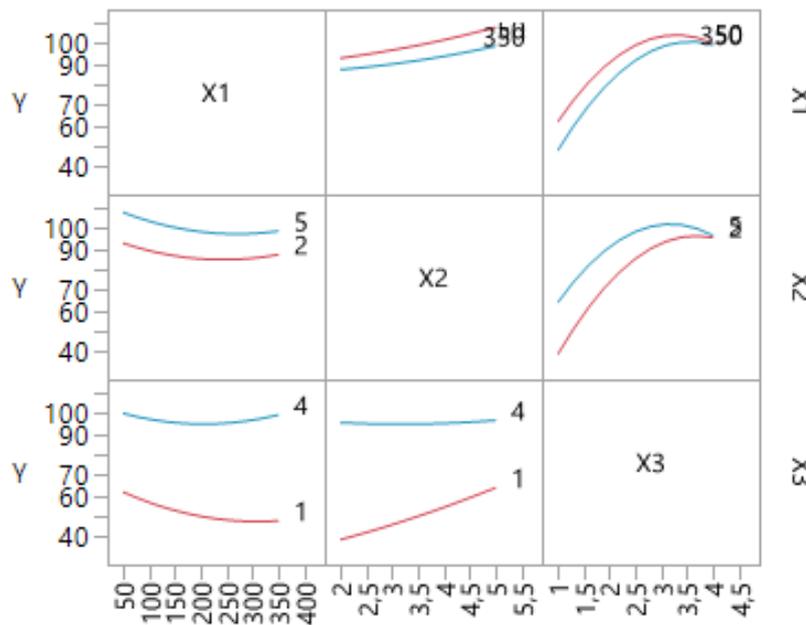


Figure 4.6: Effets des interactions

Le figure 4.6 représentant les effets des interactions, l'allure des lignes correspondantes à l'interaction masse-concentration (X_2 - X_1) évolue dans la même direction, l'interaction est donc inexistante, cependant il existe de fortes interactions entre masse-pH (X_2 - X_3) et Concentration-pH (X_1 - X_3).

f. Expression de la prévision

• **Expression de la prévision en coordonnées réduites**

Le logiciel établit l'équation du modèle mathématique en fonction des paramètres adimensionnels. L'équation exprimant le rendement de l'adsorption du fer est présentée ci-dessous :

$$y = 90,591443 - 3,68016 * x_1 + 6,58384 * x_2 + 22,4056 * x_3 - 0,8897 * x_1 * x_2 + 3,30445 * x_1 * x_3 - 6,0393 * x_2 * x_3 + 4,8226143 * x_1^2 + 1,2436143 * x_2^2 - 18,11939 * x_3^2 \dots (4.6).$$

• **Expression de la prévision en coordonnées réelles**

Pour une meilleure présentation de l'équation du modèle établi, nous pouvons remplacer les paramètres adimensionnels par leurs expressions ; donc l'équation du rendement de l'adsorption du fer sera exprimée en fonction de la concentration initiale du fer $[Fe^{3+}]$, la masse de l'adsorbant utilisée (m) ainsi que le pH de la solution :

$$y = -11,10972302 - 0,133145804 * [Fe^{3+}] + 8,0214037037 * m + 61,661466138 * pH - 0,003954444 * m * [Fe^{3+}] + 0,0146866667 * pH * [Fe^{3+}] - 2,684111111 * m * pH + 0,0002143376 * [Fe^{3+}]^2 + 0,5527089947 * m^2 - 8,053068783 * pH^2 \dots (4.7)$$

g. Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues :

La figure 4.7 est une représentation graphique de la distribution des valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites par le modèle établi et ceux prédits autour de la première bissectrice.

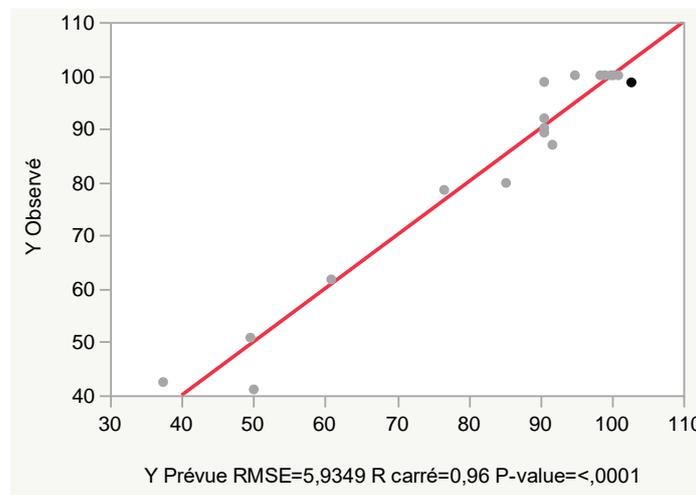


Figure 4.7: Distribution des taux d'adsorption mesurés

D'après la figure 4.7, nous remarquons que toutes les valeurs sont distribuées dans une zone très proche de la première bissectrice, et en tenant compte de la valeur du coefficient de corrélation obtenu $R^2=0,96$ nous pouvons estimer l'ordre de grandeur de l'erreur (résidus).

h. Graphique des résidus

Les résidus sont présentés dans la figure suivante.

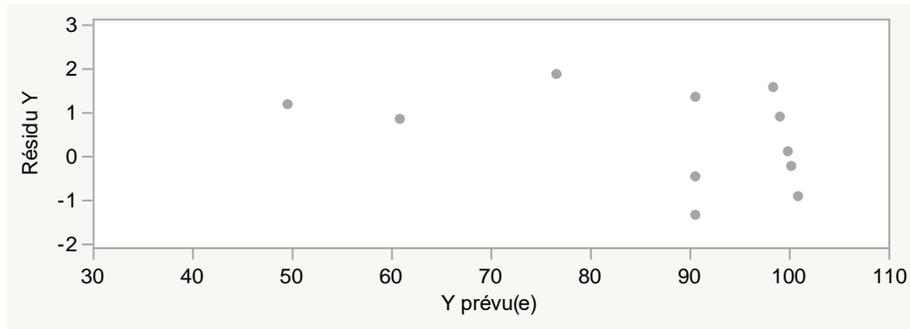


Figure 4.8: Distribution des résidus

Nous remarquons que la distribution des résidus est aléatoire ce qui nous mène à dire que les résultats sont acceptables ; tant que la représentation des résidus ne présente aucune structure particulière, nous pouvons vérifier la validité du modèle considéré.

i. Surfaces de réponse

Les surfaces de réponse représentées dans un espace en trois dimensions montrant l'évolution de la réponse en fonction de deux paramètres, le troisième étant pris à leur niveau central. Les surfaces de réponse permettent de détecter les zones expérimentales pour une réponse optimale.

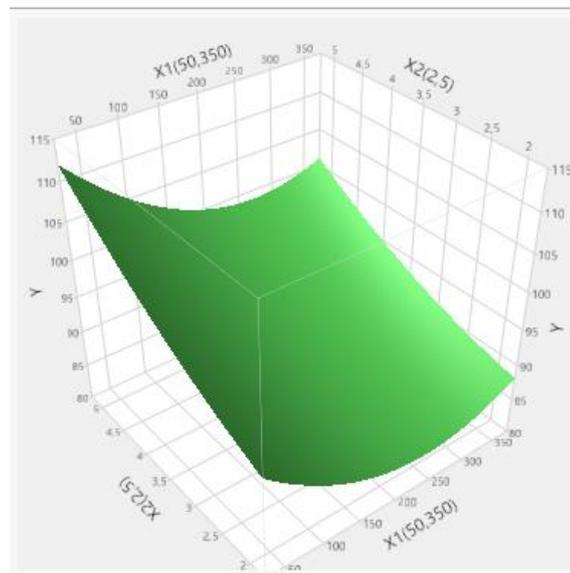


Figure 4.9: La surface de réponse correspondant au couple masse-concentration avec un pH fixé au centre.

La surface de réponse correspondant au couple « concentration - masse » avec un pH fixé au centre $\text{pH} = 2,5$ illustrée par la figure 4.9 : montre que le rendement est optimal lorsque la concentration et la masse aux alentours de leur niveau supérieur (+1).

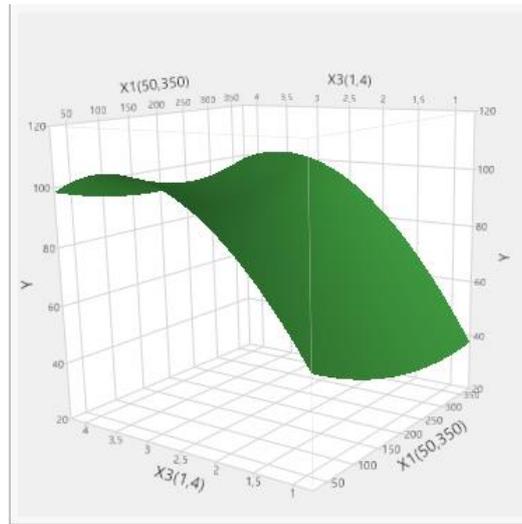


Figure 4.10: La surface de réponse correspondant au couple pH-concentration avec une masse fixée au centre

La surface de réponse correspondant au couple « pH-concentration » avec une masse fixée au centre ($m=3,5$) représentée dans la figure 4.10 montre que le rendement est optimal lorsque le pH est à son niveau supérieur (+1) et la concentration à son niveau central.

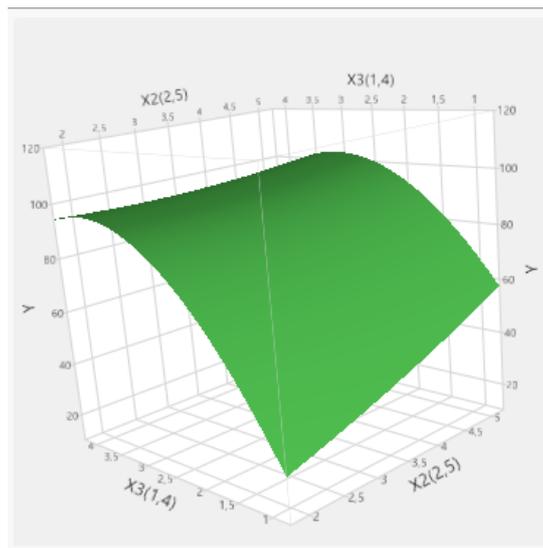


Figure 4.11: La surface de réponse correspondant au couple pH-masse avec une concentration fixée au centre

La surface de réponse correspondant au couple « pH-masse de l'adsorbant » avec une concentration initiale du fer fixée au centre $[\text{Fe}^{3+}] = 200\text{ppm}$ illustrée par la figure 4.11 montre que le rendement maximal est atteint lorsque le pH et la masse se trouvent à leur niveau supérieur (+1).

j. Optimisation du rendement d'adsorption du fer

Au moyen du modèle établi on effectue l'optimisation du rendement afin de déterminer les meilleures conditions pour un rendement maximal. Les résultats de l'optimisation du rendement sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 4.8: Paramètres minimaux de l'adsorption du fer proposés par JMP.

Variabes	Valeurs	Rendement de l'adsorption
[Fe ³⁺]	207,410	96,346
m	2,307	
pH	3,633	

k. Vérification des optimums

Le point optimum obtenu par le logiciel JMP pour l'adsorption des ions ferriques par une bentonite Algérienne est :

pH= 3,6 ; [Fe³⁺]=207,4 ; m=2,3
Pour un rendement η_{Th} = 96,35%



Figure 4.12: Application des optimums sur un produit synthétique ainsi que l'effluent

- ***Application sur un produit synthétique***

Nous avons effectué l'expérience sous les conditions citées précédemment sous une agitation de 250 Tr/min et à une température de 26°C, nous avons obtenu un rendement de **100%**, les ions ferriques contenus dans la solution synthétiques ont été complètement adsorbés.

- ***Application sur un effluent réel***

Le travail consiste à traiter des effluents aqueux issus du traitement des minerais uranifères. Nous nous intéressons donc à la récupération des éléments ferreux dans ces effluents et dont la teneur est aux alentours de **250 mg/L**.

Nous avons appliqué les conditions optimales de pH, de masse et concentration déterminés et vérifiés précédemment à une température de 26°C et sous une agitation de 250 tr/min.

L'analyse des ions ferriques par spectrométrie atomique d'absorption a donné un rendement approximatif au rendement théorique calculé auparavant :

$$\eta_{\text{Exp}}=98,05\%$$

Discussion :

Nous avons établi un modèle mathématique représentant l'évolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration du fer, de la masse de bentonite et du pH de la solution.

Nous avons d'abord interprété les coefficients du modèle, ces derniers nous indiquent sur la significativité des différents facteurs, leurs effets et les interactions de chaque facteur en fonction d'un autre. Ces résultats ont été confirmés par la suite à travers différents diagrammes.

D'autres calculs nous ont permis de valider le modèle définitivement.

Les conditions optimales ont été déterminées par le logiciel, les valeurs sont :

- Le pH étant le facteur le plus influençant est à 3,633.
- La masse à 2,307g.
- La concentration à 207,410ppm.
- Le rendement théorique est de 96,346%.

L'application de ces optimums sur une solution synthétique et un effluent réel nous donnent respectivement les rendements de 100% et de 98,05%.

En comparant ce résultat aux travaux préalablement effectués sur d'autres adsorbants [76]; nous pouvons conclure que ces derniers nous donnent des rendements satisfaisants également cependant, le temps de contact est plus élevé (3heures).

Par conséquent notre argile nous permettra d'économiser en terme de temps et donc d'énergie également.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail, nous a permis de mettre en évidence les performances épuratoires d'un matériau très abondant dans notre région, et à faible coût de revient à savoir l'argile. Cette étude a pour objectif d'apporter une alternative écologique et préventive afin de diminuer les réserves de stockage et de permettre le recyclage des effluents uranifères.

Les caractérisations de l'argile ont mis en évidence :

- L'appartenance de notre argile à la famille des silicates de type Montmorillonite,
- L'analyse thermique nous montre que cette argile subit une déshydratation en trois étapes. Nous avons pu aussi déceler de l'illite et du quartz dans notre argile.
- Le point de charge nulle pH_{PCZ} a été déterminé à 1,9.

La cinétique d'adsorption du Fer(III) en solutions aqueuses par la bentonite montre que :

Cette argile fixe le cation Fe^{+3} dans un temps très court ($t = 3$ minutes, plus de 70% de Fe^{+3} retenus). L'équilibre est atteint au bout d'un temps $t = 60$ minutes. La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre et les données expérimentales se concordent mieux avec l'isotherme de type Langmuir.

La planification factorielle des expériences s'est avérée très utile et efficace pour l'étude de l'adsorption du fer par la Bentonite. Cette méthode nous a permis de connaître les effets des facteurs considérés ; celui du pH s'est avéré très significatif.

Grâce à ces outils de modélisation mathématique et d'optimisation, nous avons abouti aux conditions optimales : $pH = 3,6$; $m = 2,3g$; $[Fe^{3+}] = 207,4$ ppm, $\eta_{Th} = 96,4$ %.

Le test d'adsorption effectué sur un effluent synthétique et réel, dans les conditions optimales a donné respectivement les rendements d'adsorption de 100% et 98,05%.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de la bentonite et du plan factoriel pour le traitement des effluents en termes de temps et de coût.

Comme perspective, nous pouvons emmener cette étude à une plus grande échelle notamment celle d'une colonne semi-pilote.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.Achour, L.Youcef « Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodiques et calciques » Journal Larhyss, Université de Biskra, Algérie, 2003.
- [2] M. Kondoh, M.Fukuda Et Al « Journal of fermentation engineering » ,197-201 86, 1998.
- [3] M. Di Benedetto, « Méthodes spectrométriques D'analyse et de caractérisation», Ecole Des Mines De Saint-Etienne, 1997.
- [4] E.Bekaert, «Gestion des chlorures de métaux lourds : Stabilisation d'un phosphate d'étain Dans un vitrifiat Silicaté ,» Thèse de Doctorat, Université Des Sciences Et Technologies De Lille , 2004.
- [5] M.J.Hsu, K.Selvaraj, G.Agoramoorthy « Taiwan's industrial heavy metal pollution threaten terrestrial biota.», Environ.Pollut 143(2) : 327-34, 2006.
- [6] D.I.Mendeleïev,1869.
- [7] F.Ramade, « Elements d'écologie, écologie appliquée »; action de l'homme sur la biosphère", Paris: McGraw hill, Page 452, 1982.
- [8] LENNTECH [En ligne]. Disponible à l'adresse: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/fe.htm>.
- [9] Science Direct [En ligne]. Disponible à l'adresse: <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/ferric-ion>
- [10] J. D. Jordan Hanania, Energy Education, [En ligne]. Disponible à l'adresse: <https://energyeducation.ca/encyclopedia/Iron>.
- [11] J.Rodier Et Coll, « L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires et eau de mer », 8eme Edition Dunod, Série: Environnement Et Sécurité, Paris, 2005.
- [12] M.G.Miquel, and al, « les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé », rapport d'information N° 261 Senat, France, 2001.
- [13] B.Jacques, « Les Molécules Humides », Université de Picardie Jules Vernes, [En ligne]. Disponible à l'adresse : <Http://Www.U-Picardie.Fr /Beauchamp /Mst/Humus.Htm>.
- [14] M.Dore, « Chimie des oxydants de traitement des eaux » Ed Lavoisier, Paris, 1989
- [15] Metap, «Le cout de la dégradation de l'environnement côtier en Algérie » Trust Fund, #Tf052354,Decembre 2005.
- [16] Tessier and Al, « Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals » Anal.chem 51,848-851, 1979.
- [17] A.P.Davis, M.Shokouhian, S.Ni, « Loading Estimates Of Lead, Copper, Cadmium, And Zinc In Urban Runoff From Specific Sources », Chemosphere 2001,44(5) 997-1009.
- [18] P.S.Kunwar and Al, « Studies On Distribution And Fractionation Of Heavy Metals In Gomti River Sediments A Tributary Of The Ganges » Journal Of Hydrology 2005. 312(1-4) : 14-25.
- [19] Lemiere and Al, « Guide Sur Les Polluants Dans Les Sols Et Les Nappes », Document Du BRGM 300. p121, 2001.
- [20] Blatt, HG and Al, " Management Of Toxic And Hazardous Wasters ", Chelsea, 1999.
- [21] N.Iddir « Traitement et caractérisation des argiles : application a la rétention du cadmium présent dans les effluents aqueux », Thèse de magister, USTHB, 2006
- [22] W.L.Lennemann, « Gestion des déchets radioactifs », AIEA BULLETIN VOL 18n 5/6, vol. VOL 18, 1978.

- [23] G.Crini,P-M.Badot, « Traitement Et Epuraton Des Eaux Industrielles Polluées », Presse universitaire de Franche-Comté, 2007.
- [24] M.Henze and al, « Wastewater Tratment-Biological And Chemical Processes »,3rd Edition Springer,2001.
- [25] N.Maximova, O.Dahl « Environmental implications of aggregation phenomena :current understanding », Current opinion in Colloid and interface science, Chemistry, 2006.
- [26] X.Wang, Y.Qin, Z.Li « Biosorption of zinc aqueous solutions by rice bran : Kinetics and equilibrium studies », Seperation science and technology, Vol 41-Issue4, 2006.
- [27] P..Duveneuil, B.Fennouillet, C.Chaffot, « Récupération Des Métaux Dans Des Déchets Et Boues Issues Des Traitements Des Effluents », Ed.Lavoisier Paris, 1997
- [28] C.S.Brooks., « Metal Recovery From Industrial Wastes », Lewis Publishers, Michigan,1991.
- [29] L. Levesque, «Les Micropolluants Minéraux Dans Les Eaux Superficielles Continentales » , rapport No 6, 1977.
- [30] N.Faout, « Récupération Du Chrome Contenu Dans Les Eaux Usées De Tanneries Par Adsorption Sur Différents Types De Boues D'épuration »,INRS-eaux, terre et environnement, Université De Québec, 2006.
- [31] H. Mekatel, « Utilisation Des Zéolithes De Type A Et X Dans La Récupération Des Métaux Par Réactions D'échange D'ions » , Thèse De Magister,USTHB, 2008.
- [32] D. C. Oehme, « Les Echangeurs D'ions Dans Le Recyclage Des Eaux De Rinçage De Galvanoplastie », Ed. Oberflache-surface,Lewatit, No 6, 1971.
- [33] Y.Libes, « Techniques Physiochimiques Applicables Dans La Production De L'eau ». 2010.
- [34] E. Koller, « Génie Chimique, Aide Mémoire », 2eme Edition Dunod, 2005.
- [35] « Meilleur Technique Disponible En Traitement D'eau Et Traitements Des Surfaces », Novembre 2000.
- [36] O.Benturki, « Etude De Développement De La Texture Poreuse De Charbons Actifs Obtenus Par Activation De Noyaux De Jujube, Application A L'adsorption De Polluants En Milieux Aqueux », Thèse de doctorat,USTHB, 2008.
- [37] M.Destriau, G.Dorthe, R. Ben Aim, « Cinétique Et Dynamique Chimique », P.84, Ed Technip 1981.
- [38] G.C.Bond, « Heterogeneous Catalysis: Principles And Application », Second Edition, Clarendon Press. Oxford, 1987.
- [39] A.D.Crowel, « The Solid Gas Interface », Vol I. Edward Arnold Ltd, London, 1968.
- [40] A.Manceau, M.A. Marcus, N.Tamura « Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques », Reviews in mineralogy and geochemistry, 49(1) :341-428, 2002.
- [41] L.Sigg, P.Behra, W.Stumm, « Chimie des milieux aquatiques ». 3^{ème} edition Dunod, France, 2000.
- [42] C.E. Chitour " Physicochimique Des Surfaces ", Office des publications universitaires, pp. 87-100, 2004.
- [43] S.Khemaissia, « Synthèse Et Caractérisation De Matériaux De Types Zéolithes Et Leur Applications Dans Le Traitement Des Déchets Radioactifs», Thèse De Doctorat, USTHB, Alger, (2007).
- [44] O.Bouras «Propriétés Adsorbantes D'Argiles Pontées Organophiles : Synthèse Et Caractérisation ,» Thèse de Doctorat de L'université de Limoges, 2003.

- [45] L.Scrano, « Transformations Photochimiques Des Diphényléthers En Phase Liquide Et Sur Support Solides », Doctorat Européen (chimie industrielle), 1997.
- [46] M.Kobyas, E.Demirbas, O.T.Can, M.Bayramoglu. "Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation". Journal of hazardous materials 132 (2-3), 183-188.2006.
- [47] M.Onal, Y.Sarikaya « Thermal behavior of a bentonite » Journal of thermal analysis and calorimetry, 90, 167-172, 2007.
- [48] M.Akçay, M.Yurdakuç, Y.Tonbil, K.Yurdakuç, « Acidity of silica-alumina catalysts by amine titration using hammett indicators and FT-IR study of pyridine adsorption » Turkish journal of chemistry, 1999, vol23, issue3.
- [49] C.Abdelouahab, H.Ait Amar, T.Z.Obertenov, A.Gaid « Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(II) et du Zn(II) » Rev.Sci.Eau.13,2,33-40, 1988.
- [50] K.S.W.Sing and al «Reporting physisorption data for gas/solid systems, pure & Appl.Chem , 1985,vol.57,No4,pp.603-619.
- [51] I.Langmuir, «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum». Journal of the American Chemical Society, 1918, 40, 1361-1403.
- [52] M.Madhava,Rao .Ramesh,G.Purna Chandra Rao, K.Seshaiaha «Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls». Journal of Hazardous Materials Volume 129, Issues 1–3, 2006, 28,pp 123-129.
- [53] S.Lagergren, «About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances». Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24, 1-39, 1898.
- [54] Y.S.Ho, «Citation Review Of Lagergren Kinetic Rate Equation On Adsorption Reactions » Scientometrics,2004, volume 59, pages171–177.
- [55] L.Bouna « Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ » Thèse de doctorat, Toulouse, France, 2012.
- [56] L.Le Pluart « 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, INSA Lyon, 2002.
- [57] S.Berkani, « Traitement des eaux chargées en nickel par une bentonite algérienne » Thèse de magister, Ecole nationale polytechnique, Alger, 2009.
- [58] M.B.McBride, P.R.Bloom « Adsorption of aluminium by a smectite: II An Al(II), Ca(II) exchange model » Soil Science Society of America Journal, 1997, pp. 41, 1073-1077.
- [59] A.Bendjama, « Etude des bentonites algériennes »Thèse de Magister , Ecole nationale polytechnique, Alger , 1982.
- [60] J.Davies, J.G.P. Binner, « The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions », 2000,vol 20, J.Eur.Ceram.Soc,pp. 1539-1553.
- [61] P.A. Webb, C.Orr, « Analytical Methods in Fine Particle Technology ». Micromeritics Instrument Corp, Norcross, 1997.
- [62] WIKIPEDIA, Adsorption, [En ligne]. Disponible à l'adresse: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption>.
- [63] M. M. Dubinin « Micropore structures of charcoal adsorbents. 1. A general characterization of micro- and supermicropores in the fissure model ». Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1979,vol 28, pages 1560–1564.
- [64] M.S.Stul, W.J.Mortier, « The heterogeneity of the charge density in montmorillonites » Clays and clay minerals, 22, 391-396, 1974.

- [65] I.A .Inovitch ,J.Debras-Cuedon, J. Louvrier, « L'analyse des silicates », Ed. Hermann, Paris, 1962.
- [66] G. Schwedt, « Atlas de poche des méthodes d'analyse » , Éd., Flammarion Médecine-Sciences 1993.
- [67] T.C.Zerarka, « Methodes spectroscopiques d'analyses chimiques », Office des publications universitaires, Alger, 1994.
- [68] Y.S.Ho, G.McKay, « Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes ». Process Biochemistry, 34, 451-465, 1999.
- [69] P.Wu and al. « Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite ». J Hazard Mater, 2009 ,169 (1-3):824-30.
- [70] S. PanKaj, S.Monika, T.Radha, « Na-Heu zeolite synthesis for the removal of Th(IV) and Eu(III) from aqueous waste by batch process » Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44(480-488).
- [71] J.Goupu, L.Creighton « Introduction aux plans d'expériences » ISBN 2 10 049744 8, 2006.
- [72] L. Dalal, « Elimination des ions ferriques en solution aqueuse par adsorption sur une argile naturelle » Master, Oum El Bouaghi, Algérie , 2017.
- [73] Guide d'utilisateur. [En ligne]. Disponible à l'adresse: <https://ellistat.com/guide-utilisateur/plan-d-experience/plan-surface-de-reponse?fbclid=IwAR2GdUFZeODj6H8zN1hLflJqzc-RmimXcVlogo8-94uO1rG8CS0FRJf0Nlo>.
- [74] quels sont les plans de surface de réponse, les plans composites centrés et les plans de Box Behnken ?. [En ligne]. Disponible à l'adresse: <https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/response-surface-designs/response-surface-central-composite-and-box-behnken-designs/>.
- [75] K. G. Bhattacharyya ; S. S. Gupta « Adsorption Of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions » ,2006 Adsorption volume 12, pages185–204.
- [76] S.Moussaoui ; O.Kiouas « Récupération des ions ferriques à partir des effluents aqueux par adsorption sur les zéolithes NaX et NaX modifiée : étude cinétique et thermodynamique » Master, Université de M'hamed Bougara de Bourmerdes ,2014.

ANNEXE

1. Présentation du Centre de Recherche Nucléaire de Draria

Le Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND) est une entité opérationnelle d'études et de recherche chargée de la réalisation des programmes et de développement dans le domaine de l'énergie et des techniques nucléaires, créée par décret présidentiel n° 99-86 du 29 Dhou El Hidja 1419 correspondant au 15 avril 1999 portant création des centres de recherche nucléaire.

De par ses missions, le CRND est chargé :

d'élaborer et de mettre en œuvre les programmes de recherche dans les domaines de la valorisation des matériaux liés au développement des procédés de fabrication d'éléments combustibles pour les réacteurs nucléaires, au développement de la physique, des techniques et du génie nucléaires et à l'exploitation sûre du réacteur NUR .

2. Les missions de la division de génie des procédés des matériaux (DGPM)

La division de génie des procédés des matériaux a pour objectif le développement des processus technologiques intervenant dans le cycle du combustible, la purification des concentrés uranifères et l'élaboration des oxydes d'uranium de pureté nucléaire.

Elle a également pour mission la maîtrise et le cas échéant, la mise au point de méthodes d'analyse et de caractérisation des concentrés uranifères. Elle a notamment pour missions principales :

- Le traitement des minerais uranifères jusqu' à obtention du Yalow cake.
- Le développement des processus technologiques de purification de concentrés uranifères de différentes provenances.
- L'exploitation du pilote destiné à la purification des concentrés uranifères.
- L'élaboration et la conversion des oxydes d'uranium de pureté nucléaire.
- Le développement des techniques de caractérisation des concentrés uranifères et des produits élaborés.
- Le traitement des déchets uranifères engendrés par les activités de ses différents laboratoires.