

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE**



Département de Génie Chimique

**MEMOIRE de MAGISTER
Pour l'obtention du Diplôme de Magister en Génie Chimique**

Présenté par : M^{lle} BERKANI SABRINA
Ingénieur d'Etat en Génie Chimique, ENSP

Thème
*Traitement des eaux chargées en nickel par une
bentonite algérienne*

Présenté devant le jury composé de :

Mr.E.H. Benyoussef	Professeur (ENSP)	Président
Mr.A.Selatnia	Professeur (ENSP)	Examineur
M ^{me} F.Meziani	Chargée de cours (ENSP)	Examinatrice
M ^{me} S. Haddoum	Chargée de cours (ENSP)	Examinatrice
M ^{me} F. Mohellebi	Maître de Conférences (ENSP)	Directrice

Année universitaire 2008-2009

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire Valorisation des Energies Fossiles de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je remercie Mr le professeur E.H BENYOUSSEF d'avoir accepté de présider ce jury. Je remercie également Mr le professeur A.SELATNIA d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements vont à ma directrice de ce mémoire Dr.F.MOHELLEBI qui m'a témoignée son soutien et sa confiance et qui m'a prodiguée un enseignement toujours judicieux et rigoureux durant toutes les phases du mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à M^{me} S.HADDOUM et M^{me} F.MEZIANI, Enseignantes à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (Département Génie Chimique) d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce travail a mes parents à qui je dois un grand respect et plein d'amour.

- ❖ A mon père qui n'a lésiné sur aucun effort pour me soutenir tout au long de mes études.*
- ❖ A ma mère par ses conseils, son amour et surtout ses encouragements et ses sacrifices, je lui serai redevable toute ma vie.*
- ❖ A mes deux frères.*

Je remercie également mes amis, Wafa, Lilya, Samir, Saida... pour leur aide et surtout pour leur soutien moral tout au long de ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier tous ceux qui m'ont été d'un soutien qui soit moral ou matériel.

ملخص

في مجال مكافحة تلوث المياه بالمعادن الثقيلة ، اتخذنا دراسة تثبيت النيكل بواسطة مادة محلية وهي البنتونيت. الدراسة ركزت في البداية على تفعيل البنتونيت من قبل المعاملة مع حامض ومعالجة حرارية من أجل تحديد أفضل الظروف للإمتزاز. وقدمت وصف لفهم التغيرات في الطين بسبب التنشيط . طبيعة هذا الطين معروفة ، فكان علينا النظر في وضع النيكل على البنتونيت وحاولنا أن نجد أفضل الظروف للاتصال للإمتزاز النيكل (الوقت ، pH، ودرجة الحرارة). النتائج المتحصلة استخدمت لنقل نماذج ومواد لتحديد معالم الحرارية **الكلمات الرئيسية** البنتونيت ، تفعيل ، خط التحوار ، المعادن الثقيلة ؛ إمتزاز ، التبادل الأيوني ،

Résumé :

Pour répondre aux différentes contraintes de lutte contre la pollution des eaux par les métaux lourds, nous avons entrepris l'étude de la fixation du nickel sur un matériau local qu'est la bentonite. Notre étude a d'abord porté sur l'activation de cette bentonite par traitement acide et traitement thermique afin de définir les meilleures conditions sorptionnelles de cette argile. Des caractérisations ont été faites pour mieux comprendre les changements subis par cette argile du fait de l'activation. La nature de cette argile étant définie, nous nous sommes alors penchés sur la fixation du Nickel sur la bentonite et nous avons tenté de trouver les conditions optimales de contact (temps, concentration, pH, température). Les résultats obtenus ont été utilisés pour la modélisation du transfert de matière et pour la détermination des paramètres thermodynamiques

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

Abstract:

To answer the various constraints of fight against pollution of water by heavy metals, we undertook the study of the fixing of nickel on a local material which is the bentonite. Our study has accesses to relate to the activation of this bentonite by acid treatment and heat treatment in order to define the best sorptionnelles conditions of this clay. Characterizations were made for better including/understanding the changes undergone by this clay of made activation. The nature of this clay being defined, we are then leaning on the fixing of Nickel on bentonite and we tried to find the conditions optimal of contact (time, concentration, pH, temperature). The results obtained were used for the modeling of the transfer of matter and for the determination of the thermodynamic parameters

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

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Les argiles bentonitiques	4
I.1 Généralités sur les argiles	4
I.2. Origine de la Bentonite	5
I.3. Structure cristalline des argiles	6
I.3.1. Structure de la kaolinite	8
I.3.2. Structure de l'illite	9
I.3.3. Structure de la montmorillonite	9
I.4. Applications de la bentonite	10
I.5. Activation de la bentonite	11
I.5.1. L'Activation thermique	12
I.5.2. L'Activation chimique	12
I.5.3. L'Activation par échange de cations	12
I.6 Propriétés des argiles	13
I.6.1 La propriété de gonflement	13
I.6.2 Propriétés colloïdales des argiles	14
I.6.3 Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique (CEC)	15
a. Les cations compensateurs	15
b. Mesures de la capacité d'échange cationique	17
I.6.4 La surface spécifique	18
I.6.5 Rétention des métaux par les argiles	19
I.6.6 Les modèles de sorption	23
a) Les modèles de complexation de surface	23
b) Théorie des échangeurs d'ions	25
I.6.7 Isothermes d'adsorption	26
a) Classification des isothermes	27
b) Modèles des Isothermes d'adsorption	28
b.1) Isotherme de Freundlich	28
b.2) Isotherme de Langmuir	28

Chapitre II : LES METAUX LOURDS

II.1 Introduction	30
II.2 Définition des métaux lourds	30
II.2.1 Les Sources de pollution par les métaux lourds	30
II.2.1.1 Sources naturelles	30
II.2.1.2 Les activités humaines	31
II.2.2 Forme des métaux lourds dans les eaux	31
II.2.3 Normes de rejet des métaux lourds	32
II.3 Pollution des eaux par le nickel	33
II.3.1 Origines du nickel	33
a) Généralités	33
b) Propriétés physiques et chimiques du nickel	34
c) Toxicités du nickel	34
II.4 Sources de contamination par le nickel	35
II.5 Domaines d'utilisation du nickel	35
II.6 Effets biologiques du nickel	35
a) Effets biologiques pour l'homme	35
b) Effets biologiques vis à vis des organismes marins	37
II.7 Procédés de traitement des eaux métallifères	37
II.7.1 Les méthodes classiques	37
II.7.1.1 La précipitation coagulation	37
II.7.1.2 L'osmose inverse	37
II.7.1.3 Echange d'ions	38
II.7.1.4 Evaporation	38
II.7.1.5 Congélation	38
II.7.2 Les méthodes électrochimiques	38
II.7.2.1 L'électrolyse	39
II.7.2.2 L'électrodialyse	39
II.7.2.3 Adsorption	40
II.7.2.4 Conclusion	40

Chapitre III : Etude et caractérisation de la bentonite

Chapitre IV : Activation de la bentonite	42
III.1 Nature et origine de l'échantillon d'argile	42
III.2 Etude physico-chimiques de l'argile	42
III.2.1 La masse volumique	43
III.2.2 Mesure de l'acidité	43
III.2.3 La colloïdalité	45
III.2.4 L'analyse granulométrique	48
III.2.5 Détermination de la capacité d'échange cationique	48
a) Généralités	48
b) Technique expérimentale	49
c) Résultats expérimentaux et interprétation	50
III.2.6 Détermination de la surface spécifique	50
a) Généralités	51
b) Méthode BJH d'adsorption et désorption	53
c) Technique expérimentale :	54
d) Calcul de surface spécifique par la méthode de BET	57
e) Conclusion	58
III.3 Analyse chimique et structurale	58
III.3.1 Analyse chimique par la fluorescence X	58
a) Principe	58
b) Résultats expérimentaux et interprétation :	59
III.3.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)	59
a) Principe	60
b) Technique expérimentale	60
c) Interprétation des résultats	63
III.3.3 Diffraction aux rayons X (DRX)	63
a) Principe d'analyse	64
b) Appareillage et conditions expérimentales	65
c) Résultat de l'analyse et Traitement du spectre et identification des minéraux argileux	68

d) Conclusion	68
III.3.4 L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)	
a) Généralités	69
b) Technique expérimentale :	69
c) Résultats expérimentaux et interprétation	70
c.1) Analyse thermique différentielle (ATD)	70
c.2) Analyse thermogravimétrie (ATG)	72
d) Conclusion:	72
III.2.5 Conclusion	72
Chapitre IV : Activation de la bentonite naturelle	
IV.1 Introduction	75
IV.2 Techniques d'activation	75
VI.3 Choix des facteurs de variations	75
IV.4 Activation de la bentonite en laboratoire	75
IV.4.1. Préparation préalable de l'argile	75
IV.4.2. Appareil d'activation acide et mode opératoire	75
IV.4.3. Activation thermique	77
IV.5. Détermination des paramètres optima d'activation	77
Chapitre V : Fixation du nickel sur la bentonite naturelle	
V.1 Etude cinétique d'adsorption du Ni ⁺⁺ par la bentonite naturelle	83
V.1.1 Expériences	83
V.1.2 Modèle cinétique	86
a) la cinétique est de pseudo 1er ordre	86
b) La cinétique est de pseudo 2ème ordre	89
c) Interprétations des résultats	92
V.1.3 Modèle diffusionnel	93
a. Détermination du coefficient de transfert de masse externe :	93
V.1.4 Fixation du Nickel en fonction de la concentration initiale en cations	95
Ni ⁺⁺	
V.1.5 Analyse des isothermes d'adsorption	96
a. Isothermes de Freundlich	97

b. Isotherme de Langmuir	99
V.1.6 Etude thermodynamique	103
Conclusion générale	

Liste des figures

Figure I.1. : Rôle des argiles dans l'environnement – Parker & Rea, 1989.	4
Figure I.2. : Structure atomique des minéraux argileux.	6
Figure I.3. : Principaux types d'association de feuillets pour les minéraux argileux.	6
Figure I.4. : Schéma de la structure de la kaolinite, du mica et de la montmorillonite.	7
Figure I.5. : Complexe de sphère interne. Il n'y a pas de molécules d'eau entre le cation et la surface. C'est le cas des cations de faible énergie d'hydratation comme potassium	15
Figure I.6 : Complexe de sphère externe. Le cation reste totalement hydraté. C'est le cas des cations possédant une énergie d'hydratation élevée, comme le sodium.	16
Figure I.7 : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.	18
Figure I.8 : Adsorption et absorption – Parker & Rea, 1989	19
Figure I.9 : Rôle des argiles dans la migration des éléments traces: processus d'adsorption – Parker & Rea, 1989	19
Figure I.10 : Transport des éléments traces par les colloïdes – Parker & Rea, 1989	20
Figure I.11 : Adsorption du cuivre par différentes argiles – Parker & Rea, 1989	21
Figure I.12 : Adsorption du cobalt par différentes substances – Parker & Rea, 1989	21
Figure I.13 : Représentation schématique des complexes "inner-sphere" et "outer-sphere"	23
Figure I.14 : Principaux types d'adsorption.	26
Figure III.1 : Représentation schématique de la micelle argileuse.	44
Figure III.2 : Pipette de ROBINSON et pipette à entrée normale.	46
Figure III.3 : Préparation de la colonne de percolation.	49
Figure III.4 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute.	54
Figure III.5 : Transformée BET	56
Figure III.6 : Spectre-Infra Rouge de la Bentonite brute	62
Figure III.7 : Principe de la diffraction	63
Figure III.8 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute	67

Figure III.9 : Mesure des variations de la température lors d'une analyse thermique différentielle.	69
Figure III.10 : Analyse thermique de la bentonite naturelle	71
Figure IV.1 : Montage expérimental d'activation acide de la bentonite	76
Figure IV.2 : Fixation du cation Ni^{++} de concentration initiale $100mg.l^{-1}$ sur la bentonite Roussel activée thermiquement	78
Figure IV.3 : Fixation du cation Ni^{++} de concentration initiale de $100mg.l^{-1}$ sur la bentonite Roussel activée avec H_2SO_4 à différentes concentrations	79
Figure V.1 : Quantité de nickel adsorbée en fonction du temps à différentes températures.	85
Figure V.2 : Cinétique du pseudo I ordre relative à l'adsorption du nickel par la bentonite à $T=16^{\circ}C$.	88
Figure V.3 : Cinétique du pseudo I ordre relative à l'adsorption du nickel par la bentonite à $T = 45^{\circ}C$.	88
Figure V.4 : Cinétique du pseudo I ordre relative à l'adsorption du nickel par la bentonite à $T = 60^{\circ}C$.	89
Figure V.5 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du nickel par la bentonite à $T = 16^{\circ}C$.	91
Figure V.6 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du nickel par la bentonite à $T = 45^{\circ}C$.	91
Figure V.7 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du nickel par la bentonite à $T = 60^{\circ}C$.	92
Figure V.8 : C_t/C_0 en fonction du temps	94
Figure V.9 : Influence de la concentration initiale en Ni (II) sur la capacité d'échange de la bentonite.	96
Figure V.10 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption du nickel à $100mg/l$ par une bentonite naturelle à $16^{\circ}C$.	98
Figure V.11 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption du nickel à $100mg/l$ par une bentonite naturelle à $45^{\circ}C$.	98
Figure V.12 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption du nickel à $100mg/l$ par une bentonite naturelle à $60^{\circ}C$.	99

Figure V.13 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du Nickel par une bentonite naturelle à T=16 ⁰ C.	101
Figure V.14 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du Nickel par une bentonite naturelle à T=45 ⁰ C.	101
Figure V.15 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du Nickel par une bentonite naturelle à T= 60 ⁰ C.	102
Figure V.13 : Variation de Ln K _d en fonction de 1/T.	105

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Utilisations de la bentonite.	10
Tableau I.2. : Surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux.	14
Tableau I.3 : CEC des minéraux argileux (Eslinger & Peaver, 1988).	17
Tableau I.4 : Influence de la capacité d'échange dans les processus d'adsorption du Zn. Rea et Parker, 1989.	22
Tableau II.1 : Forme des métaux contenus dans les eaux.	32
Tableau II.2 : Normes des rejets des métaux dans les eaux industrielles.	33
Tableau II.3 : Teneur limite des métaux lourds dans l'eau potable.	33
Tableau II.4 : Propriétés physiques et chimiques du nickel.	34
Tableau III.1 : Résultats de l'analyse granulométrique de la bentonite.	47
Tableau III.2: Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon de Bentonite.	49
Tableau III.3 : Transformée BET	55
Tableau III.4 : Résultats de l'analyse par adsorption d'azote sur la bentonite.	57
Tableau III.5 : Analyse chimique par fluorescence X.	58
Tableau III.6 : Analyse chimique par fluorescence X de l'argile à l'état naturel.	59
Tableau III.7 : Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses et des impuretés selon la norme ASTM.	64
Tableau III.8 : Identification des différents minéraux argileux de l'échantillon.	66
Tableau III.9: les types de Monmorillonite	68
Tableau III.10: Résultats de l'analyse thermique de l'échantillon de notre Bentonite.	72
Tableau IV.1 : Influence de l'activation thermique de l'argile Roussel sur sa	78

capacité sorptionnelle.

Tableau IV.2 : Fixation du cation Ni ⁺⁺ de concentration initiale 100mg.l ⁻¹ sur la bentonite Roussel activée avec H ₂ SO ₄ .	79
Tableau IV.3 : Analyse chimique par fluorescence X.	81
Tableau V.1 : Cinétique de fixation du cation Ni (II) sur la bentonite naturelle aux trois températures sus-citées.	83
Tableau V.2 : Cinétique de pseudo I ordre pour T=16 ⁰ C, T = 45 ⁰ C et T = 60 ⁰ C.	87
Tableau V.3 : Cinétique de pseudo II ordre pour T = 16 ⁰ C, T = 45 ⁰ C et T = 60 ⁰ C.	90
Tableau V.4 : Valeurs des constantes de vitesse	92
Tableau V.5 : C _t /C ₀ en fonction du temps	94
Tableau V.6 : Valeurs des coefficients de transfert de masse externe.	94
Tableau. V.7 : Evolution de la capacité d'échange de la bentonite en fonction de la concentration initiale en nickel	95
Tableau V.7 : Isotherme de type Freundlich	97
Tableau V.8 : Isotherme de type Langmuir	100
Tableau V.9 : Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich	103
Tableau V.16 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption obtenus.	105

Liste des symboles

A : La surface spécifique par unité de masse de bentonite	($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
ATG : L'analyse thermogravimétrique.	
b : constante d'équilibre	(l/mg)
BET : Brunauer, Emmet et Teller	
BJH : Barrett –Joyner et Halenda.	
C : Colloïdalité	(%)
C : constante caractéristique du couple adsorbat –adsorbant	
C_t : La concentration du soluté dans le liquide à l'instant t	($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
C_B : La concentration de la bentonite	($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
C_e : Concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre	($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
C_s : La concentration du soluté dans la particule solide	($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)
C_0 : La concentration initiale du métal	($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)
CE: cations échangeables.	
CEC : capacité d'échange cationique (meq/100g de produit).	
DRX : Diffraction aux rayons X.	
DTG : la dérivée de l'ATG par rapport au temps.	
d : équidistance entre les plans cristallographiques (h,k,l).	
d_i : le diamètre égal à la moyenne arithmétique de deux diamètres consécutifs.	
d_p : diamètre de la particule	(μm)
D : Coefficient de diffusion	(m^2/s)
g : accélération de la pesanteur	($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-2}$)
IR : spectre-infra rouge.	
K_d : Coefficient de distribution	($\text{l} \cdot \text{g}^{-1}$)
K_F : Constante caractéristique de l'équation de Freundlich	
K_1 : constante de vitesse de premier ordre	(min^{-1})
K_2 : constante de vitesse de pseudo second ordre	($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
$M_{\text{bentonite}}$: quantité de bentonite utilisée	(g)
m_B : masse de bentonite	(g)
m_L : masse de benzène	(g)

n : Constante caractéristique de l'équation de Freundlich	
n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction	
N_a : Nombre d'Avogadro = $6.022 \cdot 10^{23}$ molécules/mol.	
P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat	(mmHg)
pHi : Le pH initial	
q : La quantité du métal adsorbé par la bentonite	(mg.g ⁻¹)
q_e, Q_e : capacité d'échange à l'équilibre	(mg.g ⁻¹)
q_t : capacité d'échange à l'instant « t »	(mg.g ⁻¹)
Q_m : quantité d'une monocouche	(mmol/g)
R : constante des gaz parfaits	(J/mole K)
R_p : Rayon des particules solides	(μ m)
S : Teneur en cations échangeables	
S_{BET} : Surface spécifique calculée par la méthode BET	(m ² /g)
t : l'épaisseur statistique de la couche adsorbée.	
t : temps	(min)
TDA : L'analyse thermique différentielle.	
T : Capacité d'échange totale (meq/100g de produit)	
T : Température absolue	(K)
T-O : une couche d'octaèdres plus une couche de tétraèdres.	
T-O-T : une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques.	
T-O-T-O : alternance entre une couche d'octaèdre et une couche tétraédrique.	
V : Volume de la solution métallique	(ml)
V : Vitesse des particules	(cm.sec ⁻¹)
V_T : volume du pycnomètre	(ml)
β : Le coefficient de transfert de masse externe	(m.s ⁻¹)
δ : Aire de la section transversale occupée par chaque molécule de l'azote (0.162 nm ²)	
η : Viscosité du fluide (eau)	(g.cm ⁻¹ .sec ⁻¹)
λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé	(nm)
θ : Angle de diffraction	(°)

ρ_{app} : La masse volumique apparente de la bentonite	(g.cm ⁻³)
ρ_f : Masse volumique du fluide	(g.cm ⁻³)
ρ_L : Masse volumique du benzène à la température d'expérience	(g/cm ³)
ρ_s : Masse volumique de l'argile	(g.cm ⁻³)
ΔG^0 : L'énergie libre	(J/mole)
ΔH^0 : L'enthalpie	(J/mole)
ΔS^0 : L'entropie	(J/mole K)

Introduction générale

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, certaines organisations non gouvernementales, tirent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollutions impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à un moyen d'épuration tout aussi efficace mais aussi plus économique. Pour cela, nous avons entrepris l'étude de la fixation du nickel sur une argile algérienne : la Bentonite de Maghnia (la Roussel). Le choix de cette argile nous a été fixé d'une part sa grande disponibilité en Algérie mais aussi par son bas prix de revient. Cette argile possède des propriétés particulières de rétention des métaux lourds.

Dans la partie théorique, nous présenterons une description générale des argiles plus spécifiquement la montmorillonite composant essentiel de la bentonite. Mais aussi, des généralités sur l'adsorption des métaux lourds par des argiles, la cinétique et les isothermes d'adsorption. Un chapitre est consacré à des généralités sur les métaux lourds

ainsi que sur la toxicité du nickel vis-à-vis de l'homme et de l'environnement, sur les normes de rejets. Des procédés de traitement des eaux métallifères y sont décrits.

La seconde partie de travail comporte une étude expérimentale sur :

- les caractéristiques physico-chimiques, chimiques et structurales de notre bentonite à l'état naturel et activé.
- L'étude cinétique d'adsorption du métal lourd sur l'argile à trois températures différentes (16⁰C, 45⁰C, 60⁰C).
- L'influence de la concentration initiale en cation sur la capacité d'échange aux trois températures sus-citées.

Les résultats obtenus nous ont permis de déterminer l'ordre de la réaction, modéliser les isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich). L'étude de transfert de matière, nous a donné les valeurs des coefficients de diffusion externe et interne.

Enfin une étude thermodynamique, nous a permis de calculer l'enthalpie ΔH , l'enthalpie libre ΔG et l'entropie ΔS .

Chapitre I

LES ARGILES BENTONITIQUES

I.1 Généralités sur les argiles

Le terme d' "argiles" du latin «argilla» désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [1].

En la considérant comme étant une matière première brute, l'argile est ainsi un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment complexe.

L'importance accordée, ces dernières années, à l'étude des argiles par les chercheurs se justifie par leur abondance dans la nature, la présence des charges électriques sur cette surface mais aussi l'échangeabilité des cations interfoliaires (compensateurs). Ces derniers sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Bien que la dimension particulaire soit un paramètre principal dans toutes les définitions d'argile, il n'y a aucune limite supérieure généralement admise. Quelques disciplines et professions, cependant, ont par convention placé une taille maximum des particules d'argile. En pédologie, par exemple, "clay fraction" se rapporte à une classe de matériaux dont les particules sont plus petites que $2 \mu\text{m}$ en diamètre sphérique équivalent (e.s.d.). Dans la géologie, la sédimentologie et la geoengineering, la taille limite est inférieure à $4 \mu\text{m}$ e.s.d. [2], alors qu'en science colloïdale la valeur inférieure à $1 \mu\text{m}$ est généralement acceptée. En effet, Weaver [3] a proposé que le terme d'argile devrait seulement être employé dans le sens de la texture afin d'indiquer que le matériau est plus fin que $4 \mu\text{m}$ [4].

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et ses applications augmentent sans cesse. La figure I.1 donne quelques domaines d'applications illustrant le rôle des argiles :

- dans le transport des polluants organiques (pesticides, herbicides) dans les sols;
- dans le transport des éléments métalliques dans les sols ;
- dans le transport des isotopes radioactifs (e.g., rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobil) ;

- dans la conception de barrière d'étanchéité dans les décharges ;
- dans la santé [5].

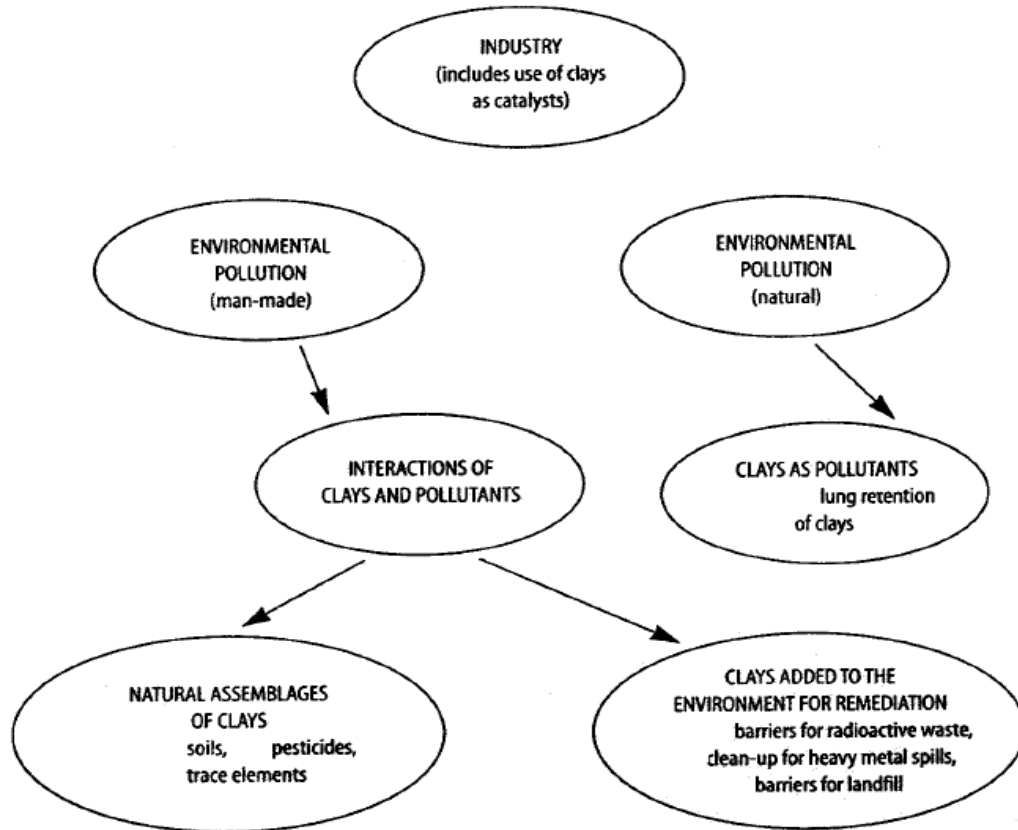


Figure I.1. : Rôle des argiles dans l'environnement – Parker & Rea, 1989 [5].

I.2. Origine de la Bentonite

Le terme *bentonite* a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique (Grim, 1968)[Ce terme a ensuite été étendu aux matériaux naturels dont la composition et les propriétés sont dominées par les smectites [6].

La bentonite se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). De ce fait, elle a de larges applications telles que le forage, la fonderie, la céramique, la peinture, la pharmacie, les terres décolorantes, ..., etc. La plus grande 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. La bentonite

brute doit être soumise à une préparation adaptée aux exigences de son utilisation (activation), ceci pour de nombreuses applications techniques. Ainsi, lors de l'activation alcaline, la bentonite calcique traitée devient une bentonite sodique ayant des propriétés de gonflement élevée.

L'activation avec des acides comme par exemple l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Le produit obtenu aura une haute capacité d'adsorption.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [7].

I.3. Structure cristalline des argiles

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils sont constitués de couches de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{-4}$ notées (T) (**Figure I.2-a**) et de couches d'octaèdres $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{-3}$ notées (O) (**Figure I.2-b**) reliées par de l'oxygène O^{2-} et des groupements OH. Les différentes espèces argileuses se distinguent par le nombre d'association de ces couches, et par la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales.

On distingue trois types d'association de feuillets (**Figure I.3.**) [8-9] :

- Feuillet de *type 1:1* : ce feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (famille de la kaolinite) ;
- Feuillet de *type 2:1* : ce type résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (famille des micas) ;
- Feuillet de *type 2:1:1* : ce type est issu de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites).

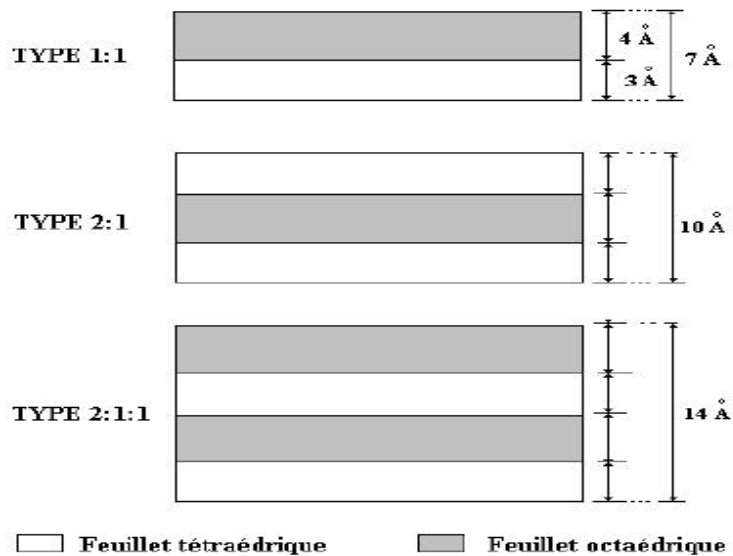
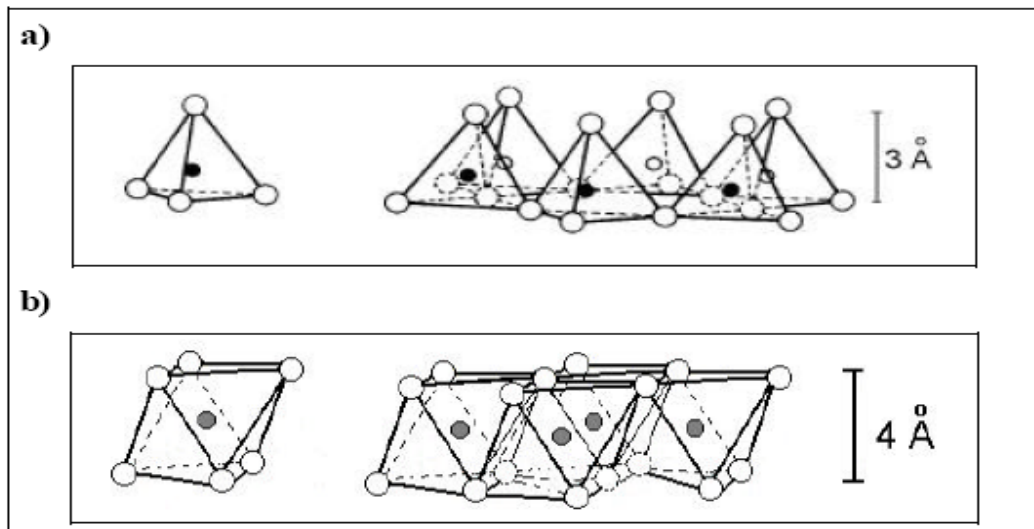


Figure I.3. : Principaux types d'association de feuillets pour les minéraux argileux [8-11]

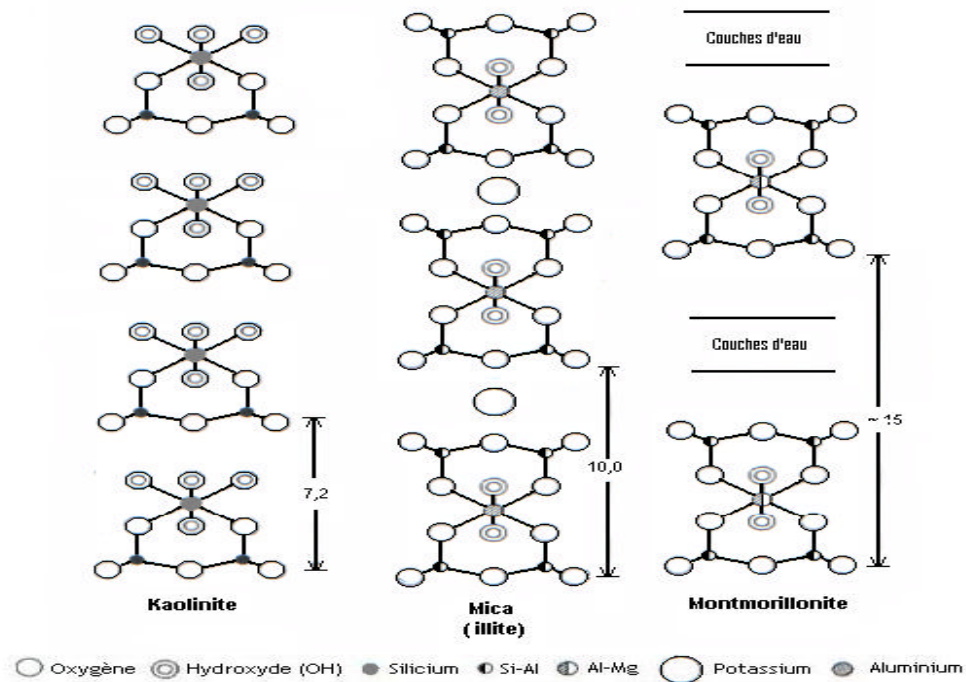


Figure I.4. : Schéma de la structure de la kaolinite, du mica et de la montmorillonite [9].

I.3.1. Structure de la kaolinite

La kaolinite, de formule structurale $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, se présente sous forme de particules lamellaires hexagonales constituées par l'empilement de feuillets [12]. Le feuillet élémentaire est formé par une couche de tétraèdres de silice reposant sur une couche d'octaèdres d'aluminium liés par des arêtes communes (**Figure I.4.**). Ces polyèdres sont constitués par la superposition de trois couches d'atomes d'oxygène et d'hydroxyde.

La liaison entre deux feuillets adjacents est assurée par des liaisons hydrogène. Ces liaisons s'établissent entre les hydroxydes de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique. Elles entraînent un rapprochement des feuillets adjacents, empêchant toute pénétration de molécules d'eau, de molécules organiques ou d'ions minéraux. La maille élémentaire de la kaolinite est triclinique [13,14] (paramètres cristallins : $a=5,14$; $b=8,93$; $c=7,37$ Å ; $\alpha=91^\circ48'$, $\beta=104^\circ30'$, $\gamma=90^\circ$) ; l'écart réticulaire dans la direction de l'axe c , entre deux plans d'oxygènes équivalents, est de 7 Å. L'équilibre des charges du motif est assuré, de la couche supérieure à la couche inférieure, par la séquence $6\text{O}-4\text{Si}-4\text{O}$; $2\text{OH}-4\text{Al}-6\text{OH}$.

I.3.2. Structure de l'illite

L'illite est constituée d'une couche octaédrique (**O**) intercalée entre deux couches tétraédriques (**T**). Sa formule théorique est $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x)(\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{K})_x$ avec x voisin de 0,5 (**Figure I.4.**).

Elle présente des substitutions fréquentes de Si^{4+} par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , les défauts de charge de la maille sont compensés en général par des ions K^+ logés dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques. Ces gros cations assurent la liaison ionique des feuillets adjacents et bloquent l'écart réticulaire à 10 Å quelque soit l'état d'hydratation.

L'argile illitique renferme de faibles quantités d'eau zéolithique et par conséquent ne présente pas de phénomène de gonflement [8-11].

I.3.3. Structure de la montmorillonite

Les montmorillonites apparaissent en général comme des lamelles très fines, de petites dimensions, à contour irrégulier. Comme l'illite, les feuillets élémentaires de la montmorillonite sont constitués de trois couches avec une plus grande proportion de silicium (**Figure I.4.**).

Cette phase se caractérise par la substitution isomorphique des ions situés aux centres des cavités tétraédriques et octaédriques; les plus fréquemment observées correspondent à des substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} et de Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Ces remplacements désordonnés provoquent un déséquilibre des charges de la maille qui est compensé par un apport de charges positives sous forme de cations échangeables sur les faces. Ces derniers se placent dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques. L'existence de ces cations échangeables facilite l'insertion de molécules d'eau entre les feuillets élémentaires. Le nombre de couches de molécules d'eau dépend de la nature du cation échangeable en relation avec sa charge et son rayon ionique.

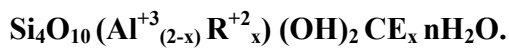
Les propriétés de gonflement de la montmorillonite sont à l'origine des fortes viscosités de leurs suspensions aqueuses, le volume de la phase solide étant dilaté par le volume de l'eau séquestrée entre les feuillets. Ces fortes viscosités expliquent par ailleurs la forte plasticité et les valeurs élevées de la fluidité de ce minéral [15].

On remarque que l'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions. L'espace entre les feuillets

est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où les ions K^+ plus gros se trouvent très proches des points de substitution et sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent par conséquent le gonflement de cette argile.

Les minéraux ayant de faibles déficits de charges et des cations échangeables de valences variables ne présentent qu'une faible attraction de feuillet en feuillet, ceci facilite la pénétration des molécules H_2O entre les feuillets en les écartant. Ainsi, les cations compensateurs sont mobilisables par des échanges réversibles avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile [1].

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



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

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

X : charge du feuillet.

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

I.4. Applications de la bentonite

La bentonite est abondamment utilisée en raison de ses propriétés d'adsorption. Le tableau I.1 ci-dessous schématise les différentes utilisations de l'argile.

Tableau I.1 : Utilisations de la bentonite [16]

<p>Industrie minérale : raffinage, décoloration, purification des huiles, des graisses, cires et paraffine; catalyse (cracking); épaissement des graisses ; fabrication de peintures et vernis; stabilisation anti-sédimentaire; fixation et fabrication des cires.</p> <p>Industrie alimentaire : raffinage, décoloration, purification et stabilisation des huiles et cires, des graisses animales et végétales, clarification et des jus, stabilisation des bières, purification de la saccharine des jus et sirops.</p> <p>Industrie chimique : catalyse, fabrication d'insecticides et des fongicides, matériau de remplissage, purification de l'eau, déshydratation et dessiccation de matériaux humides, adsorption de matières et des éléments radioactifs, fabrication de détergents (régénération des fluides organiques), polissage (additif pour les produits de nettoyage), fabrication du savon et du dentifrice, fabrication de pilules, crèmes et cosmétiques.</p> <p>Industrie du papier : développement de pigment et fabrication de colorants, adsorption des impuretés dans l'eau utilisée.</p> <p>Industrie céramique : plastification et accélération de la résistance des céramiques.</p> <p>Construction : utilisation, comme diaphragme, dans les murs et parois des habitations et des tunnels, barrière anti-acoustique, agent anti-friction pour tuyaux enfouis, additifs dans les ciments et mortiers.</p> <p>Centre d'enfouissement technique : barrière d'étanchéité placées à la base et sur les parois.</p> <p>Exploitation et industrie des hydrocarbures : production du soufre (raffinage, décoloration), extraction du bitume, boues de forage, refoulement des eaux salines dans les puits, imprégnation des murs des puits de forage, exploitation des tars (par émulsion et thixotropie des émulsions eau-tars), récupération de l'asphalte.</p> <p>Métallurgie et fonderies : pellitisation des minerais, ingrédients pour les sables de fonderies.</p> <p>Conservation forestière : fabrication de poudre pour extincteurs.</p> <p>Conservation de l'eau : agglomération des huiles à la surface de l'eau.</p> <p>Agriculture et horticulture : amélioration des sols et du compost, engraissement des terres agricoles.</p> <p>Elevage : pelletisation de la nourriture destinée au bétail.</p> <p>Divers : fabrication de litières pour chats : boues (pélothérapie).</p>
--

I.5. Activation de la bentonite [17]

A l'état brut, la plupart des argiles ont de faibles capacités sorptionnelles. Les études ont montré que diverses méthodes d'activation influent sur cette capacité sorptionnelle. Ainsi, des bentonites activées de diverses façons ont pu servir dans différents domaines et particulièrement comme support catalytique.

Les différents modes d'activation sont:

I.5.1. L'Activation thermique

C'est l'activation la plus simple. L'activation thermique, d'après certains ouvrages [18], [19], [20], [21] fait augmenter le pouvoir adsorbant grâce à la libération de sites actifs occupés par l'eau. Ainsi le chauffage à une température de 105°C d'une bentonite entraîne l'élimination de l'eau de mouillage; une augmentation de cette température à 500°C provoque le départ de l'eau de constitution et l'élimination du carbonate de calcium qui se décompose en chaux et gaz carbonique, ce qui provoque la transformation des pores (surface spécifique) et par conséquent un changement dans sa capacité sorptionnelle.

I.5.2. L'Activation chimique

Concernant cette activation, aucune théorie existante n'explique son mécanisme physicochimique car plusieurs facteurs varient en même temps (nature et qualité d'impuretés, granulométrie du support, température et durée d'activation).

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

D'après d'autres chercheurs, l'activation chimique des argiles par traitement acide est due au développement des pores après une dissolution uniforme du réseau, de façon à ce qu'il ait exactement un atome de silicium pour un atome d'aluminium; lorsque la solution est saturée en silicium, l'aluminium continue à se dissoudre et disparaît du réseau, ce qui entraîne l'effondrement.

I.5.3. L'Activation par échange de cations

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

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

- les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'aluminosilicates, sont rompues, ce qui fait augmenter la proportion des charges libres.
- Le broyage fin diminue la dimension des particules d'argile et augmente le nombre de liaisons cassées. Ainsi 30% de la capacité d'échange des bentonites dépend du broyage.
- Le remplacement des cations de haute valence par des cations de plus faible valence, induit la présence de charges libres (Al^{3+} peut être remplacé par Ca^{2+} , Mg^{2+}).

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

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

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

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

I.6 Propriétés des argiles

I.6.1 La propriété de gonflement [22]

L'analyse minéralogique montre que certaines argiles, pour lesquelles les liaisons interfeuillets sont très faibles, ont la propriété de fixer les molécules d'eau entre deux feuillets voisins (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite, et de certaines chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, il s'agit alors d'un gonflement intraparticulaire ou interfoliaire (Didier, 1972) cité par [23]. Il intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse mais peut présenter une ampleur très importante.

En dehors de ce cas particulier, qui définit les argiles dites "gonflantes", le gonflement est interparticulaire, c'est-à-dire que l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argiles. Ce gonflement interparticulaire, contrairement au gonflement interfoliaire, a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles [24].

La recherche bibliographique a permis de mettre en évidence quatre principaux phénomènes expliquant les causes du gonflement :

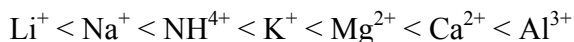
- Hydratation par adsorption,
- Hydratation par osmose,
- Hydratation par capillarité,
- Transformations chimiques.

➤ **Hydratation par adsorption [25]**

Les argiles sont principalement caractérisées par un déséquilibre électrique dû à une substitution isomorphe de cations dans la structure octaédrique des feuillets. Il en résulte alors la formation de la double couche diffuse due à la fixation des cations échangeables qui s'installent à la surface des feuillets du fait des forces électrostatiques qui sont les suivantes : les forces d'attractions, les forces de répulsion.

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

Le classement général admis est le suivant M. Iltis, cité par [26].



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

I.6.2 Propriétés colloïdales des argiles [15]

En suspension dans l'eau, les propriétés des minéraux argileux dépendent de quatre caractéristiques essentielles [17] :

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

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

- une très grande surface spécifique (**tableau I.2.**) ;
- des propriétés d'insertion, dans les espaces interfoliaires, d'ions minéraux, de molécules organiques et d'eau en quantités parfois importantes (hydratation).

Ces propriétés sont quantifiées par un paramètre appelé capacité d'échange cationique (CEC).

La présence de charges électriques induit des propriétés capitales et en particulier :

- la possibilité de fixations ioniques et d'échanges ioniques (**tableau I.2.**) ;
- des propriétés de floculation et de dispersion.

Tableau I.2. : Surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux [26].

<i>Minéral</i>	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	C.E.C. (milliéquiv./100g)
<i>kaolinite</i>	0	10-30	10-30	5-15
<i>illite</i>	20-55	80-120	100-175	10-40
<i>smectites</i>	600-700	80	700-800	80-150
<i>vermiculite</i>	700	40-70	760	100-150
<i>montmorillonite</i>	750-800	80	880	50-150
<i>chlorite</i>	-	100-175	100-175	10-40

I.6.3 Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique (CEC) [27]

a. Les cations compensateurs

Il existe un type d'interaction des ions avec la surface des smectites, intervenant dans la capacité d'échange cationique, sous une forme indépendante du pH. Il s'agit des ions compensant la charge structurale permanente de l'argile. Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les interfeuillettes, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile. La capacité d'échange associée peut être calculée directement si la composition des feuillettes est parfaitement connue.

Les espaces qui se trouvent entre les feuillettes peuvent être vides ou remplis :

- Ils sont vides lorsque les différents feuillettes sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de Van der Waals dans le cas des minéraux 2:1 [28].

- Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique [28]. Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ .

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

- **Phyllosilicates non-expansibles**

Les feuillets d'illite et de la pyrophyllite, où la charge est compensée par du potassium, constituent un exemple de ce type d'arrangement. Nous avons affaire à des minéraux à espace interfoliaire anhydre et présentant des espacements constants, voisins de l'épaisseur du feuillet (~10). Les cations interfoliaires ne sont pas en général échangeables par des cations organiques et minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate.

La présence de potassium dans l'espace interfeuillet, liant très étroitement les feuillets entre eux et empêchant ainsi le minéral de se gonfler en présence d'eau. Le potassium constitue par conséquent un cation difficilement échangeable (**figure I.5**) [29].

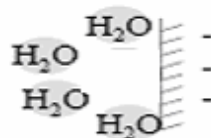


Figure I.5. : Complexe de sphère interne. Il n'y a pas de molécules d'eau entre le cation et la surface. C'est le cas des cations de faible énergie d'hydratation comme potassium

- **Phyllosilicates expansibles**

Dans ce cas les cations compensateurs sont hydratés et la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourt à leur écartement. On parle alors de minéraux expansibles. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (**figure I.6**) [30].

On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral calciné.

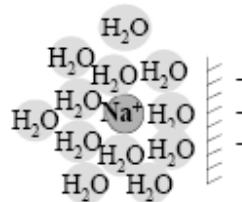


Figure I.6 : Complexe de sphère externe. Le cation reste totalement hydraté. C'est le cas des cations possédant une énergie d'hydratation élevée, comme le sodium.

b. Mesures de la capacité d'échange cationique

Plusieurs méthodes pour déterminer la CEC existent. Au début, la détermination du CEC des argiles a été effectuée en saturant l'argile par un cation puis en éliminant l'excès du sel utilisé pour le traitement. Ce cation est échangé par plusieurs cycles d'échange/lavage par un autre cation [31]. Les solutions recueillies sont employées pour la détermination de la quantité du cation remplacé. Une autre méthode a été mise au point en saturant l'argile avec les ions NH_4^+ , la quantité des ions d'ammonium adsorbée est déterminée par la méthode de la distillation de Kjeldahl [32]. Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau I.3.

Cation Exchange Capacities (meq/100 g) of Clay Minerals (from Drever, 1982, p. 82)		
smectites		80-150
vermiculites		120-200
illites		10- 40
kaolinite		1- 10
chlorite		<10
Cation exchange capacities and surface charge densities		
Clay mineral group	Cation exchange capacity (CEC) (cmol (+) kg ⁻¹)	Surface charge density (τ) (cmol (-) m ⁻²)
Kaolinites	3-20	2-6 × 10 ⁻⁴
Illites	10-40	1-2 × 10 ⁻⁴
Smectites	80-120	1-1.5 × 10 ⁻⁴
Vermiculites	100-150	3 × 10 ⁻⁴

Tableau I.3 : CEC des minéraux argileux (Eslinger & Peaver, 1988) [5].

I.6.4 La surface spécifique [27]

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m².g⁻¹. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la quantité adsorbée Q_{ads} de l'adsorbant, correspondant à un adsorbant donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

Une discussion compréhensive de la surface spécifique des argiles nécessite la reconnaissance qu'il y a différentes "surfaces spécifiques" pour chaque échantillon d'argile. Différentes méthodes donnent différents résultats. Avant de discuter les méthodes, on doit soigneusement considérer la signification de "la surface spécifique" dans ce type de minéraux. Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse S_μ représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe S_{ext} qui comprend les parois des mesopores et des macropores.

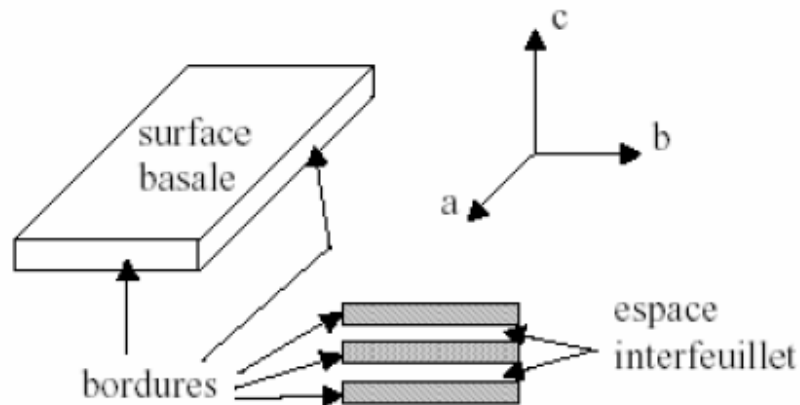


Figure I.7 : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.

Dans l'état sec, les minéraux d'argiles s'organisent sous forme de feuillets de silicates dans une orientation face-face. On peut distinguer entre la surface externe, interne et surface totale (**figure I.7**). Si l'adsorbat ne peut pas entrer dans les espaces interfeuillets, la quantité adsorbée correspond à la surface externe. Toutefois, l'utilité de la surface externe est restreinte, parce que les pores et les trous peuvent aussi contribuer à cette valeur (comme par exemple dans les mesures d'adsorption de gaz). Dans certains cas, les feuillets se collapsent dans le centre alors qu'à proximité des bords les feuillets sont partiellement étendus. Tous ces facteurs compliquent la définition de la surface externe. Certaines molécules polaires peuvent entrer dans les espaces interfeuillets et créent des espacements. Pour déterminer les surfaces spécifiques, il est important de savoir si c'est une monocouche ou une bicouche qui est présente dans l'espace interfoliaire. Si l'espace interfoliaire est étendu par une bicouche d'adsorbat, la surface totale peut être déterminée.

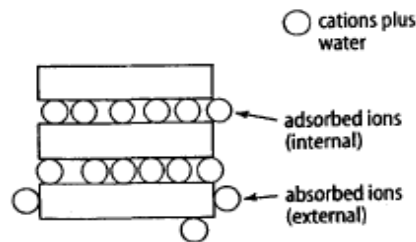
Un point à considérer est la dimension de l'adsorbat: en diminuant la dimension de l'adsorbat, la "surface spécifique" augmente [33], à cause de l'augmentation du nombre de sites accessibles, comme le cas des trous ou des pores. Une surface plate expose la même surface pour les petites et grandes molécules. Une surface avec des pores, des bords, des trous et des angles, expose une plus grande surface aux molécules plus petites.

I.6.5 Rétention des métaux par les argiles [5]

Les éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols sont rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes. L'efficacité du processus dépend des

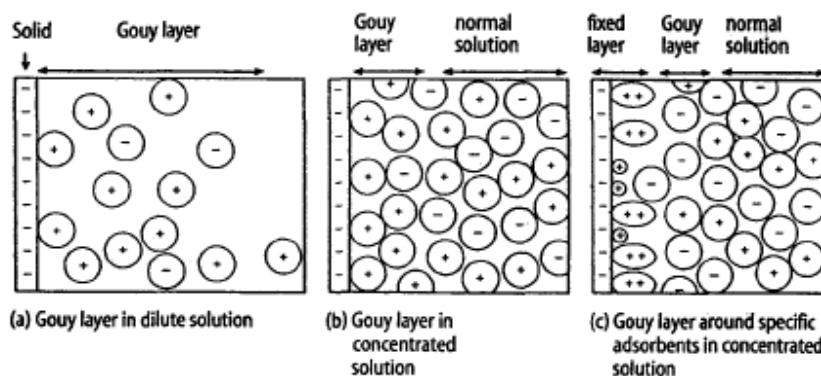
propriétés et de la concentration du réactant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. Les argiles interviennent suite à leurs propriétés d'adsorption et d'absorption et leur capacité à former des complexes organo-minéraux (argile-oxyde-humus). La **figure I.8** rappelle ces propriétés.

L'absorption consiste en l'accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles. L'adsorption regroupe les processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. Il s'agit de processus complexes que l'on peut schématiser (**Figure. I.9**). La surface argileuse est chargée négativement (charge fixe). Cette charge est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, ces cations définissent la charge diffuse ou couche de Gouy. Les ions de la couche diffuse sont adsorbés. Ils pourront être cependant échangés avec d'autres ions si la composition de la solution change. Si les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles (adsorption spécifique), la couche fixe incorpore des ions et la couche de Gouy devient chargée négativement.



Absorbed and adsorbed ions on clay.

Figure I.8 : Adsorption et absorption – Parker & Rea, 1989



Schematic illustration of the adsorption process. (After Fairchild et al. 1988)

Figure I.9 : Rôle des argiles dans la migration des éléments traces: processus d'adsorption – Parker & Rea, 1989

Les éléments traces vont donc être transportés avec les colloïdes par l'eau ou le vent, sédimer ou former des agrégats par floculation. La désorption est souvent lente et incomplète. La sorption se produit au niveau des surfaces des argiles par liaisons ioniques.

Le cation métallique (**Figure I.10**) garde sa sphère d'hydratation et n'est donc pas en contact direct avec la surface argileuse tant que les molécules H₂O et les groupes OH- ne forment pas de liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygènes des surfaces argileuses. A ce stade, le cation métallique se rapproche de l'argile, la liaison devient plus forte vu la perte de la sphère d'hydratation. La réversibilité du processus dépend d'un cation à un autre (taille, charge, degré d'hydratation) et de la nature du minéral et des conditions environnementales (pH).

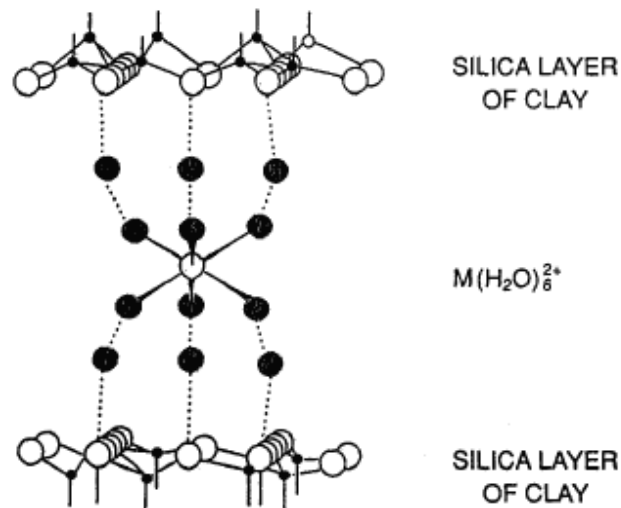


Figure I.10 : Transport des éléments traces par les colloïdes – Parker & Rea, 1989

Les propriétés d'adsorption varient selon la nature de l'argile, en particulier selon la capacité d'échange cationique (**Figure I.11**). Parmi les argiles, les montmorillonites et les vermiculites ont les capacités les plus importantes.

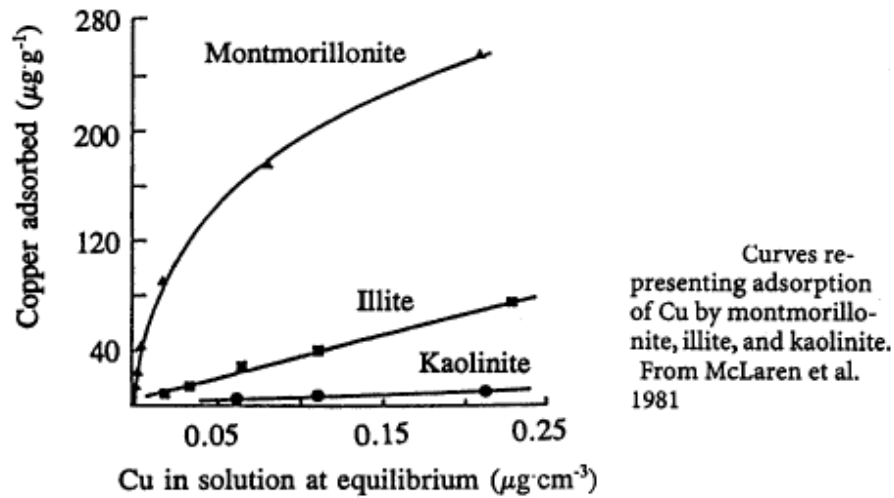


Figure I.11 : Adsorption du cuivre par différentes argiles – Parker & Rea, 1989

Cependant la capacité d'échange cationique n'est pas le seul paramètre. La **figure I.12** compare les propriétés d'adsorption (au sens large) des oxydes Fe-Mn, de l'acide humique et des argiles (montmorillonite) pour le Co. Il semble que les oxydes Fe-Mn et la matière organique aient des capacités d'adsorption plus importantes que les argiles.

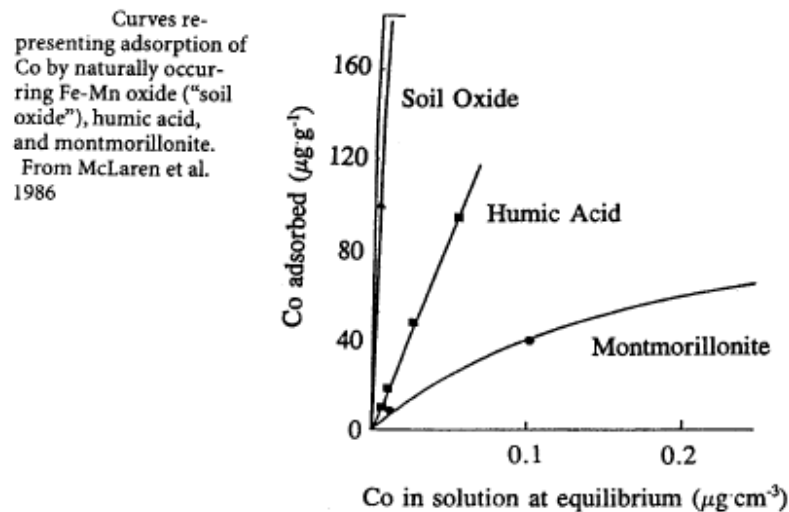


Figure I.12 : Adsorption du cobalt par différentes substances – Parker & Rea, 1989

De nombreuses expériences ont été réalisées pour étudier le comportement du Zn. Les résultats montrent que la capacité d'échange cationique des acides humiques est plus

grande que celle des bentonites et des oxydes. Par contre, la capacité d'adsorption pour le Zn est maximale pour les oxydes et plus importante pour les acides humiques que pour les bentonites. Bien que les oxydes aient une capacité d'échange plus importante que les oxydes, leur capacité d'adsorption est de deux ordres de grandeur plus faible. La capacité d'adsorption serait corrélée à la force des liaisons entre le réactant et les éléments métalliques (Tableau I.4).

Sorbent	Cation exchange capacity at pH 7.6 ($\mu\text{mol/g}$) ^a	Zn sorption capacity ($\mu\text{mol/g}$) ^b
CaCO ₃	-	0.44
Bentonite	450	44
Humic acid	1700	842
Amorphous Fe oxide	160	1190
Amorphous Al oxide	50	1310
δ -MnO ₂ (birnessite)	230	1540

^a Based on ability of Mg²⁺ to displace Ba²⁺ from Ba²⁺-saturated sorbent.

^b Calculated from equations for Langmuir isotherms.

Tableau I.4 : Influence de la capacité d'échange dans les processus d'adsorption du Zn. Rea et Parker, 1989.

I.6.6 Les modèles de sorption [34]

Les interactions solides/solution sont à la base des phénomènes de sorption des radionucléides par des solides minéraux. Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature. Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface entre les ions et la surface chargée du matériau. Ce type met en jeu des sites acides localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution. Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des échangeurs d'ions, ce type fait intervenir la charge structurale des smectites, dont les contre-ions sont notés cations compensateurs.

a) Les modèles de complexation de surface

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories. Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne. Si une molécule

d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe (**Figure I.13**). De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voire covalentes [35].

L'importance relative des deux mécanismes de sorption, dépend de la composition chimique de la solution. La sorption d'uranyle sur les sites d'échange cationique, négativement chargés, est favorisée quand la solution aqueuse a un faible pH et une faible concentration des cations concurrents [37].

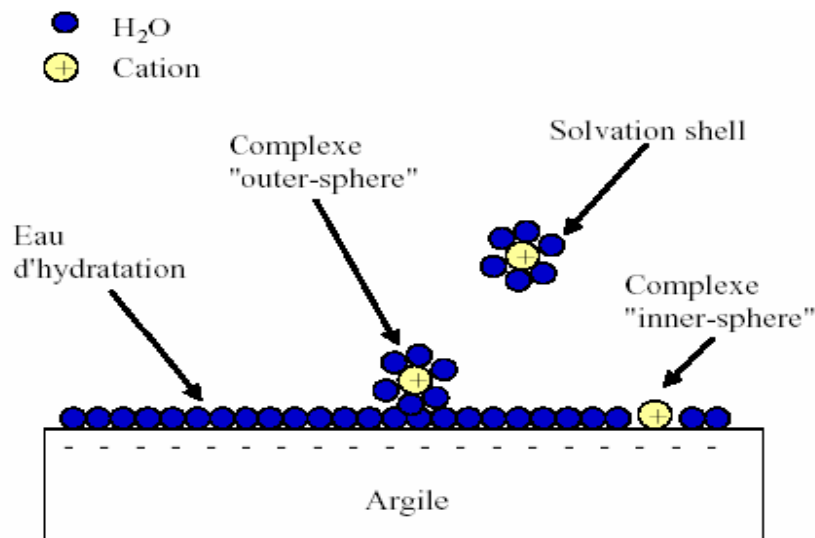


Figure I.13 : Représentation schématique des complexes "inner-sphere" et "outer-sphere"

- Les différents mécanismes d'adsorption

Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés [37]. Tout d'abord, il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles.

Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvatation des cations. Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme "d'adsorption" met en jeu des ions qui

demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante.

b) Théorie des échangeurs d'ions

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

- La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. L'ensemble {solide, ions compensateurs} constitue la phase échangeuse d'ions. Sa charge totale nette doit être nulle.
- Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux). On considère que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions.

- Interactions : smectites- cations

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

➤ Réactions cations – sites acides en bordure des feuillets

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

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

➤ **Echange d'ions dans l'inter feuillets**

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

La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Le plan d'atomes d'oxygène présent à la surface d'une smectite est appelé surface siloxane.

Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium.

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

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

I.6.7 Isothermes d'adsorption

Un autre type d'étude de l'adsorption sur les smectites repose sur l'obtention d'isothermes d'adsorption, montrant l'évolution des quantités d'ions fixés sur l'argile en fonction de la concentration en ions à l'équilibre.

Les réactions d'adsorption spécifiques se décrivent au moyen d'isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/l) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g).

a) Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption des corps peu solubles sont classées par Giles et collaborateurs [38] en quatre types principaux (S, L, H et C), chaque type est subdivisé en quatre groupes (1, 2, 3 et 4) (**figure I.14**).

Les courbes de type S sont rencontrées lorsque les molécules du soluté s'accrochent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption du solvant est appréciable. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les molécules dans ce cas sont tassées verticalement.

L'isotherme en S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée. Les courbes du type L s'obtiennent lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

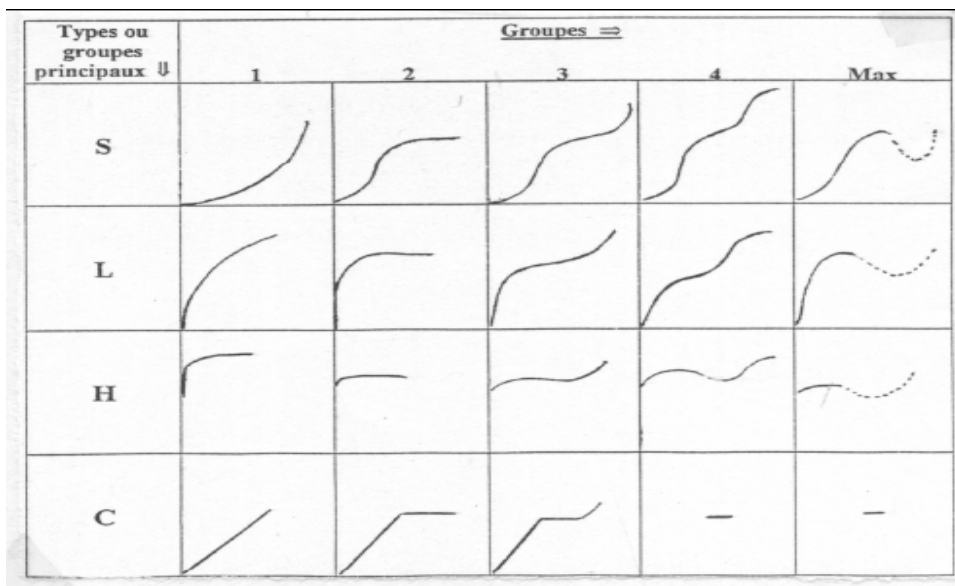


Figure I.14 : Principaux types d'adsorption.

Les courbes du type H s'obtiennent lorsque il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions et dans l'adsorption des macromolécules. Dans ce cas, l'affinité initiale est particulièrement élevée.

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono moléculaire. Une augmentation de l'adsorption au delà de

ce palier peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches. Pour certains systèmes, on obtient un maximum dans l'isotherme d'adsorption; ce phénomène pourrait résulter d'une association des molécules du soluté au sein de la solution de telle façon que son affinité pour le solide diminue. La modélisation simplifiée du phénomène d'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recouru dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

b) Modèles des Isothermes d'adsorption

b.1) Isotherme de Freundlich

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

$$Q = K_F \cdot C^{1/n} \quad (I.1)$$

Avec K_F et n constantes de Freundlich.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

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

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

b.2) Isotherme de Langmuir

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

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

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

$$Q = Q_m \left[\frac{K.C}{(1 + K.C)} \right] \quad (I.3)$$

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

$$Q = Q_m . K . C \quad (I.4)$$

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

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

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

Chapitre II

LES METAUX LOURDS

II.1 Introduction

L'évolution extraordinaire qu'a connu l'industrie chimique a suscité, le rejet brutal et massif de résidus toxiques comme les métaux lourds dans l'environnement, et peu à peu, a conduit à l'apparition de risques nouveaux, encore mal évalués, pour l'équilibre des écosystèmes. La dégradation de l'environnement, est, en fait, générale et concerne tous les milieux (air, eau et sol).

Un inventaire global des sources de contamination de l'environnement en général et de l'eau en particulier par les métaux lourds existe. Par ailleurs, des procédés de traitements, sont disponibles pour la dépollution des eaux.

II.2 Définition des métaux lourds

La définition des termes métaux lourds n'est pas toujours rigoureuse et connaît d'importantes nuances selon les disciplines scientifiques [39]. Du point de vue physique, ce s termes se rapportent aux éléments de densité supérieure à 5 g/cm^3 . Il s'agit de tous les éléments de transition (possédant une orbital d'insaturée), y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du Scandium, du titane, et de l'Yttrium.

On classe de même, parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p parmi lesquels, on retrouve le Plomb et l'Etain. Aux nombres de 64, ces éléments appartiennent à de nombreux groupes aux propriétés chimiques variables. Une de leurs caractéristiques est de former des composés pratiquement insolubles avec les sulfures dans des conditions de pH légèrement acide [40].

Les termes métaux lourds sont aussi souvent employés par les géologues pour désigner des éléments présents à l'état de traces dans l'environnement. Ces éléments, bien que nécessaires en faibles quantités à l'équilibre des systèmes vivants, peuvent devenir toxiques pour les organismes vivants lorsqu'ils s'accumulent. Les plus couramment cités sont : l'Arsenic, l'Argent, le Bore, le Cadmium, le Cobalt, le Chrome, le Cuivre, le Fluor, le Mercure, le Manganèse, le Nickel, le Plomb, l'Etain, le Vanadium et le Zinc [41].

II.2.1 Les Sources de pollution par les métaux lourds

II.2.1.1 Sources naturelles

La croûte terrestre est formée de 95 % de roches volcaniques et de 5 % de roches sédimentaires [42]. Les concentrations en métaux dans divers types de sols, peuvent varier d'un facteur 1000. Les sols dérivés de l'érosion des roches volcaniques acides (rhyolites, granites), contiennent généralement moins d'éléments essentiels (Cu, Co, Zn....) que ceux issus de roches sédimentaires (argiles, schistes). La redistribution des éléments a lieu grâce

aux phénomènes géophysiques d'érosion, de lessivage, de volcanisme, ou aux activités chimiques et biologiques de solubilisation, précipitation ou complexation.

II.2.1.2 Les activités humaines

Chaque année des millions de tonnes de métaux lourds sont extraits de leurs gisements naturels et redistribués dans la biosphère. Toutes ces activités interviennent sur des échelles de temps et d'espace relativement restreintes et engendrent des concentrations locales importantes qui sont la source de perturbations des écosystèmes et de la chaîne alimentaire [43].

Les procédés utilisés par les industries d'extraction minières et les fonderies (broyage, filtration, lavage, fusion, raffinage...) génèrent des relargages importants des métaux lourds dans les effluents et l'atmosphère. Viennent ensuite toutes les industries de transformation utilisant les métaux sous une quelconque forme (métallurgie, galvanoplastie, tannerie, chimie...), les activités de combustion des énergies fossiles (centrales thermiques, industrie automobile...) et les usines d'incinération ou de traitement de déchets [42].

Le secteur agricole utilise aussi des dizaines de milliers de tonnes de métaux lourds chaque année, comme micro nutriments (Zn, Mn, Fe, Cu, Mo) principalement dans les fertilisants phosphates (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr), ou composants des pesticides (Cu, As, Pb, Hg, Zn).

D'autres causes importantes de pollution des sols et des eaux par les métaux lourds sont ; l'épandage des boues résiduelles de station d'épuration d'effluents domestiques ou industriels, ainsi que les phénomènes de corrosion.

II.2.2 Forme des métaux lourds dans les eaux

Les métaux lourds font partie des substances polluantes minérales, qui ne sont pas biodégradables. Ils sont même souvent la cause de défaillance des systèmes d'épuration biologique, destinés à diminuer la pollution organique. Deux types d'effluents peuvent être distingués : Les eaux de procédés et les eaux usées [40]. Les premières comme par exemple, les eaux de traitement de surface, contiennent en général un nombre limité de métaux mais, à des teneurs élevées (jusqu'à plusieurs grammes par litre). La composition des eaux usées est beaucoup plus complexe et variable dans le temps. La présence de matières organiques interférant avec les métaux lourds peut rendre leur élimination plus difficile.

Les métaux lourds se trouvent dans les eaux sous les formes suivantes [44].

- Colloïdale,
- Soluble,
- En suspension.

Le tableau II.1 indique les formes de quelques métaux lourds contenus dans les eaux [45].

Tableau II.1 : Forme des métaux contenus dans les eaux [45]

Métaux lourds	Symbole chimique	Forme des métaux contenus dans les eaux
Cadmium	Cd total	Cd en suspension Cd dissous Sous forme ionique Sous forme complexe
Chrome	Cr total	Cr en suspension ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) Cr dissous Sous forme Cr^{6+} Sous forme Cr^{3+}
Plomb	Pb total	Pb en suspension (phosphate, carbonate Hydroxyde, sulfure) Pb dissous (Pb^{2+})
Cuivre	Cu total	Cu dissous Sous forme ionique Cu^{2+} et Cu^+ Sous forme complexe
Etain	Sn total	Sn en suspension (oxyde...) Organostannique Sn dissous Sn^{2+} , Sn^{4+}
Nickel	Ni total	Ni en suspension ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, cyanure de Ni, carbonate) Ni dissous Ni ionique Ni^{2+} Ni complexe (cyanure, EDTA, ...)

II.2.3 Normes de rejet des métaux lourds

L'établissement de normes concernant les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels se heurte à de nombreux problèmes d'évaluation : méconnaissance des seuils de toxicité, difficulté de dosage des éléments toxiques, et de leurs diverses espèces chimiques, unité de mesure (concentration, volume...). En toute rigueur, il serait bon de considérer l'impact de rejets sur l'émissaire et non l'effluent lui-même.

Cet impact est fonction du volume et du débit des cours d'eau récepteur, du nombre et de l'importance des rejets et des fluctuations temporelles de ces paramètres.

Pour l'heure, chaque pays, a adopté un texte recommandant des concentrations maximales admissibles dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicable à la plupart des industries rejetant des métaux toxiques [46]. Le tableau II.2 présente les teneurs limites de quelques métaux lourds dans les eaux industrielles.

Tableau II.2 : Normes des rejets des métaux dans les eaux industrielles [46]

Métal	Teneur moyenne dans les eaux industrielles (mg/l)
Cadmium	0.2
Chrome	3
Mercure	0.01
Nickel	5.0
Plomb	1.0
Zinc	5.0

Les normes de potabilité des eaux admises pour les métaux lourds sont données dans le tableau II.3, qui présente le seuil fixé par l'organisation mondiale de la santé (O.M.S)

Tableau II.3 : Teneur limite des métaux lourds dans l'eau potable [47]

Métal	Teneur limites des métaux dans l'eau potable ($\mu\text{g/l}$)
Arsenic	50
Cadmium	5
Chrome	50
Cuivre	100
Mercure	1
Nickel	50
Plomb	50
Sélénium	10
Zinc	100

I1.3 Pollution des eaux par le nickel

La médiatisation des problèmes de l'environnement et les pressions croissantes des pouvoirs publics, depuis une dizaine d'années, a conduit les industriels à intégrer la gestion des déchets dans les coûts de production. Chacun s'accorde à dire que la pollution doit être traitée à sa source. Prédire, prévenir, traiter, contrôler, et développer sont des actions nécessaires à une lutte efficace contre la pollution, surtout qu'elles permettent parfois des gains sensibles de productivité.

II.3.1 Origines du nickel

a) Généralités

Le nickel a été découvert par Axel Fredrik Cronstedt (Suède) en 1751. L'Étymologie du nom: vient de l'allemand kupfernickel signifiant cuivre du diable ou cuivre de Saint Nicolas. Le nickel est un métal gris-argent, dur mais malléable. Il réagit avec les acides mais pas avec les bases. Il peut être rendu brillant par polissage. Dans les conditions habituelles, il ne réagit pas avec l'air humide.

Le nickel (Ni) est un oligoélément existant sous différentes formes, dont le nickel divalent est la forme la plus répandue en biologie. Il intervient dans le métabolisme de la méthionine. Les sources alimentaires majoritaires de nickel sont le chocolat, les fruits secs et les légumineuses. Le nickel est un composé largement utilisé, depuis de nombreuses années, surtout pour la fabrication d'alliages durs, malléables et résistants à la corrosion, d'enduits, des pièces de monnaie, de catalyseurs, d'appareils et instruments pour laboratoires de chimie, de thermopiles, d'accumulateurs Ni-Cd et de matériaux magnétiques [48].

b) Propriétés physiques et chimiques du nickel

Le tableau II.4, ci dessous, met en relief certaines propriétés physico-chimiques de nickel.

Tableau II.4 : Propriétés physiques et chimiques du nickel [49]

Symbole chimique	Ni
État physique (20°C)	Solide
Masse atomique relative	58.71
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Numéro atomique	28
Groupe	10
Période	4
Nombre d'oxydation	+2
Volume molaire à 20°C (cm ³ /mol)	6.59
Électronégativité	1.91
Masse volumique à 25°C g/cm ³	8.9
Point d'ébullition °C	2730
Point de fusion °C	1455
Tension de vapeur à 20 °C	0 Pa

c) Toxicités du nickel

Le nickel métal et ses composés inorganiques sont considérés comme étant assez peu toxiques. En revanche, certains composés organiques comme le nickel tétracarbonyle sont extrêmement toxiques et possèdent un fort potentiel allergène et mutagène. La cancérogénicité du nickel se manifeste essentiellement par inhalation. Les composés du nickel sont classés dans la catégorie 1 «cancérogènes pour l'homme» et le nickel métallique dans la catégorie 2B «cancérogènes possibles pour l'homme » par l'Agence internationale de recherche sur le cancer (IARC, 1990) [50]. Le Centre français de Recherche et d'information Nutritionnelles (2001) a recommandé une limite de sécurité (LS) de 600µg/j qui correspond au seuil d'apparition de toxicité du nickel.

II.4 Sources de contamination par le nickel

Le nickel est un élément naturel présent dans certains minerais, dont les plus connus sont les sulfures (pentlandite (NiFeS_2), chalcopyrite (CuFeS_2), pyrolite (Fe_7S_8), les oxydes, les silicates et les arsenicaux) [51].

L'oxydation des dépôts naturels de pyrites contenant du nickel peut entraîner une augmentation de la teneur en nickel dans les eaux souterraines. Cette oxydation peut se produire lorsque le niveau de la nappe phréatique s'abaisse ou en cas de lessivage des nitrites du sol.

II.5 Domaines d'utilisation du nickel

On utilise le nickel principalement sous forme d'alliages (c'est l'élément d'addition le plus employé dans les alliages modernes). Il apporte à l'acier une grande résistance mécanique (aciers utilisés en construction), une importante résistance à la corrosion (aciers inoxydables), une résistance aux hautes températures (aciers réfractaires, superalliages). L'acier au nickel, qui contient en général de 2 à 4 p. 100 de nickel, est par exemple utilisé dans la fabrication de pièces automobiles (essieux, vilebrequins, embrayages, soupapes, tiges) [52].

Avec le chrome (20 p. 100), le nickel forme des alliages résistants aux températures élevées. Allié au cuivre, il forme le Monel et les cupronickels alliages contenant moins de 50 p. 100 de nickel. Jadis, les pièces de monnaie en nickel étaient constituées d'un alliage contenant 25 p. 100 de nickel et 75 p. 100 de cuivre. Les cupronickels, résistants à l'eau de mer, sont actuellement utilisés dans les condenseurs sur les navires [53].

Le nickel est le constituant primordial des accumulateurs nickel-cadmium. Il est très employé dans les dispositifs électroniques et comme revêtement protecteur et ornemental pour les autres métaux, en particulier pour le fer et l'acier.

Finement divisé, le nickel absorbe 17 fois son volume d'hydrogène et sert ainsi de catalyseur dans de nombreux procédés, tels que l'hydrogénation des huiles.

II.6 Effets biologiques du nickel

a) Effets biologiques pour l'homme

Sources d'exposition :

Le nickel est un oligo-élément indispensable à l'organisme, mais à doses élevées, il devient toxique. En dehors de l'exposition professionnelle, il est aussi présent dans [54] :

1. L'eau :

Le nickel pénètre dans les eaux souterraines et les eaux de surface en provenance de la dissolution de roches et des sols, des cycles biologiques, des retombées radioactives atmosphériques, des procédés industriels. Les pluies acides ont une tendance à mobiliser le

nickel du sol et à augmenter la concentration en nickel des eaux souterraines, menant éventuellement à une consommation accrue et par la même à une toxicité possible chez les micro-organismes, plantes, et animaux. L'eau potable contient habituellement moins de 20 µg de nickel par litre

2. L'Air :

Le nickel entre dans l'atmosphère à partir de sources naturelles telles que les émissions volcaniques et les poussières poussées par le vent provenant de l'érosion des roches et des sols, de la combustion de carburants, d'émissions d'opérations d'extraction et de raffinage, de la consommation du métal dans les procédés industriels, et de l'incinération de rebuts.

Des concentrations atmosphériques substantielles de nickel sont dérivées de la cendre volante produite par les centrales au charbon. Du nickel dérivé du pétrole est relâché dans l'environnement dans les émissions des véhicules automobiles.

Intoxication aiguë

1. Intoxication Aigue par le Nickel Carbonyle :

L'inhalation accidentelle de nickel carbonyle $Ni(CO)_4$ cause généralement des effets toxiques aigus en 2 étapes:

- a- Symptômes Immédiats (maux de tête, vertiges, nausées, vomissements, insomnie) qui persistent quelques heures.
- b- Symptômes à Retardement (serrements thoraciques, toux non productive, perturbations visuelles, vertiges, faiblesse, lassitude...etc.)

2. Pneumonie Aigue au Nickel :

L'inhalation accidentelle de particules métalliques de nickel peut causer une pneumonie. Par exemple, un soudeur est mort d'un syndrome de détresse respiratoire aigu après avoir inhalé des fumées de fines particules de nickel produites par un procédé de soudure métallique à arc [55].

Intoxication chronique

1. Effets Allergiques :

Une des causes les plus fréquentes de la dermatite de contact dans le monde entier est l'allergie aux alliages et composés du nickel. La sensibilisation cutanée se produit fréquemment suite à des expositions aux :

- pièces de monnaie contenant du nickel,
- bijoux,
- boîtes de montre,
- attaches de vêtements.

2. Effets Respiratoires :

L'insuffisance respiratoire chronique peut se développer à la suite d'une intoxication aigue au $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Chez des ouvriers du nickel, dans des usines de plaquage, ou dans des ateliers de soudure, l'inhalation de poussières et d'aérosols irritants contenant du nickel peut contribuer à des maladies respiratoires chroniques incluant l'asthme, la bronchite, la pneumoconiose [54].

Cancérogenèse

Les études épidémiologiques ont démontré une mortalité accrue par carcinomes du poumon et des cavités nasales chez les ouvriers de raffineries de nickel.

Le nickel s'accumule dans la muqueuse nasale chez les ouvriers exposés. Sa concentration est proportionnelle à la durée de l'exposition; puisque sa demi-vie biologique est de trois ans et demi, sa concentration demeure élevée même après la cessation de l'exposition.

Le mécanisme par lequel le nickel exerce son action cancérogène n'est pas connu parce que ses dérivés sont habituellement de basse activité mutagénique. Il est possible que les sels bivalents interfèrent avec les mécanismes de réparation de l'ADN [51].

b) Effets biologiques vis à vis des organismes marins

La toxicité du nickel pour les organismes marins est considérée comme faible. Cette toxicité devient significative pour des concentrations qui varient entre 0,03 et 0,107 mg/l chez les mollusques d'eau de mer. Pour les vairons, des concentrations de 0,73 mg/l causent une réduction significative de la production des œufs [51].

II.7 Procédés de traitement des eaux métallifères

II.7.1 Les méthodes classiques

II.7.1.1 La précipitation coagulation

La coagulation consiste en l'addition d'agents chimiques à une dispersion de colloïdes en vue de les stabiliser de manière à les rassembler sous forme de floc. La coagulation implique donc, d'une part, la réduction des charges électriques superficielles et d'autre part, la formation d'hydroxydes complexes sous forme de flocons.

Cette méthode présente l'inconvénient de générer d'importantes quantités de boues toxiques. De plus, elle est souvent limitée par la présence de complexants (cyanures, phosphates, ammoniacque, citrate,....) qui inhibent la précipitation.

II.7.1.2 L'osmose inverse

Le phénomène d'osmose inverse peut être observé lorsque deux solutions de concentration différente sont séparées par une membrane semi-perméable, l'eau allant

toujours de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée, pour tenter d'égaliser les concentrations dans les deux compartiments.

Cette technique s'avère coûteuse, et inefficace, la membrane pouvant être colmatée par toutes sortes d'impuretés.

II.7.1.3 Echange d'ions

Un échangeur d'ions est un solide comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signes contraires échangeables avec d'autres ions provenant d'une solution. Pour accélérer ces échanges, la surface de contact entre la solution et le solide doit être la plus grande possible. Aussi est-ce sous forme de grains très fins que les échangeurs d'ions sont utilisés.

Les résines se présentent le plus souvent sous la forme de sphérules, plus rarement à l'état de granulés.

Les difficultés majeures de cette méthode sont :

- La mise au point de résines stables présentant une bonne résistance à l'oxydation.
- Les cations métalliques retenus par les résines ne peuvent être récupérés que par un traitement ultérieur, ce qui complique techniquement et économiquement ce procédé.
- L'incinération des résines usagées constitue une pollution de l'environnement.

L'échange d'ions est un procédé relativement coûteux, mais généralement efficace, pour l'élimination des ions métalliques dans l'eau.

II.7.1.4 Evaporation

Cette technique permet de concentrer les effluents avant de les réinjecter dans le circuit industriel. Le prix d'exploitation de cette méthode est élevé, et génère d'importantes quantités de boues toxiques.

II.7.1.5 Congélation

Tous les procédés de séparation sont basés sur la différence de concentration des composés entre une phase solide et une phase liquide en équilibre. On arrive à produire ainsi un effluent 500 fois moins concentré que l'élément de départ. L'avantage de cette technique est que le concentrât de métaux est recyclable dans la production [56]. Toutefois, ce procédé est complexe et consomme beaucoup d'énergie calorifique.

II.7.2 Les méthodes électrochimiques

Toutes ces méthodes font appel à des échanges d'énergie électrique. Par rapport aux procédés physico-chimiques ou aux traitements biologiques, comme prétraitement, l'électrochimie est une voie attrayante par sa simplicité de mise en œuvre.

II.7.2.1 L'électrolyse

C'est un procédé de valorisation qui repose sur l'oxydation ou la réduction des espèces chimiques. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage courant : une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative).

La réaction d'électrolyse est mise en œuvre par l'intermédiaire des réactions d'oxydoréduction suivantes :

Réaction d'oxydation à l'anode : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ où l'on observe l'apparition de cations.

Réaction de réduction à la cathode: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ où l'on observe la formation d'un dépôt de métal.

II.7.2.2 L'électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé de séparation sur membrane qui est basé sur le transport sélectif d'ions à travers une membrane d'échanges sous l'influence d'un potentiel électrique au travers de la membrane. Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice sur laquelle sont greffés des groupes fonctionnels. Suivant la nature de ces groupes, on distingue :

- des membranes perméables aux cations, appelés membranes cationiques.
- des membranes perméables aux anions, appelés membranes anioniques.

Dans les deux cas, il s'agit de membranes mono polaires, c'est-à-dire perméables à une seule catégorie d'ions. On peut obtenir un produit final récupérable et ne nécessitant pas une nouvelle concentration avant sa réutilisation industrielle.

Une membrane perméable aux anions est placée entre deux électrodes. Après application d'un champ électrique, les anions se déplacent vers l'anode tandis que les cations voient leur passage bloqué par la membrane, pour conserver l'électroneutralité du système. Une électrodialyse doit avoir lieu simultanément aux deux électrodes :

- A l'anode : l'oxydation, qui génère des ions H^+ , compense l'arrivée des anions à travers la membrane.
- A la cathode : la réduction de l'eau, qui génère des ions OH^- , compense le départ des anions.

Les réactions chimiques qui se produisent au niveau des électrodes n'interviennent pas dans le processus de séparation : les électrodes se bornent à fournir le courant d'alimentation de l'électrodialyseur.

Deux phénomènes accompagnent l'électrodialyseur :

- La polarisation primaire : elle exprime l'intensité limite au-delà de laquelle il n'est plus possible d'augmenter le transfert d'ions à travers l'unité de la surface de la membrane.
- La polarisation secondaire : elle exprime les effets irréversibles des dépôts de solides sur la

membrane.

Cette technique n'est valable que pour les effluents faiblement concentrés en ions métalliques de plus, son prix de revient est élevé (consommation d'énergie, changement périodique des membranes).

II.7.2.3 Adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ion métallique, molécule organique....) d'une manière plus ou moins réversible.

Les adsorbants sont des solides poreux qui peuvent être des substances minérales (argiles, zéolites.....) ou organiques. Ces adsorbants peuvent être aussi d'origine végétale comme le charbon actif.

Il existe sur le marché différents types d'adsorbants notamment les charbons actifs qui sont doués de propriétés adsorbantes efficaces [57]. En raison de leur grande porosité, ils sont utilisés dans les traitements industriels (purification et récupération de solvants, décoloration, récupération des métaux lourds tels que le nickel, le zinc, le chrome...). Une fois saturés, les charbons actifs peuvent être régénérés mais, le coût de cette régénération est élevé.

Ce procédé peut être remplacé par un procédé mixte mettant en oeuvre du charbon actif et des boues activées l'avantage étant, que le charbon ajouté offre un environnement beaucoup plus favorable au développement des micro-organismes.

A côté du charbon actif, de nombreuses autres substances, possédant une grande affinité pour le chrome, peuvent être ajoutées aux effluents. C'est le cas de la terre, de la tourbe, et de l'argile ou des zéolites, peu coûteux et disponibles en toutes proportions.

II.7.2.4 Conclusion

Les méthodes classiques actuellement utilisées pour le traitement des effluents pollués par des métaux ne sont pas entièrement satisfaisantes. Ainsi, la précipitation des hydroxydes conduit à de bons résultats mais s'accompagne de la production de boues volumineuses dont la mise en décharge va devenir de plus en plus coûteuse avec la mise en place des nouvelles réglementations en la matière. Par ailleurs, ces méthodes s'avèrent onéreuses et peu performantes et nécessitent beaucoup de temps.

Le prix d'exploitation élevé, la complexité et la faible efficacité des procédés membranaires, tels que l'osmose inverse et l'électrodialyse limitent leurs utilisations dans l'élimination des métaux.

Chapitre III

ETUDE ET CARACTERISATION DE LA BENTONITE

III.1 Nature et origine de l'échantillon d'argile

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.

III.2 Etude physico-chimiques de l'argile

Pour caractériser cette argile, nous avons fait appel, dans un premier temps, aux mesures suivantes :

- La masse volumique,
- Le pH,
- La colloïdité,
- La granulométrie.
- La surface spécifique,
- La capacité d'échange total et des cations échangeables,

III.2.1 La masse volumique

➤ Calcul de la masse volumique :

La masse volumique a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre, de volume V_T , dans lequel, nous avons introduit une masse m_B de bentonite broyée et séchée à 105-110°C jusqu'à poids constant. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, le benzène de masse volumique 0.8814g/cm^3 au moment de l'expérience à $T = 19^\circ\text{C}$. Nous avons opéré sous vide et ce, pour permettre au benzène d'occuper tout le volume offert. Le dégazage se poursuit jusqu'à non apparition de bulles d'air dans le benzène. Cependant, il faut veiller à ce que le dégazage soit lent afin d'éviter la cristallisation du benzène.

La masse volumique est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_T - V_L} = \frac{m_B}{V_T - \frac{m_L}{\rho_L}} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

m_B : masse de bentonite en g.

m_L : masse de benzène en g.

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

V_T : volume du pycnomètre en ml.

La valeur obtenue est :

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

Notre argile est relativement plus lourde que les bentonites de SIG ($\rho = 2.094 \text{ g/cm}^3$) et de Dar-Embarek ($\rho = 2.653 \text{ g/cm}^3$). Nous pouvons expliquer cela par une teneur en carbonates et en alcalins élevée.

III.2.2 Mesure de l'acidité

Le pH de la suspension argileuse a été mesuré par la méthode potentiométrique utilisant une électrode de verre. Le résultat obtenu est le suivant :

$$\text{pH} = 10.24.$$

L'argile donne une suspension basique. Cette basicité peut être due aux sels solubles basiques notamment des carbonates, bicarbonates alcalins ou les silicates, qui rentrent généralement dans la composition des bentonites [58].

La quantité d'acide à utiliser pour l'activation d'une bentonite de $\text{pH} = 10.24$ serait plus importante que celle nécessaire à l'activation d'une bentonite de pH inférieur à 7. Nous en déduisons qu'il est préférable, quand cela est possible de travailler avec une bentonite naturelle ou une bentonite activée thermiquement. En outre, il est à signaler que du point de vue technologique, l'activation acide d'une bentonite, contenant beaucoup de carbonates, provoque la formation d'une épaisse couche de mousse dont l'élimination nécessite des mesures supplémentaires.

III.2.3 La colloïdalité

Les argiles humides ou en suspension aqueuse concentrée ont un aspect gluant lié à leur plasticité. Les particules de certaines argiles humides se présentent sous forme d'agrégats de grains très petits que l'on appelle micelles pour les composés colloïdaux. De manière à respecter l'électro neutralité du système, elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charge opposée aux charges électriques négatives qu'elles présentent, en suspension aqueuse, à leur surface.

Ces charges opposées se répartissent selon une double couche :

- Une couche fixe de faible épaisseur liée au solide,
- Une couche diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage.

La figure III.1 représente la micelle tapissée d'ions OH^- autour desquels gravitent les ions H^+ attirés par la charge négative de la surface du noyau.

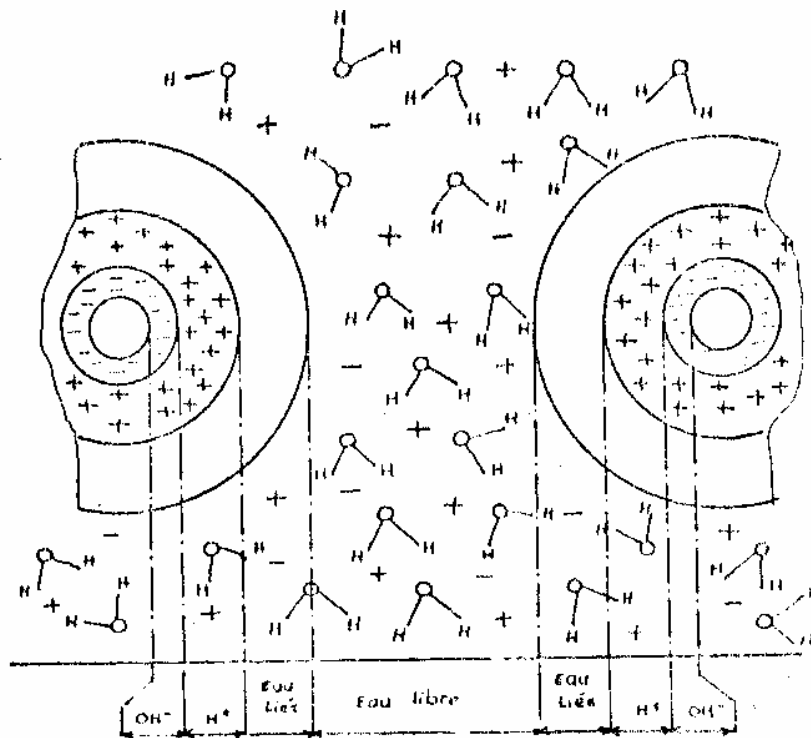


Figure III.1 : Représentation schématique de la micelle argileuse.

Dans le cas d'une montmorillonite, la charge est due d'une part, à la dissociation des groupes hydroxyles de bordure (phénomène intervenant pour 20% dans la charge globale des particules) et d'autre part, à des substitutions au niveau de la couche octaédrique, provoquant un déficit de charge [59].

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

Pour déterminer ce paramètre, il s'agit tout d'abord de mettre en suspension 4g d'argile sèche passée au tamis de 0,2 mm dans 100ml d'eau avec 0,2 g d'oxyde de magnésium. La suspension obtenue est laissée au repos pendant 24 heures. On détermine la colloïdalité par la formule suivante :

$$C = 100 - V \quad (III.2)$$

Avec

C : Colloïdalité en %

V : Volume de l'eau surnageant en ml.

100 : Volume de l'eau versée en ml.

Le résultat obtenu est :

$$\text{Colloïdalité} = 57\%$$

En comparant ce résultat avec ceux obtenus par d'autres chercheurs [18], nous pouvons dire que la colloïdalité peut être favorisée par la finesse des particules.

III.2.4 L'analyse granulométrique

Parmi les nombreuses méthodes utilisées en granulométrie, nous avons choisi la sédimentométrie. Cette dernière est un procédé dynamique permettant la séparation des fractions inférieures à 50 μm . Son principe est basé sur la dispersion puis la précipitation des particules argileuses au sein du fluide. La sédimentation des particules dispersées obéit à la loi de Stokes.

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

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

D'où

$$V = \frac{2}{9} \cdot R_p^2 \left(\frac{\rho_s - \rho_f}{\eta} \right) \cdot g \quad (\text{III.4})$$

Avec :

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

R_p : Rayon des particules (cm)

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

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

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

g : accélération de la pesanteur ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-2}$)

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

La méthode utilisée est la méthode de la pipette dite de ROBINSON (figure III.2) [60].

Nous avons dispersé 10g d'argile tamisée à 1mm dans 150ml d'eau distillée et 11ml de défloculant qui est le pyrophosphate de sodium à 4%.

La suspension obtenue est alors portée à ébullition

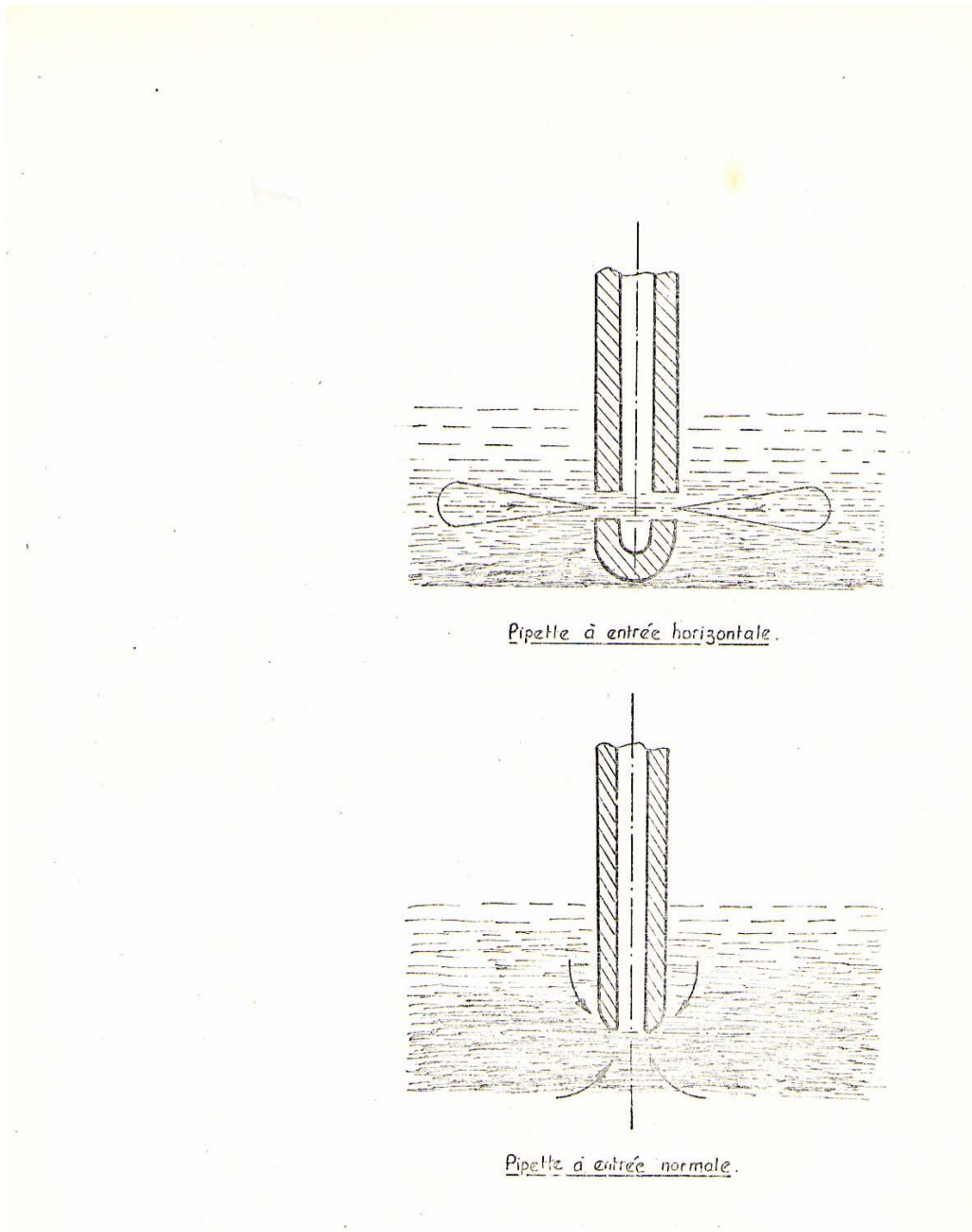


Figure III.2 : Pipette de ROBINSON et pipette à entrée normale.

- Séparation de la fraction supérieure à $500\mu\text{m}$

Après refroidissement, la suspension dispersée est versée sur le tamis $500\mu\text{m}$. Le refus du tamis qui représente la fraction comprise entre 1 et $0,5\text{ mm}$ est lavé sous un jet d'eau distillée.

- Séparation des autres fractions

Le liquide de lavage étant ajouté à la suspension, nous complétons le volume à 1 litre puis nous agitons énergiquement le contenu du cylindre pendant 2 à 3 minutes. Le cylindre de sédimentation est gardé dans un bain thermostaté. Le temps et la profondeur des prélèvements dépendent des dimensions des particules de la fraction [61]

La pipette de ROBINSON utilisée (figure III.2) pour les prélèvements entraîne par aspiration les particules se trouvant au voisinage du plan des orifices. Elle permet de prélever un volume quelconque de suspension à la profondeur désirée sans mettre en mouvement les tranches situées à d'autres profondeurs qui auraient pu être entraînées par turbulence comme dans le cas d'une pipette normale.

Après séchage à 105-110 °C des différentes tranches prélevées, nous calculons, pour chacune d'elles, la teneur en % à l'aide de la formule suivante :

$$X\% = \frac{(m - 0,0066)V_0 \cdot 100}{M.V} \quad (\text{III.5})$$

Avec

M : Masse de l'échantillon (g),

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

V : Volume prélevé (ml),

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

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

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

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

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

Dans ce matériau, nous voyons que la fraction inférieure à 2 μm prédomine sur toutes les autres.

Nous pouvons définir un diamètre dp des particules de la sphère équivalente ayant la même surface que la particule argileuse.

$$dp = \frac{\sum X_i}{\sum \frac{X_i}{d_i}} \quad (\text{III.6})$$

Avec :

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

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

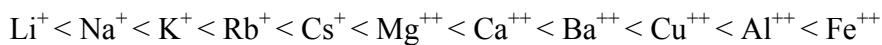
Le résultat obtenu est suivant :

$$dp = 3,05 \text{ } \mu\text{m.}$$

III.2.5 Détermination de la capacité d'échange cationique

a) Généralités

Les argiles présentent, comme de nombreuses autres substances (résines, gels colloïdaux, etc.), des propriétés d'échange. Ces propriétés de sorption sont directement liées à la structure des composés, en particulier à l'existence de lacunes ou d'espaces vides conduisant à une surface spécifique élevée. Ainsi, les argiles peuvent fixer tous les cations. Cependant, il existe un certain ordre d'affinité lié à la fois à la taille et à la charge des ions.



b) Technique expérimentale

L'échangeur est caractérisé par deux grandeurs essentielles :

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

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

La méthode utilisée est celle de SCHOLLENBERGER [58]. Cette méthode consiste à déplacer tous les cations par une solution normale d'acétate d'ammonium (pH = 7) dont l'excès est éliminé par une solution d'alcool éthylique à 95%. Cette première percolation permettra de déceler les éléments de type Mg^{++} , Na^+ , Ca^{++} et K^+ dosés par absorption atomique.

Dans la seconde percolation, le sel utilisé est le chlorure de potassium 1N. Ce second sel déplacera le précédent qui sera dosé pour la connaissance de la capacité totale d'échange [T]. La colonne de percolation est schématisée par la figure III.3.

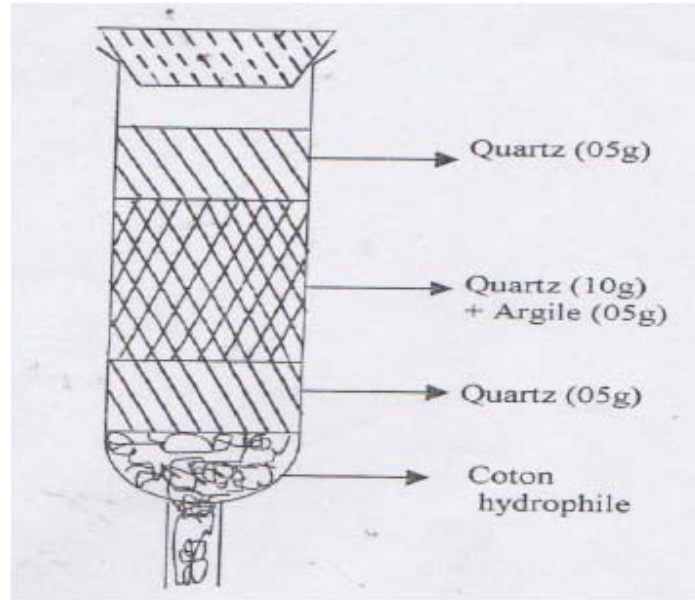


Figure III.3 : Préparation de la colonne de percolation.

c) Résultats expérimentaux et interprétation

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

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

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

Le magnésium est l'élément échangeable prépondérant dans l'argile ($Mg^{++} = 46.0$ meq/100g). Cette quantité est quatre fois plus grande que celle du calcium ($Ca^{++} = 11.0$ meq/100g). Pour les cations monovalents, nous constatons que l'élément le plus prépondérant est le sodium ($Na^{+} = 36.7$ meq/100g).

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

La capacité d'échange 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^{++} , Mn^{++} , ...

III.2.6 Détermination de la surface spécifique

a) Généralités

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une mono-couche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer, Emmett et Teller en 1938 (BET).

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

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

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

b) Méthode BJH d'adsorption et désorption

Le volume total des pores et la distribution en taille des pores, déterminés par la méthode BJH (Barrett –Joyner et Halenda) peuvent être calculés à partir des données des isothermes l'adsorption ou de désorption du gaz [62,63]. La distribution en taille des pores déterminés à partir des données de la désorption d'azote et de la distribution obtenue à partir de la phase de l'intrusion de porosimètre à mercure décrivent de la même façon la structure des pores.

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

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

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

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

➤ Calcul de la surface spécifique

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

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

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

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide (dite équation BET) permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche (V_m). La surface spécifique est calculée d'après l'équation BET [64] :

$$\frac{1}{Q\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{Q_m \cdot C} + \frac{C-1}{Q_m \cdot C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{III.7})$$

Avec :

Q : quantité adsorbée en mmol/g.

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

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

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

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

l'origine $\frac{1}{Q_m \cdot C}$ conduit à la détermination Q_m et C .

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

$$S_{BET} = Q_m N_a \delta \quad (\text{III.8})$$

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

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

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

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

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

Afin de mettre en évidence la microporosité, on fait appel à la méthode t-plot qui consiste à décrire l'épaisseur statistique (t), des couches adsorbées en fonction de la pression relative, P/P_0 . Le principe de cette méthode appliqué à la bentonite brute repose sur la comparaison de l'isotherme de l'échantillon étudié à celle d'un échantillon de référence non poreux à la même température: si le matériau étudié est non-poreux, alors la fonction $Q=f(t)$ est une droite passant par l'origine [65,63].

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

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

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0.5} \quad (\text{III.9})$$

c) Technique expérimentale :

Les isothermes d'adsorption de l'azote de l'échantillon de bentonite ont été obtenues sur un appareil TRISTAR 3000 (Micromeritics). Approximativement 0.74 g d'échantillon a été dégazé à 200° C pendant 24 heures sous un vide poussé. Une isotherme a été alors obtenue à la température de l'azote liquide (77.3K) (figure III.4). Sa transformée BET et la distribution de la taille des pores sont représentées respectivement par les figures III.5 et III.6. Cette dernière est déterminée à partir de la phase d'adsorption de l'isotherme d'adsorption de l'azote (méthode BJH).

La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode BET, dans le domaine $0.02 \leq P/P_0 \leq 0.35$. Le volume des micropores, la surface spécifique des micropores et la

surface externe, principalement la surface des méso pores ont été déterminés par la méthode t-plot [66,63]. La différence entre la surface spécifique BET et la surface spécifique externe est désignée comme étant la surface spécifique des micropores.

d) Calcul de surface spécifique par la méthode de BET

Nous traçons la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. L'allure de la courbe obtenue est schématisée par la figure III.4

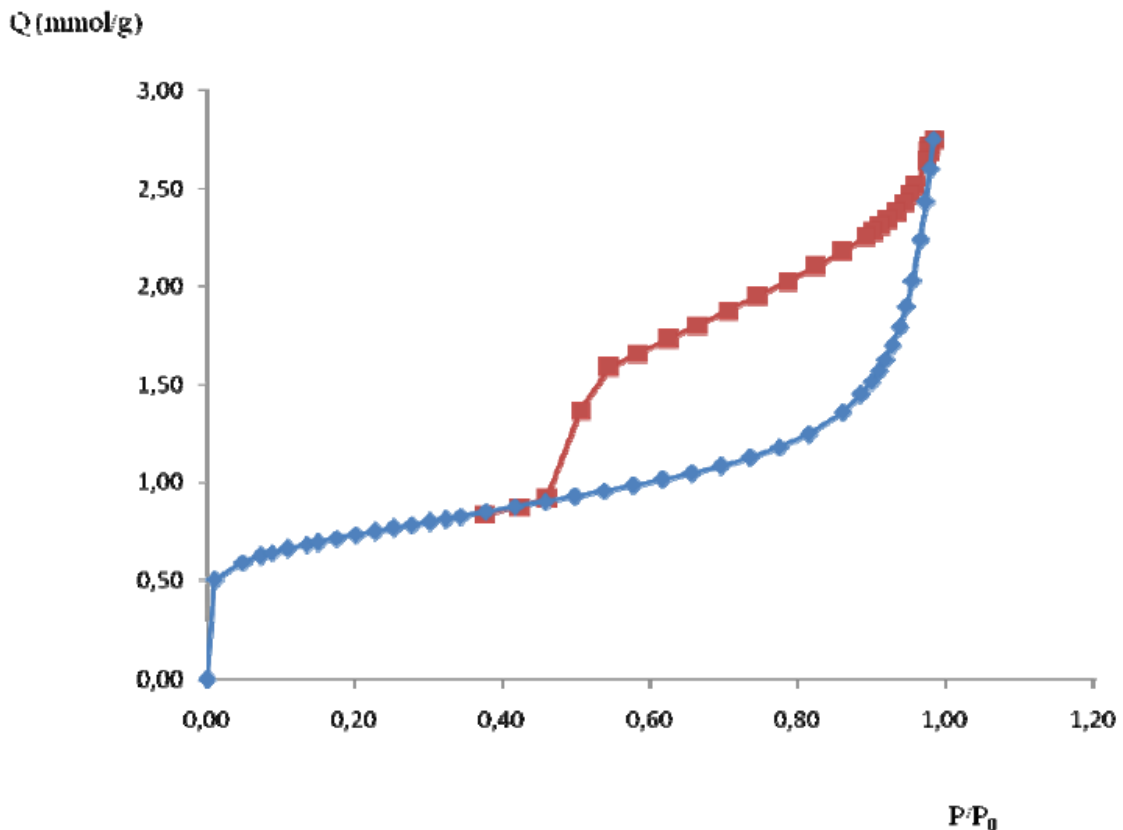


Figure III.4 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute.

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

$$\frac{1}{Q \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{Q_m \cdot C} + \frac{C-1}{Q_m \cdot C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{III.10})$$

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

$$0.02 \leq \left(\frac{P}{P_0}\right) \leq 0.35 .$$

Le tableau III.3 regroupe les valeurs nécessaires à ce tracé schématisé par la figure III.5.

Tableau III.3 : Transformée BET

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

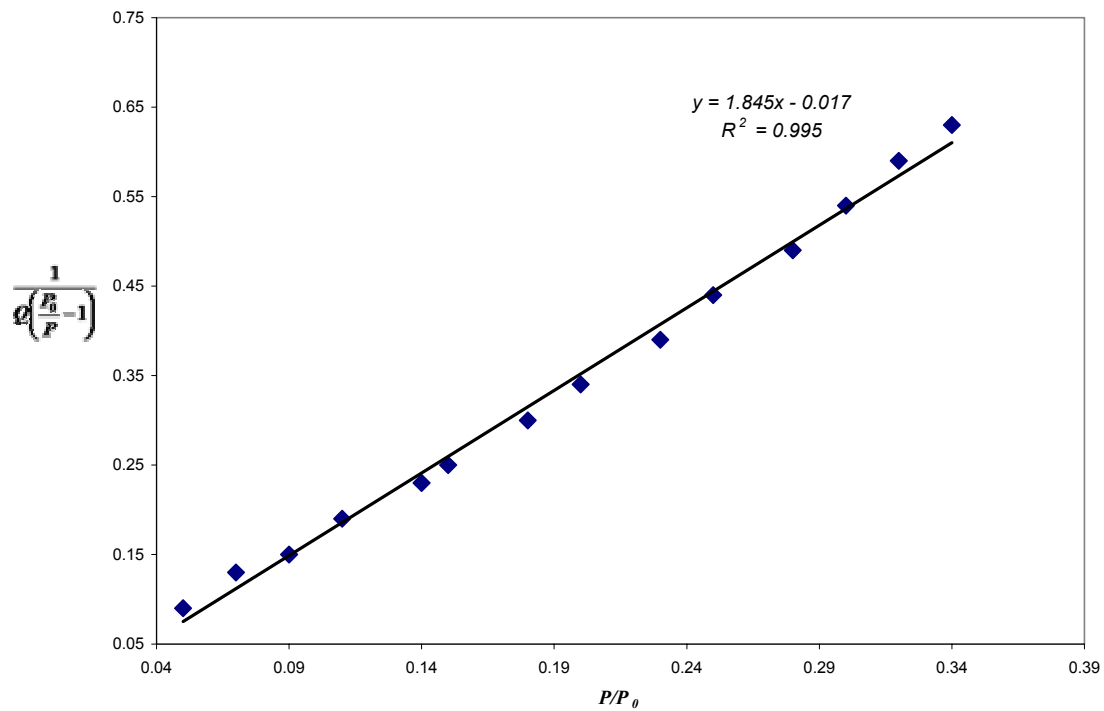


Figure III.5 : Transformée BET

L'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m \cdot C}$ nous donne une valeur de -0.017. La détermination de la pente de cette droite donne une valeur $\frac{C-1}{Q_m \cdot C}$ égale à 1,845. Nous obtenons alors $C = -121.67$ et $Q_m = 0.55 \text{ mmol/g}$.

La surface spécifique a calculée par l'équation III.8 et nous trouvons :

$$S_{BET} = 56.44 \text{ m}^2 / \text{g}$$

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

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

caractéristiques	Grandeurs	Valeurs
Surface (m^2/g)	Surface spécifique à $p/p_0 = 0.293$	55.88
	Surface spécifique BET	56.44
	Surface spécifique externe	25.55
	Surface des micropores	30.89
	Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des pores	42.11
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des pores	68.07
Volume (cm^3/g). 10^3	Volume des micropores par t-plot	24.3
	Volume de pore cumulé par adsorption BJH des pores	89.49
	Volume des pores cumulé par désorption BJH des pores	100.27
Taille des pores (Å)	Diamètre moyen des pores par adsorption BJH	85.01
	Diamètre moyen des pores par désorption BJH	58.92

e) Conclusion

Les valeurs résumées dans le tableau III.4, et qui caractérisent les propriétés micro structurales de la bentonite brute montrent que ce matériau est méso poreux ; car nous avons un faible volume microporeux de $24.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, et une surface spécifique égale à $56.44 \text{ m}^2/\text{g}$.

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

Les isothermes de type IV, comme c'est le cas de l'échantillon de bentonite étudiée, sont observées pour des solides ayant des pores compris entre 15 et 1000 Å. Une

propriété caractéristique, est que la branche d'adsorption de l'isotherme n'est pas la même que la branche de désorption de l'isotherme et une boucle d'hystérésis est observée.

III.3 Analyse chimique et structurale

III.3.1 Analyse chimique par la fluorescence X

a) Principe

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

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

b) Résultats expérimentaux et interprétation :

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

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

Tableau III.5 : Analyse chimique par fluorescence X.

N°	Nom échantillon (1-20)	Perte au feu (%)	Somme des conc. (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
1	Bentonite	14.32	99.99	48.09	12.80	0.52	8.22	0.21	0.83	2.02	0.02	0.36	12.60

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

- Le rapport SiO₂/Al₂O₃ de la bentonite égal à 3.75 peut être expliqué par la grande teneur en SiO₂ (silice libre). La montmorillonite, dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2:1), a par ailleurs une teneur en silice très importante, ce qui conduit à un rapport massique SiO₂/Al₂O₃ entre 2 et 4 [67].

- 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.

Nous avons réitéré cette manipulation pour l'échantillon naturel. Ce dernier est en fait l'échantillon à l'état brut mais simplement débarrassé de sa fraction grossière par sédimentation et en gardant la fraction argileuse dans son état naturel (sans modification de l'espace interfoliaire par échange ionique). Cette argile naturelle est obtenue par sa mise en suspension dans de l'eau déionisée. Dans la suspension, le rapport solide liquide est d'environ 1/10. La suspension est soumise au lavage sous agitation pendant 4 à 5 heures. Elle est ensuite versée dans des éprouvettes et laissée au repos pendant 2 heures.

La séparation de la phase argileuse de la fraction grossière qui reste au fond se fait par siphonage. La suspension récupérée est ensuite centrifugée à 4500 t/mn pendant 20 minutes. Ce cycle est répété deux fois. A la fin, la fraction supérieure récupérée est séchée à l'étuve sous 105-110⁰C. L'argile séchée est gardée dans un dessiccateur. L'analyse chimique de cette argile à l'état naturel a donné les résultats ci-dessous (tableau III.6).

Tableau III.6 : Analyse chimique par fluorescence X de l'argile à l'état naturel.

N°	Nom échantillon (1-20)	Perte au feu (%)	Somme des conc. (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
1	Bentonite naturelle	15.89	99.98	45.33	13.20	0.19	9.10	0.18	0.79	1.99	0.01	0.29	13.01

III.3.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

a) Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est une technique quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde

auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Cette technique présente des avantages inhérents par rapport à la spectroscopie dispersive :

- en IRTF, toutes les fréquences de la radiation IR émise sont reçues par le détecteur simultanément. Au contraire, dans les spectromètres classiques, le spectre est enregistré en mesurant l'intensité pour chaque nombre d'onde sélectionné par le monochromateur. L'enregistrement d'un spectre est donc beaucoup plus rapide en IRTF.

- Les ouvertures des faisceaux utilisés en IRTF sont plus larges que celles permises par l'emploi d'un monochromateur. L'intensité reçue par le détecteur est donc supérieure, ce qui améliore le rapport signal/bruit.

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

b) Technique expérimentale

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

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

c) Interprétation des résultats

La figure III.6 présente le spectre infrarouge de l'échantillon de bentonite étudiée. Nous remarquons la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines

Groupements OH :

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

• La bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée. La bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3440 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations

d'élongation des groupements OH⁻ de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3640 cm⁻¹) soit à 2 Al (3620 cm⁻¹).

- Les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande 3440cm⁻¹
- La bande centrée vers 1630 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets.

Liaisons Si-O

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

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

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

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

Liaisons Si-O-M(VI)

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

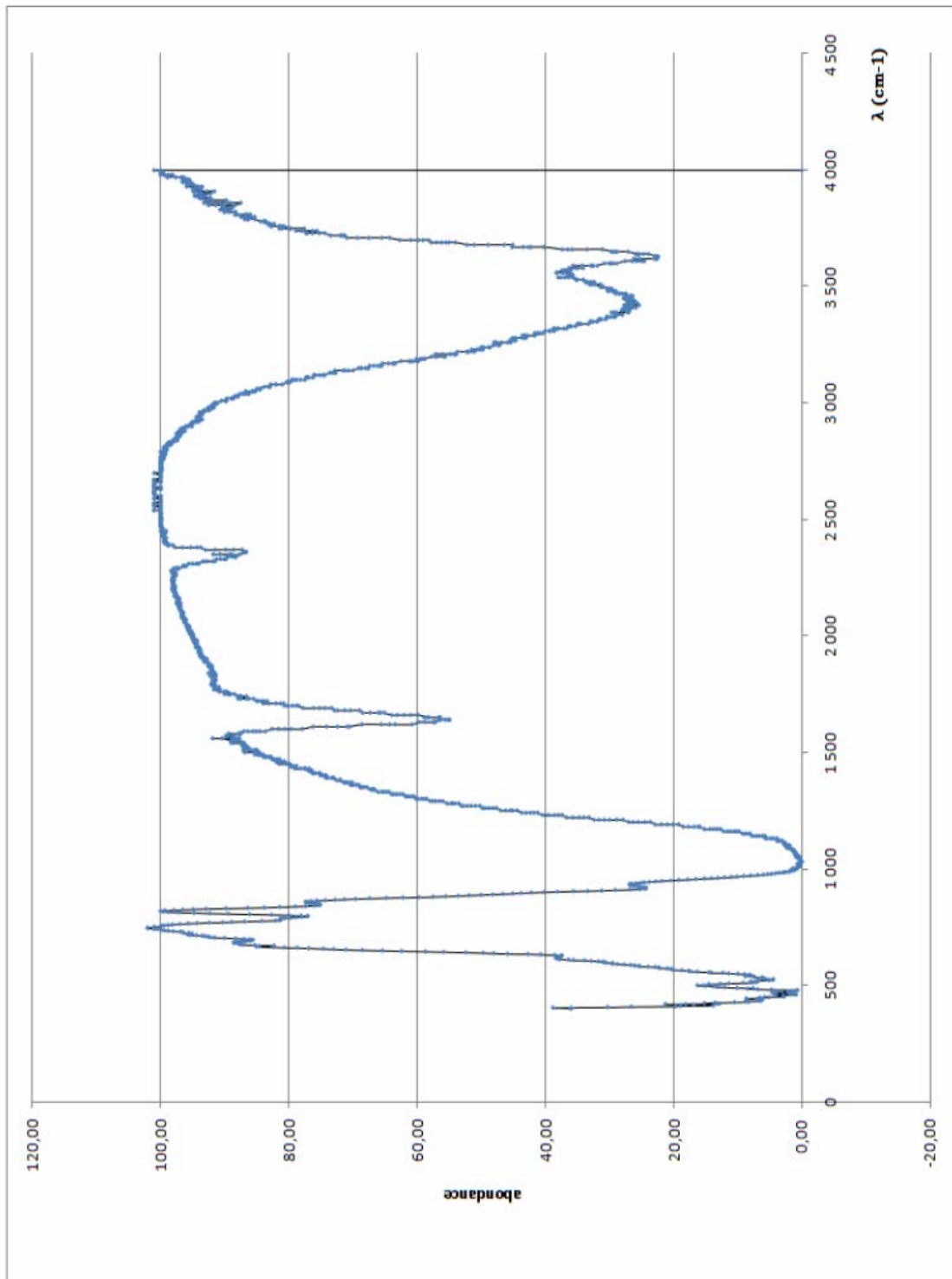


Figure III.6: Spectre-Infra Rouge de la Bentonite brute

III.3.3 Diffraction aux rayons X (DRX)

a) Principe d'analyse

L'analyse minéralogique d'une matière première permet d'identifier les espèces minérales (ou composés chimiques) qui la constituent. L'analyse des minéraux argileux a été faite par diffraction des rayons X (DRX). L'identification des phases a été réalisée à l'aide des fichiers ASTM.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. On utilise un rayonnement électromagnétique en cuivre dont la longueur d'onde est $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$. Ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émission de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{III.11})$$

Où

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

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

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

θ : Angle de diffraction (°)

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

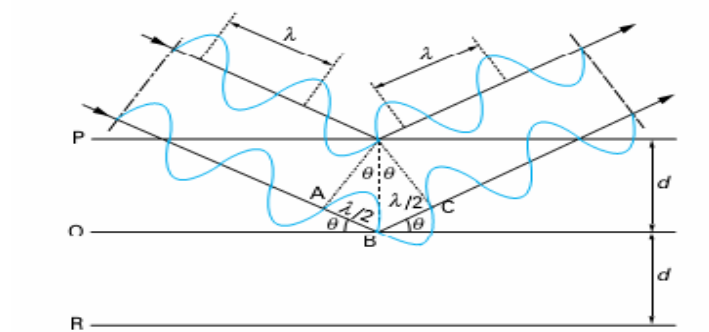


Figure III.7 : Principe de la diffraction

Les angles de diffraction et distances inter-réticulaires de quelques phases argileuses et impuretés selon la norme ASTM sont représentés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses et des impuretés selon la norme ASTM.

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

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

b) Appareillage et conditions expérimentales

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

Les paramètres de mesures sont :

- Tension / intensité : 40KV/55mA ;
- Radiation αK du cuivre : 1.54056Å ;

- Filtre : Nickel ;
- Balayage en 2θ : de 0 à 100° ;
- Step size en 2θ : 0.03° ;
- Température d'analyse : 25°C .

c) Résultat de l'analyse et Traitement du spectre et identification des minéraux argileux

Le spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute est montré sur la figure III.10.

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

L'utilisation des normes ASTM, nous a permis d'identifier les phases argileuses et les impuretés composant la bentonite brute. L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute révèle la présence des minéraux suivants : Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

Le tableau III.7 montre les angles de diffraction et les distances réticulaires de chaque composant. D'après ces résultats de la diffraction des rayons X, les phases cristallines majeures contenues dans la bentonite brute sont les minéraux suivants: la montmorillonite (M) et le quartz (Q) : SiO_2 .

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

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

Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à ($d=3,34\text{\AA}$, $2\theta= 26.72^\circ$) et à ($d=4,24\text{\AA}$, $2\theta=20.91^\circ$) comme impureté majeure dans la bentonite brute. La calcite à ($d=2,99\text{\AA}$, $2\theta=29.89^\circ$) et ($d=2,28\text{\AA}$, $2\theta=39.54^\circ$) existe en très

faible quantité sur l'échantillon. Les réflexions à ($d=4,04 \text{ \AA}$, $2\theta=22.00^\circ$) et à ($d=1,54 \text{ \AA}$, $2\theta=60.04^\circ$) sur le spectre prouvent la présence de dolomite.

Tableau III.8 : Identification des différents minéraux argileux de l'échantillon.

Intensité	2θ	d_{hkl} exp	d_{hkl} ASTM	Plans hkl	Nature des phases
7999.32	26.72	3.33	3.35	101	Q
3074.71	19.91	4.45	4.47	110,020	M
2329.32	20.91	4.25	4.23	320,221	Q
815.12	22.00	4.04	4.02	101	D
699.46	23.60	3.67	3.76	20	M
453.71	25.84	3.45	3.44	005	M
1567.8	27.77	3.21	3.19	114	M
1301.43	34.95	2.57	2.58	006-100	M-I
961.03	36.59	2.45	2.45	113	Q
456.5	39.54	2.28	2.27	113	C
407.37	42.52	2.12	2.16	007	M
504.1	54.91	1.67	1.69	133	I
516.44	60.04	1.54	1.54	211	D
765.61	62.04	1.49	1.49	060	M
426.56	68.32	1.37	1.37	203	Q
421.85	25.80	3.45	3.44	005	M
338.66	29.89	2.99	2.99	104	C

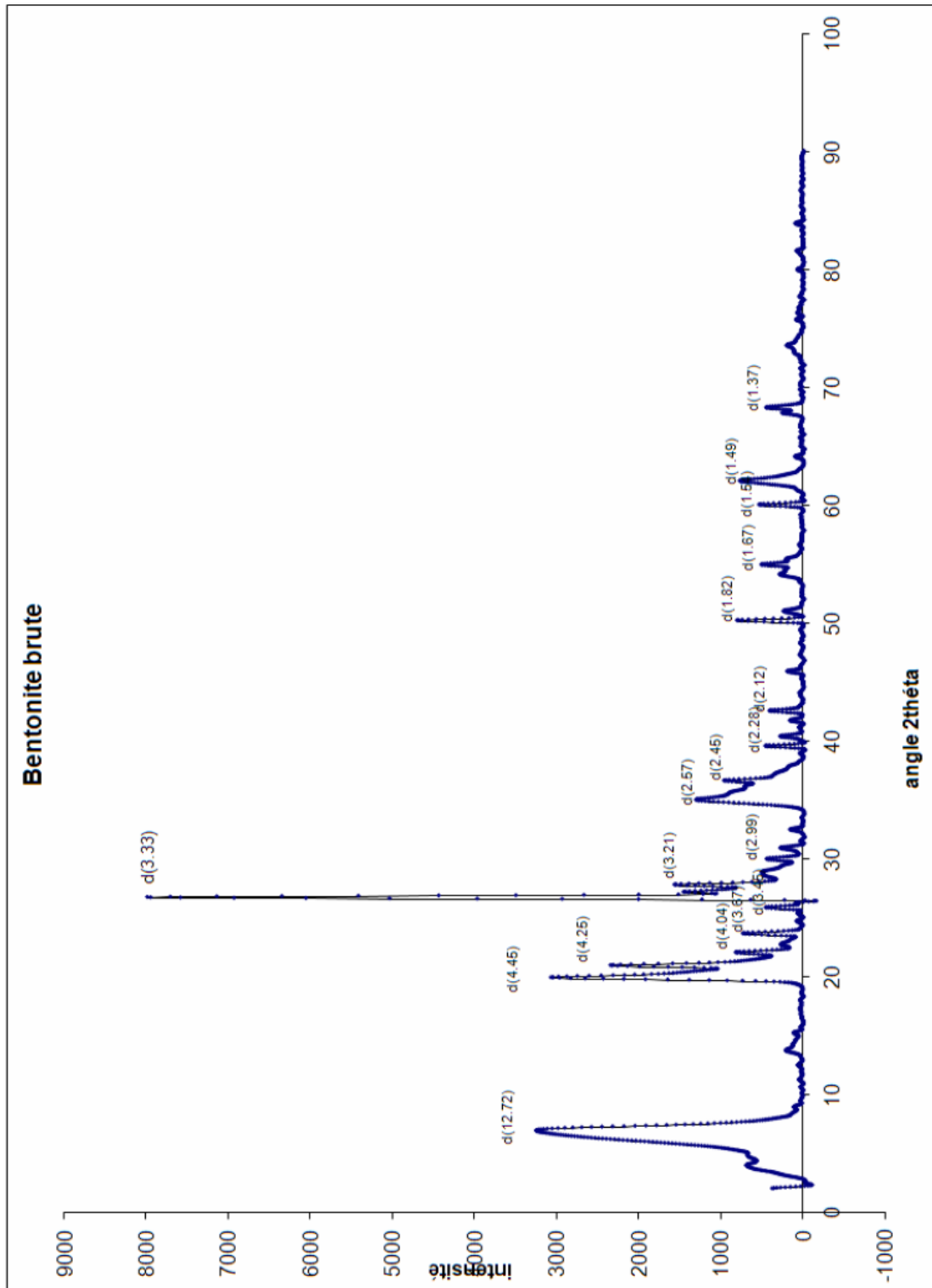


Figure III.8 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute

L'identification de notre bentonite a été faite par comparaison avec 5 minéraux de référence de type montmorillonite donnés dans le tableau III.9, selon la méthode de «HANAWALT» [68].

Tableau III.9: les types de Monmorillonite

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

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

d) Conclusion

Le diffractogramme de la bentonite brute nous montre que le minéral argileux prépondérant est la montmorillonite. Elle est caractérisée par un pic intense aux environs de l'angle ($2\theta=19.90^\circ$ $d= 4.48 \text{ \AA}$) et une série de pics d'intensité variable présentés dans le tableau III.8.

III.3.4 L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG)

a) Généralités

▪ L'analyse thermogravimétrique (TGA)

Elle consiste à suivre la perte en poids d'un minéral argileux en fonction de la température de chauffe :

- perte de l'eau adsorbée, généralement vers 80-90°C, correspondant à une perte en poids de 1%;
- perte de l'eau zéolitique, i.e. l'eau comprise dans les canaux des argiles fibreuses, il s'agit d'une quantité fixée et limitée se produisant vers 100-150°C;

- perte de l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire, disposée en 1 ou 2 couches, vers 100-200°C;

- perte des ions OH^- de la structure (eau cristalline), débutant à partir de 500°C.

▪ **L'analyse thermique différentielle (TDA)**

Elle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un minéral est chauffé (figure III.11). Les variations de température sont reportées en fonction du temps et de la température. La courbe enregistre les pertes d'eau (réactions endothermiques généralement, - sur la figure III.11) mais aussi les recristallisations et les recombinaisons (réactions exothermiques, + sur la figure III.11).

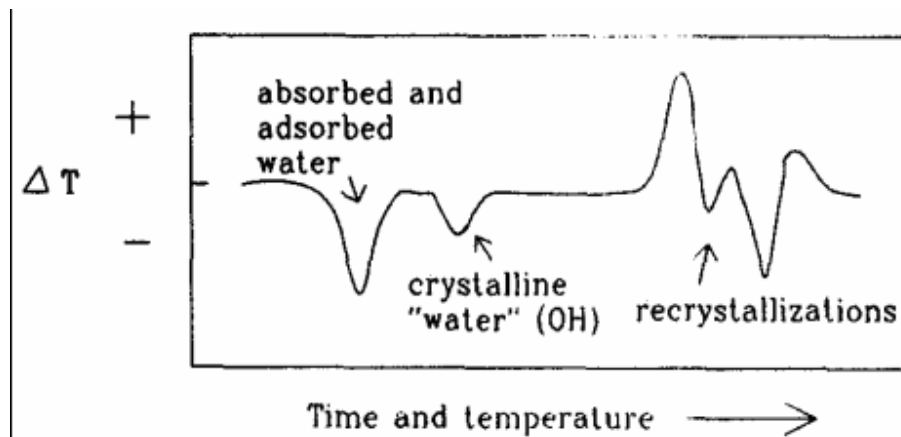


Figure III.9 : Mesure des variations de la température lors d'une analyse thermique différentielle [69].

b) Technique expérimentale :

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

-De température (T)

-D'analyse thermogravimétrique (ATG).

-D'analyse thermique différentielle (ATD).

-De la dérivée de l'ATG par rapport au temps (DTG).

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

c) Résultats expérimentaux et interprétation

c.1) Analyse thermique différentielle (ATD)

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

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

Le second est dû à la deshydroxylation. Il se manifeste sous forme d'un pic à partir de 500°C dans les minéraux à 7 A⁰ et à plus haute température dans les minéraux à 10 A⁰ pour lesquels la couche octaédrique est interne.

La figure III.12 représente le thermogramme de notre échantillon argileux. Cette courbe thermo différentielle fait apparaître les accidents caractéristiques des minéraux argileux.

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

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

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

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

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

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

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

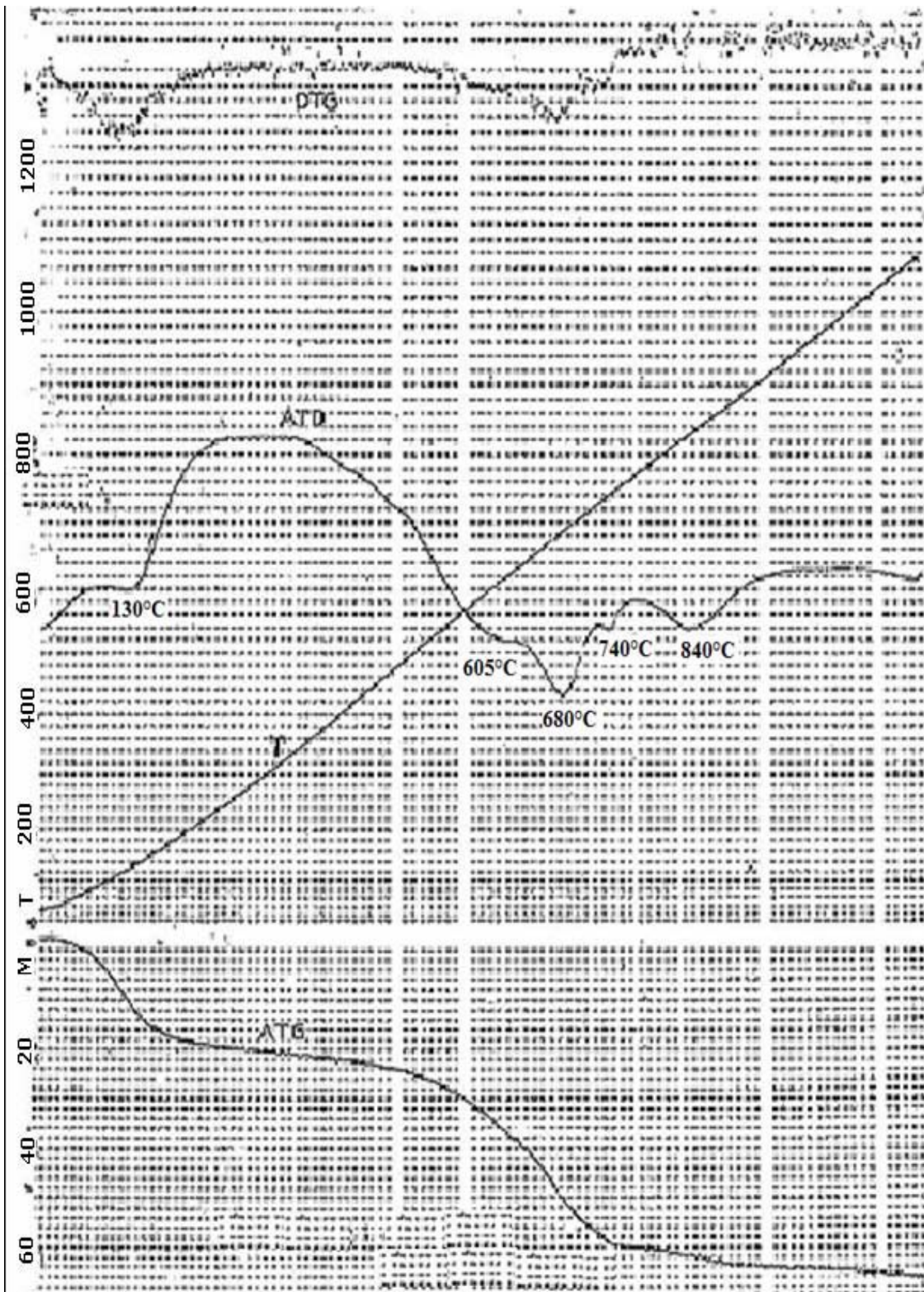


Figure III.10: Analyse thermique de la bentonite naturelle

c.2) Analyse thermogravimétrique (ATG)

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

Le départ de l'eau de constitution s'amorce aux environs de 350°C et se prolonge jusqu'à 770°C. Cette perte d'eau est de l'ordre de 5,58%. Le tableau III.10 représente les résultats de l'analyse thermique (ATG et ATG) de notre Bentonite.

Tableau III.10: Résultats de l'analyse thermique de l'échantillon de notre Bentonite.

Minérale	Première inflexion		Deuxième inflexion		Troisième inflexion
	T° de déshydrations (°C)	Perte en eau (%)	T° de déshydrations (°C)	Perte en eau (%)	T° de déshydrations et de destruction du réseaux cristallin (°C)
Montmorillonite	20-350	3.16	640-740	5.58	819-920
Illite			530-620		720-760

d) Conclusion:

Cette analyse nous a permis de déterminer la stabilité thermique de notre Bentonite naturelle. Elle a surtout permis de déterminer le taux d'eau de constitution dans la phase argileuse. En outre, l'examen de la figure III.12 nous amène à faire les constatations suivantes :

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

III.2.5 Conclusion

Plusieurs conclusions peuvent être tirées à partir des résultats obtenus à travers les essais effectués dans ce chapitre.

- Les analyses physico-chimiques effectuées sur l'échantillon d'argile, montrent qu'il s'agit bien d'une montmorillonite.
- Notre échantillon est relativement plus lourde (2.75 g/cm³). Cela peut être dû à une concentration élevée en carbonates,

- La détermination des cations échangeables montre que les éléments échangeables prépondérants sont le Magnésium et le Sodium.
- La valeur du pH de la suspension argileuse (pH = 10.24) peut être attribuée à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux.
- La composition chimique déterminée à partir des différents oxydes dans l'échantillon montre qu'il s'agit d'une bentonite magnésique.
- 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 10⁻³ cm³/g, le diamètre des pores calculé par la méthode BJH est égal à 85 Å, ce qui montre qu'il s'agit d'un matériau méso poreux.

La bentonite a été aussi caractérisée par différentes techniques (DRX, IR, ATG... etc.) et les résultats obtenus montrent que :

- La DRX montre des pics intenses caractéristiques de la montmorillonite, notamment aux valeurs ($d = 4.46\text{Å}$, $2\theta = 19.91^\circ$), ($d = 3.19\text{Å}$ et $2\theta = 27.77^\circ$) et ($d = 3.76\text{Å}$ et $2\theta = 23.60^\circ$).
- La spectroscopie infrarouge présente des bandes de vibrations très caractéristiques des montmorillonites comme les élongations O-H entre 3200-3800 cm⁻¹, avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3440 cm⁻¹, Si-O à 1040 cm⁻¹. Les vibrations Al^{VI}-OH se manifestent à 920 cm⁻¹, et celles dues aux vibrations de déformation Si-O-Al^{VI} et Si-O-Mg^{VI} à 528 et 478 cm⁻¹.
- La prépondérance de la montmorillonite est révélée aussi par les pics d'ATD dans les intervalles de température [20, 350] avec un maximum à 130°C, [640, 740] avec un maximum à 680°C et [810, 920] avec un maximum à 840°C.

Chapitre IV

ACTIVATION DE LA BENTONITE

IV.1 Introduction

A l'état brut, la plupart des sorbants naturels ont des capacités sorptionnelles qui pourraient éventuellement être améliorées par traitement chimique ou par traitement thermique.

IV.2 Techniques d'activation

Au cours de cette étape de notre travail, nous avons fait subir à l'échantillon argileux deux types de traitement :

- Un traitement chimique par attaque à l'acide sulfurique à diverses concentrations,
- Un traitement thermique sous diverses températures.

Le choix de ces modes d'activations nous a été fixé par les résultats de travaux antérieurs [69,70] qui laissent prévoir un accroissement de la capacité sorptionnelle des bentonites.

VI.3. Choix des facteurs de variations

Notre but étant également de déterminer les conditions optimales d'activation, nous avons fait varier les paramètres suivants :

- Pour l'activation acide, nous avons utilisé l'acide sulfurique à des concentrations de 3, 5, 8, 13, 19, 23 et 36 %. La température d'activation a été fixée à $T = 98^{\circ}\text{C}$.
- Pour l'activation thermique, nous avons expérimenté les valeurs suivantes : 100, 120, 160, 180, 200, 250 et 300°C .

La durée d'activation pour les deux types d'activations a été fixée initialement à 6 heures.

IV.4 Activation de la bentonite en laboratoire**IV.4.1. Préparation préalable de l'argile**

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

IV.4.2. Appareil d'activation acide et mode opératoire

Dans un réacteur de 1 litre muni d'un réfrigérant, d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre (figure IV.1), nous introduisons la bentonite ainsi préparée et séchée à $105-110^{\circ}\text{C}$ puis la solution acide.

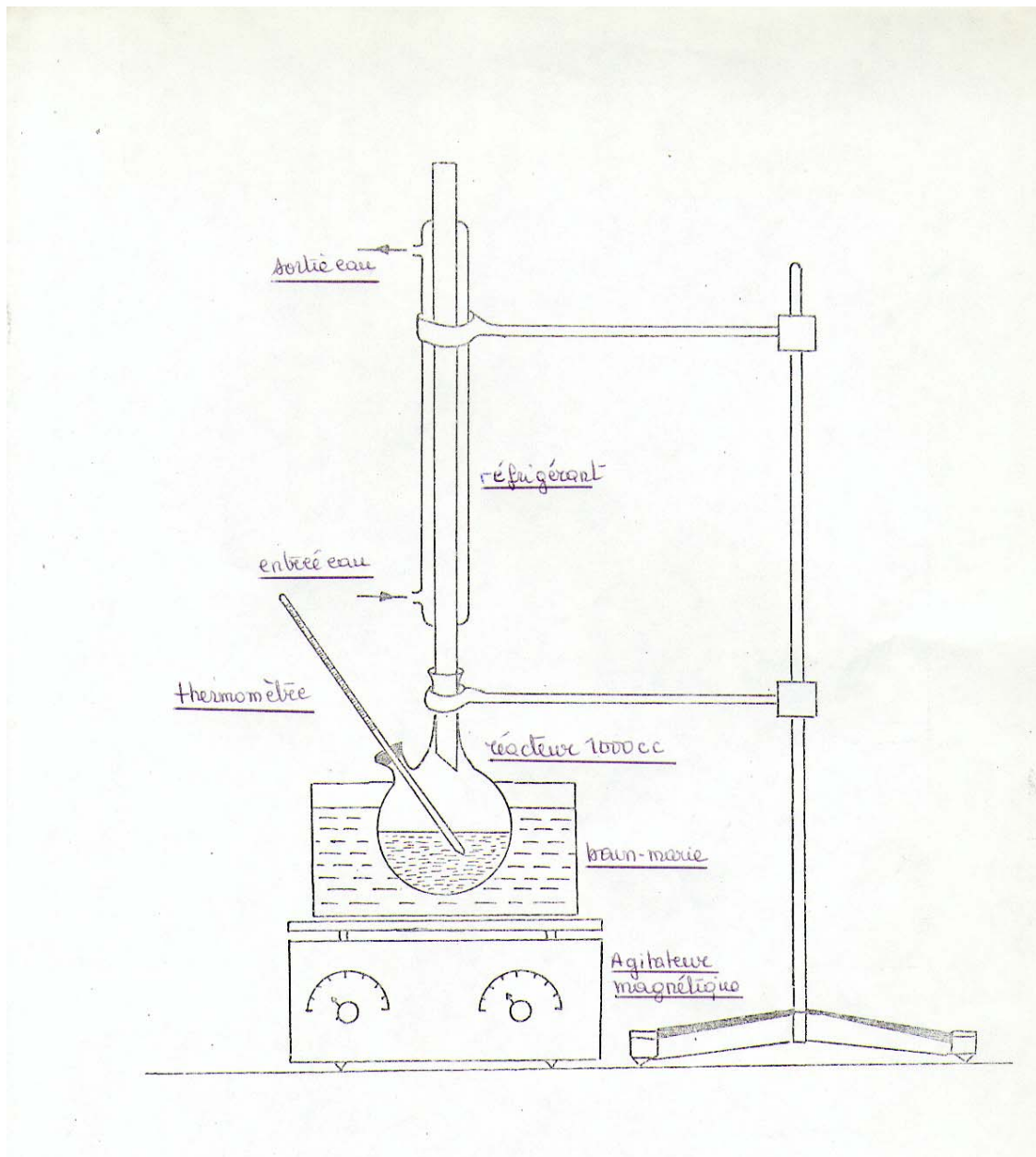


Figure IV.1 : Montage expérimental d'activation acide de la bentonite

Le mélange liquide-solide est porté à une température d'environ 98°C , température que nous tentons de maintenir constant durant tout le processus d'activation acide. L'agitation du mélange a été maintenue constante pendant toute la durée du traitement pour éviter qu'une attaque locale trop vive ne détruise les minéraux argileux.

Le temps de contact, initialement fixé à 6 heures, est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 98°C environ. La bentonite activée est par la suite filtrée puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des anions (SO_4^{2-})

introduits par ce traitement acide soient éliminés. Nous l'avons vérifiée par action d'une solution saturée de chlorure de Baryum (BaCl_2) sur le filtrat.

L'absence de précipité blanc de BaSO_4 indique que les ions SO_4^{2-} introduits par cette activation sont éliminés.

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

IV.4.3. Activation thermique

Nous avons fait subir à l'argile un traitement thermique à des températures variant de 100 à 300 °C. La vitesse de chauffe a été de 5°C/mn et le temps de chauffe a été fixé à 6 heures.

IV.5. Détermination des paramètres optima d'activation

Pour chacun des paramètres des deux types d'activation étudiés (concentration en acide et températures d'activation thermique), nous avons tenté de déterminer le point où le taux de Ni^{++} fixé est maximum. Pour ce faire, nous avons expérimenté tous ces paramètres avec une solution aqueuse de Ni^{++} à 100 mg.l⁻¹.

Le temps de contact bentonite – solution de nickel a été arbitrairement fixé à 8 heures, les quantités de bentonite naturelle et bentonite activée à 1g et la solution de nickel à traiter à 200 ml. Tous les essais ont été réalisés sous agitation continue de 250 tr/mn.

Les résultats obtenus sont mis en évidence par les tableaux VI.1, IV.2 et matérialisés par les figures IV.2 et IV.3.

Tableau IV.1 : Influence de l'activation thermique de l'argile Roussel sur sa capacité sorptionnelle

T (°C)	Qe(mg.g ⁻¹)
105	18,44
120	18,65
160	18,60
180	18,12
200	17,30
250	15,74
300	15,30

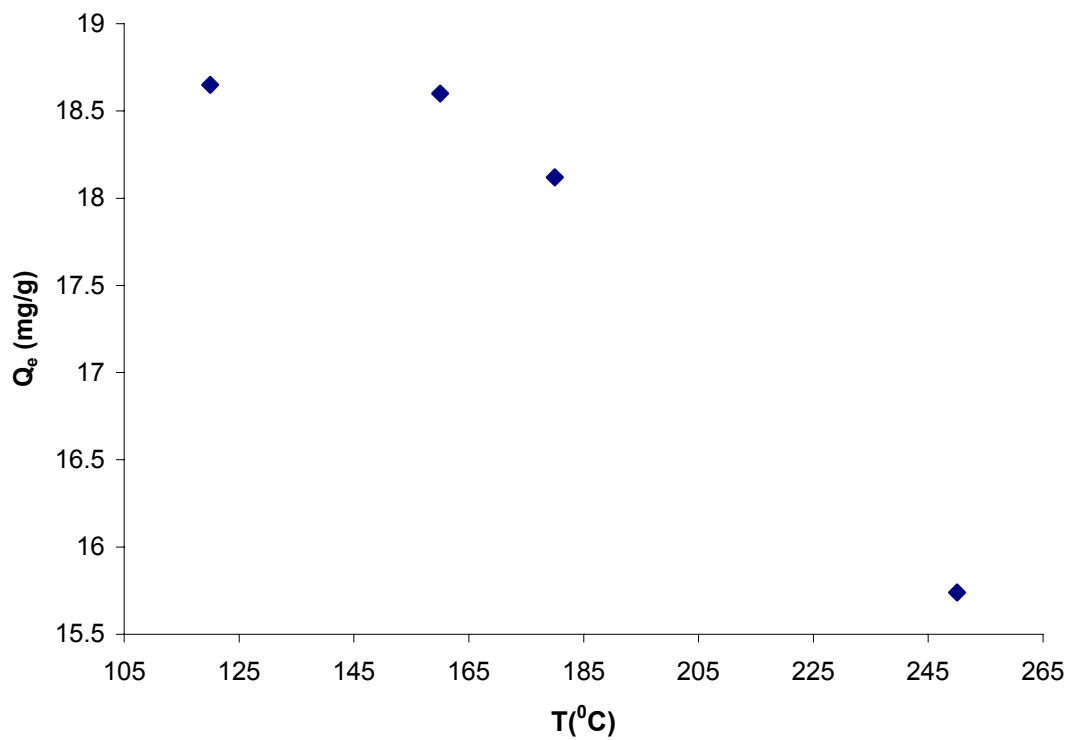


Figure IV.2 : Fixation du cation Ni⁺⁺ de concentration initiale 100mg.l⁻¹ sur la bentonite Roussel activée thermiquement

Tableau IV.2 : Fixation du cation Ni⁺⁺ de concentration initiale 100mg.l⁻¹ sur la bentonite Roussel activée avec H₂SO₄

Concentration massique en H ₂ SO ₄ (%)	Q _e (mg.g ⁻¹)
0	18,44
3	16,06
5	15,39
8	14,86
13	14,61
19	14,30
23	14,22
36	14,20

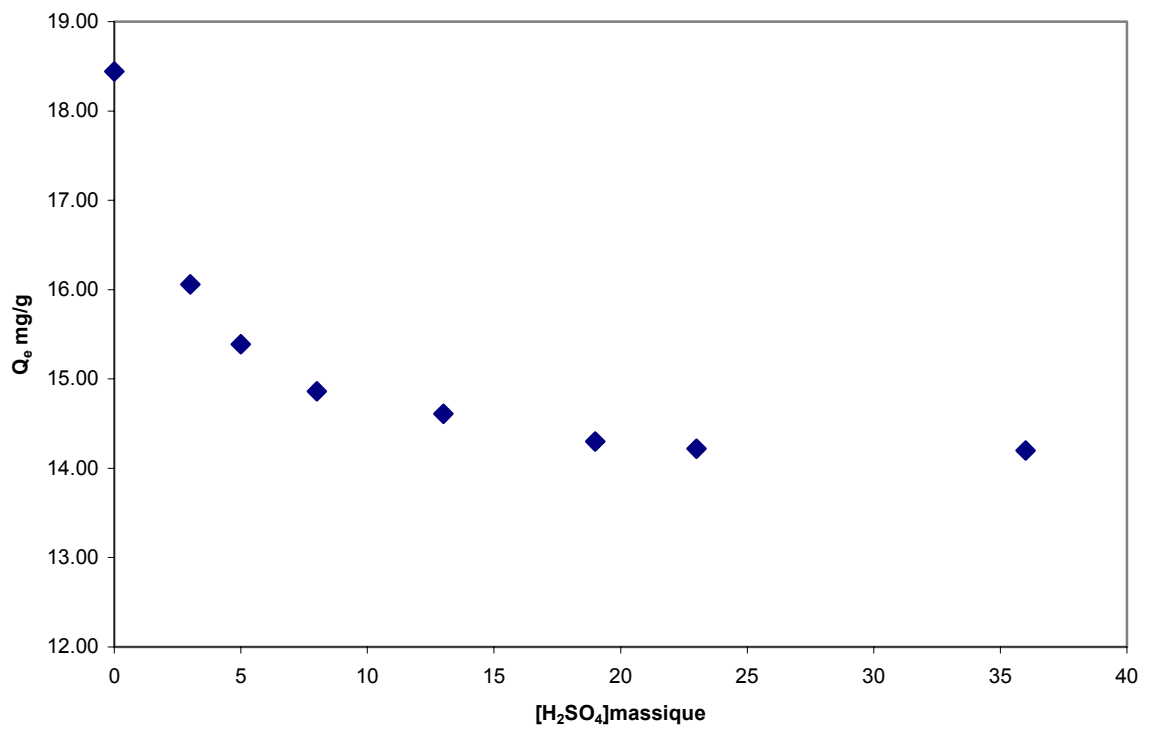


Figure IV.3 : Fixation du cation Ni⁺⁺ de concentration initiale de 100mg.l⁻¹ sur la bentonite Roussel activée avec H₂SO₄ à différentes concentrations

L'allure de la courbe de la figure IV.2 montre que la bentonite activée à une température comprise entre 120 et 160 °C est celle qui présente la plus grande capacité d'échange. Cet accroissement peut être justifié par l'élimination, dans ce domaine de température, d'une partie des molécules d'eau adsorbée. Ce départ d'eau entraîne la libération de positions d'échange. Les valeurs décroissantes de l'activité de l'argile, que nous obtenons par la suite, seraient éventuellement la conséquence directe de la destruction progressive de la structure cristalline de l'argile avec l'élévation de température. Vu la faible différence existante entre la quantité de nickel fixée sur la bentonite séchée à 105-110°C ($Q_e=18,44 \text{ mg.g}^{-1}$ et celle fixée sur l'argile activé dans l'intervalle de température 120-160°C. $Q_e = 18,60-18,65 \text{ mg.g}^{-1}$), il sera donc plus économique de travailler avec une bentonite naturelle.

La figure IV.3 met en évidence une courbe qui montre que la quantité de nickel fixée par la bentonite naturelle est la plus grande. Cette quantité est de $18,44 \text{ mg.g}^{-1}$ ce qui correspond à 92% de nickel fixé sur l'argile

Nous tenterons d'expliquer cela, par le remplacement facile des cations échangeables de la bentonite naturelle par le nickel. Ceci peut être dû au caractère faible des liaisons liant ces cations échangeables au réseau cristallin de l'argile.

Lorsque nous activons la bentonite avec l'acide sulfurique, nous constatons une diminution de l'activité de ce solide, entre 0 et 3 % en acide sulfurique, la pente est très accentuée. Le passage d'une concentration nulle en acide à une concentration de 3 % suffit pour diminuer de façon appréciable l'activité de l'argile. En effet de 0 à 3 % en acide, la concentration finale en Ni^{++} de la solution à traiter passe de $18,44 \text{ mg.g}^{-1}$ à $16,06 \text{ mg.g}^{-1}$. Entre 3 et 19 % en H_2SO_4 , la diminution de l'activité de la bentonite y est moins prononcée. Nous passons d'une concentration finale en Ni^{++} de $7,80 \text{ mg.l}^{-1}$ à $19,70 \text{ mg.l}^{-1}$ respectivement. Au delà de 19 %, la capacité sorptionnelle de l'argile diminue très lentement. Tous ces phénomènes seraient causés par la destruction de la structure cristalline de la bentonite, destruction déjà appréciable après une activation avec H_2SO_4 à 3% seulement.

Au fur et à mesure que l'attaque acide devient de plus en plus forte (concentration en acide élevée), l'effondrement du réseau cristallin se poursuit.

Les conséquences directes d'un tel processus sont :

- L'élimination d'une grande quantité de sites d'échange,
- L'augmentation de la surface spécifique du fait de la dissolution d'hydroxydes de fer, carbonates...

Le premier processus, serait à notre sens, celui qui dominerait le plus.

La surface spécifique BET de l'argile Roussel passe de $56,44\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ à l'état naturel à $72\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ à l'état activé par H_2SO_4 à 3%.

- Nous avons en outre déterminé la composition chimique de l'argile activée avec H_2SO_4 5%. Les résultats obtenus confortent les hypothèses émises (dissolution d'hydroxydes de fer, carbonates...).

Tableau IV.3 : Analyse chimique par fluorescence X.

N°	Nom échantillon (1-20)	Perte au feu (%)	Somme des conc. (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	K_2O (%)	Na_2O (%)	P_2O_5 (%)	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)
1	Bentonite naturelle	14.32	99.99	48.09	12.80	0.52	8.22	0.21	0.83	2.02	0.02	0.36	12.60
2	Bentonite activée avec H_2SO_4 5%	16,02	99,42	56,50	11,55	-	7,02	-	0,52	0,50	-	0,30	7,01

Les résultats mis en relief par la figure IV.2 montrent qu'avec l'activation de l'acide, nous assistons à un effondrement du réseau cristallin de notre argile.

Sur la base de ces résultats, l'effondrement de la structure cristalline de l'argile semblerait l'emporter sur tout autre phénomène compétitif telle que la libération des sites actifs.

Nous poursuivrons donc notre recherche avec la bentonite naturelle juste séchée à la température $T = 105-110^\circ\text{C}$

Chapitre V

**FIXATION DU NICKEL
SUR LA BENTONITE
NATURELLE**

V.1 Etude cinétique d'adsorption du Ni²⁺ par la bentonite naturelle

Nous présenterons dans un premier temps les résultats de sorption du nickel sur ce minéral argileux qu'est la bentonite à trois températures différentes (16°C, 45°C, 60°C) et ce, en fonction du temps.

V.1.1 Expériences

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

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

Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes :

- $V_{\text{solution de nickel}} = 200 \text{ ml}$.
- $T_{\text{expérience}} = 16^\circ\text{C}, 45^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C}$.
- $M_{\text{bentonite}} = 1 \text{ g}$.
- Vitesse d'agitation = 250 tours/min.
- $\text{pH}_i = 7.66$
- Concentration initiale en Ni²⁺ = 100 mg/l.

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

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

Avec :

C_t : concentration en Ni²⁺ de la solution à l'instant « t » (mg/l).

C_0 : concentration initiale en Ni²⁺ de la solution $C_0 = 100 \text{ mg/l}$.

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

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

Les résultats obtenus sont mis en évidence dans le tableau V.1 et schématisés par la courbe de la figure V.1.

Chapitre V :**Fixation du nickel sur la bentonite naturelle****Tableau V.1 :** Cinétique de fixation du cation Ni²⁺ sur la bentonite naturelle aux trois températures sus-citées.

Temps (min)	C ₀ (mg/l)	Q _t (mg/l) à 16°C.	Q _t (mg/l) à 45°C.	Q _t (mg/l) à 60°C.
0	100	0.00	0.00	0.00
3	100	16.74	17.30	17.65
5	100	17.10	17.25	17.73
8	100	17.08	17.30	17.80
10	100	17.20	17.40	17.90
15	100	17.24	17.60	18.10
20	100	17.40	17.65	18.36
25	100	17.46	17.70	18.43
30	100	17.49	17.74	18.50
35	100	17.66	17.96	18.72
40	100	17.66	18.00	18.80
45	100	17.70	18.03	18.78
50	100	17.81	18.14	18.90
60	100	17.86	18.2	18.96
70	100	17.94	18.32	19.04
80	100	17.84	18.28	19.02
90	100	18.33	18.66	19.42
100	100	18.07	18.40	19.20
110	100	18.09	18.41	19.20
120	100	18.18	18.42	19.22
140	100	18.40	18.54	19.36
160	100	18.44	18.56	19.40
180	100	18.37	18.60	19.50

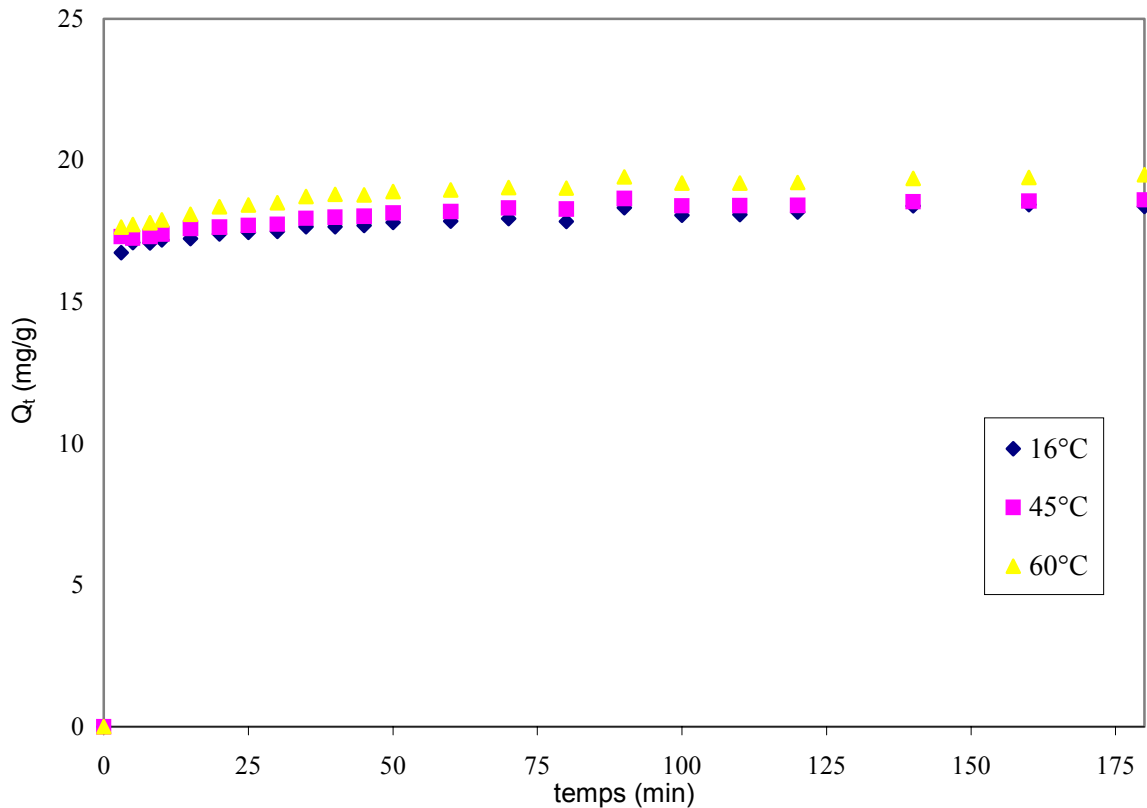


Figure V.1 : Quantité de nickel adsorbée en fonction du temps à différentes températures.

Interprétations des résultats

Un grand nombre de travaux ont été consacrés à la sorption de cations métalliques sur les minéraux argileux à température ambiante. A cette température, les données de sorption sur les minéraux argileux sont généralement interprétées par deux mécanismes différents agissant séparément ou simultanément :

- L'échange ionique, qui correspond en fait à une compétition entre le cation considéré et le cation de l'électrolyte sur les sites d'échange. Ce mécanisme, qualifié de non spécifique, est majoritaire à faible Ph et pour des forces ioniques relativement faible ($I < 0,1M$).
- La complexation de surface, fortement dépendante du Ph et qui correspond à une adsorption spécifique en bordure de feuillet.

La majorité des données de sorption des cations di et trivalents, sur les matériaux argileux, est interprétée en faisant intervenir simultanément les deux mécanismes.

Pour un pH compris entre 7 et 8, une augmentation de la quantité adsorbée du nickel avec la température est clairement observée. Une telle constatation a été déjà faite par d'autres chercheurs [71, 72, 73] dans le domaine. Dans ces conditions, il semblerait que la sorption soit gouvernée par la complexation de surface, par la formation d'un précipité donc fortement dépendante de la température. En effet, l'incorporation de cations divalents (Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} ...) dans les cavités octaédriques des montmorillonites a été mise en évidence dans la littérature [74]. Cette dernière réaction semblerait être favorisée à haute température. De tels résultats, il faut le dire, ont été obtenus encore une fois pour un domaine restreint de pH : 7-8. Peut être qu'à des pH inférieurs à 7 d'autres mécanismes peuvent avoir lieu notamment le mécanisme d'échange qui pourrait être faiblement voire insensible à la température. Nous avons affaire, pour nos conditions opératoires, à une réaction endothermique dans l'intervalle de température considéré.

V.1.2 Application de Modèles cinétiques

a) la cinétique est de pseudo 1er ordre

Elle obéit alors à l'équation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{V.2})$$

Avec :

K_1 : constante de vitesse (min^{-1}).

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

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

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

Après l'intégration, nous trouvons :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t$$

Le pseudo modèle de premier ordre de Lagergren [75] est :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} \cdot t$$

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{K_1}{2.303} \cdot t \quad (\text{V.3})$$

Chapitre V :

Fixation du nickel sur la bentonite naturelle

La recherche de l'ordre de la cinétique d'adsorption consiste à tracer la courbe

$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = f(t)$ pour chacune des températures choisies. Les résultats obtenus sont

mis en évidence dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Cinétique de pseudo 1^{er} ordre pour T=16^oC, T = 45^oC et T = 60^oC.

	T=16 ^o C	T = 45 ^o C	T = 60 ^o C
temps (min)	$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right)$	$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right)$	$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right)$
0	0.000	0.00	0.00
3	1.035	1.14	1.02
5	1.137	1.12	1.04
8	1.132	1.14	1.06
10	1.173	1.17	1.09
15	1.185	1.25	1.14
20	1.249	1.27	1.23
25	1.274	1.29	1.26
30	1.286	1.31	1.29
35	1.371	1.43	1.40
40	1.373	1.45	1.44
45	1.398	1.47	1.43
50	1.468	1.55	1.51
60	1.501	1.61	1.56
70	1.568	1.74	1.63
80	1.484	1.69	1.61
100	1.702	1.86	1.81
110	1.720	1.87	1.81
120	1.846	1.89	1.84
140	2.621	2.19	2.14

Les courbes obtenues sont schématisées par les figures V.2, V.3 et V.4

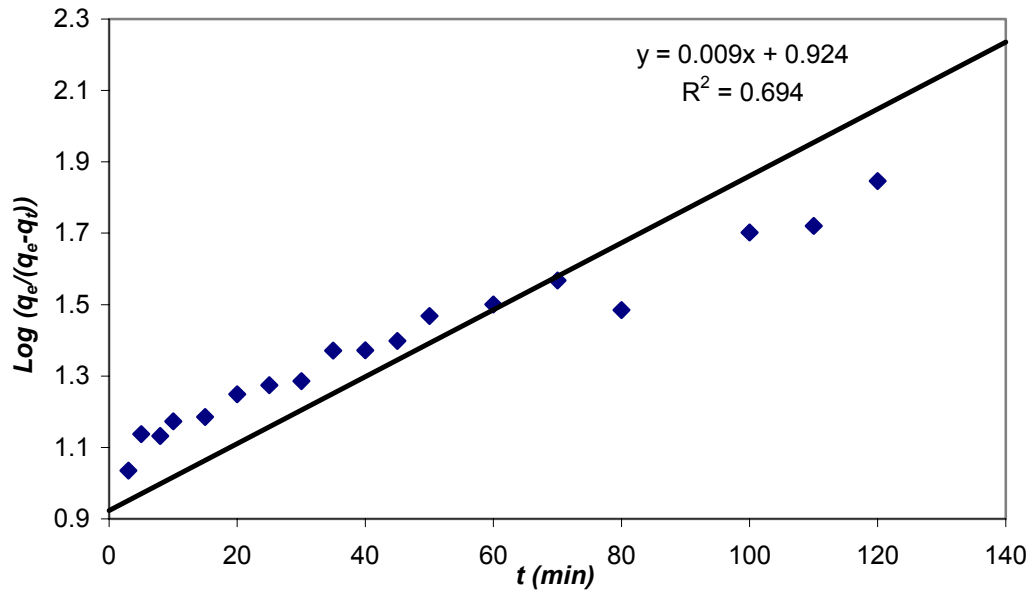


Figure V.2 : Cinétique du pseudo 1^{er} ordre relative à l'adsorption du nickel par la bentonite à T=16⁰C.

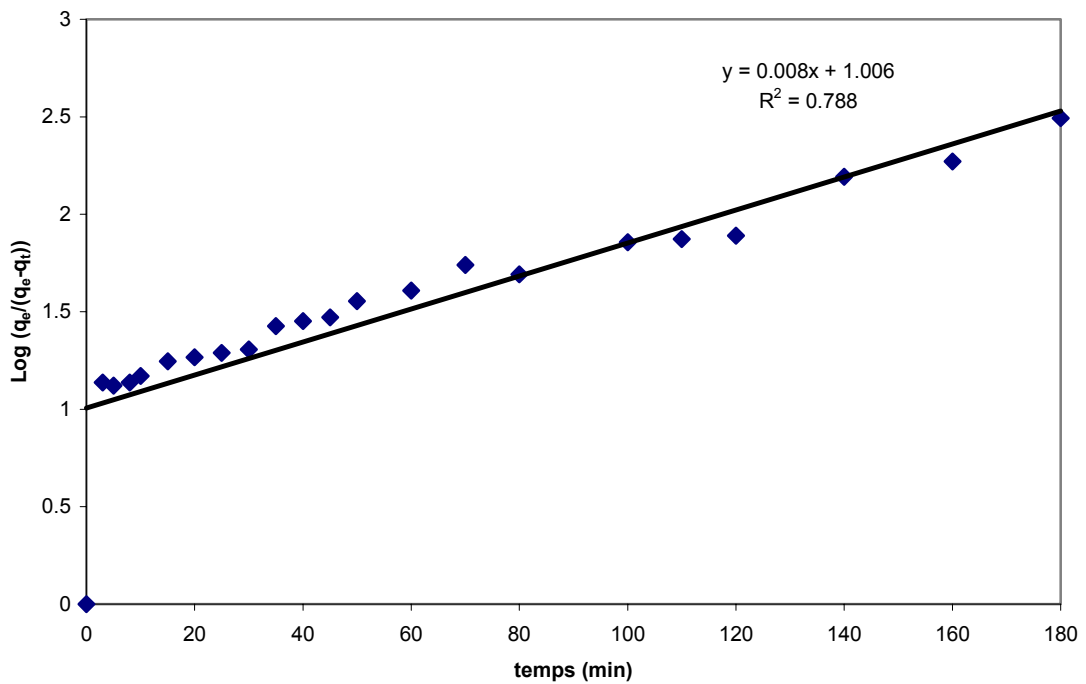


Figure V.3 : Cinétique du pseudo 1^{er} ordre relative à l'adsorption du nickel par la bentonite à T = 45⁰C.

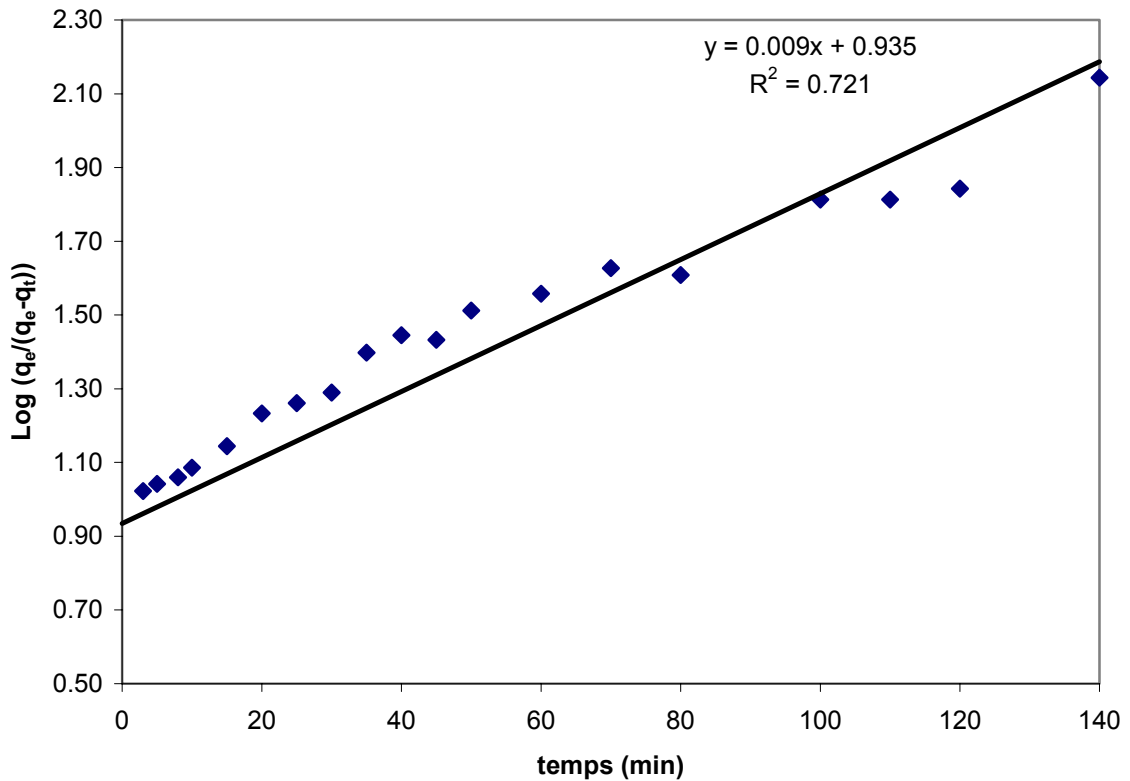


Figure V.4 : Cinétique du pseudo 1^{er} ordre relative à l'adsorption du nickel par la bentonite à T = 60°C.

b) La cinétique est de pseudo 2^{ème} ordre

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{V.4})$$

Avec :

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

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

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

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{dt} = \int_0^t K_2 \cdot dt . \text{ Après l'intégration, nous trouvons : } \frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = K_2 \cdot t$$

Le pseudo modèle de second ordre est :

Chapitre V :

Fixation du nickel sur la bentonite naturelle

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (V.5)$$

La recherche de l'ordre de la cinétique d'adsorption consiste à tracer la courbe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ pour chacune des températures choisies. Les résultats obtenus sont mis en évidence dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Cinétique de pseudo 2^d ordre pour T = 16°C, T = 45°C et T = 60°C.

temps (min)	T = 16°C		T = 45°C		T = 60°C	
	q_t (mg/l)	t/q_t	q_t (mg/l)	t/q_t	q_t (mg/l)	t/q_t
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	16.74	0.06	17.30	0.17	17.65	0.17
5	17.10	0.07	17.25	0.29	17.73	0.28
8	17.08	0.07	17.30	0.46	17.80	0.45
10	17.20	0.07	17.40	0.57	17.90	0.56
15	17.24	0.07	17.60	0.85	18.10	0.83
20	17.40	0.07	17.65	1.13	18.36	1.09
25	17.46	0.07	17.70	1.41	18.43	1.36
30	17.49	0.07	17.74	1.69	18.50	1.62
35	17.66	0.08	17.96	1.95	18.72	1.87
40	17.66	0.08	18.00	2.22	18.80	2.13
45	17.70	0.08	18.03	2.50	18.78	2.40
50	17.81	0.08	18.14	2.76	18.90	2.65
60	17.86	0.08	18.20	3.30	18.96	3.16
70	17.94	0.09	18.32	3.82	19.04	3.68
80	17.84	0.08	18.28	4.38	19.02	4.21
100	18.07	0.09	18.40	5.43	19.20	5.21
110	18.09	0.10	18.41	5.98	19.20	5.73
120	18.18	0.10	18.42	6.51	19.22	6.24
140	18.40	0.14	18.54	7.55	19.36	7.23

Les courbes obtenues sont schématisées par les figures V.5, V.6 et V.7.

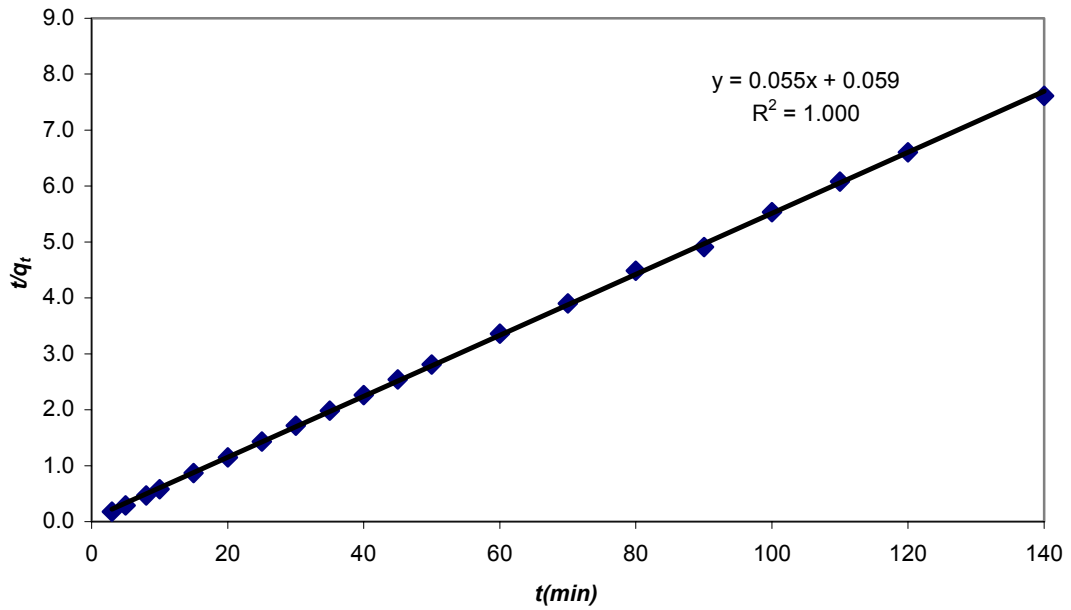


Figure V.5 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du nickel par la bentonite à $T = 16^\circ\text{C}$.

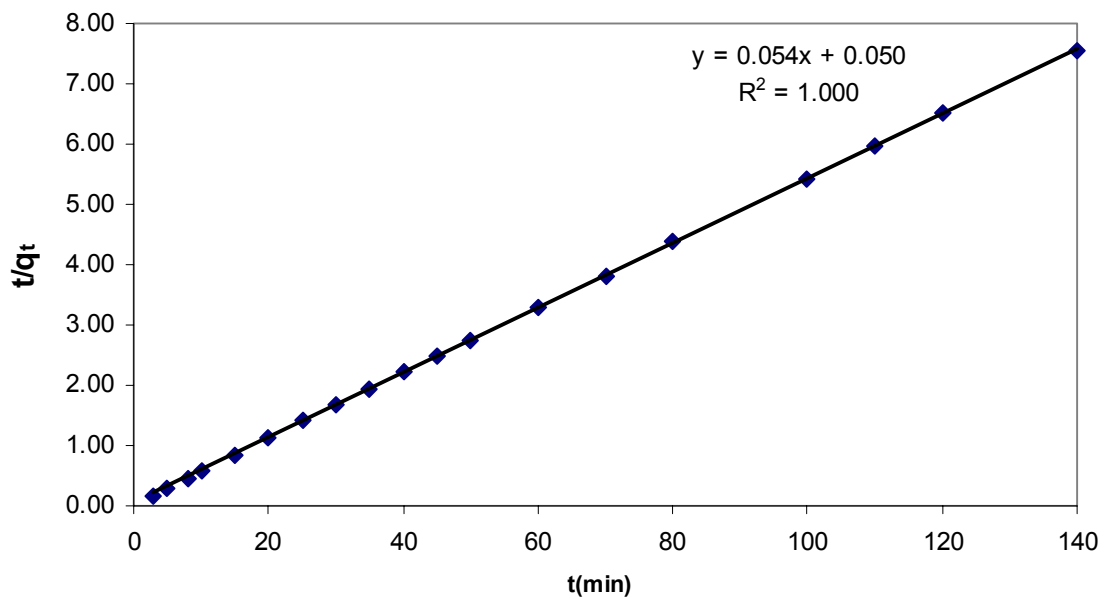


Figure V.6 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du nickel par la bentonite à $T = 45^\circ\text{C}$.

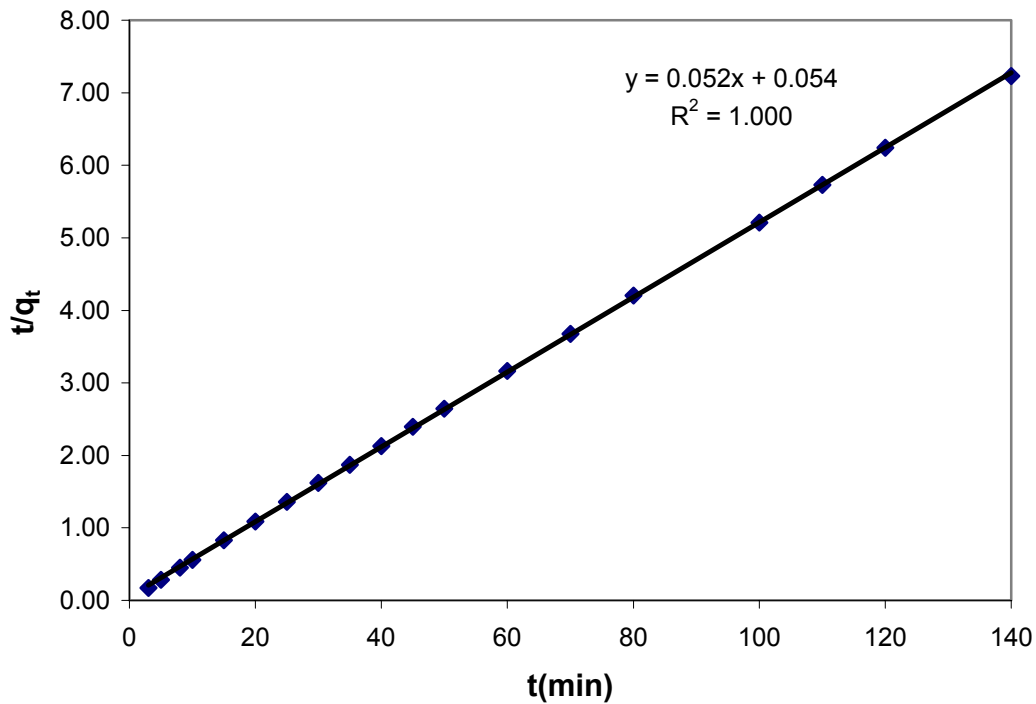


Figure V.7 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du nickel par la bentonite à T = 60°C.

c) Interprétations des résultats

La modélisation des isothermes d'adsorption du nickel sur notre bentonite naturelle à différentes températures a donné des résultats qui concordent beaucoup mieux avec une cinétique de pseudo 2^{ème} ordre. Les valeurs des constantes de vitesse de réaction pseudo 1^{er} ordre et de pseudo second ordre sont données dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Valeurs des constantes de vitesse

T = 16°C				T = 45°C				T = 60°C			
pseudo 1 ^{er} ordre		Pseudo 2 nd ordre		Pseudo 1 ^{er} ordre		Pseudo 2 nd ordre		Pseudo 1 ^{er} ordre		Pseudo 2 nd ordre	
K ₁ (min)	R ²	K ₂ (g/mg.min)	R ²	K ₁ (min)	R ²	K ₂ (g/mg.min)	R ²	K ₁ (min)	R ²	K ₂ (g/mg.min)	R ²
2,16.10 ⁻²	0.694	5,12.10 ⁻²	0,999	1,95.10 ⁻²	0.788	5,83.10 ⁻²	1.000	2,07.10 ⁻²	0.721	5,00.10 ⁻²	1,000

V.1.3 Modèle diffusionnel

a. Détermination du coefficient de transfert de masse externe :

La concentration à la surface du matériau dépendra de la diffusion à travers la couche limite. Le modèle proposé par Weber et Morris [76], Mc Kay et Poots [77], McKay et al [78] a été choisi. Ce modèle suppose que la concentration du métal à la surface (C_s) est négligeable à $t=0$, et par conséquent la diffusion intraparticulaire est négligeable. Le coefficient de transfert de matière est alors défini par la relation :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta \cdot A \cdot (C - C_s) \quad (\text{V.6})$$

Avec :

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

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

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

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

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

$$A = \frac{6}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (\text{V.7})$$

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

d_p : Le diamètre de la particule (m).

Q_t étant définie dans l'équation (V.1) précédente.

En utilisant les équations (V.1) et (V.7), l'équation (V.6) devient alors :

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = -\beta \cdot S \cdot (C_t - C_s) \quad (\text{V.8})$$

Avec S , la surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m^{-1})

donnée par l'équation ci-dessous :

$$S = \frac{6 \cdot C_B}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (\text{V.9})$$

Avec C_B : concentration de la bentonite ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

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

$$\left[\frac{dC_t}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -\beta.S.C_0 \quad (V.10)$$

Le terme $\beta.S$ est déterminé à partir de la courbe $\left(\frac{C_t}{C_0} \right)$ en fonction du temps pour t tendant vers 0 (figure V.8).

Tableau V.5 : C_t/C_0 en fonction du temps

	16 ⁰ C		45 ⁰ C		60 ⁰ C	
t (min)	C _t (mg/l)	C _t /C ₀	C _t (mg/l)	C _t /C ₀	C _t (mg/l)	C _t /C ₀
0	100,00	1,00	100	1,00	100	1,00
3	16,31	0,16	13.5	0,13	11.75	0,11
5	14,52	0,15	13.75	0,13	11.35	0,11
8	14,60	0,15	13.5	0,13	11,00	0,11
10	13,99	0,14	13,00	0,13	10,50	0,10
15	13,82	0,14	12,00	0,12	9,50	0,09

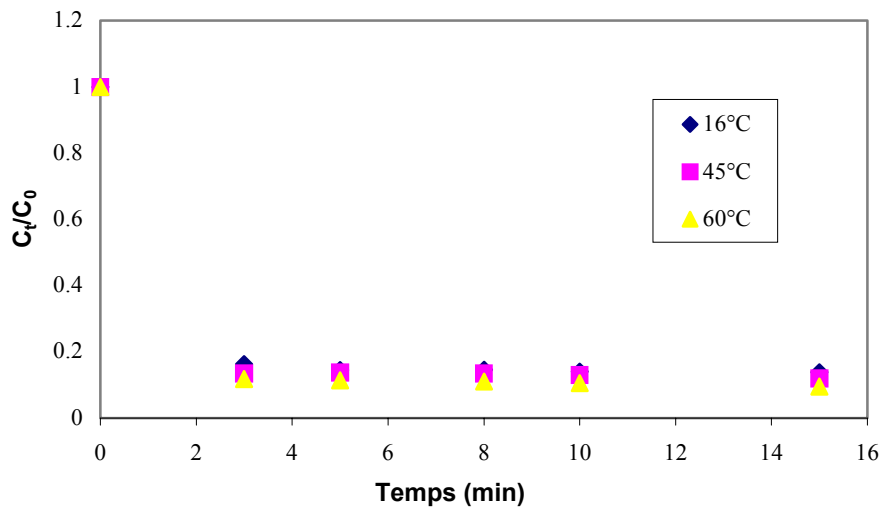


Figure V.8 : C_t/C_0 en fonction du temps

Les valeurs des coefficients de transfert de masse externe aux trois températures sont données dans le tableau V.6

Tableau V.6 : Valeurs des coefficients de transfert de masse externe.

	16 ⁰ C	45 ⁰ C	60 ⁰ C
β (m ² /s)	2,55.10 ⁻⁹	2,64.10 ⁻⁹	2,69.10 ⁻⁹

V.1.4 Fixation du Nickel en fonction de la concentration initiale en cations Ni⁺⁺

Afin de déterminer l'efficacité d'échange de la bentonite naturelle en notre possession vis à vis du nickel, nous allons déterminer le comportement de cette argile en fonction des différentes concentrations initiales en métal. Nous avons étudié ce comportement pour 3 températures 16⁰C, 45⁰C et 60⁰C.

Tableau. V.7 : Evolution de la capacité d'échange de la bentonite en fonction de la concentration initiale en nickel

C ₀	T=16 ⁰ C		T=45 ⁰ C		T=60 ⁰ C	
	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)
10	1.86	0.70	1,90	0,50	1,99	0,05
20	3.71	1.45	3,76	1,20	3,81	0,95
30	5.54	2.30	5,62	1,90	5,71	1,45
40	7.35	3.25	7,50	2,50	7,70	1,50
60	10.96	5.20	11,18	4,10	11,36	3,20
70	12.77	6.15	12,84	5,80	13,06	4,70
80	14.58	7.10	14,74	6,30	14,98	5,10
100	18.18	9.10	18,42	7,90	19,22	3,90
200	18.3	108.50	18,64	106,80	19,74	101,30
250	18.76	156.20	18,77	156,15	19,82	150,90
300	18.92	205.40	19, 02	204,90	19,90	200,50

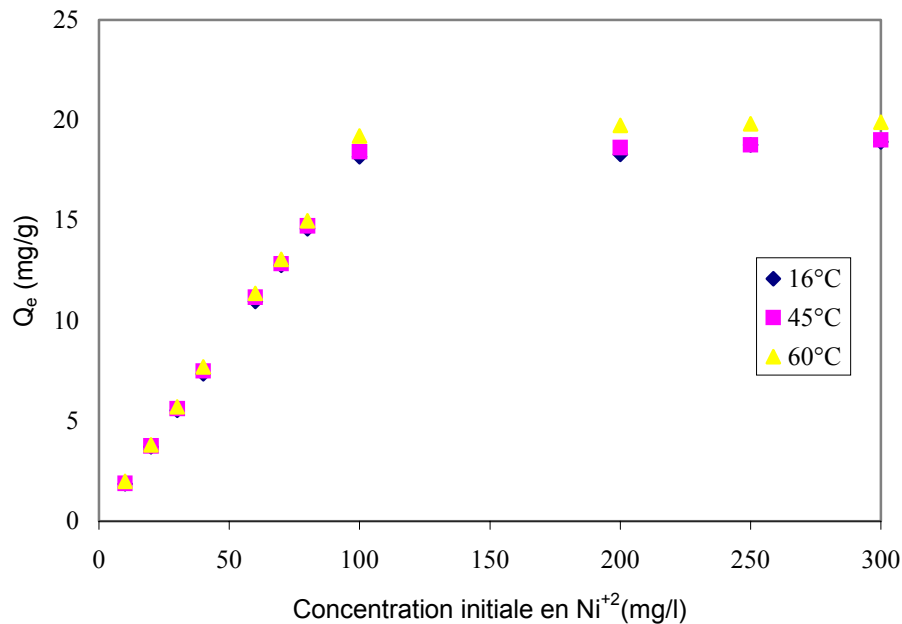


Figure V.9 : Influence de la concentration initiale en Ni⁺⁺ sur la capacité d'échange de la bentonite.

➤ Interprétations des résultats

D'après la figure V.9, nous constatons que la capacité d'adsorption de l'argile augmente avec l'accroissement de la concentration initiale en métal et ce, jusqu'à une valeur de 100mg/l. Au-delà de cette valeur, nous remarquons la stabilisation de la quantité adsorbée. Ceci s'explique par le fait que dans les solutions diluées, la mobilité des ions nickel est grande, ainsi l'interaction de cet ion avec l'adsorbant augmente

V.1.5 Analyse des isothermes d'adsorption

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

a. Isothermes de Freundlich

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

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \tag{V.11}$$

Avec K_F et n constantes de Freundlich.

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

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{V.12}$$

Tableau V.7 : Isotherme de type Freundlich

T = 16 ⁰ C		T = 45 ⁰ C		T = 60 ⁰ C	
lnC _e	lnQ _e	lnC _e	lnQ _e	lnC _e	lnQ _e
-0.36	0.62	-0.693	0.642	-2.996	0.688
0.37	1.31	0.182	1.324	-0.051	1.338
0.83	1.71	0.642	1.726	0.372	1.742
1.18	1.99	0.916	2.015	0.405	2.041
1.65	2.39	1.411	2.414	1.163	2.430
1.82	2.55	1.758	2.553	1.548	2.570
1.96	2.68	1.841	2.691	1.629	2.707
2.21	2.90	2.067	2.913	1.361	2.956
4.69	2.91	4.671	2.925	4.618	2.983
5.05	2.93	5.051	2.932	5.017	2.987
5.32	2.94	5.323	2.945	5.301	2.991

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$ (figures V.10, V.11 et V.12).

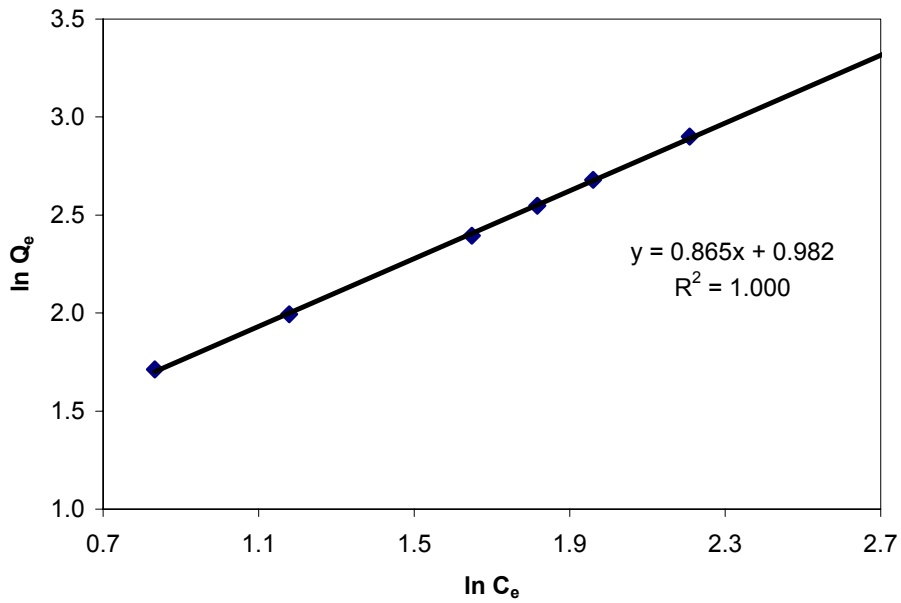


Figure V.10: Isotherme de Freundlich de l'adsorption du nickel par une bentonite naturelle à 16°C.

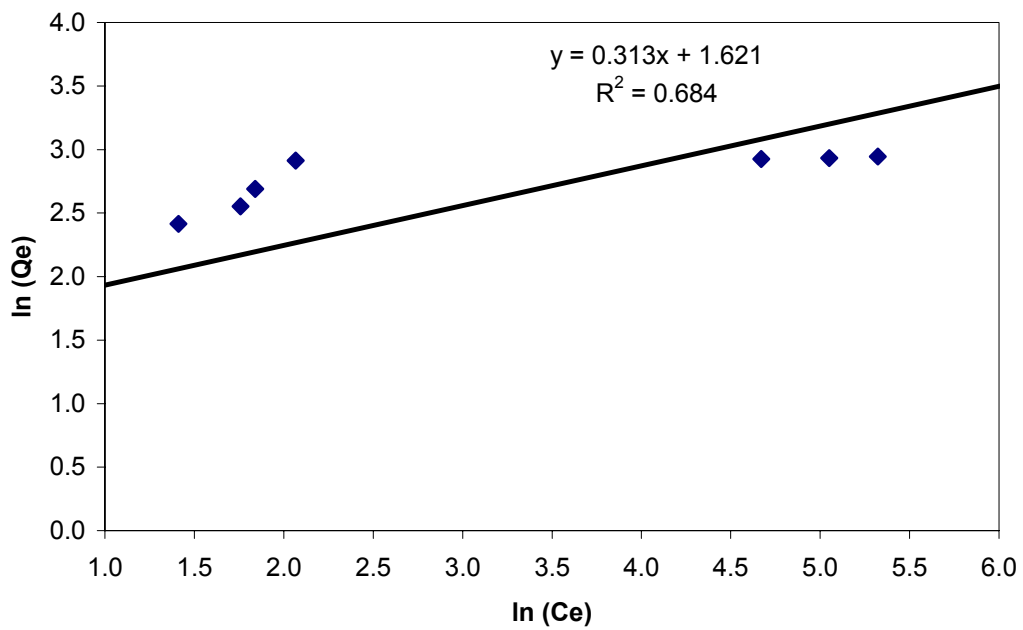


Figure V.11: Isotherme de Freundlich de l'adsorption du nickel par une bentonite naturelle à 45°C.

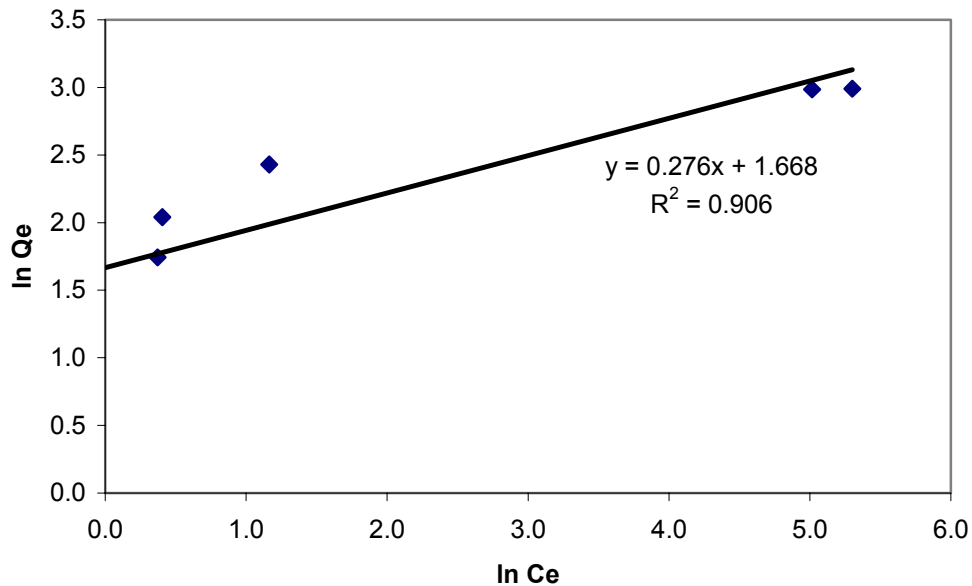


Figure V.12: Isotherme de Freundlich de l'adsorption du nickel par une bentonite naturelle à 60°C.

b. Isotherme de Langmuir

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

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

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

$$Q = Q_m \left[\frac{b.C_e}{(1 + b.C_e)} \right] \quad (\text{V.13})$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbée, le terme $b.C_e$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe

Chapitre V :

Fixation du nickel sur la bentonite naturelle

entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbât en phase liquide :

$$Q_e = Q_m \cdot b \cdot C_e \quad (\text{V.14})$$

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

$$\frac{1}{Q_e} = \left[\left(\frac{1}{Q_m \cdot b} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \left(\frac{1}{Q_m} \right) \right] \quad (\text{V.15})$$

La représentation de l'isotherme de Langmuir a été faite sur la base de l'utilisation de la transformation linéaire de l'équation de Langmuir (équation IV.16)

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{V.16})$$

Tableau V.8 : Isotherme de type Langmuir

T = 16 ⁰ C	T = 45 ⁰ C	T = 60 ⁰ C
C _e /Q _e	C _e /Q _e	C _e /Q _e
0.38	0.26	0.03
0.39	0.32	0.25
0.42	0.34	0.25
0.44	0.33	0.19
0.47	0.37	0.28
0.48	0.45	0.36
0.49	0.43	0.34
0.50	0.43	0.20
5.93	5.73	5.13
8.33	8.32	7.61
10.86	10.77	10.08

Le tracé de la courbe $C_e/Q_e=f(C_e)$ nous conduit vers les figures V.13, V.14 et V.15

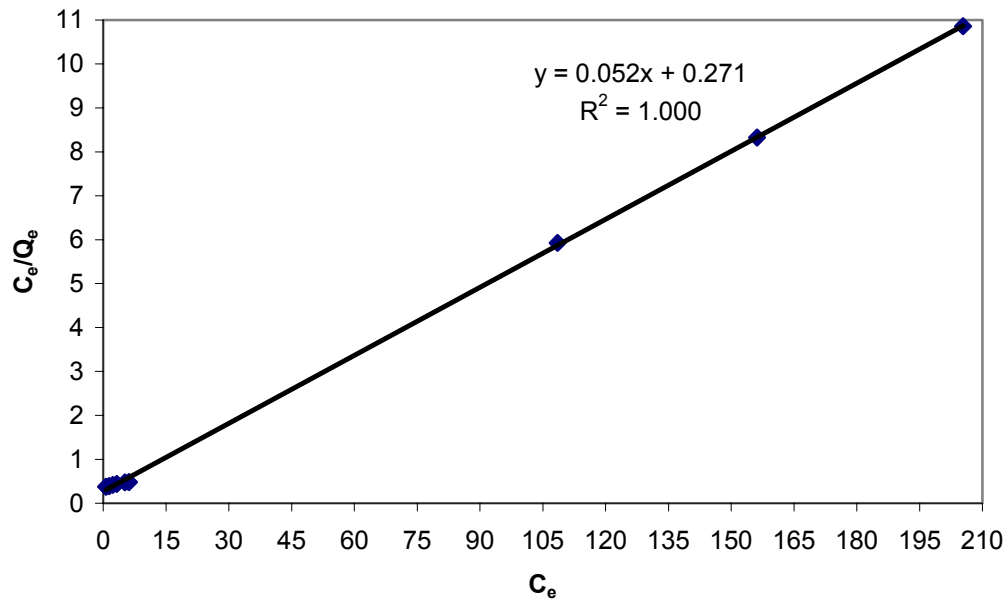


Figure V.13 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du Ni⁺⁺ par une bentonite naturelle à T=16°C.

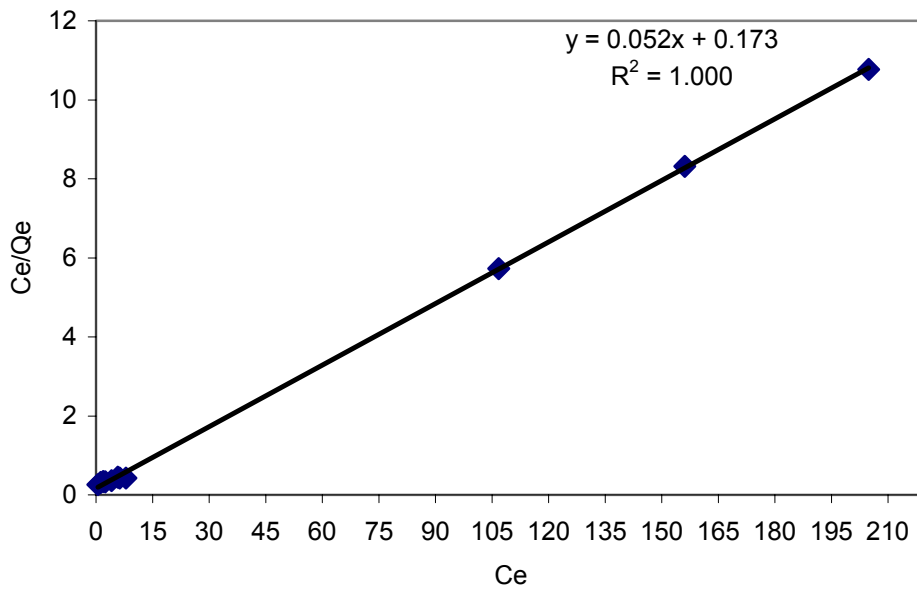


Figure V.14 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du Ni⁺⁺ par une bentonite naturelle à T=45°C.

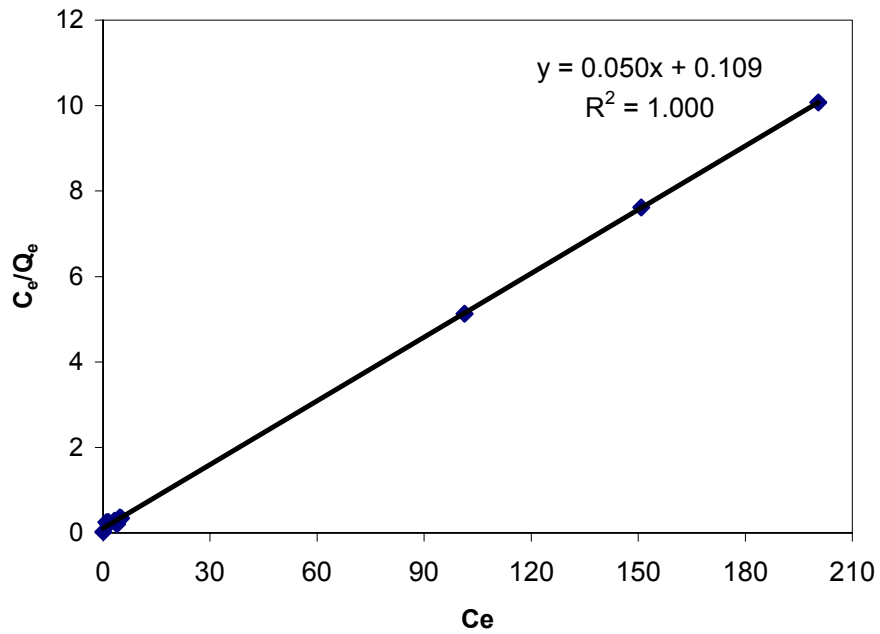


Figure V.15 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du Ni^{++} par une bentonite naturelle à $T= 60^0C$.

Les paramètres caractérisant les modèles de Langmuir et de Freundlich sont rassemblés dans le tableau V.9.

Tableau V.9 : Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich

		Bentonite naturelle	
		Cation Ni ⁺⁺	
T= 16 ⁰ C	Langmuir	Q _m (mg/g)	19.23
		b	0.19
		R ²	1.00
	Freundlich	K _F	9.59
		n	1.15
		R ²	1.00
T= 45 ⁰ C	Langmuir	Q _m (mg/g)	19.23
		b	0.30
		R ²	1.00
	Freundlich	K _F	41.78
		n	3.19
		R ²	0.68
T= 60 ⁰ C	Langmuir	Q _m (mg/g)	20
		b	0.45
		R ²	1.00
	Freundlich	K _F	46.55
		n	3.62
		R ²	0.90

Nous remarquons que pour les trois températures (16⁰C, 45⁰C, T= 60⁰C), l'équation de Langmuir est celle qui modélise au mieux le contact argile-nickel.

V.1.6 Etude thermodynamique

Afin de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption, nous avons étudié l'influence de la température sur l'adsorption du nickel par la bentonite naturelle sous les conditions suivantes

- V_{solution de nickel} = 200 ml.
- T_{expérience} = 16⁰C, 45⁰C, 60⁰C.
- M_{bentonite} = 1g.
- Vitesse d'agitation = 250 tours/min.
- Concentration initiale en Ni²⁺ = 100 mg/l.
- Temps de contact = 3 heures

Chapitre V :

Fixation du nickel sur la bentonite naturelle

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [79,80] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS sont calculés [81-82] à l'aide de l'équation de Van't Hoff (V.14) suivante :

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (\text{V.14})$$

Avec

ΔH : L'enthalpie (Joule/mole)

ΔS : L'entropie (Joule/mole K)

T : Température absolue (K)

R : constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

K_d : Coefficient de distribution.

Le coefficient de distribution K_d est déterminé par la relation suivante (V.15) [83]:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{V.15})$$

C_e : Concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre [mg.l^{-1}]

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

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption ΔH et ΔS sont déterminés graphiquement en portant $\ln K_d = f(1/T)$ (figure V.13). La pente de cette courbe nous donne $\Delta H / R$ et l'ordonnée à l'origine $\Delta S / R$.

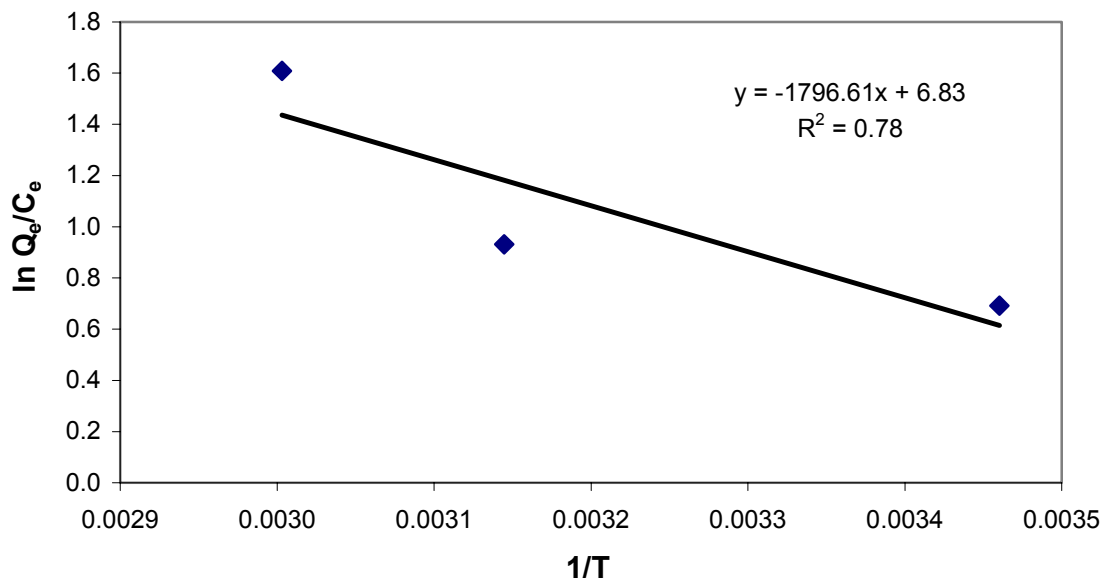


Figure V.13 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

L'énergie de Gibbs est quant à elle calculée à partir de l'équation suivante

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (V.16)$$

ΔG : L'énergie libre (Joule/mole)

Le tableau V.16 ci-dessous met en évidence les résultats obtenus en terme de paramètres thermodynamiques d'adsorption.

Tableau V.16: Paramètres thermodynamiques d'adsorption obtenus.

ΔS (j/mole.K)	ΔH (Kj/mole)	ΔG (Kj/mole)		
		T= 16 ⁰ C	T = 45 ⁰ C	T=60 ⁰ C
56.82	14.94	-2.08	-3.79	-4.67

L'enthalpie obtenue dans cette étude est du même ordre de grandeur que celles issues d'études réalisées [73,72] sur d'autres minéraux et dans des conditions physico-chimiques différentes.

Il apparaitrait selon ces études que les réactions de sorptions des cations monovalents soient exothermique d'où une sorption qui tend à décroître avec la température. A l'inverse, les réactions de sorption des cations bi et trivalents soient endothermiques, ce qui entraîne donc une augmentation de la rétention lors de l'élévation de la température.

Chapitre V :

Fixation du nickel sur la bentonite naturelle

La valeur positive de ΔH confirme que l'adsorption du nickel sur l'argile est un processus endothermique. Cette chaleur est inférieure à 40 K Joule/mole. Cela indique qu'il s'agit d'une adsorption physique, de même la valeur négative de l'enthalpie libre ΔG donnée dans le Tableau V.3, montre que le processus d'adsorption du nickel sur la bentonite est un processus spontané [84].

Au cours de notre travail, nous avons procédé, dans un premier temps, à la caractérisation physico-chimique de bentonite de Maghnia. Pour ce faire, différentes techniques ont été employées. De l'ensemble des résultats, nous retiendrons que:

- La diffraction aux rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse chimique confirment la présence prépondérante de montmorillonite dans notre bentonite.

En outre, par cette caractérisation fine, nous avons pu déceler la présence d'illite et de quartz dans notre argile.

Par la détermination de la capacité d'échange cationique, nous avons pu mettre en évidence les éléments échangeables prépondérants qui sont le magnésium (Mg^{++}) et le sodium (Na^+). La basicité de l'argile ($pH=10.24$) est dûe certainement à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux.

La surface spécifique étant par définition liée à la structure du composé, la valeur trouvée par la méthode B.E.T ($S=56.44 \text{ m}^2/\text{g}$) peut être attribuée à la structure feuilletée de ce sorbant et à sa porosité.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons étudié la cinétique d'adsorption du cation Ni^{++} sur notre bentonite.

Cette étude nous a permis de constater que le métal lourd se fixe dans un temps très court ($t=3$ minutes, 80% de Ni^{++} retenus). L'équilibre est atteint au bout d'un temps $t < 10$ minutes. Cela est dû aux facteurs favorables tels que : vitesse d'agitation, température d'expérience, rayon des particules, ...etc. Nous remarquons que l'augmentation de la température augmente la capacité sorptionnelle de la bentonite

Les cinétiques d'adsorption pour les trois températures s'est avéré être de pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir pour les trois températures $16^{\circ}C$ et $45^{\circ}C$, $60^{\circ}C$.

L'étude thermodynamique d'adsorption du nickel sur la bentonite est un processus spontané et endothermique.

Enfin, les résultats obtenus à cette étape de la recherche sont encourageants et incitent à être poursuivis pour encore améliorer le rendement de cette argile et déterminer les conditions de sa mise en oeuvre à l'échelle semi-pilote.

Bibliographie

- [1] **O. Bouras.**, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat. Université de Limoges Faculté des Sciences et Techniques, janvier 2003.
- [2] **D.M. Moore, R.C. Reynolds.**, «X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals», 2nd edition. Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [3] **C.E. Weaver**, «Clays, Muds, and Shales». Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [4] **F. Bergaya, B.K.G. Teng, G. Legaly.**, « hand book of clay science », volume 1 developments in clay science, Elsevier science, 2006.
- [5] www2.ulg.ac.be/urap/argiles/Argiles-chap_10.pdf.
- [6] **I.C. Bourg.**, «Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets : Transport diffusif des traceurs ioniques (Na^+ , Sr^{2+} , Cs^+ et Cl^-) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titration acide-base de la montmorillonite», thèse de doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour, Décembre 2003.
- [7] **C.Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z.Obretenov & A.Gaid.**, «Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western algeria, *analysis*», 16, 292-299, 1988.
- [8] **R. W.O'Brien.**, J. Colloid Interface Sci., 113, 1, pp. 81-93, 1986.
- [9] **W. N. Rowlands, R.W. O'Brien.**, J. Colloid Interface Sci. 175, pp. 190-200, 1995.
- [10] **S. Caillere.**, «Minéralogie des argiles», Tome I et II, Ed. Masson, 1982.
- [11] **F.J. Arroyo, F. Carrique, M.L. Jiménez-Olivares, A.V. Delgado.**; J. Colloid Interface Sci. 229, pp. 118-122, 2000.
- [12] **R. W. O'Brien, L. R. White.**, J. Chem Soc. Faraday. Trans., 74, 2, p.1607, 1978.
- [13] **G. Bach, P. Abelard, P. Blanchart.**, J. Colloid Interface Sci. 228, pp. 423-427, 2000.
- [14] **E.H. Delacey, L.R. White.**, J. Chem Soc. Faraday. Trans., 77, 2, pp. 2007-2039, 1981.
- [15] **A. Assifaoui.**, «Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation», thèse de doctorat. Université Hassan II Ain-Chock Faculté des sciences. Casablanca, mars 2002.

- [16] **J. Thorez.**, «L'argile, minéral pluriel». Bulletin de la société royale des sciences de Liège, vol.72, 1, 2003, pp.19-70, 2003.
- [17] **F. Daas, C.E. Chitour, S. Haddoum.**, «Contribution à l'élaboration et à la caractérisation d'une argile à pilliers», Projet de fin d'études. Ecole nationale polytechnique, 2005.
- [18] **A. Bendjama.**, «Etude des bentonites algériennes. Application à la décoloration des huiles alimentaires», thèse de magistère. Ecole nationale polytechnique, 1981.
- [19] **M.G.F. Rodrigues.**, «Physical and Catalytic Characterization of Smectites from Boa-Vista, Paraiba, Brazil» *Ceramica*, 49, 146–150, 2003.
- [20] **E. Srasra.**, «Caractérisation minéralogique, propriétés physico-chimiques et application de l'argile du gisement Haïdoudi». 171p. Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Faculté des Sciences, Tunis 1987.
- [21] **E. Srasra al.**, «Surface properties of an activated bentonite discoloration of rape-seed oils». *Applied clay science*. 4. pp 411-4212, 1989.
- [22] **F.Z. Azzouz.**, «Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen», mémoire de magistère. Université Abou Bekr Belkaid. Faculté de génie civil, 2005.
- [23] **F. Bultel.**, «Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels», thèse doctorat. Ecole nationale des ponts et chaussées, 2001
- [24] **H. Ji , H. Mourad , E. Fried , J. Dolbow.**, «Kinetics of thermally induced swelling of hydrogels». *International Journal of Solids and Structures* 43.pp: 1878–1907, 2006.
- [25] **J. Wakim.**, «Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses», thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2005.
- [26] **R. Morel.**, «les sols cultivés». Ed. Lavoisier, Paris, 1996.
- [27] **A. TALIDI.**, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu », thèse de doctorat. Université Mohammed V – AGDAL. Faculté des sciences. Rabat ; juin 2006.
- [28] **G. Pédro.**, «Les minéraux argileux», Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p, 1994.

- [29] **R.E. Grim.**, «Clay mineralogy», Édité par R.R. Shrock McGraw-Hill series in Geology, Londres, 1953.
- [30] **G. Sposito.**, «Surface reactions in natural aqueous colloidal systems». *Chimia*, 43, 169-176, 1989.
- [31] **A. Mehlich.**, «Determination of cation- and anion-exchange properties of soils», *Soil Sci.*, 66, 429-445, 1948.
- [32] **U. Hofmann, K. Giese.**, Über den Kationenaustausch an Tonmineralien, *Kolloidzeitschrift*, 21-36, 1939.
- [33] **A.K. Helmy, E.A. Ferreiro, S.G. Bussetti, N. Peinemann.**, «Surface areas of kaolin, α -Fe₂O₃ and hydroxy-Al montmorillonite». *Colloid and Polymer Science* 276, 539-543, 1998.
- [34] **S. Korichi.**, «Etude de l'activation de la bentonite algérienne par des méthodes classiques et sous irradiations micro-ondes. Application à l'adsorption de l'Uranium », thèse de magistère. Ecole Nationale Polytechnique ; 2006.
- [35] **S.J. Kim.**, «Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces» *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 250 (1), 55 – 62.
- [36] **S.P. Hyun et coll.**, «Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces» *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 250, No. 1 (2001) 55–62.
- [37] **L. Kraepiel et coll.**, «A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite» *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 43–54, 1999.
- [38] **C.E. Chitour.**, «Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide» Tome 2, 2^{ème} édition, OPU, Alger 2004
- [39] **G.M. GADD.**, «Metals and microorganisms: A problem of definition». *FEMS Microbiol, Lett*, **100**, 197-204, 1992.
- [40] **M. CRINE.**, «Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds». *Tribune de l'eau*, 561, 3-19, 1993.
- [41] **D.C. ADRIANO.**, «Trace elements in the terrestrial environment». Springer-Verlag New- York Inc. 1986

- [42] **I. THORNTON.**, «Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils» Eds. Applied Science Publisher, London 1-34, 1981
- [43] **J.O. NRIAGU and J.M. PACYNA.**, «Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals». Nature 333, 134-139, 1988
- [44] **M. DORE.**, «Chimie des oxydants de traitement des eaux. Ed Lavoisier, Paris 1989
- [45] **D. BENEDETTO.**, «Dossier SAM. Les métaux lourds. » Axe : Génie des procédés. Centre SPIN. Ecole de s mines de Saint- Etienne, CANADA, 1997
- [46] **A. KETTAB.**, «Traitement des eaux potables». O.P.U, Alger, 1992
- [47] **ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE.** Directive qualité pour l'eau de boisson. O.M.S, 2^{ieme} Ed, Genève, 2000
- [48] **Ministère fédéral allemand de la Coopération économique et du Développement.** Documentation pour l'étude et l'évaluation des effets sur l'environnement 1987.
- [49] **F. Mohellebi.**, «Analyse et régénération des huiles usagées », thèse doctorat. Département Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Octobre 2001
- [50] **IARC**, «Monographs on evaluation of carcinogenic risks to humans». World health organization, Lyon V 49, p.257, 1990.
- [51] **L. LEVESQUE.**, « Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles », Rapport N° 6, 1979.
- [52] CD ROM encarta. 2002.
- [53] CD ROM Universalis. 2002.
- [54] **E. BASTARACHE.**, « Nickel et ses Composés », site Internet <http://www.sorel-tracy.qc.ca/~edouardb/2003>.
- [55] **A. BERNARD, R. LAUWEYS.**, «Toxicologie pathologie professionnelles (Le nickel et ses composes) » Encyclopédie Médico-Chirurgicale (EMC), Volume 2, p 16.004.A. 2001.
- [56] **J.F. CHIFFOLEAU.**, «Le chrome en milieu marin». IFREMER N°8, France 1994
- [57] **R. Desjardins.**, « Le traitement des eaux». Ecole Polytechnique, Montréal, 1997
- [58] **I. Voinovitch et coll.**, «L'analyse des silicates». Editions Scientifiques Hermann, 1962.

- [59] **CHUSSIDON**, «Etude de l'environnement ionique et des propriétés électrochimiques de surface des particules d'argile en suspension», thèse, Paris, 1961.
- [60] **M. Dedé**, «Njejetesimi i argjilave te Prrenjasit me metoden e X-difraktometrise, Bul.Shk.Gjeol., I.K.Gjoelgjike, Tirana», 4, 139-146, 1984.
- [61] **H. GESSNER.**, L'analyse mécanique, Trad.Fr., 290p, Paris, 1936
- [62] **D.P. Siantar, J.J. Fripiat.**, «Lead retention and complexation in a magnesium smectite». Journal of Colloid and Interface Science, 169, 400-407, 1995.
- [63] **A. Pall Webb, O. Clyde.**, «Analytical Methods in Fine Particle Technology» Micromeritics Instrument Corporation, Nocrass, GA USA.
- [64] **R.N. Yong, A.M.O. Mohamed.**, «A study of particle interaction energies in wetting of unsaturated expansive clays. Can. Geotech. J., 29, 1060-1070, 1992
- [65] **Y. Kim, R.T. Cygan, R.J. Kirkpatrick**, «¹³³Cs NMR and investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases». Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 1041-1052, 1996.
- [66] **J. Davies, J.G.P. Binner.**, «The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions», J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 20, pp. 1539-1553, 2000.
- [67] **M.B. McBride, P.R. Bloom.**, «Adsorption of aluminium by a smectite : II. An Al³⁺ - Ca²⁺ exchange model». Soil Science Society of America Journal, 41, 1073-1077, 1977.
- [68] **L. Orsini., J.C. Remy.**, «Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols». Science du sol, 4, 269-275, 1976.
- [69] **N.K. MADIROV.**, «Bases théoriques de l'activation et mécanisme de l'action des sorbants naturels dans le processus de décoloration des huiles végétales», 339p, Moscou, 1973.
- [70] **M.B. MAKKI, C. FLICOTTEAUX.**, «Activation des argiles», Bul.de la Soc.Chim.de Fr., 1-2, 15-22, 1976.
- [71] **M.H. Bradbury and Baeyens.**, «A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na- montmorillonite. Part II : modeling. » J. Contam. Hydro., 27, 223-248. 1997.
- [72] **M.H. BRADBURY and B.BAEYENS.**, «Modeling de sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI), on montmorillonite : linear free energy relationships and estimates of surface binding

constants for some selected heavy metals and actinides». *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 875-892. 2005

[73] **M.H. BRADBURY and B.BAEYENS**, «Modeling de sorption of zinc and Ni on Ca-montmorillonite», *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 325-336. 1999

[74] **A. Decarreau.**, «Partitioning of divalent transition elements between octahedral sheets of trioctahedral smectites and water». *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1537-1544. 1985.

[75] **S. Lagergren.**, «About the theory of so-called adsorption of soluble substances». *K. Svenska Vetenskapsakad Handl.* 24, 1–39 (1898)

[76] **W.J. WEBER , J.C. MORRIS.**, «Advances in water pollution research», ind. *Proc. Int.Conf. On water pollution Sym p, 2*, 231-266, 162. 1992.

[77] **G. MAC KAY., V.JP. POOTS.**, «Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent». *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 30, 279-292, 1980.

[78] **G. MAC KAY, H.S. BLAIR, A. FIDON.**, «Sorption of metal ions by chitosan. In Immobilisation of ions by Bio-sorption». Ed. H. Eccles and S. Hunt, Ellis Horwood, Chichester, U. K, pp. 59-69, 1986.

[79] **G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 71, 751, 2003

[80] **A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong**, *Journal of Colloid and Interface Science* 291, 588, 2005

[81] **S. A. KHAN, R. REHMAN, M. A. KHAN**, *Waste Managem.*, 15, 271, 1995

[82] **S. AKYIL, M. A. A. ASLANI, S. AYTAS**, *J. Alloys Comp.*, 271, 769, 1998

[83] **Krishna, D.G., Bhattacheryya, G.**: Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 20, 295–303, 2002

[84] **B. Benguella, A. Yacouta-Nour**, *Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS.* 2008.

ANNEXE N°01
Classification granulométrique ASTM

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