

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie chimique **Mémoire de magister**

Présenté par : **KORICHI Smain**

Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

***Etude de l'activation de la bentonite algérienne par des méthodes classiques et sous irradiations micro-ondes.
Application à l'adsorption de l'Uranium.***

Présenté devant le jury composé de :

Mr. C. E Chitour	Professeur (ENP)	Président
Mr. H. <i>Kerdjoudj</i>	Professeur (USTHB)	Examinateur
M ^{me} F. Mohellebi	Maître de conférence (ENP)	Examinatrice
M ^{me} S. Haddoum	Chargée de cours (ENP)	Examinatrice
M ^{me} A. Mefti	Chargée de cours (ENP)	Rapporteur
Mr. .A. Elias	Chargé de cours (U.T.O)	Rapporteur

Année : 2005/2006

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : (a.b.c). Eléments structuraux : les tétraèdres.....	3
Figure I.1 : (d..e) Eléments structuraux : les octaèdres.....	4
Figure I.2 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres	4
Figure I.3 : Illustration de l'empilement de feuillets d'argile.....	4
Figure I.4 : Figure I.4: Eléments constitutants d'une smectite.	5
Figure I.5 : Structure d'une montmorillonite	6
Figure I.6. (a) Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann.....	8
Figure I.6. (b) Structure de la montmorillonite d'après Edelman.....	8
Figure I.7 : Représentation schématique des complexes "inner-sphere" et "outer- sphere".....	9
Figure I.8 : Principaux types d'adsorption.....	12
Figure I.9 : Méthodes d'analyse chimique de la bentonite.....	25
Figure II.1 : Distribution de la taille des grains de la bentonite brute.....	28
Figure II.2 : Spectres d'analyse thermique de la bentonite brute. (a) Spectre ATD, (b) Spectre TG, (c) Spectre DTG.....	29
Figure II.3 : (a) Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute. (b) transformée BET.....	31
Figure II.3: (c) Distribution de la taille des pores de la bentonite brute (d) Courbe de la méthode t-plot de la bentonite brute.....	31
Figure II.4 : Variation de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée en fonction de la pression relative P/P_0	32
Figure II.5: (a) Volume poreux total en fonction de la pression du mercure exercée (b) distribution de la taille de pores de la bentonite brute de Maghnia.....	33
Figure II.6: Spectre IR de la bentonite brute de Maghnia.....	34
Figure II.7: Spectre infrarouge de la bentonite brute, zoom et identification des différentes bandes de vibration dans la zone des 400 à 1200 cm^{-1}	34
Figure II.8 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute.....	37
Figure II. 9: Analyse semi quantitative par DRX d'un échantillon de bentonite brute.....	40
Figure II.10: (a) Vue d'ensemble de la bentonite brute Figure II.10: (b) Vue en détail des agrégats de la bentonite brute de Maghnia (2500x).....	41
Figure III.1: (a) Perte en poids de la bentonite en fonction du temps par chauffage classique. (b) Perte en poids de la bentonite en fonction du temps à des puissances d'irradiations variables.....	48
Figure III.2 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur les échantillons B01,B02, B03, B05, B07 et B09.....	51
Figure III.3: (a) Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute et activée ; (b) comparaison des isothermes adsorption/désorption ; (c) Transformées BET.....	53
Figure III.4 : Distribution de la taille des pores par la méthode BJH (a) Echantillons B01, B02 et B03. (b) Echantillons irradiés B05, B07 et B09.....	54
Figure III.5: Courbes de la méthode t-plot des échantillons B01, B02, B03 B05, B07 et B09.....	56
Figure III.6 : (a) Courbes ATD des échantillons B01, B02 et B03. (b) : Courbes ATG des échantillons B01, B02 et B03.	

(c) Courbes DTG des échantillons B01, B02 et B03.....	58
Figure III.7: (a) Courbes ATD des échantillons B01, B04, B06 et B08 (b) Courbes ATD d des échantillons B01, B05, B07 et B09.....	60
Figure III.8 : (a) Spectre infrarouge des échantillons B01, B02 et B03 (b) Zoom et identification des différentes bandes de vibration dans la zone des 400 à 2000 cm^{-1}	62
Figure III.9 : (a) Spectre infrarouge des échantillons B01, B05, B07 et B09. (b) Zoom et identification des différentes bandes de vibration dans la zone des 400 à 2000 cm^{-1}	63
Figure III.10 : (a) Spectre DRX de B02	
Figure III.10 : (b) Spectre DRX de B03	
Figure III.10: (c) Spectre DRX de B09.....	65
Figure III.11: (a) Vue de B03 (2500x) et (1500x)	
Figure III.11: (b) Vue de B07 (4000x)	
Figure III.11: (c) Vue de B02 (1500x).....	66
Figure III.12: Evolution de la température de la bentonite en fonction de la puissance et de la durée d'irradiation	70
Figure III.13 : Température des échantillons en fonction de la puissance d'irradiation et de la masse de l'échantillon, comparaison entre les courbes expérimentales et de simulation.....	72
Figure IV.1 : Schéma du dispositif expérimental des essais de percolation.....	81
Figure IV.2 : (a) Isothermes d'adsorption d'uranium sur B01, B02 et B10, avec $C_o = 10$ ppm ; (b) isotherme d'adsorption d'uranium sur B03 et B07, avec $C_o = 10$ ppm.....	84
Figure IV.3: (a) Isothermes d'adsorption d'uranium sur B01, B02 et B10, avec $C_o = 20$ ppm ; (b) Isothermes d'adsorption d'uranium sur B03 et B07, avec $C_o = 20$ ppm....	85
Figures IV.4 : (a) Formes linéaires des isothermes de Freundlich, $C_o = 10$ mg/l	
Figures IV.4 : (b) Formes linéaires des isothermes de Freundlich, $C_o = 20$ mg/l.....	87
Figures IV.5 : (a) Formes linéaires des isothermes de Langmuir.....	87
Figure IV.6 : Rendement d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant	88
Figure IV.7 : Rendement d'adsorption en fonction du rapport v/m.....	88
Figure IV.8 : Rendement d'adsorption en fonction du pH, $C_o = 10$ ppm.....	90
Figure IV.9 : Rendement d'adsorption en fonction du pH avec $C_o = 20$ ppm.....	90
Figure IV.10 : Rendement d'adsorption sur les adsorbants étudiés, $C_o = 10$ ppm.....	92
Figure IV.11 : Rendement d'adsorption sur les adsorbants étudiés, $C_o = 20$ ppm.....	92
Figure IV.11 : Comparaison entre les courbes expérimentales et de simulation.....	99
(a) Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse de la bentonite.	
(b) Variation du rendement en fonction de la concentration initiale en uranium.	
(c) Variation du rendement d'adsorption en fonction du pH initial de la solution.	

LISTE DES TABLEAUX

• Tableau II.1 : Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids).....	26
• Tableau II.2 : Résultats de l'analyse par adsorption d'azote sur la bentonite brute... .	30
• Tableau II.3 : Résultats de mesure par le porosimètre à mercure.	33
• Tableau II.4 : Fréquences de vibrations IR de la bentonite brute.....	35
• Tableau II.5: Identification des différents minéraux argileux.....	37
• Tableau II.6 : Angles de diffraction et distances inter réticulaires des phases argileuses et des impuretés de la bentonite brute de Maghnia.	39
• Tableau II.7 : Formule chimique et distances inter réticulaires correspondants des minéraux de références.....	39
• Tableau III.1 : Perte en poids de la bentonite lors d'un chauffage classique.....	44
• Tableau III.2: Perte en poids (Δm) de la bentonite irradiée en fonction du temps et de la puissance d'irradiation (P).....	46
• Tableau III.3: Echantillons de bentonites étudiées et conditions opératoires d'irradiation.....	47
• Tableau III.4 : Température de la bentonite (T) en fonction de la puissance et de la durée d'irradiation	48
• Tableau III.5 : Température de la bentonite irradiée en fonction de la masse initiale de bentonite (m_0) et les puissances d'irradiations.....	49
• Tableau III.6: Tailles des grains échantillons étudiés	49
• Tableau III.7 : Densités des échantillons étudiés	50
• Tableau III.8 : Valeurs des surfaces spécifiques BET et Langmuir.....	50
• Tableau III.9 : Données obtenues à partir des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote.....	52
• Tableau III.10: Résultats d'analyse par porosimétrie à mercure.....	55
• Tableau III.11 : Perte de poids par analyse ATG	57
• Tableau III.12 : Résultats de la l'analyse thermique.....	59
• Tableau III.13: Fréquences des vibrations IR des différents échantillons de bentonites étudiées.....	61
• Tableau III.14: Distances inter réticulaires et angles de diffraction de la phase montmorillonitique des échantillons étudiés.	64
• Tableau III.15 : Différents paramètres utilisés lors de la modélisation	67
• Tableau III.16 : Données utilisées dans le calcul des coefficients des polynômes de simulation.....	68
• Tableau III.17 : Valeurs des températures utilisées dans la détermination des polynômes de simulation dan le domaine D_1	68
• Tableau III.18 : Températures obtenues expérimentalement et à partir de corrélations, en fonction de la durée et de la puissance d'irradiation.....	69
• Tableau III.19 : Valeurs des températures utilisées dans la détermination des polynômes de simulation.....	71
• Tableau III.20: Données utilisées dans le calcul des coefficients des polynômes de simulation	74
• Tableau III.21: Valeurs des températures utilisées dans la détermination des polynômes de simulation (domaine D_3).....	74
• Tableau III. 22: Comparaison entre les températures réelles et celles obtenues par les corrélations de simulation.....	75
• Tableau III.23 : Rapports des coefficients des corrélations de simulation dans les trois domaines expérimentaux D_1 , D_2 et D_3	76

- Tableau IV.1 : Concentrations finales (mg/l) d'uranium dans les solutions de nitrate d'uranyle en fonction des durées d'agitations, $C_o = 10$ mg/l.....80
- Tableau IV.2 : Concentrations finales (mg/l) d'uranium dans les solutions de nitrate d'uranyle en fonction des durées d'agitations, $C_o = 20$ mg/l.....80
- Tableau IV.3 : Conditions opératoires des essais de percolation.....82
- Tableau IV.4: Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption d'U (VI) sur les échantillons B01, B02, B03, B07 et B10 (pH = 6-7), $C_o = 10$ mg/l.....86
- Tableau IV.5: Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption d'U (VI) sur la bentonite (brute et activée) (pH =7), $C_o = 20$ mg/l.....86
- Tableau IV.6: Synthèse des mécanismes proposés pour l'adsorption d'U(VI) sur une bentonite (montmorillonite).....91
- Tableau IV.7 : Résultats des essais d'adsorption d'uranium par percolation.....94
- Tableau IV.8 : Différents paramètres utilisés lors de la modélisation.....95
- Tableau IV.9 : Données utilisées dans le calcul des coefficients des polynômes de simulation.....96
- Tableau IV.10: Valeurs des rendements utilisés dans la détermination des polynômes de simulation dans le domaine expérimental D.....96
- Tableau IV.11 : Comparaison des rendements obtenus à partir. de données expérimentales et ceux obtenus par les corrélations de simulation.....98

LISTE DES SYMBOLES

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.
CE: cations échangeables.
CEC : capacité d'échange cationique.
Q: quantité adsorbée en mg/g de solide.
 Q_m : quantité maximale adsorbée en mg/g de solide (mg/g).
 C_0 : concentration initiale d'uranium dans la solution uranifère (ppm).
 C^* : concentration d'uranium à l'équilibre (ppm).
 K_F : constante de Freundlich.
K : constante de Langmuir (l/g).
A: Absorbance
 I_0 : intensité de la radiation incidente infrarouge
I: intensité de la radiation après absorption infrarouge
 ε : Coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire)
l: longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant (cm).
 λ : Longueur d'onde de la source rayon X (Å).
 d : Espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (Å) .
 θ : Angle entre le faisceau incident de rayon X et le réseau de plans (°).
n : Ordre de la diffraction.
BET : Brunauer, Emmett et Teller.
BJH : Barrett –Joyner et Halenda.
V : volume d'azote adsorbé,
 V_m : volume d'une monocouche d'azote,
 P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience.
 C_{BET} : constante caractéristique du couple adsorbat–adsorbant.
 S_{BET} : surface spécifique par la méthode B.E.T (m^2/g).
 n_a : constante d'Avogadro
 a_m : l'aire de la section transversale occupée par chaque molécule de l'azote (0.162 nm^2).
 V_L : volume molaire du gaz d'azote (22414 cm^3).
t : l'épaisseur statistique de la couche adsorbée.
 σ : est l'épaisseur d'une seule couche moléculaire, habituellement prise égale à $0,354 \text{ nm}$ pour l'azote.
M : Masse molaire de l'azote (28 g/mole)
 V_{sp} : Volume spécifique de l'azote ($1.2376 \text{ cm}^3/g$).
R est la constante des gaz parfaits,
 r_K est le rayon du pore (rayon de Kelvin).
r : Rayon du pore où le mercure est introduit,
 γ : Tension de surface du mercure,
 β : Angle de contact du mercure sur la surface de échantillon solide.
ATD : Analyse Thermique Différentielle
ATG: Analyse Thermique Gravimétrique
DTG : Analyse Thermique Différentielle Dérivés
PAF : Perte au feu.
h : pourcentage d'humidité (%).
P : puissance d'irradiation micro-ondes (W).
DTP : Distribution de la taille de pores.
 R^2 : coefficient de corrélation.
 V_{mp} : volume microporeux (cm^3/g).

D : diamètre des pores (Å).
v : volume de la solution uranifère (ml).
m : masse de l'adsorbant (g).
 $\eta(\%)$: Pourcentage d'adsorption.

SOMMAIRE

Introduction

Chap. I : Etude Théorique

I.1. Généralités

- I.1.1. Applications des bentonites argileuses
 - a) Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement1
 - b) Utilisation des bentonites dans le traitement des effluents et des déchets uranifères (radioactifs).....1
 - c) Taille de l'ion uranyle et distance inter feuillet de la montmorillonite2

I.1.2. Types et structure de minéraux argileux3

- a) Structure de minéraux argileux
- b) Les types de minéraux argileux

I.2. Structure des smectites et composition des feuillets4

I.3. Les argiles montmorillonitiques : Bentonites6

I.3.1. Structure et composition

- Hypothèse d'Hoffmann
- Hypothèse de Mc Conald
- Hypothèse d' Edelman

I.3.2. Origine et formation

I.4. Propriétés des argiles8

I.4.1. Rétention des métaux par les argiles

I.4.2. Les modèles de sorption9

- a) Les modèles de complexation de surface
- b) Théorie des échangeurs d'ions

I.4.4. Hydratation et gonflement

I.4.5. Isothermes d'adsorption11

a) Classification des isothermes

b) Modèles des Isothermes d'adsorption

- Isothermes de Freundlich.....12

- Isotherme de Langmuir

I.4.6. Adsorption des métaux par la bentonite13

I.4.7. Adsorption de l'U (VI) par la bentonite14

I.5. MICRO-ONDES

I.5.1. Historique15

I.5.2. Techniques et mise en oeuvre de micro-ondes

I.5.3. Interaction micro-onde matière

I.5.4. Avantages spécifiques de micro-ondes16

I.5.5. Réactions sous irradiation micro-ondes

I.5.6. Synthèse des argiles pontées assistée par Micro-ondes17

I. 6. Méthodes d'analyse et de caractérisation

I.6.1. Analyse chimique17

I.6.2. Analyse thermique18

I.6.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....19

I.6.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....20

I.6.5. Diffraction des rayons X20

I.6.6. Méthode d'adsorption d'azote et porosimétrie à mercure

- a) Méthode de l'adsorption d'azote..... 20

- Méthode BJH d'adsorption et désorption	
- Surface spécifique	
- Evaluation de la microporosité : Méthode <i>t-plot</i>	22
- Surface spécifique externe.....	23
b) Porosimétrie à mercure	
- Equation de Washburn	24

Chap. II : Etude et Caractérisation de la Bentonite Brute

II.1. Détermination de la composition chimique	26
II.2. Calcul du taux d'humidité	
II.3. Détermination de la perte au feu	
II.4. Mesure du pH du matériau	
II.5. Mesure de densité.....	27
II.6. Détermination de la taille des grains par granulométrie laser	27
II.7. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD et ATG)	28
II.8. Résultats de l'adsorption d'azote et de la Porosimétrie A Mercure.....	29
a) Mesure de la surface spécifique, volume et taille des pores par adsorption de l'azote....	30
b) Résultat de la Porosimétrie à mercure.....	33
II.9. Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	34
II.10. Diffraction des rayons X	36
II.11. Microscopie électronique à balayage	40
- Conclusion.....	42

Chap. III: Etude et caractérisation de la bentonite activée

III.1. Méthodes d'activation	43
III.1.1. Méthodes d'activation classique	44
a) Activation thermique	
b) Activation chimique à chaud	44
III.1.2. Méthode d'activation par irradiation micro-ondes	45
a) Etude de la température des bentonites irradiées	46
• Effet de la puissance et de la durée d'irradiation	
• Effet de la masse de la bentonite irradiée	
b) Détermination de la perte en poids des bentonites irradiées	46
c) Etude paramétrique de l'activation chimique sous micro-ondes.....	47
III.2. Résultats et discussions	48
III.2.1. Résultats de l'activation de la bentonite	
III.2.1.1. Etude de la déshydratation	48
III.2.1.2. Effet de la puissance et de la durée d'irradiation sur la température des bentonites irradiées.....	48
III.2.1.3. Effet de la masse de la bentonite irradiée sur la température.....	49
III.2.2. Résultats de caractérisation	
III.2.2.1. Détermination de la taille de grains	49
III.2.2.2. Mesures de la densité.....	50
III.2.2.3. Etude de la surface spécifique, de la porosité et de la taille des pores par adsorption d'azote.....	50
a) Surface spécifique	53
b) Boucle d'hystérésis	54
c) Distribution de la taille de pores (<i>DTP</i>).....	54
d) Etude de la microporosité : Méthode <i>t-plot</i>	55

III.2.2.4. Porosimétrie à mercure	55
- Porosité et distribution de la taille de pores	
III.2.2.5.. Analyse thermique	57
• Analyse thermique différentielle ATD	
• Analyse thermogravimétrique TG	
• Etude comparative des différents échantillons.....	58
- Comparaison des échantillons B01, B02 et B03	
- Comparaison des échantillons B01, B04, B06 et B08	
- Comparaison des échantillons B01, B05, B07 et B09	
III.2.2.6. Spectroscopie infrarouge	61
III.2.2.7. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	63
III.2.2.8. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	66
III.3. Modélisation paramétrique du phénomène d'activation de la bentonite.....	67
- Effet de la puissance et de la durée d'irradiation sur la température des bentonites	67
- Effet de la masse de la bentonite irradiée sur la température.....	70
- Effet combiné des trois paramètres t , P et m.....	73
- Conclusion.....	77
Chap. IV : Etude de l'adsorption d'uranium sur la bentonite brute et activée	
IV.1. Expériences d'adsorption en batch	78
IV.2. Essais de percolation	79
IV.3. Résultats et discussions	83
IV.3.1. Etude de l'adsorption en batch	83
IV.3.2 Formes linéaires des isothermes d'adsorption	86
IV.3.3. Etude paramétrique	88
a) Effet de la masse et du rapport v/m sur le rendement d'adsorption	88
b) Effet de la concentration initiale d'uranium	88
c) Effet du pH sur l'adsorption d'uranium	88
IV.3.4. Effet du temps de contact adsorbant- adsorbât	91
IV.3.5. Etude de l'adsorption dans les essais de percolation	93
IV.4. Simulation paramétrique du rendement d'adsorption d'uranium sur B07.....	95
- Conclusion.....	100
Conclusion	101
Références bibliographiques.....	104
Annexes.....	108

Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la mise en valeur des ressources minières Algériennes, notamment celles des gisements bentonitiques situés dans la région de Maghnia (ouest Algérien). Il est le fruit d'une collaboration entre le CRND et le laboratoire de valorisation des énergies fossiles de l'E.N. Polytechnique. Il consiste essentiellement à expérimenter de nouvelles méthodes d'activation de ces argiles dans le but d'améliorer les procédures et les conditions classiques utilisées pour obtenir des matériaux ayant des propriétés physico-chimiques adéquates pour diverses applications de l'industrie ou de protection de l'environnement.

Ainsi, nous allons essayer de clarifier l'apport des irradiations micro-ondes dans l'activation thermique et chimique des bentonites, et d'étudier les caractéristiques des matériaux obtenus par différentes techniques d'analyse. Enfin nous allons utiliser ces argiles pour l'adsorption de l'uranium contenu dans des effluents liquides uranifères.

De nos jours, le traitement et le stockage des déchets nucléaires constituent un problème important dans le monde. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces contaminants au maximum admis. Plusieurs procédés de traitement ont été essayés pour éliminer ces polluants, parmi lesquels on peut citer l'utilisation des argiles comme adsorbant.

Les argiles les plus favorables pour servir de matériaux pour le traitement des effluents radioactifs et de barrière ouvragée des déchets radioactifs sont celles de la famille des smectites (argiles montmorillonitiques). Les propriétés spécifiques des argiles (hydratation, gonflement, «piégeage» des polluants, faible conductivité hydraulique) expliquent l'essentiel de leurs propriétés d'isolement.

Afin de contribuer à la mise en valeur des gisements argileux de l'Algérie, nous avons choisi de travailler avec la bentonite de la région de Maghnia.

Dans ce travail nous allons adopter le plan suivant :

Dans le premier chapitre, nous présenterons le cadre théorique de notre étude. Nous commençons par introduire une étude bibliographique sur les argiles et les caractéristiques du matériau que nous allons étudier (bentonite), nous passons en revue l'utilisation de la bentonite dans le traitement des effluents et le stockage des déchets radioactifs. Nous présentons les différentes techniques d'analyse physico-chimiques qui seront utilisées. Enfin nous étudions les modèles d'adsorption et les micro-ondes.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude et à la caractérisation de la bentonite brute. Cette caractérisation physico-chimique se fait à l'aide des techniques suivantes: analyse chimique, mesure de la densité par pycnomètre à Hélium, analyse par granulométrie laser de la taille des grains, mesure de la surface spécifique et de la taille des pores par adsorption d'azote, mesure de la porosité par porosimétrie à mercure, analyse des phases par diffraction des rayons X, analyse par spectrométrie IRTF, analyse thermique ATG/ATD et microscopie électronique à balayage (MEB).

Dans le troisième chapitre, nous présentons les différentes méthodes d'activation de la bentonite : activation thermique, activation chimique à chaud (chauffage classique et par irradiation micro-ondes) et les résultats obtenus suite à ces traitements. Ce chapitre sera divisé en quatre parties:

- Etude de l'activation thermique de la bentonite par chauffage classique (étuve);
- Etude de l'activation chimique à chaud selon la méthode classique;
- Etude paramétrique de l'activation thermique et chimique de la bentonite par irradiation micro-ondes ;
- Etude comparative entre les différentes méthodes d'activation.

Nous présentons aussi une simulation du phénomène d'activation des bentonites sous irradiations micro-ondes en fonction des paramètres opératoires (t,P et m).

Le quatrième chapitre de ce travail fera l'objet d'une étude d'adsorption d'uranium sur les adsorbants préparés par le biais d'expériences en batch et en colonne. Des expériences en discontinu seront entreprises pour l'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption ainsi que de l'effet de paramètres opératoires (pH, rapport masse de l'adsorbant volume de la solution aqueuse et concentration initiale de l'uranium) sur la capacité d'adsorption de l'uranium par la bentonite. La capacité de rétention de ces matériaux sera évaluée par le tracé graphique des isothermes d'adsorption conformément aux modèles de Langmuir et Freundlich.

La détermination des concentrations de l'uranium dans les solutions aqueuses (pour le calcul des quantités adsorbées et le rendement d'adsorption) est faite par fluorimétrie.

Par la suite, des essais de fixation d'uranium par percolation d'une solution de nitrate d'uranyle à travers un lit de bentonite sont effectués, en utilisant un dispositif opératoire réalisé au niveau de notre laboratoire.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude de simulation du rendement d'adsorption d'U (IV) en fonction des paramètres opératoires suivants : pH de la solution, masse de l'adsorbant et concentration initiale de la solution aqueuse.

Chapitre I : Etude Théorique

I.1. Généralités

I.1.1. Applications des bentonites argileuses

Les argiles du groupe des smectites (montmorillonite,...) sont utilisées dans divers domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique [1-3], tels que:

- l'absorption des huiles et graisses, dégraissage;
- la décoloration des huiles ;
- comme liant pour les aliments du bétail;
- les usages pharmaceutiques (excipients, pansements gastro-intestinaux,...);
- boues de forage en milieu salin ;
- engrais en suspensions ;
- traitement et stockage des déchets toxiques.

De nombreux travaux [4-8] ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques. On retiendra:

- les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers;
- les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et dans leur polymérisation en peptides;
- les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène sur montmorillonite;
- les essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux.

d) Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci [9-11] :

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (rétention du ¹³⁷ Cs après l'accident de Tchernobyl) ;
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;

Les argiles sont utilisées dans la construction de barrières imperméables. Les smectites (montmorillonites) sont préférentiellement utilisées étant donné leur réactivité chimique et leur imperméabilité après compaction. Les argiles peuvent être utilisées seules ou mélangées à des matériaux composites.

b) Utilisation des bentonites dans le traitement des effluents et des déchets uranifères (radioactifs)

Les bentonites sont fréquemment recommandées comme matériau de remblayage (enfouissement) pour la construction des dépôts de déchets nucléaires, du fait de leur capacité de gonflement et de leur basse conductivité hydraulique une fois compactées à une forte densité, en plus de leur capacité élevée de sorption [12,13] .

La conception et l'évaluation de la sûreté d'un stockage de déchets nucléaires en profondeur, s'appuie notamment sur des études visant à caractériser le comportement des radioéléments dans des milieux argileux. Les dépôts proposés de déchet nucléaire, prévoient de déposer un matériau compacté de bentonite, composé principalement de montmorillonite, entre les bacs de déchets nucléaires et la roche environnante pour servir de barrière ouvragée qui limiterait le mouvement de radionucléides du dépôt [14,15].

L'uranium est le métal lourd prédominant dans les effluents et les déchets radioactifs, il est le contaminant majeur dans le sol ou les eaux souterraines. L'uranium se produit dans l'état de l'oxydation (6+) dans des conditions proches de la surface, et ses diverses espèces aqueuses, le rendent potentiellement très mobile dans l'environnement.

Les expériences de sorption ont montré que l'U (6+) peut s'adsorber sur la montmorillonite par deux mécanismes distincts : L'échange ionique avec des cations de couche intercalaire et la formation de complexe de surface avec des sites de bordure hydroxylés [16-19].

Ces mécanismes résultent du caractère minéralogique distinct de la montmorillonite, qui est une argile smectique avec une structure extensible à couche 2:1, caractérisée par un plan d'atomes d'Al coordonnés octaédriquement serrés entre deux plans d'atomes de silicium coordonnés tétraédriquement. La substitution de Mg^{2+} ou de Fe^{2+} pour Al^{3+} dans les sites octaédriques ou, d' Al^{3+} pour Si^{4+} dans les sites tétraédriques, conduit à une charge négative qui est équilibrée par des cations de couche intercalaire.

Ces cations sont hydratés et aisément échangés, par exemple avec le cation uranyle UO_2^{2+} . En outre, les surfaces de bordure des particules de la montmorillonite fournissent des sites hydroxyles de surface pour la sorption des espèces radionucléides [20-22].

c) Taille de l'ion uranyle et distance inter-feuillets de la montmorillonite

Les études publiées récemment utilisant la spectroscopie d'absorption de rayon X (XAS), incluant la « X-ray absorption near edge structure (XANES) » et la « Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy », prouvent que l'U sorbé sur la montmorillonite reste dans l'état d'oxydation (6+) [21-24].

C. Hennig et coll. [24] ont étudié la structure du complexe U (VI) fixé sur une montmorillonite en utilisant l'EXAFS, leur étude a révélé que la distance de liaison ionique entre l'uranium et les atomes d'oxygène se situe dans l'intervalle 2.34 à 2.37Å, indiquant ainsi une coordination en sphère interne.

Sur la base de ces résultats, et étant donné que la distance interfoliaire de la bentonite varie de 14 à 21 Å, on peut dire que la fixation de l'uranium par une argile de type montmorillonitique est possible.

I.1.2. Types et structure de minéraux argileux

c) Structure de minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates, empilements de feuillets bidimensionnels silicatés.

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage de une ou deux couches de **tétraèdres** siliceux SiO_4 et d'une couche **d'octaèdres** alumineux, ferrifères ou magnésiens.

Les silicates constituent le modèle de base. Ils sont formés par un agencement de tétraèdres de SiO_4^{4-} dans lesquels un atome de Si est entouré de 4 atomes d'Oxygène (**figure 1.a**).

Les tétraèdres s'agencent en se partageant les oxygènes en mailles hexagonales (**figure 1.b**). Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres. Les atomes d'Oxygène non partagés pointent tous dans la même direction.

La charge négative est compensée par accommodation de cations de petite taille Si, Al et rarement Fe^{3+} (**figure. 1.c**).

Les tétraèdres s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un cation central et 6 OH⁻ (**figure1.d**). Cette configuration permet d'accommoder des cations plus larges Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ mais pas Ca²⁺, Na⁺, K⁺ (trop larges). Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'OH ou O, il est couché sur une de ses faces. Il peut exister seul. Dans la brucite (**figure1.e**), Mg(OH)₆, toutes les positions cationiques sont occupées (3/3 = minéral trioctaédrique). Dans la gibbsite, Al₂(OH)₆, par contre 2 positions sur 3 sont occupées (minéral dioctaédrique) [25].

d) Les types de minéraux argileux

Selon le nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux:

- **les minéraux de type 1:1** (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite;

- **les minéraux de type 2:1** (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des **smectites**, des vermiculites et celui des micas;

- **les minéraux de type 2:1:1**(ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe de la chlorite.

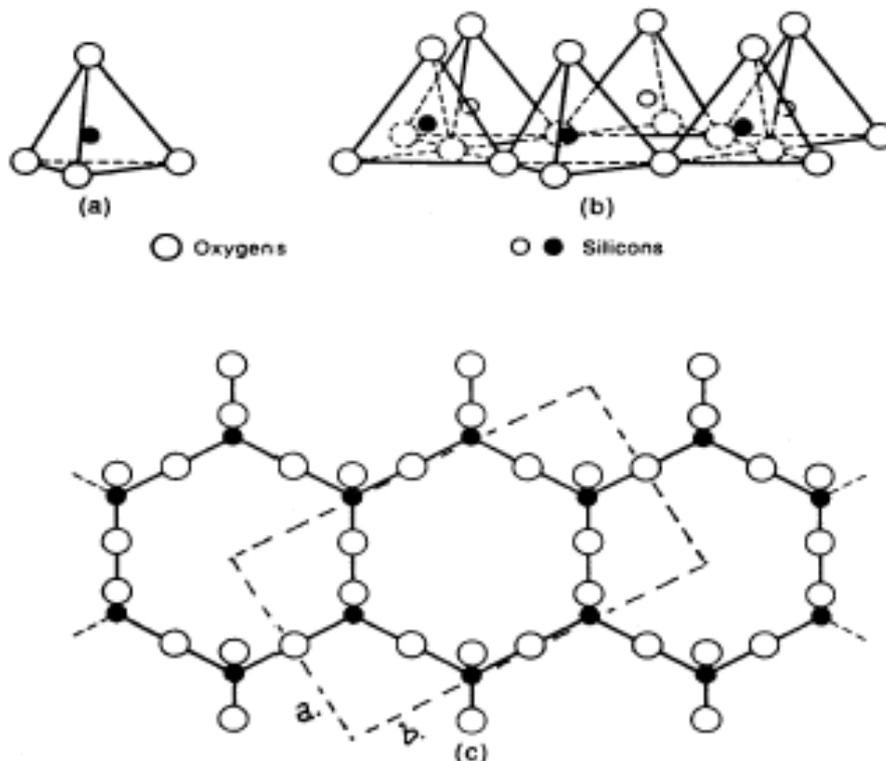


Figure I.1.abc – Eléments structuraux : les tétraèdres.

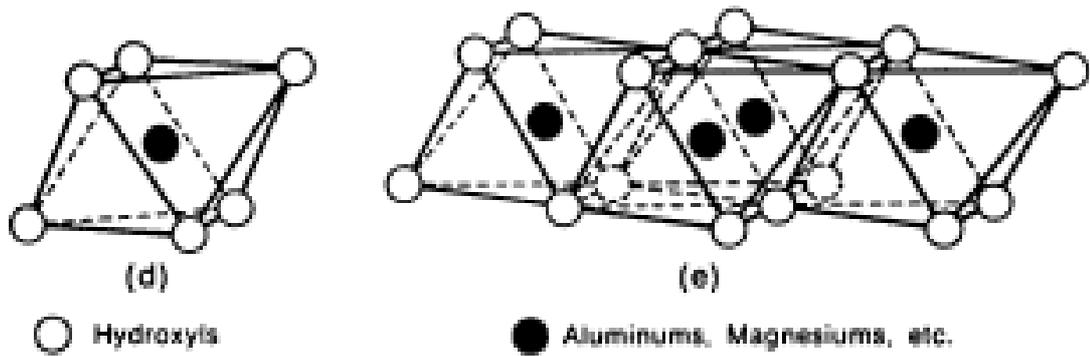


Figure I.1.d.e : Eléments structuraux : les octaèdres

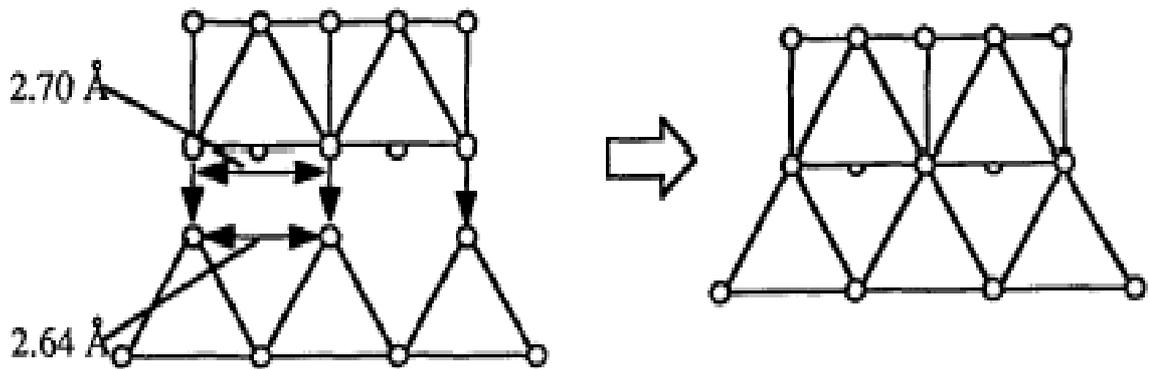


Figure I.2 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres

I.2. Structure des smectites et composition des feuillets

Les *smectites* sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la **montmorillonite**, la beidellite, l'hectorite et la saponite.

Ils sont composés de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant une structure du type présentée dans la figure I.3, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets :

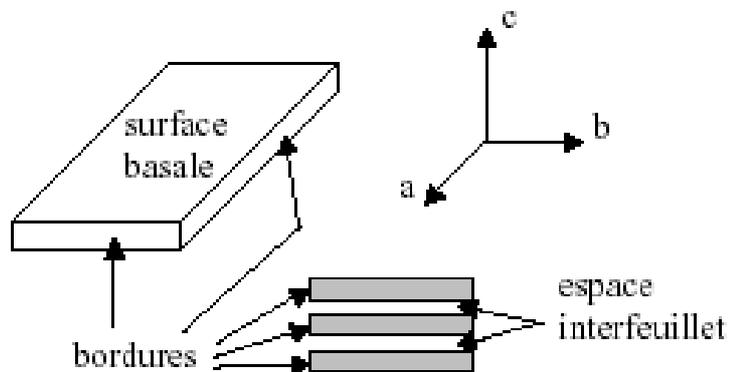


Figure I.3 : Illustration de l'empilement de feuillets d'argile.

La formule générale pour la demi-maille de smectite est :



Où CE symbolise les cations échangeables et R représente le magnésium dans les montmorillonites types (on trouve cependant de nombreuses variétés chimiques où R représente des cations comme Fe^{2+} ou Mn^{2+}). La capacité d'échange cationique varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900 °C [26].

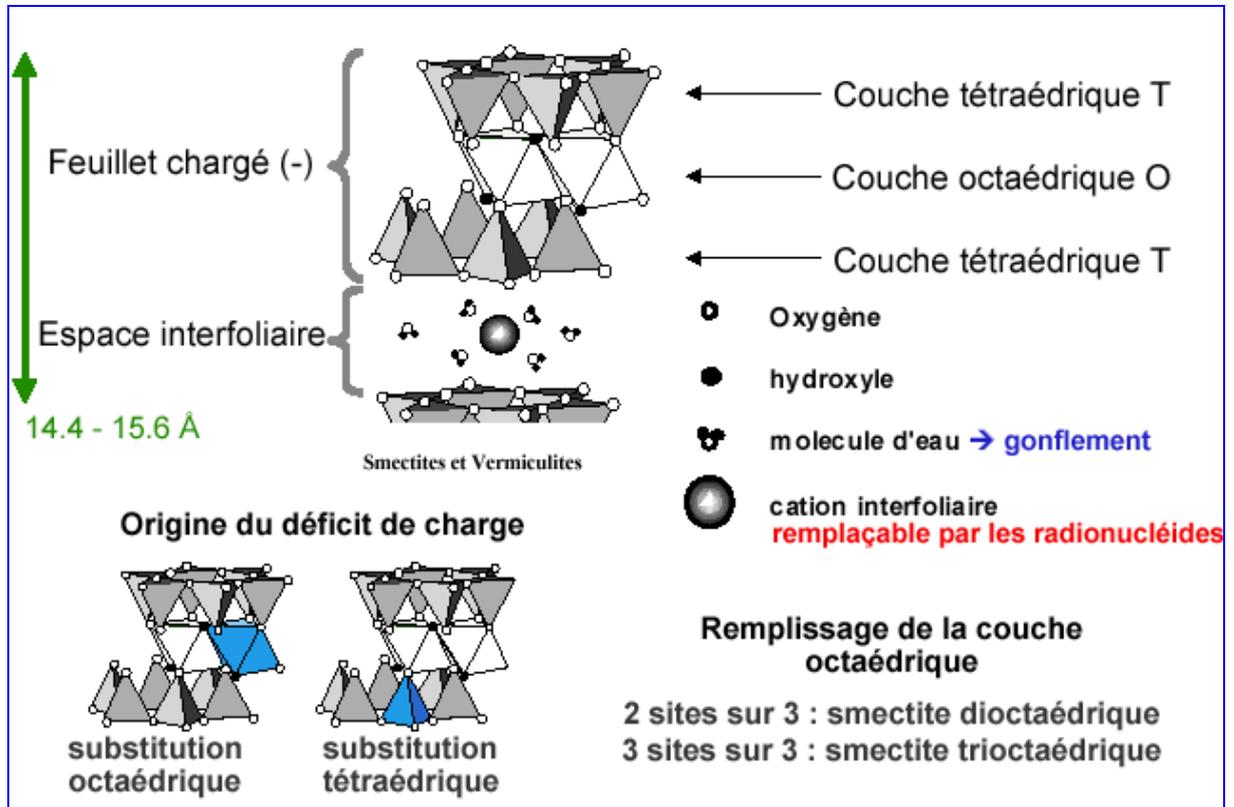


Figure I.4: Eléments constitutants d'une smectite.

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques (Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} , Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+}), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH.

Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace inter foliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace inter foliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de «gonflement» des espaces inter foliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'«argiles gonflantes». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable.

La *montmorillonite* est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédriques peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut d'autre part remplacer jusqu'à 15 % du silicium dans la couche tétraédrique.

I.3. Les argiles montmorillonitiques : Bentonites

L'utilisation des argiles dans divers domaines de l'industrie fait l'objet de nombreuses études où l'intérêt est orienté vers la détermination et l'amélioration des performances qu'elles peuvent offrir. Parmi ces argiles qui constituaient le substrat de base de plusieurs recherches, celle dénommée bentonite. Cette dernière a été découverte vers la fin du 19^{ème} siècle près de Fort-Benton dans le Wyoming. Elle fait partie des sorbants qui connaissent actuellement un grand essor dans différents domaines d'application telles que: épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, des savons des détergents et dans l'industrie pétrolière [27].

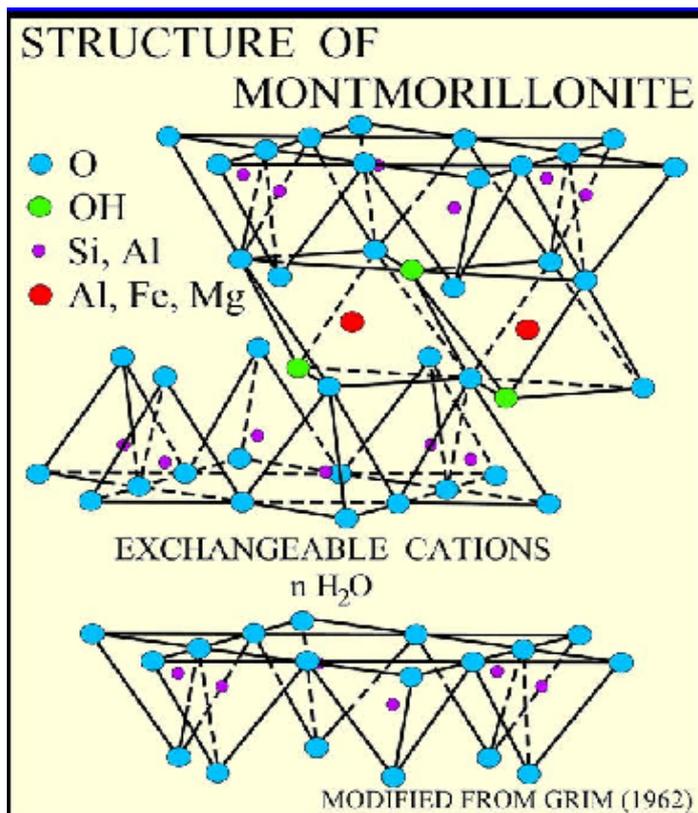


Figure I.5: Structure d'une montmorillonite.

I.3.1. Structure et composition

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initiale). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé Montmorillonite dont la structure est schématisée par la figure II.5. La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Sa structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celles d'Hoffmann, d'Edelmann et de Mc Conald.

- Hypothèse d'Hoffmann

D'après Hoffmann et collaborateurs [28], la montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, composé d'unités structurales dites "feuillets"; celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (silice-oxygène). Certains atomes d'oxygènes sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH (figure I.6.a).

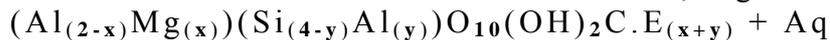
Des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. Ainsi, les particules de la montmorillonite se dispersent en suspension colloïdale; c'est pour cela que les dimensions du réseau de la montmorillonite dans la direction où les différentes couches se superposent ne sont pas fixées, elles peuvent varier de 9.6 Å dans le cas où il n'existe pas de molécules polaires entre les couches jusqu'à une séparation complète des couches dans le cas contraire. Il est à noter que les ions Al^{3+} de la couche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions Fe^{3+} sans pour autant changer la structure du feuillet; par contre, la substitution des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} aux ions Al^{3+} entraîne un déficit de charges positives.

Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs (Na^+ , Ca^{2+} , ...) se placent dans les intervalles entre feuillets. Les bentonites diffèrent les unes des autres par la teneur en impuretés formées, généralement, de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn, Si, etc. On parle, ainsi, de bentonite-Na, de bentonite-Ca,...etc. D'autres substitutions peuvent avoir lieu dans la couche d'octaèdres, c'est le cas du groupe hydroxyle OH qui prend la place des atomes d'oxygène et inversement.

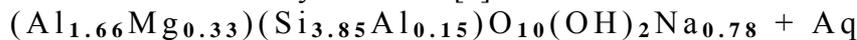
- **Hypothèse de Mc Conald**

Mc Conald [29], quant à lui, a proposé en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'ions oxygènes de la couche silice sont remplacés par des groupements OH qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion Si^{4+} ou Al^{3+} .

La formule de la montmorillonite est donnée, en général, comme suit:



La formule moyenne étant [2]:



Où C.E représente les cations échangeables et Aq désigne la solution aqueuse.

- **Hypothèse d' Edelmann**

Edelmann et collaborateurs [28] ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium dans les deux couches sont orientés dans des directions opposées (figure I. 6.b).

Les mêmes auteurs, mentionnent que dans certains de ces tétraèdres de silicium, des groupements hydroxyle prennent la place des atomes d'oxygène.

Les bentonites se composent d'un mélange de smectites (principalement montmorillonites) et d'illite.

Elles contiennent au moins 75% de montmorillonite, cependant, autres argiles minérales à savoir l'illite et la kaolinite peuvent également y être présentées. Quoique certaines bentonites soient relativement pures le contenu en minéraux non argileux est rarement inférieur à 10%. La composition en montmorillonite varie d'une bentonite à une autre.

Figure I.6. (a) Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann
Figure I.6. (b) Structure de la montmorillonite d'après Edelmann

I.3.2. Origine et formation

La montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en base, de pH légèrement ou nettement alcalins. Certaines cendres volcaniques donnent par altération des montmorillonites, c'est le cas du gisement de fort Berton.

Le gisement de Maghnia résulte de l'altération des rhyolites. L'altération hypothermale liée aux gaz résiduels de processus magmatiques peut conduire à la formation de la montmorillonite [29].

I.4. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales:

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

I.4.1. Rétention des métaux par les argiles

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années [30,31]

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide. Ces mécanismes sont:

- *la précipitation*, engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral;
- *l'absorption*, correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide;
- *l'adsorption*, correspondant à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments dissous;
- *l'échange d'ions*, correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (ex : inter foliaire), par un ion présent à l'état dissous.

I.4.2. Les modèles de sorption

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.

c) 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.7). 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 [20].

L'importance relative des deux mécanismes de sorption, dépend de la composition chimique de la solution. La sorption d'uranylle 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 [18].

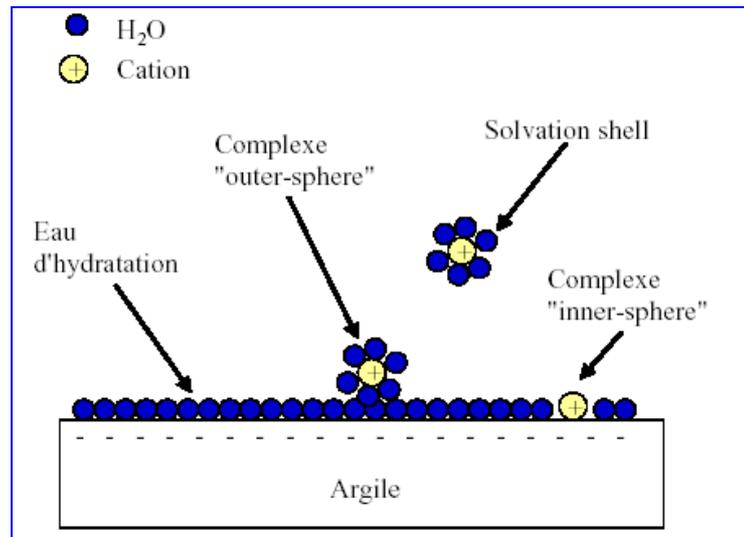


Figure I.7 : Représentation schématique des complexes "inner-sphere" et "outer-sphere"

- Les différents mécanismes d'adsorption

Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés [32].

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 alunminol 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 alunminol (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 Al³⁺ par Fe²⁺ ou Mg²⁺ 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 Si⁴⁺ par Al³⁺ 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.4.4. Hydratation et gonflement

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement.

A l'état anhydre, les feuillets argileux sont accolés les uns aux autres, mais ils s'écartent en présence d'eau (gonflement), ce qui rend accessibles les surfaces basales initialement en contact. Celles-ci constituent la surface interne du minéral, alors que la surface externe correspond aux surfaces basales externes et aux surfaces des bords des feuillets.

Il existe à la surface des smectites deux types d'eau d'hydratation : tout d'abord, la surface siloxane du réseau cristallin peut être hydratée (hydratation des surfaces internes), mais les cations de l'inter feuillet peuvent également être entourés d'une sphère d'hydratation.

I.4.5. 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 [33] en quatre types principaux (S, L, H et C), chaque type est subdivisé en quatre groupes (1, 2, 3 et 4) (figure I.8).

Les courbes du 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.8 : 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 recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

b) Modèles des Isothermes d'adsorption

- 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 :

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

Avec K_F et n constantes de Freundlich.

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

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

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

- 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.

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

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

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

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $K C_r$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que Q tend vers Q_m .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

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

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

1.4.6. Adsorption des métaux par la bentonite

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge:

(1) une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans T, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans O), de signe négatif;

(2) une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou négatif.

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique: H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe: Les OH^- se lient davantage que H^+ et une charge négative se développe. A l'équilibre ou " au point de charge zéro " (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange.

L'adsorption à l'équilibre est schématisée par l'échange ionique suivant :

A un pH faible on aura la relation suivante : $MOH + H^+ = MOH_2^+$

A un pH élevé, on obtient : $MOH + OH^- = MO^- + H_2O$

La bentonite (montmorillonite) est un minéral phyllosilicate extensible de faible charge en lequel des feuilles tétraédriques-Si et les feuilles octaédriques-Al sont combinées dans un rapport 2:1. La substitution isomorphe de Mg(II) ou de Fe(II) pour Al(III) dans le site octaédrique provoque principalement une insuffisance de charge qui est compensée par la fixation des cations avec des quantités variables de l'eau d'hydratation à l'espace de couche intercalaire.

Par conséquent, la montmorillonite est caractérisée par surface spécifique importante disponible pour l'adsorption d'un métal et une valeur de CCE élevée. Cette charge structurale induite par la substitution isomorphe dans le treillis est généralement considérée comme étant une charge permanente, par conséquent elle est indépendante du pH de la solution aqueuse.

Nous pouvons donc supposer que l'adsorption des cations métalliques par ce mécanisme d'échange ionique est indépendante du pH.

L'adsorption du cation métallique sur un site de surface hydroxyle est couplée à un dégagement de H^+ dans la solution, elle dépend fortement du pH et elle est favorisée par des valeurs élevées de pH. Par conséquent, ce mécanisme d'adsorption dépendant du pH peut correctement être interprété en le considérant comme une liaison forte à un site hydroxyle de surface hydrolysable sur les surfaces externes des particules de la montmorillonite.

1.4.7. Adsorption de l'U (VI) par la bentonite

L'adsorption d'U (VI) sur la bentonite (montmorillonite) peut être interprétée comme étant la somme des deux réactions simultanées et compétitives, l'échange ionique et la complexation de surface [17,18].

Pour le modèle d'échange ionique, l'adsorption est indépendante du pH, un site de charge fixe existe dans l'espace de la couche intercalaire et c'est le lieu de la fixation des cations. Ce site représenté par X^- dont la charge est égale à -1.

Par conséquent, la fixation de UO_2^{2+} sur le site de charge fixe est exprimée par la réaction suivante :



C'est une réaction d'échange ionique par l'échangeur d'ion X^- .

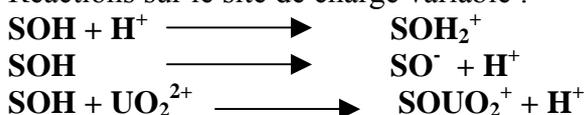
Pour le modèle de complexation de surface, il existe un site de charge variable sur la surface externe du matériau, principalement sur la surface de bord, ce site est considéré comme étant le lieu de la réaction de complexation d'U (VI), il est représenté par SOH.

La fixation sur le site de charge variable est exprimée par la réaction suivante:

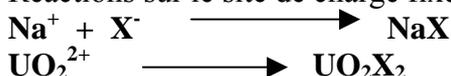


Les réactions détaillées considérées dans ces deux modèles d'adsorption sont récapitulées dans les relations suivantes :

Réactions sur le site de charge variable :



Réactions sur le site de charge fixe :



I.5 . MICRO-ONDES

I.5.1. Historique

La découverte du phénomène d'échauffement par le rayonnement micro-onde date des années 1950. Elle a donné lieu à de très nombreuses applications industrielles (agroalimentaires et médicales).

Le chauffage par rayonnement micro-ondes constitue désormais un phénomène bien connu, c'est une technique qui s'est répandue plus rapidement dans le secteur des produits grand public que dans les milieux de l'industrie et de la recherche.

L'activation des synthèses chimiques par exposition aux micro-ondes se traduit par des réactions très rapides et des puretés accrues de produits par rapport au chauffage traditionnel. En particulier, le couplage micro-ondes et réactions sans solvant s'avère être spécialement efficace en matière d'amélioration et de simplification des procédés [34-36].

I.5.2. Techniques et mise en oeuvre de micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui couvrent, dans le spectre électromagnétique, la gamme des ondes allant de 1 mm jusqu'à 1 m avec des fréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz.

Les micro-ondes résultent de la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique, se propageant dans l'espace et variant dans le temps. Elles sont le plus souvent générées par l'intermédiaire d'un magnétron : il s'agit d'un tube à vide de symétrie circulaire, basé sur le principe de la modulation de la vitesse d'un faisceau électronique. Il est constitué d'une anode cylindrique creuse et d'une cathode située dans le même axe [37].

I.5.3. Interaction micro-onde matière

L'échauffement d'un produit grâce au rayonnement micro-onde résulte d'interactions onde-matière et est provoqué par la transformation en chaleur d'une partie de l'énergie contenue dans l'onde électromagnétique.

Les molécules polaires ont la propriété de s'orienter dans le sens d'un champ électrique (phénomène de polarisation dipolaire). Si celui-ci devient alternatif, l'orientation de dipôles change à chaque alternance. Cette caractéristique permet de les agiter d'où la friction de molécules sur une profondeur d'environ 10 cm et un échauffement interne qui peut être très intense sous l'effet d'une onde de forte puissance (jusqu'à 10°C par seconde).

Le chauffage micro-ondes est un chauffage volumique, complètement différent des modes de chauffages conventionnels. Le flux de chaleur est dirigé de l'intérieur vers l'extérieur, le dégagement de chaleur pouvant être considéré comme instantané.

Le dégagement de chaleur par chauffage micro-ondes dépend de plusieurs paramètres, les uns sont liés au matériau chauffé comme la capacité de la molécule à être polarisée dans le champ électrique et celle de transformer l'énergie électromagnétique en énergie thermique.

Les autres paramètres sont liés à l'appareillage utilisé, comme la puissance, plus elle est importante, plus le dégagement de chaleur est grand.

Il s'ensuit un chauffage de l'intérieur avec une répartition finale de température plus régulière que le chauffage classique. Les micro-ondes échauffent ainsi la matière par un processus original, différent de tous les autres types de traitement.

Les micro-ondes ont une pénétration dans la matière qui est le plus souvent du même ordre que la longueur d'onde du rayonnement ($\nu = 2450$ MHz ; $\lambda = 1,2$ cm). Au-delà de la profondeur de pénétration, l'onde est totalement atténuée et les transferts de chaleur s'y opèrent par simple conduction.

I.5.4. Avantages spécifiques de micro-ondes

L'activation des réactions chimiques par les micro-ondes est une technique relativement récente qui s'ajoute à d'autres méthodes déjà existantes comme l'activation thermique proprement dite, la catalyse et l'activation par les rayonnements ultraviolet et visible [38].

Les avantages spécifiques à l'utilisation des micro-ondes dans l'activation de réactions chimiques sont :

- Les temps de réactions sont le plus souvent de quelques minutes.
- Une vitesse de montée en température accrue même là où les modes de chauffage traditionnels sont peu efficaces, notamment avec les mauvais conducteurs de chaleur.
- Un chauffage à cœur sans gradient de température (homogène) avec un transfert rapide de l'énergie dans toute la masse sans surchauffe superficielle.
- La pureté de produit est accrue, cela résulte du moindre séjour à haute température des produits d'où l'absence de décomposition locale, par exemple, la régénération facile de catalyseurs (alumine, silice, argiles) même après plusieurs cycles d'utilisation.
- Facilité d'utilisation : régulation de puissance aisée, arrêts et mises en route instantanés.

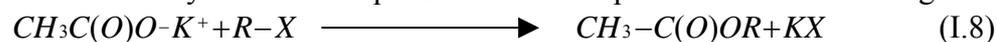
I.5.5. Réalisation des réactions sous irradiation micro-ondes

Parmi les nombreuses réactions, on donne par exemple les réactions sur support solides.

- Réactions sur support solides minéraux

Ces réactions sont réalisées par imprégnation puis mise en contact de réactif sur des supports solides qui peuvent être neutres et intervenir grâce à leurs surfaces spécifiques élevées ou posséder des propriétés de catalyseurs acido-basiques. Ces solides sont souvent des oxydes minéraux comme l'alumine, la silice, des argiles ou zéolites. Les montmorillonites modifiées sont des supports acides de choix.

Comme modèle de réactions sur supports solides minéraux, on cite l'exemple de réaction d'alkylation anionique de l'acétate de potassium avec les halogénures d'alkyles :

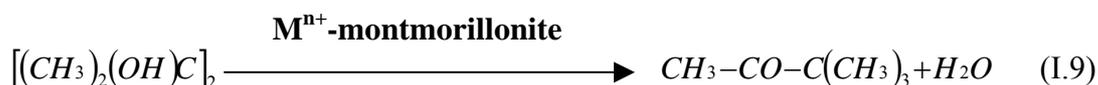


$R = nC_8H_{17}$ Ou $nC_{16}H_{33}$, $X = Cl$ ou Br

La réaction est effectuée en mélangeant l'acétate imprégné avec l'halogénure d'alkyle dans un récipient cylindrique ouvert en pyrex et irradiation du mélange par les micro-ondes.

Les effets thermiques provoqués par les micro-ondes sur les réactifs, le support et sur le rendement de la réaction ont été étudiés en considérant plusieurs paramètres tels que : la durée de la réaction, la quantité de matière irradiée et la puissance restituée.

La conversion du pinacol en pinacolone est une réaction de réarrangement moléculaire cationique réalisée sur un support solide (montmorillonite) comme c'est indiquée par l'équation suivante :



Le réactif est intimement mélangé avec le support dans un récipient ouvert en pyrex.

Tableau I.1 : Rendement de conversion du pinacol

M ⁿ⁺	Rendement (%)	Rendement (%)
	Chauffage : T = 100°C, t = 15 h	Irradiation micro-ondes P = 450 W, t = 15 mn
La ³⁺	80	94
Cr ³⁺	99	98
Al ³⁺	98	99

M : montmorillonite (100g), pinacol (20mg), récipient en pyrex (20ml).

I.5.6. Synthèse des argiles pontées assistée par Micro-ondes

G. Fettera et col. [40] ont présenté un travail de la synthèse de la montmorillonite pontée de zircon en présence de l'irradiation micro-ondes à différents rapports argile/zircon. L'effet du temps d'irradiation (5, 10, 20 et 30 minutes) sur la structure et les propriétés des solides a été étudié. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction de rayon X, l'adsorption d'azote (surface spécifique BET) et par d'autres techniques d'analyse. Ces auteurs ont montré que le temps d'irradiation est déterminant entre 5 et 10 minutes.

D'autre part, Andre's et col. [41] ont employé l'irradiation sous micro-ondes (MW) dans la synthèse des argiles pontées en Aluminium (MW-Al-PILCs) à la place de la calcination conventionnelle. Les spectres de la diffraction des rayons X (XRD) et les isothermes d'adsorption / désorption d'azote ont prouvé que les échantillons obtenus par cette méthode présentent certaines caractéristiques comparables à celles obtenues par le chauffage conventionnel.

En conclusion on peut dire que l'exposition aux micro-ondes de matériaux va résulter des effets thermiques, d'autant plus importants que les molécules concernées soient plus polaires. Outre les effets thermiques de micro-ondes, d'éventuels effets propres au rayonnement peuvent se manifester par rapport au chauffage traditionnel :

- Une meilleure homogénéité en température,
- Une vitesse accrue de montée en température,
- Des modifications des grandeurs d'activation des réactions.

Tous ces effets peuvent être mis à profit pour effectuer des synthèses chimiques.

I.6. Méthodes d'analyse et de caractérisation

Les minéraux argileux peuvent être étudiés à différentes échelles avec des méthodes appropriées. L'agencement des particules argileuses s'étudie via la microscopie électronique à balayage (MEB); la morphologie des particules s'observe plutôt au microscope à transmission (MET). Le degré d'hydratation des assemblages argileux s'obtient par des analyses thermique différentielle (ATD) ou thermo-gravimétrique (ATG). L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie infrarouge (IR), à l'échelle atomique par microscopie électronique (MEB). La composition minéralogique des assemblages argileux est déduite par la diffraction des rayons X (DRX).

I.6.1. Analyse chimique

La composition chimique de la bentonite a été déterminée par la méthode classique d'analyse des silicates [42]. Elle consiste à obtenir l'élément à doser sous la forme d'un

composé soluble que l'on précipite. Ce précipité doit être séparé de la solution mère, par filtration puis lavage, séché ou calciné et enfin pesé. Connaissant la nature du précipité, on détermine le poids de l'élément recherché dans le précipité et dans l'échantillon initial.

Pour l'analyse des échantillons de bentonite étudiée, les éléments à doser sont : Si, Al, Fe, Ca, Mg, K et Na. Ces éléments sont déterminés sous forme d'oxydes : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O et Na_2O .

En plus de ces analyses, on détermine aussi les teneurs en eau présentes dans les minéraux phylliteux et en CO_2 qui, à l'état de carbonate, est souvent associé aux minéraux des argiles dans les roches sédimentaires.

I.6.2. Analyse thermique

- Principe

L'analyse thermique consiste à noter, en fonction du temps, la température d'un échantillon de matière et à étudier les échanges calorifiques manifestés lors d'un échauffement ou d'un refroidissement. Les phénomènes calorifiques dont la substance étudiée est le siège, peuvent être endothermique ou exothermique et tenir à des causes diverses, comme: le départ des constituants volatiles (déshydratation,...), réactions chimiques, réorganisation ou recristallisation, transformation polymorphique, fusion et les changements de phases.

Les autres procédés d'examen qui mettent en jeu les variations des propriétés physiques les plus diverses pendant que la température change, sont groupés sous l'appellation de méthodes thermiques c'est le cas de la thermogravimétrie, la dilatométrie, l'observation visuelle ou photométrique, l'enregistrement de la pression ou d'une autre propriétés physique des gaz dégagés au cours de l'échauffement [20,43].

- Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

L'analyse thermique différentielle est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière au cours d'un chauffage. Il s'agit de noter la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps de référence neutre. Ce dernier ne doit subir aucune modification dans la zone de température explorée, doit présenter à peu près les mêmes caractères physiques que l'échantillon et être disposé à son voisinage immédiat.

L'analyse thermique différentielle a été appliquée très tôt à l'étude des minéraux et particulièrement à l'examen des argiles comme c'est le cas de la montmorillonite, minéral principal constituant les bentonites [43].

Les courbes ATD des montmorillonites comportent une suite de trois phénomènes endothermiques, suivie d'un accident exothermique aux environs de 900°C .

Le premier pic se termine, en général, vers 200°C . Il traduit le départ de l'eau faiblement liée; quelquefois on observe un dédoublement du signal qui met en évidence la présence de cations divalents tels que Ca^{+2} et Mg^{+2} , perdant leur eau d'hydratation.

Le second pic endothermique (650°C) est dû à la déshydratation au sein des feuillets; il est suivi d'un phénomène de même signe vers $850-900^\circ\text{C}$. Ces deux manifestations thermiques correspondent au départ des radicaux hydroxyles.

Le dernier signal exothermique vers 950°C présente une forme arrondie et apparaît avec une intensité variable; il peut être absent ou au contraire très marqué dans les échantillons saturés en cations monovalents.

Il existe aussi un procédé qui permet une analyse fine de la forme des pics d'ATD. C'est l'analyse thermique différentielle dérivés (DTG) dont le principe consiste à porter $d(\Delta T)/dt$ en fonction du temps.

- **Analyse thermogravimétrique (ATG)**

La chauffe d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales, la décomposition des carbonates, etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG).

L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

I.6.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

- **Principe**

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celles entre les états de vibration sont relativement faibles. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements.

Les vibrations peuvent être classées en deux catégories: les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaire ou l'on distingue quatre types: le cisaillement, la rotation, le balancement et la torsion

La spectrophotométrie infrarouge présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux. Dans le cas des montmorillonites, les vibrations les plus caractéristiques sont celles des liaisons Si-O, Si-O-M^{VI} (M^{VI} = Al, Mg, et Fe en position octaédrique), M^{VI}-OH et O-H [29,44].

L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature des cations dans le site octaédrique et du taux d'occupation.

- **Spectre infrarouge**

Le spectre d'absorption se présente sous forme d'un graphique portant la transmission T en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en μm ou du nombre d'onde $1/\lambda$, noté γ et exprimé en cm^{-1} . La transmission est fréquemment exprimée en pourcentage; elle est donnée par le rapport: $T = I / I_0$. Elle est liée à l'absorbance A (densité optique) par la relation suivante:

$$A = \lg (1/T) = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{I.10})$$

I_0 : intensité de la radiation incidente

I: intensité de la radiation après absorption

ε : Coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire)

l: longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm.

C: concentration de la substance analysée en mol.dm⁻³.

I.6.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétro diffusés sont utilisés pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de l'ordre de 0.01 micron. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi-quantitative sur le contenu chimique. Les échantillons doivent être métallisés avant l'analyse. Cependant cette préparation n'est plus nécessaire avec le microscope environnemental (ESEM).

I.6.5. Diffraction des rayons X

La DRX constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux. Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX ; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (I.11)$$

Avec :

λ : Longueur d'onde de la source,

d : L'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin,

θ : L'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et,

n : L'ordre de la diffraction.

I.6.6. Adsorption d'azote et porosimétrie à mercure

L'adsorption à gaz et la porosimétrie à mercure sont des techniques complémentaires de caractérisation importantes. La première permet de déterminer la surface spécifique des matériaux et d'approfondir la microstructure intra particulaire. Elle peut aussi étudier les mesures de la dimension des pores jusqu'à 2 nm.

a) Méthode d'adsorption d'azote

- Principe

La porosimétrie à azote permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé à la surface d'une poudre. La théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller) permet quant à elle, à partir des résultats de la porosimétrie à azote, de déterminer la surface spécifique de la poudre analysée.

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.

- Méthode BJH d'adsorption et désorption

Le volume total des pores et la distribution en taille des pores, déterminés par la **méthode BJH** (Barrett et al. 1951) peuvent être calculés à partir des données des isothermes l'adsorption ou de désorption du gaz [32,45]. La distribution en taille des pores déterminée à partir des données de la désorption d'azote et 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) est basée 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 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 micropores;
4. Les isothermes d'adsorption et de désorption;
5. Distribution des méso pores;
6. Volume total des pores.

Pour cette méthode l'isotherme de désorption est décomposée en plusieurs étapes de désorption (30 à 60). Lors de la première étape, les plus gros pores sont vidangés de leur condensât en laissant malgré tout un film adsorbé. Lors de la deuxième étape et des suivantes, la méthode tient compte de deux phénomènes :

La distribution du volume poreux en fonction du rayon de pore calculée le long de l'isotherme de désorption s'écrit :

$$\Delta V_{ijp} = \left(\frac{r_p^-}{r_k} \right)_{ij}^2 \left[\Delta V_{ijisotherme} - \Delta t_{ij} \cdot \sum_0^i (cS)_i \right] \quad (I.12) \quad \text{Avec } (r_p^-)_{ij} = \frac{r_{pi} + r_{pj}}{2}$$

- 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 [33] :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (\text{I.13})$$

Où V : volume adsorbé,

V_m : volume d'une monocouche,

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience,

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

Le tracé de $\frac{P}{V_{ads} \cdot (P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ est une droite de pente $C - \frac{1}{V_m \cdot C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m \cdot C}$ lesquelles conduisent à la détermination de V_m et C .

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

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot n_a \cdot a_m}{m \cdot V_L} \quad (\text{I.14})$$

Où n_a : constante d'Avogadro,

a_m : l'aire de la section transversale occupée par chaque molécule de l'azote (0.162 nm^2),

m : masse de l'échantillon et,

V_L : volume molaire du gaz d'azote (22414 cm^3).

La molécule d'azote est caractérisée par une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$, celle du Krypton de $20,2 \text{ \AA}^2$ et celle de l'argon de $16,6 \text{ \AA}^2$. Ces valeurs sont données pour une température de 77 K . Le domaine de validité de la transformée linéaire BET est limité aux valeurs de $\frac{P}{P_0}$ 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 et activée 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 $V=f(t)$ est une droite passant par l'origine [32,45].

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 la courbe t , qui est un tracé de la quantité d'azote adsorbé sur le solide non-poreux en fonction de t , l'épaisseur statistique de la couche adsorbée, t , est calculée à partir de l'expression:

$$t = \frac{n\sigma}{n_m} \quad (\text{I.15})$$

Où

n : quantité d'azote adsorbée;

n_m : quantité de la mono couche;

σ : épaisseur d'une seule couche moléculaire, habituellement prise égale à 0,354 nm pour l'azote.

Pour que cette extrapolation soit exacte, t -plot doit être linéaire sur un domaine raisonnable de t .

- Volume microporeux

Le volume des micropores a été calculé à partir de l'intercepte sur la courbe $V=f(t)$. La surface des micropores a été obtenue à partir de la différence entre la surface spécifique BET et la surface spécifique externe, en utilisant la formule suivante:

$$\text{Volume de micro-pores (cm}^3/\text{g)} = 0.00155 \times \text{Intercepte (cm}^3/\text{g)}$$

Dans l'expression précitée il est supposé que la densité de l'azote dans les micropores est égale à la densité de l'azote liquide. Le facteur $1,5468 \times 10^{-3}$ est converti à partir d'un volume du gaz d'azote STP (Surface, Température et Pression définies) à un volume liquide.

La pente de t -plot est proportionnelle à la surface de l'échantillon en dehors des micropores, souvent appelée surface externe. La portion de l'aire de la surface calculée assignée au micro-pores est calculée comme étant la différence entre la surface totale, habituellement déterminée par la méthode de B.E.T., et la surface externe.

- Surface spécifique externe

C'est la surface relative aux méso et micropores, elle est donnée par la pente de la droite de la région linéaire de la courbe $V=f(t)$ multipliée par un facteur de conversion pour avoir un résultat exprimé en m^2/g .

Ce facteur de conversion est égal à 15.47, il est calculé comme suit:

$$S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{X}{t} - 10^4 \quad (\text{I.16})$$

Où X représente le volume d'azote liquide adsorbé ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et t l'épaisseur de la couche adsorbée (A).

On exprime X en fonction du volume adsorbé à T.P.N à l'aide de la relation suivante:

$$X = \frac{M \cdot V_{sp} \cdot V_{ads}}{22400} \quad (\text{I.17})$$

Où :

M : masse molaire d'azote (28 g/mole)

V_{sp} : volume spécifique de l'azote ($1.2376 \text{ cm}^3/\text{g}$).

V : volume adsorbé à T.P.N (cm^3/g).

On obtient alors:

$$S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{M \cdot V_{sp} \cdot V_{ads} \cdot 10^4}{22400 \cdot t} = 15.47 \frac{V_{ads}}{t} \quad (\text{I.18})$$

b) Porosimétrie à mercure

Les propriétés d'un grand nombre de matériaux naturels ou industriels dépendent du volume total des pores et de leurs distributions en taille. La porosimétrie dans ce cas est un outil analytique irremplaçable pour évaluer le comportement de ces matériaux.

Les analyses de taille, volume et distribution des pores définissent avec plus de précision la surface du matériau offerte aux réactions chimiques ou physiques.

D'autres données fondamentales peuvent être obtenues par cette méthode, telles que le volume du mercure introduit dans l'échantillon en fonction de la pression appliquée, permettant d'indiquer plusieurs caractéristiques de la porosité, et de les utiliser pour révéler les propriétés physiques du matériau lui-même.

La porosimétrie à mercure permet d'obtenir des informations précises sur la porosité grossière et moyenne des solides poreux dans une gamme de diamètre s'étendant de 0.003 à 360 μm .

- Principe

La pénétration d'un liquide non mouillant et non réactif dans un matériau poreux se fait en immergeant celui-ci dans le liquide et en augmentant la pression de manière isostatique. La taille du pore pénétré est inversement proportionnelle à la pression.

Le mercure est un liquide idéal parce qu'il ne mouille pas la plupart des matériaux, son angle de contact se situe entre 110° et 160°. Il n'a pas de réaction avec la plupart des matériaux [45,46].

Le diamètre et le volume du pore sont obtenus à partir des pressions d'équilibre (pressions nécessaires à la pénétration de pores d'une taille donnée) et du volume de mercure ayant pénétré. La relation entre les diamètres des pores et la pression appliquée est appelée : Equation de **Washburn** [47].

L'équation de Washburn est donnée par la relation suivante :

$$p.r = -2\gamma \cos \beta \quad (\text{I.19})$$

Où

r : Rayon du pore où le mercure est introduit,

γ : Tension de surface du mercure,

β : Angle de contact du mercure sur la surface de échantillon solide.

Généralement les valeurs utilisées pour la tension de surface et l'angle de contact du mercure sont respectivement 480 mNm⁻¹ et 140°.

La distribution de la taille des pores (Pore Size Distribution), reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

Dans la porosimétrie à mercure, le gaz est évacué de la cellule de l'échantillon, et le mercure est alors transféré dans la cellule de l'échantillon sous vide et une pression est appliquée pour forcer le mercure dans l'échantillon. Pendant la mesure, la pression p appliquée et le volume V de mercure introduit sont enregistrés. Comme résultat d'analyse, on obtient une courbe d'intrusion- extrusion. Les paramètres qui décrivent la structure des pores de l'échantillon peuvent être calculés à partir des données obtenues.

Chapitre II : Etude et caractérisation de la bentonite brute

II.1. Détermination de la composition chimique

Les résultats obtenus pour la composition chimique de la bentonite brute de Maghnia, sont donnés par le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Composition chimique de la bentonite brute de Maghnia (% en poids)

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PAF
% massique	62.6	17,9	2.53	3.24	2.86	2.24	0.48	0.73	6.35

PAF: perte au feu à 900°C.

Les techniques d'analyse utilisées pour déterminer les pourcentages massiques de ces différents oxydes sont présentées en annexe de ce document. Les valeurs des pourcentages massiques des oxydes K₂O et TiO₂ sont celles données par la direction de l'ENOF, les autres éléments chimiques ont été déterminés au niveau de notre laboratoire.

On remarque d'après le tableau II.1 que les constituants prédominants de la bentonite sont : la silice et l'alumine. La valeur du rapport SiO₂/Al₂O₃ = 3,49 s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant caractéristique de la montmorillonite, notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 [29].

Le taux de carbone contenu dans un échantillon de bentonite brute, déterminé par un équipement analyseur de carbone de marque *LECO*, est de 0.1%.

II.2. Calcul du taux d'humidité

La valeur du taux d'humidité est obtenue en déterminant la différence de masse de 10g d'échantillon, avant et après séchage à l'étuve pendant 24 heures entre 105 et 110°C. Cette humidité est donnée par la formule suivante [42]:

$$\%h = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (\text{II.1})$$
$$\%h = \frac{10,156 - 8,589}{10,156} \times 100 = 15,43\%$$

Avec :

m₀ : masse avant séchage (g) ;

m₁ : masse après séchage (g).

On constate que ce taux d'humidité est important, il s'explique par le caractère hygroscopique de la bentonite. Cette perte d'eau correspond au départ de l'eau libre d'hydratation à partir de 100 °C [43]. La quantité de cette eau, qui se produit la plupart du temps comme eau de couche intercalaire entre les feuilles de silicate, est dépendante de la nature des ions adsorbés [20].

II.3. Détermination de la perte au feu

La procédure de détermination de la perte au feu est la suivante [42] :

- Sécher les échantillons dans une étuve à 105°C – 110°C (environ 3g).
- Prendre une prise d'essai de 1 g, dans des creusets en porcelaine préalablement tarés : soit P₁.
- Introduire dans un four à moufle froid, augmenter progressivement la température jusqu'à 1000°C et la maintenir pendant 1 heure.
- Retirer les creusets et les mettre dans un dessiccateur, laisser refroidir et peser P₂.

La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante :

$$PAF = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100 \quad (\text{II.2})$$
$$PAF = \frac{1,021 - 0,953}{1,021} = 6.67\%.$$

Cette perte correspond au départ de l'eau de constitution et aux carbonates à partir de 500°C.

II.4. Mesure du pH du matériau

Le pH des suspensions argileuses peut être mesuré avec un *pH-mètre*. La mesure du pH de la solution préparée a été réalisée avec un *pH-mètre* de marque : *WTW-pH320* équipé d'une électrode *SenTiX 97 T*.

La procédure de mesure est la suivante : on met dans un bécher une masse de bentonite de 2g dans un volume d'eau distillée de 100ml, puis on procède à une agitation du mélange pendant 30 minutes afin d'homogénéiser la solution (la température de la solution est de 17°C). Le pH = 9.83 montre une basicité de la bentonite qui serait due aux sels solubles basiques notamment des carbonates, bicarbonates alcalins ou les silicates, qui rentrent généralement dans la composition des bentonites [42].

II.5. Mesure de densité

La mesure de densité a été réalisée avec un pycnomètre à hélium de marque *Micromeritics*. Cet appareil est relié à un système de vide et à une bouteille d'Hélium par l'intermédiaire d'un régulateur de pression réglé entre 0.3 et 0.5 bar. La détermination du volume doit être faite en utilisant l'Hélium et en dégazant l'échantillon [48].

Un broyage au préalable est effectué sur la bentonite afin d'obtenir des résultats plus précis dans la mesure où les pores colmatés seront débouchés.

La valeur de la densité est obtenue suite à des calculs successifs du paramètre d'étalonnage, du volume de l'échantillon, et du volume de l'échantillon étalon (voir en annexe). La densité mesurée de la bentonite brute est égale à 2,65 g/cm³ (valeur moyenne de trois mesures effectuées).

II.6. Détermination de la taille des grains par granulométrie laser

L'appareil de mesure est un granulomètre à laser de type *MALVERN (Mastersizer)*, sa plage granulométrique varie de 0.31 à 301 µm avec une précision de ± 2% sur le diamètre médian. La courbe obtenue de la distribution de la taille des grains de la bentonite brute est donnée dans la figure II.1. On constate que la distribution granulométrique de la bentonite brute est monomodale, avec un diamètre moyen des particules égal à 79 µm.

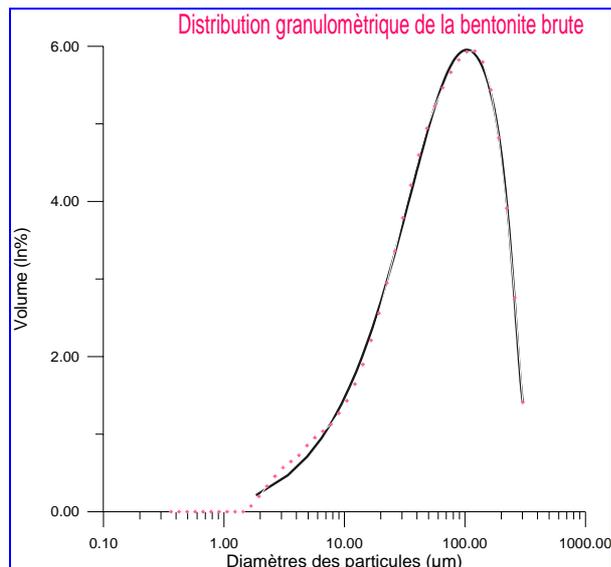


Figure II.1 : Distribution de la taille des grains de la bentonite brute

II.7. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD et ATG)

Les échantillons analysés ont été ramenés par broyage à une granulométrie inférieure à 160µm. La masse d'essai est de 60 mg, la poudre est légèrement tassée dans le creuset en alumine. Les mesures ont été réalisées sous une atmosphère inerte avec un appareil de marque *SETARAM*.

La figure II.2 (a, b et c) ci-dessous représente les courbes ATD, TG et DTG d'un échantillon de bentonite brute chauffée de la température ambiante jusqu'à 1100°C, à la vitesse de 10°C/min.

Le thermogramme de la bentonite brute présente quatre effets: trois de nature endothermique et un de nature exothermique.

- Le premier pic endothermique localisé vers 100-280 °C, plus intense et bien visible, traduit la perte de l'eau d'hydratation, ce qui montre le caractère hygroscopique de la bentonite.
- Le pic endothermique d'intensité plus faible qui s'étend de 550 à 700 °C correspond à la déshydroxylation des feuillets de montmorillonite. On attribue ce pic au départ des hydroxyles liés au magnésium en position octaédrique.
- Le troisième pic endothermique sur la courbe ATD entre 880 et 940 °C ne s'accompagne d'aucune perte de masse. Il est attribué au départ des derniers radicaux hydroxyles, à la destruction et au réarrangement ayant lieu dans le réseau cristallin.
- Nous notons également un autre pic exothermique qui s'étale entre 980 et 1200 °C sur la courbe ATD. Ce pic, non accompagné de perte de masse, est dû à la destruction et à la recristallisation du réseau silicaté.

La stabilité thermique de ces matériaux silicatés justifie leur utilisation dans la catalyse et l'adsorption jusqu'à des températures élevées (800-900°C).

La courbe DTG est caractérisée par deux inflexions, on remarque un premier départ d'eau hygroscopique et inter foliaire très important de 15% entre 20 et 300°C, suivi d'une déshydratation entre 500 et 700°C, qui correspond à une déshydroxylation avec une perte de masse (eau de constitution) de l'ordre de 6% qui est comparable à celle obtenue avec la perte au feu.

On note également une faible déshydratation entre 400 et 500°C qui peut être attribuée à un premier départ de l'eau de constitution et un début de déshydroxylation.

Les pertes de masse sont localisées entre 100 et 200 °C, 600 et 700°C. La calcination de la bentonite brute conduit à une perte de masse totale d'environ 21 %.

En résumé, on peut dire que les profils des courbes ATD, ATG et DTG sont caractéristiques de la montmorillonite [49-52].

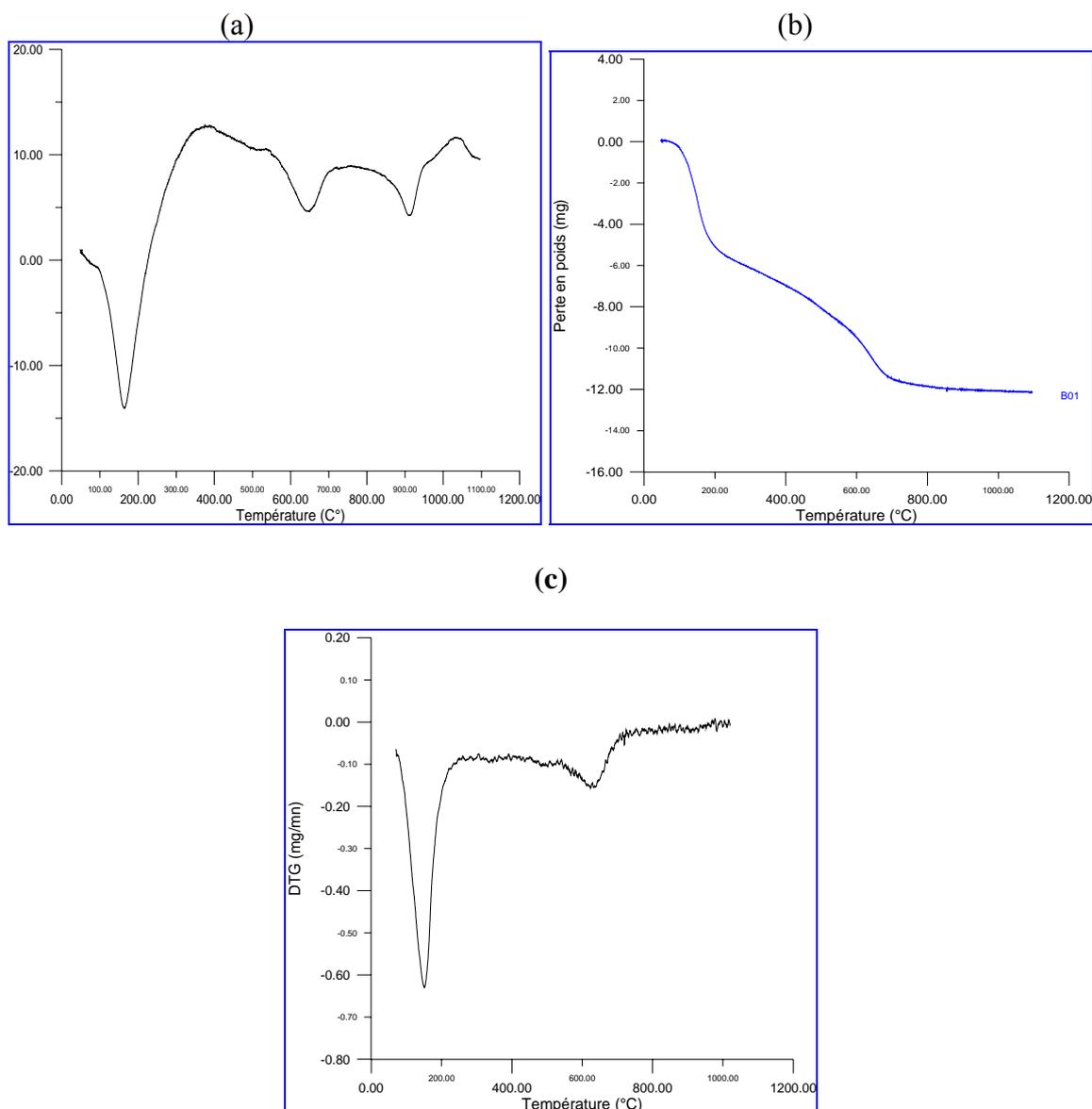


Figure II.2 : Spectres d'analyse thermique de la bentonite brute.
 (a) Spectre ATD, (b) Spectre TG, (c) Spectre DTG.

II.8. Résultats de l'adsorption d'azote et de la porosimétrie à mercure

Le taux de porosité, le volume total des pores, la surface spécifique et la distribution de la taille des pores sont des paramètres importants montrant les changements dans les structures des échantillons qui se produisent pendant le processus d'activation.

La porosimétrie à mercure est une technique complémentaire avec celle de l'adsorption d'un gaz. Elle permet d'obtenir des informations de la porosité dans la gamme d'une taille de pore allant de 0.003 μm jusqu'à 360 μm , chose inaccessible par la technique d'adsorption d'un gaz dont les mesures s'effectuent à des dimensions inférieures pouvant aller jusqu'à des diamètres de pore de 1nm.

a) Mesure de la surface spécifique, volume et taille des pores par adsorption de l'azote

Les isothermes d'adsorption de N₂ des échantillons de bentonite ont été obtenues sur un appareil ASAP 2010 (Micromeritics).

Approximativement 1 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 II.3.a). Sa transformée BET (figure II.3.b) et la distribution de la taille des pores (figure II.3.c) sont représentées. 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 [33,45]. La différence entre la surface spécifique BET et la surface spécifique externe est désignée comme étant la surface spécifique des micropores.

Le tableau II.2 suivant récapitule l'ensemble des données obtenues par l'adsorption d'azote d'un échantillon de bentonite brute de Maghnia :

Tableau II.2 : Résultats de l'analyse par adsorption d'azote sur la bentonite brute.

caractéristiques	Grandeurs	Valeurs
Surface (m ² /g)	Surface spécifique à $P/P_0=0.3027$	28.7094
	Surface spécifique BET	29.23
	Surface spécifique Langmuir	44.65
	Surface spécifique externe	2.78
	Surface des micropores	26.45
	Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des pores	26.61
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des pores	45.58
Volume (cm ³ /g).10 ³	Volume des micropores par t-plot	1.354
	Volume de pore cumulé par adsorption BJH des pores	61.72
	Volume des pores cumulé par désorption BJH des pores	66.79
Taille des pores (Å)	Diamètre moyen des pores par adsorption BJH	96
	Diamètre moyen des pores par désorption BJH	58

Ces différentes valeurs caractérisant les propriétés micro structurales de la bentonite brute montrent que ce matériau est méso poreux; avec une surface spécifique égale à 29.23 m²/g et un volume micro-poreux de $1.35 \cdot 10^{-3}$ m³/g, on peut dire que ces propriétés sont insuffisantes pour l'utilisation de cette bentonite comme matériau adsorbant.

La différence observée entre les valeurs des surfaces spécifiques BET et Langmuir s'explique par les hypothèses posées de chaque modèle. Ainsi, le modèle de Langmuir repose sur trois hypothèses suivantes : l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ; tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ; il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Tandis que l'hypothèse de BET repose sur la formation de multicouches, les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interactive qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules sorbées. Dans ce modèle les interactions gaz- gaz et gaz – solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.

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'évaporerait des larges pores, mais les pores ayant des canaux étroits restent remplis, ce qui donne des valeurs différentes de la taille des pores par les deux branches d'adsorption.

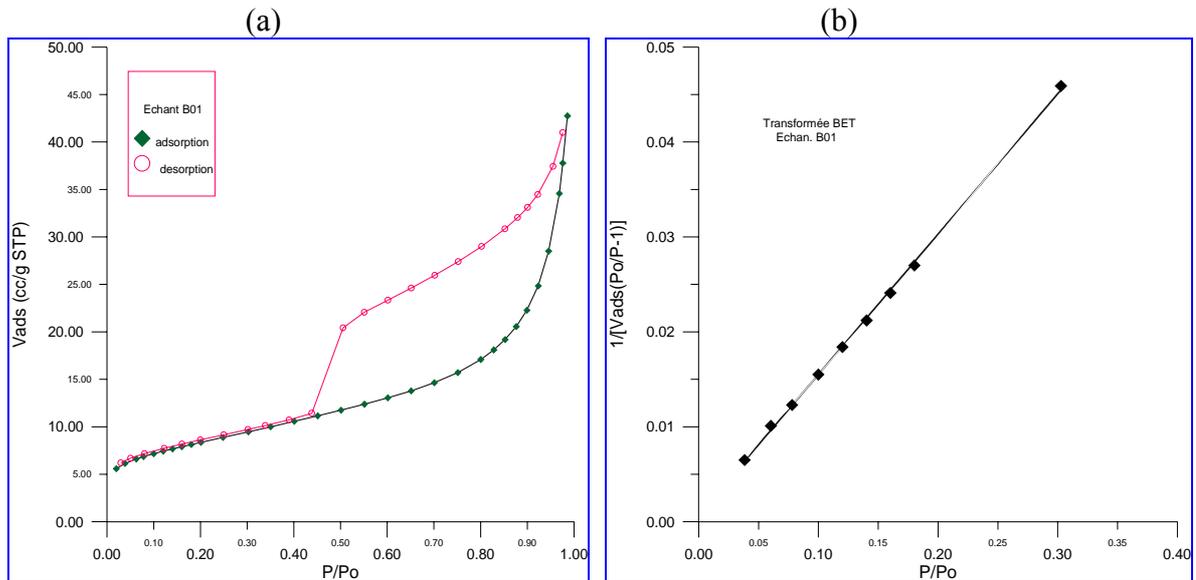


Figure II.3 : (a) Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute.
(b) Transformée BET

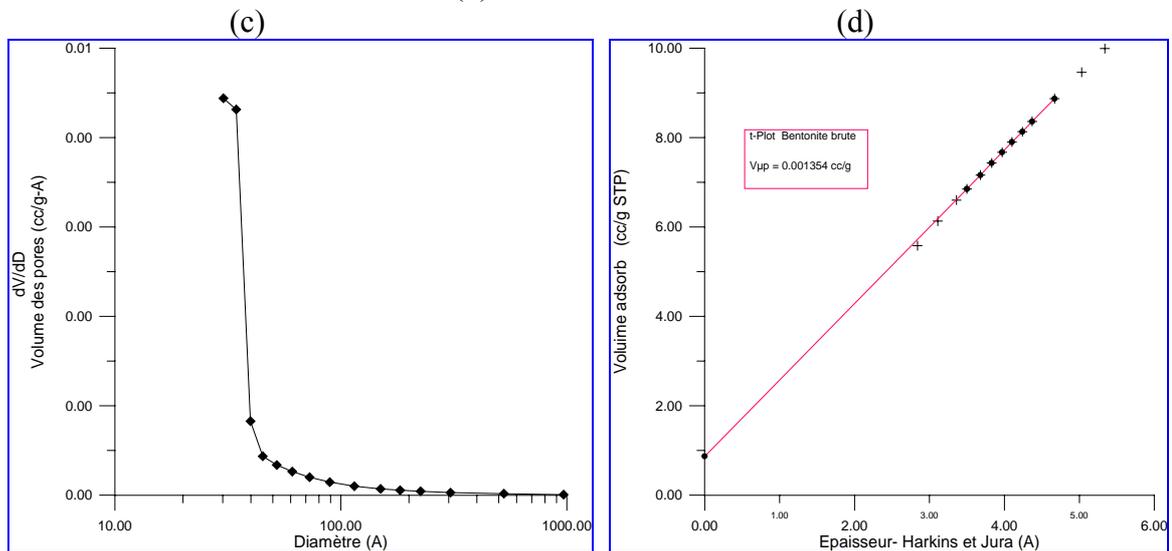


Figure II.3: (c) Distribution de la taille des pores de la bentonite brute.
(d) Courbe de la méthode t-plot de la bentonite brute.

Les isothermes de type IV, comme c'est le cas de l'échantillon de bentonite étudiée, sont observées pour des solides mésoporeux. 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.

Variation de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbé en fonction de la pression relative

La courbe II.4 représente la variation de la couche d'azote adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0 , on remarque que l'épaisseur de cette couche augmente en fonction de la pression relative.

La méthode BET suppose que le processus d'adsorption a lieu à l'intérieur des pores de la même façon que sur une surface plane uniforme, cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée, notamment lorsqu'on a des matériaux avec des surfaces renfermant des micropores où il se produit un phénomène de condensation capillaire, cette condensation est régie par l'équation de Kelvin [33].

Pour un modèle de pore cylindrique, la relation entre la pression P et la pression de vapeur saturante P_0 régnant au dessus du liquide est donnée par l'équation de Kelvin suivante:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_L}{r_K \cdot R \cdot T} \cos \theta \quad (\text{II.4})$$

Où V_L : Volume molaire de l'adsorbat à l'état liquide,

γ : Tension superficielle du liquide à la température de travail,

R : Constante des gaz parfaits,

r_K : Rayon du pore (rayon de Kelvin).

L'explication de l'hystérésis observée dans l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote sur la bentonite, et le calcul de la distribution du diamètre des pores sont basés sur l'équation de Kelvin.

L'épaisseur de la couche adsorbée est mesurée à partir l'équation proposée par Harkin-Jura [45]:

$$t = \left[\frac{13.9900}{\left(0.0340 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)} \right] 0.5000 \quad (\text{II.5})$$

Avec le facteur de conversion de densité égal à 0.001547.

Lors de la condensation capillaire, il apparaît un rayon de pore apparent r_K tel que :

$$r_p = r_K + t \quad (\text{II.6})$$

Pour la détermination de la distribution de la taille des pores, il suffit de calculer le rayon apparent pour chaque point de l'isotherme de désorption. Connaissant le volume de vapeur adsorbée à chaque pression, il est possible d'obtenir une relation entre le rayon du pore telle que $V = f(r_p)$. La dérivée de cette relation fournit la répartition du volume poreux en fonction du rayon du pore.

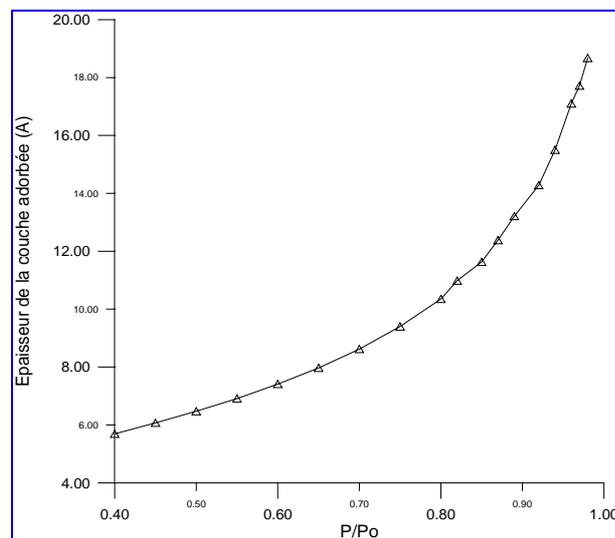


Figure II.4 : Variation de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0 .

b) Résultat d'analyse par porosimétrie à mercure

Les mesures de porosimétrie à mercure ont été faites sur un instrument de la *Corporation Micromeritics*, un porosimètre à mercure *AutoPore, Modèle IV*. La constante de la tension de surface de 480 dynes/cm et un angle de contact mouillant de 140° ont été supposés et utilisés dans l'équation de Washburn [47].

Dans le tableau II.3 ci-dessous on trouve une récapitulation des différents résultats trouvés pour l'échantillon de bentonite brute:

Tableau II.3 : Résultats de mesure par le porosimètre à mercure.

Echantillon	Volume d'intrusion total (ml/g)	Surface totale des pores (m^2/g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Taux de porosité (%)	Densité en vrac (g/ml)	Densité apparente (g/ml)
Bentonite brute	0.6681	14.01	15.87	64.10	0.95	2.67

La figure II.5.a montre l'intrusion du mercure dans les pores de l'échantillon de bentonite brute en fonction de la taille des pores. Cette courbe nous donne la distribution de la porosité intégrale de la poudre.

La bentonite brute analysée présente une fraction de porosité dans un intervalle de diamètre moyen de pores allant de 10 à 100 nm. On remarque la présence de deux paliers avec deux points d'inflexions, le premier palier se situe dans l'intervalle des diamètres des pores entre 10 et 20 nm et le second se trouve dans l'intervalle des diamètres des pores entre 1 et 10 nm. L'échantillon de bentonite brute analysée présente un volume total d'intrusion égal à 0.6681 ml/g.

La figure II.5.b présente la courbe de la distribution en taille des pores de la bentonite brute, on remarque que la distribution en taille des pores est monomodale, avec un mode principal de diamètre de pores autour d'une valeur de 15 nm, on note aussi une faible fraction de pores avec des diamètres très petits.

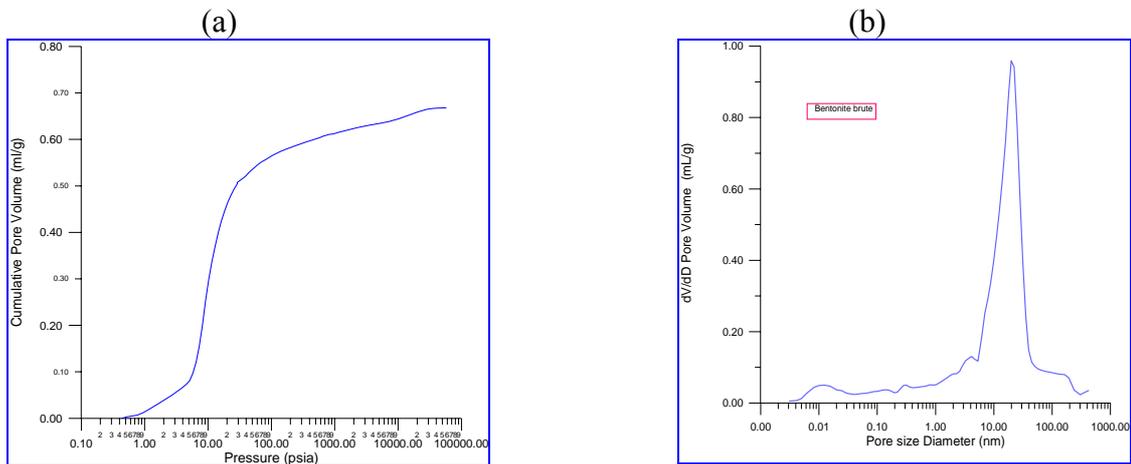


Figure II.5: (a) Volume poreux total en fonction de la pression du mercure exercée
(b) Distribution de la taille des pores de la bentonite brute.

II.2. Spectrométrie Infrarouge (IRTF)

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 t/cm² pendant deux minutes.

La figure II.6 présente le spectre infrarouge d'un échantillon de bentonite étudiée, on remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

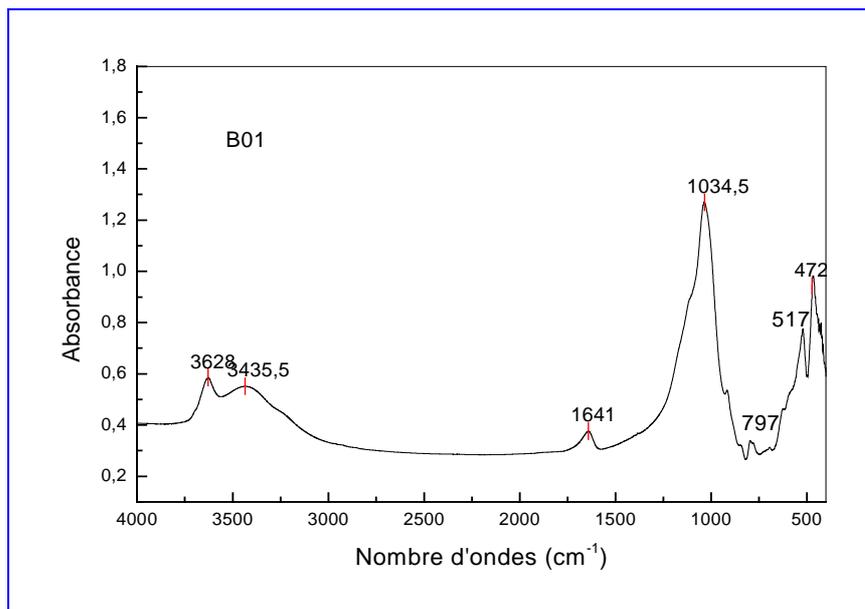


Figure II.6 : Spectre IR de la bentonite brute.

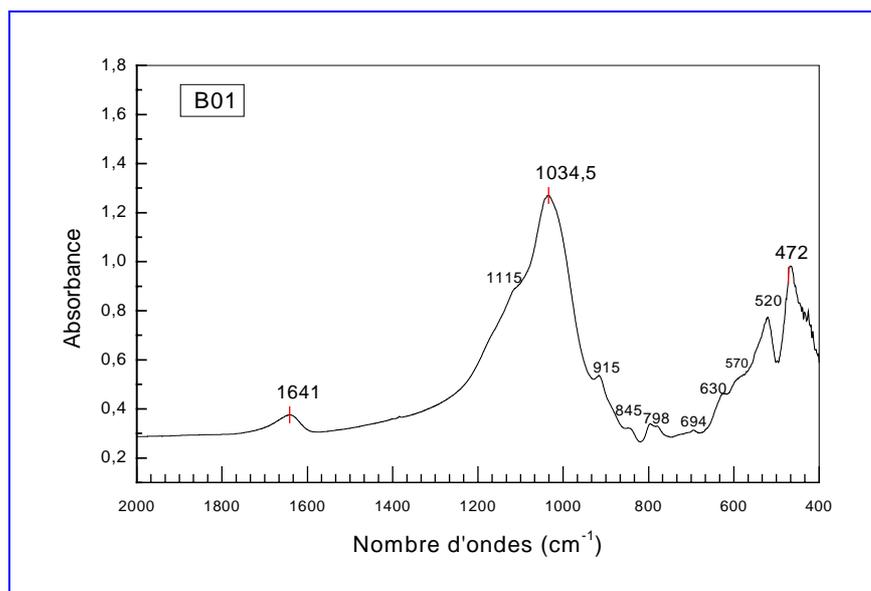


Figure II.7 : Spectre infrarouge de la bentonite brute, zoom et identification des différentes bandes de vibration dans la zone des 400 à 1200 cm⁻¹.

Analyse du spectre IR

L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature des cations dans le site octaédrique et du taux d'occupation.

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau II.4 suivant :

Tableau II.4: Fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite brute.

Echantillon	ν -OH (cm^{-1})	ν -Si-O (cm^{-1})	ν -Si-O-Al ^{VI} (cm^{-1})	ν -Si-O Mg ^{VI} (cm^{-1})	ν -Al ^{VI} -OH (cm^{-1})	ν -Mg ^{VI} -OH (cm^{-1})
B01	3628 3435 1640	1034.5	520	472	915	570

a) Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M =Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

➤ Liaisons O-H

Le spectre de la bentonite brute présente deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200-3800 et 1600-1700 cm^{-1} .

La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

La bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec des pics intenses à 3620-3640 cm^{-1} et à 3400 cm^{-1} , est très caractéristique des montmorillonites. Le pic entre 3620-3640 cm^{-1} , correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640 cm^{-1}) soit à deux atomes d'aluminium (3620 cm^{-1}). Dans le cas de nos échantillons, ce pic apparaît plutôt aux environs de 3628 cm^{-1} et révèle ainsi la présence du magnésium dans la structure des bentonites analysées. Le pic à 3435 cm^{-1} , correspond aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau [50-54].

➤ Liaisons Si-O

Le spectre enregistré de la bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1} . Cette bande est centrée vers 1034.5 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à 1100 cm^{-1} . 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 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 520 et 472 cm^{-1} ; elles sont attribuées, respectivement aux vibrations de déformation Si-O-Al^{VI} et Si-O-Mg^{VI}.

➤ **Liaisons M^{VI}-OH (M^{VI} = Al, Mg, et 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 915 cm^{-1} . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées. Les vibrations Mg-O et Mg-OH, localisées respectivement à 530 et à 560 cm^{-1} , sont difficiles à distinguer car elles apparaissent dans le même domaine des vibrations de déformation Si-O.

b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 1034, 915, 798 et 694 cm^{-1} . Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz.

Le spectre contient de la silice libre cristallisée (quartz) dont la bande la plus intense se situe à 1025 cm^{-1} . Cependant, cette silice est difficilement mise en évidence, puisque masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1034 cm^{-1}), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre.

Dans le spectre infrarouge graphe II.7 (zoom) on remarque la présence d'un faible pic de vibration 1400 cm^{-1} caractérisant la calcite.

2.2.9. Diffraction des rayons X

- 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 $K\alpha$ du cuivre : 1.54056Å ;
- Filtre : Nickel ;
- Balayage en 2θ : de 15 à 110° ;
- Step size en 2θ : 0.03° ;
- Température d'analyse : 25°C.

- Compositions minéralogiques

La diffraction des rayons X (DRX) nous permet de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute et de préciser autant que possible la nature des minéraux argileux.

Le spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute est montré sur la figure II.8.

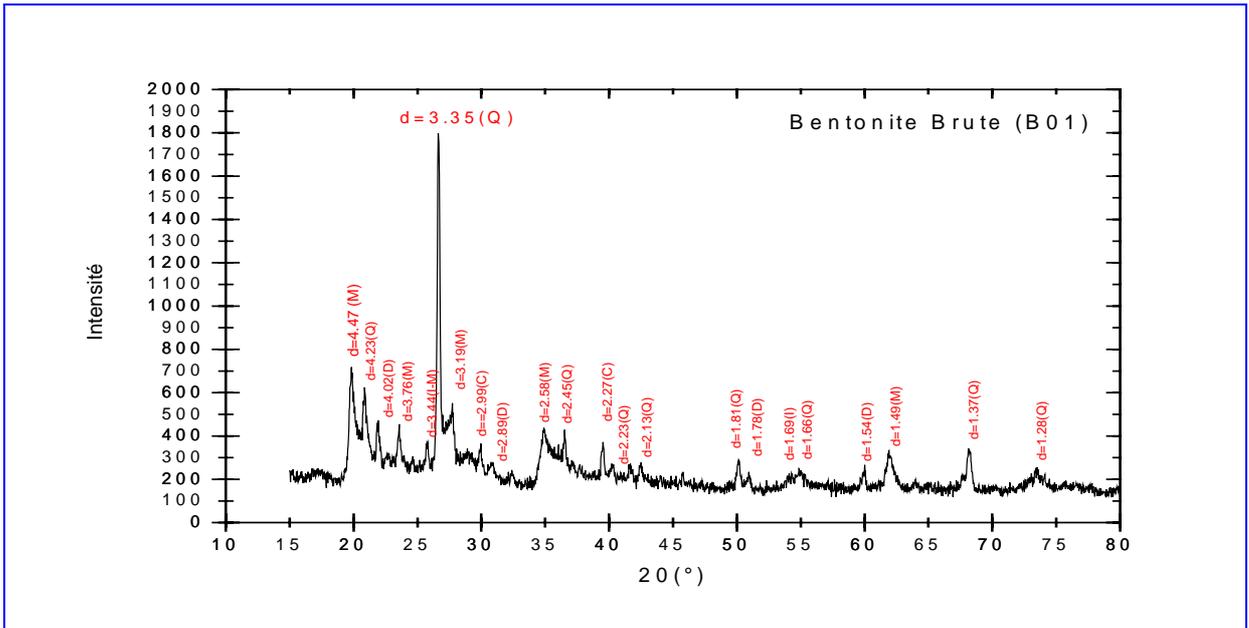


Figure II.8 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute

- **Traitement du spectre et identification des minéraux argileux**

Après diffraction, on obtient 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 $K\alpha$ de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident.

L'utilisation des normes ASTM, données en annexe, 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).

Tableau II. 5: Identification des différents minéraux argileux.

N° Pic	2θ	θ	d_{hkl} exp.	d_{hkl} ASTM	Plans hkl	Nature des phases
1	19.8391		4.47	4.50	110,020	M
				4.46	110,020	I-M
2	20.9798		4.23	4.23	320,221	Q
3	22.1068		4.02	4.00	420,403	Q
				4.03	101	D
4	23.6283		3.76	3.77	20	M
5	25.9107		3.44	3.33	431,333	Q
				3.33	005	I-M
6	26.5910		3.35	3.34	101	Q
				3.35	066	I
7	27.8858		3.19	3.21	114	M
8	29.9780		2.99	3.02	005	M
				3.03	104	C
9	30.9290		2.89	2.90	113	I
				2.89	104	D
10	34.6525		2.58	2.58	006	M
				2.58	100	I
11	36.5545		2.45	2.45	$11\bar{7}$	Q
12	39.5830		2.27	2.27	040	I
				2.28	113	C

13	40.3438		2.23	2.23	111	Q
14	41.6752		2.16	2.15	007	M
15	42.4359		2.13	2.127 2.14	200 202	Q I
16	45.8595		1.97	1.97	201	Q
17	50.2780		1.81	1.81 1.80	112 018	Q D
18	51.2289		1.78	1.78	116	D
19	54.0819		1.69	1.70 1.69	009 133	M I
20	55.2231		1.66	1.659 1.66	103 442	Q I
21	59.9780		1.54	1.54 1.54	211 122,027	Q D
22	62.0702		1.49	1.493 1.50 1.48	060 119 426	M C I
23	63.9722		1.45	1.45	113	Q
24	68.3467		1.37	1.37	203	Q
25	73.6722		1.28	1.28	104	Q

Les distances réticulaires d_{hkl} mesurées, peuvent selon leurs valeurs être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux. Dans une première étape, l'interprétation qualitative des diagrammes de DRX permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature.

Le tableau II.6 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 $d = 4.47 \text{ \AA}$ et $2\theta = 19.84^\circ$, 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 ($d=2.58 \text{ \AA}$, $2\theta=34.65$) et à ($d=1,69 \text{ \AA}$, $2\theta=54.08$) sont attribués à la présence de l'illite.

Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à ($d=3,35 \text{ \AA}$, $2\theta = 26.53^\circ$) et à ($d=4,23 \text{ \AA}$, $2\theta=20.89^\circ$) comme impureté majeure dans la bentonite brute. La calcite à ($d=2,99 \text{ \AA}$, $2\theta=29.97^\circ$) et ($d=2,27 \text{ \AA}$, $2\theta=39.58^\circ$) existe en très faible quantité sur l'échantillon. Les réflexions à ($d=4,02 \text{ \AA}$, $2\theta=22.10^\circ$) et à ($d=2,89 \text{ \AA}$, $2\theta=30.92^\circ$) sur le spectre prouvent la présence de dolomite.

Tableau II.6 : Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses et des impuretés de la bentonite brute.

Phases argileuses								
Montmorillonite			Illite					
2θ (°)	d(Å)	Plans hkl	2θ (°)	d(Å)	Plans hkl			
19.84	4.47	110,020	34.65	2.58	100			
23.62	3.76	20	54.08	1.69	13 $\bar{3}$			
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 hkl	2θ (°)	D(Å)	Plans hkl	2θ (°)	d(Å)	Plans hkl
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	11 $\bar{7}$	59.97	1.54	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						

L'identification de notre bentonite a été faite par comparaison avec 5 minéraux de référence de type montmorillonite donnés dans le tableau ci-dessous, selon la méthode de « HANAWALT » [55].

Tableau II.7: Formule chimique et distances inter réticulaires des minéraux de référence.

Type de montmorillonite	Formule chimique	Distances réticulaires
Mont. 14 Å	$Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2xH_2O$	13.6, 4.47, 3.34, 3.23
Mont. 15 Å	$Ca_{0.2}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2xH_2O$	15.0, 5.01, 4.50, 3.02
Mont. 15 Å	$Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2xH_2O$	13.6, 4.46, 3.13, 2.56
Mont. 18 Å	$Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2xH_2O$	17.6, 9.00, 4.49, 1.50
Mont. 21 Å	$Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2xH_2O$	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 : $Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2xH_2O$

- Caractère Montmorillonitique

Le diffractogramme de la bentonite brute 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 II.6.

D'après ces résultats, on peut dire que le minéral prépondérant de la bentonite de Maghnia est un phyllosilicate mis en évidence par les réflexions caractéristiques des plans *hkl*. Il s'agit plus précisément d'un minéral argileux gonflant de type smectite comme le démontre la présence de la réflexion à 4.46 \AA et le pic vers 2.58 \AA sur le diffractogramme de la bentonite brute qui sont caractéristiques de phases argileuses.

2.2.11. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé d'une part pour observer les morphologies des minéraux non argileux dans la bentonite de départ, puis pour suivre l'évolution des morphologies selon le type de traitement effectué sur la bentonite brute.

- Appareillage et conditions expérimentales :

Les observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur un appareil de marque *Philips* situé au CRNA (Centre de Recherche Nucléaire d'Alger).

Une analyse semi-quantitative des minéraux observés a permis de les caractériser. Les figures II.11, présentent des images obtenues par la microscopie électronique à balayage de la bentonite brute avec des agrandissements différents. Sur la figure II.11.a on remarque que la bentonite brute se présente sous forme de petites particules de diamètres inférieurs à $100\mu\text{m}$. Sur l'image avec un agrandissement de 2500 on remarque la disposition sous forme de feuillets dans une particule.

Une analyse semi-quantitative par MEB d'un échantillon de bentonite brute, montre la présence des éléments suivants : Al, Si, Mg, Na, K, et Fe. Ce résultat confirme ceux trouvés par l'analyse chimique concernant la composition chimique, où on a déterminé ces éléments chimiques sous forme d'oxyde : Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O et K_2O .

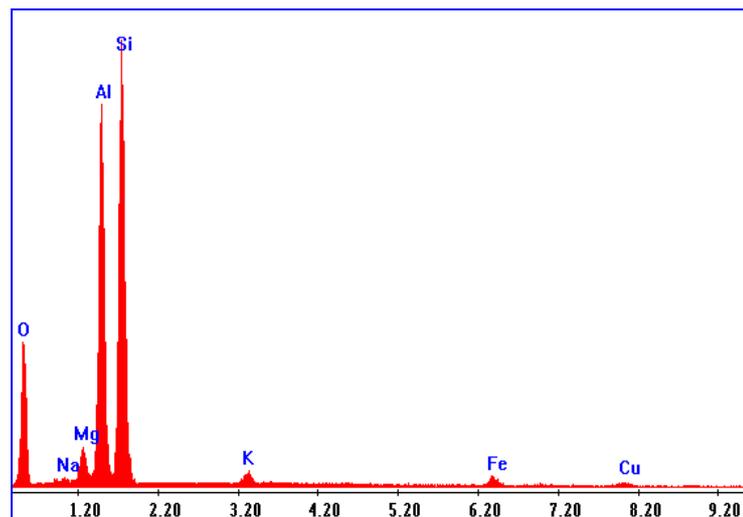


Figure II.10 : Analyse semi-quantitative par MEB d'un échantillon de bentonite brute.

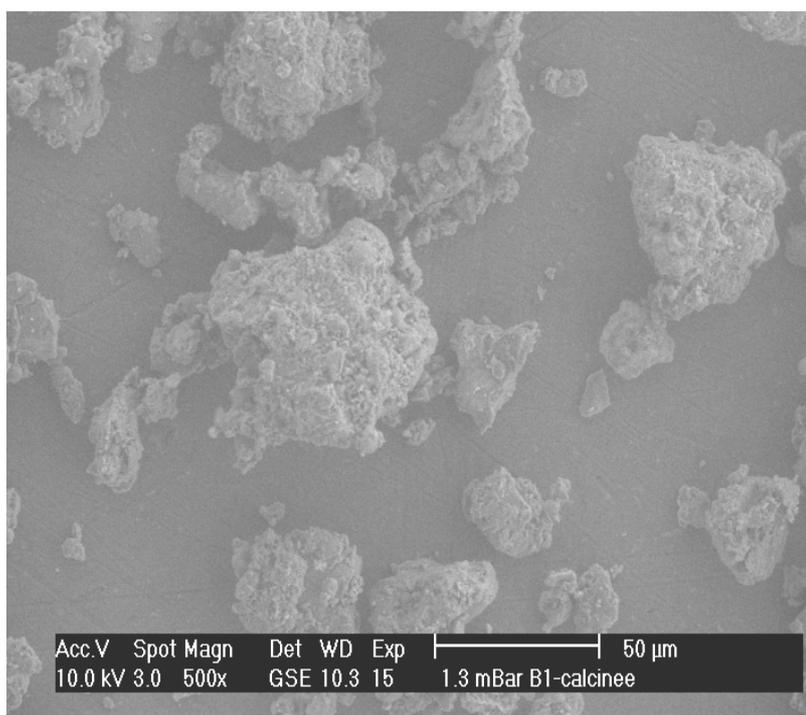


Figure II.11 : (a) Vue d'ensemble de la bentonite brute (500x).

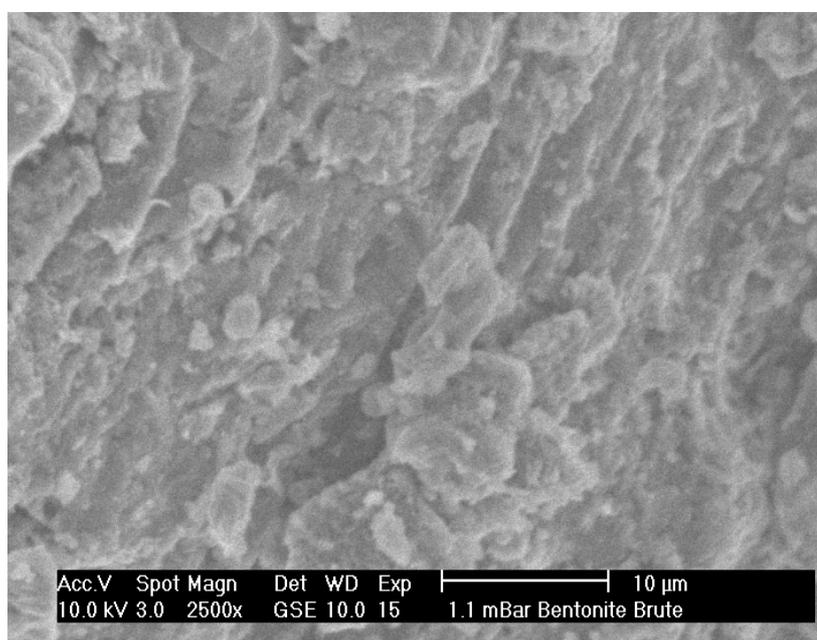


Figure II.11 : (b) Vue en détail des agrégats de la bentonite brute de Maghnia (2500x).

Conclusion

Les analyses physico-chimiques (DRX, Analyse thermique, spectroscopie IR,...) effectuées sur l'échantillon d'argile de Maghnia, montrent qu'il s'agit bien d'une montmorillonite.

Ainsi, la composition chimique déterminée à partir des différents oxydes dans l'échantillon montre bien qu'il s'agit d'une argile.

La DRX montre des pics intenses caractéristique de la montmorillonite, notamment aux valeurs ($d = 4.47\text{Å}$, $2\theta = 19.84^\circ$), ($d = 3.76\text{Å}$ et $\theta = 23.62^\circ$) et ($d = 3.19\text{Å}$ et $\theta = 27.88^\circ$).

La spectroscopie infrarouge présente des bandes de vibrations très caractéristiques des montmorillonites comme les elongations O-H entre $3200-3800$ et $1600-1700\text{ cm}^{-1}$, Si-O à 1040 cm^{-1} , et aux vibrations de déformation Si-O-Al^{VI} et Si-O-Mg^{VI} à 520 et 472 cm^{-1} .

La prépondérance de la montmorillonite est révélée aussi par les pics d'ATD dans les intervalles de température $[20, 200]$, $[650, 750]$ et $[850, 950]$ pour les pics endothermiques, et un pic exothermique autour d'une température de 1000°C .

Concernant les autres caractéristiques de cette bentonite : elle est basique, son pH est de 9.83, elle est hygroscopique avec un taux d'humidité de 15,43 %.

L'adsorption de l'azote et la porosimétrie à mercure nous ont permis de déterminer la microstructure de cette bentonite. Ainsi, la surface spécifique déterminée par la méthode BET est de $29.23\text{ m}^2/\text{g}$, cette valeur est jugée faible pour l'utilisation de ce matériau comme adsorbant à l'état brut. En utilisant la méthode t-plot, on a trouvé une valeur du volume microporeux égale à $1,35 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$, le diamètre des pores calculé par la méthode BJH est égal à 96 Å , ce qui montre qu'il s'agit d'un matériau méso poreux.

D'autres propriétés physico-chimiques ont été déterminées en utilisant la porosimétrie à mercure, telles que le taux de porosité qui est de 64.10 %, la densité en vrac de $0,95\text{ g/ml}$ et la densité apparente de $2,67\text{ g/ml}$. Ces différentes propriétés de la microstructure de cette bentonite, en particulier, une faible surface spécifique et une faible microporosité, prouvent qu'une éventuelle utilisation de ce matériau comme adsorbant serait peu efficace, d'où la nécessité de traitements qui feront l'objet du chapitre III.

Chapitre III : Etude et caractérisation de la bentonite activée

A l'état brut, la plupart des sorbants naturels, et les bentonites en particulier, ont de faibles capacités adsorptionnelles et catalytiques. Pour améliorer ces propriétés, on fait subir aux adsorbants des traitements physiques et chimiques.

Il existe deux procédés d'activation, l'activation thermique et l'activation chimique.

- L'activation thermique consiste en un chauffage à une température de 100 à 200 °C [29].
- L'activation chimique est un procédé qui met en jeu un agent chimique tel que H₂SO₄, HNO₃, HCl ou autre [1,29].

En fonction du type d'activation, toute une gamme de bentonites activées est obtenue. Leurs surfaces spécifiques peuvent s'étendre de 20 à 700 m²/g, leurs distributions de porosité sont variées et peuvent être adaptées à différents usages [1, 56].

Quand la bentonite est traitée par un acide, les ions échangeables sont remplacés par des ions H⁺. Pendant ce processus, la structure cristalline de la bentonite est changée par la lixiviation des ions Al³⁺, Fe²⁺ et Mg²⁺, par conséquent la surface spécifique et la porosité augmentent. Les bentonites traitées par des acides peuvent être employées comme adsorbants et catalyseurs [57].

Dombrowsky et col. [1] ont donné la liste suivante des changements qu'une smectite peut subir après activation acide:

- (a) Les bords du cristallite sont ouverts et les cations Al³⁺ et du Mg²⁺ du feuillet octaédrique (des couches 2:1) sont exposés à l'acide et deviennent solubles;
- (b) Le diamètre des pores augmente;
- (c) Le degré de cristallinité du minéral argileux, évalué par l'intensité maximale et la largeur des pics de la DRX est réduit;
- (d) La surface spécifique des smectites augmente jusqu'à un maximum, puis elle est réduite par un traitement intense.

Dans ce travail, notre attention s'est portée essentiellement vers un nouveau mode d'activation, basé sur l'utilisation des irradiations micro-ondes. Notre objectif est d'en observer les effets engendrés sur les propriétés physico-chimiques de la bentonite et de les comparer à ceux constatés lors des procédés d'activation classiques.

Pour ce faire, plusieurs types de traitements ont été appliqués aux échantillons étudiés, à savoir :

- Un traitement thermique classique (dans un four à moufle ou une étuve) ;
- Une homogénéisation de la bentonite par Na⁺ ;
- Un traitement chimique à chaud par HCl avec agitation et chauffage classique;
- Un traitement thermique par irradiation micro-ondes ;
- Un traitement chimique par HCl et irradiation micro-ondes.

III.1. Méthodes d'activation

La bentonite brute a été obtenue de la direction générale de l'E.N.O.F. Elle provient des gisements de Hammam Boughrara (Maghnia).

Pour l'ensemble des opérations d'activation effectuées, la bentonite est préalablement broyée et tamisée et nous recueillons les particules ayant un diamètre inférieur à 160 μm .

D'autre part, une homogénéisation est réalisée. Cette opération consiste à remplacer les cations échangeables de l'argile (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ...) par le sodium, on obtient ainsi une bentonite homoionique sodique.

La procédure d'homogénéisation consiste à disperser l'échantillon de bentonite (200g) dans trois litres d'eau distillée sous agitation pendant heures. La suspension est ensuite mise à décanter dans des éprouvettes de deux litres, on élimine le surnageant et la fraction lourde au bas des éprouvettes, contenant différentes impuretés.

La masse argileuse récupérée, est ensuite dispersée dans trois litres de solution NaCl 1M et agitée pendant 8 heures. Après la décantation, on élimine le surnageant et on répète le lavage deux fois [58].

III.1.1. Méthodes d'activation classique

a) Activation thermique

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

Le séchage d'une bentonite à une température de 110°C, permet d'éliminer l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure. Une augmentation de cette température jusqu'à 700°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telles que les carbonates de calcium, ce qui affecte les pores et la surface spécifique de la bentonite et par conséquent sa capacité adsorptionnelle [29].

Dans cette étude, l'échantillon de bentonite est traité thermiquement à une température de 200°C pendant six heures, conformément à la procédure usuelle d'activation thermique. Par ailleurs, une étude de la déshydratation de la bentonite sous l'effet d'un chauffage classique a été réalisée dans les conditions mentionnées par le tableau III.1.

Tableau III.1 : Perte en poids de la bentonite lors d'un chauffage classique ($T=110^\circ\text{C}$)

Masse (g)	T (mn)	Δm (g)	$\% \Delta m / m_0$
25,3590	0	0	0
22,5183	30	2,8407	11,23
21,5260	60	3,833	15,11
21,3818	90	3,9772	15,68
21,2558	150	4,1032	16,18
21,2556	210	4,1034	16,18

Le chauffage est effectué dans une étuve à une température de 110°C. La perte en poids Δm est enregistrée par rapport à une masse initiale m_0 de bentonite en fonction du temps t.

a. Activation chimique à chaud

L'activation acide a été effectuée à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 5 % massique. La proportion d'acide pur utilisé est de 35 % par rapport à la masse de terre sèche. La suspension est maintenue pendant 6 heures sous agitation à une température constante, d'environ 98 °C. Le choix de ces conditions opératoires est dicté par des études antérieures [29,57].

L'activation à chaud est réalisée dans un ballon, muni d'un réfrigérant, où on met en contact 137 ml de la solution d'acide HCl 5 % et 20 g de bentonite sèche.

Après une activation chimique, les cations échangeables Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ... vont être remplacés par les ions H^+ qui confère le caractère acide à la bentonite activée duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption.

Procédure expérimentale

La bentonite est déshydratée jusqu'à poids constant à l'étuve sous une température de 105-110°C.

Dans un ballon tricol de 1000ml muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre on introduit une quantité connue de bentonite séchée. Le ballon plonge dans un bain d'huile, chauffé par une résistance dotée d'un système de régulation de température. La bentonite est alors chauffée jusqu'environ 98°C, une température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation. Une faible agitation est maintenue constante durant toute la durée d'activation.

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

La bentonite activée est par la suite filtrée puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des anions Cl^- introduits par le traitement acide soient éliminés. Nous vérifions l'élimination des ions Cl^- par action d'une solution saturée de nitrate d'argent (AgNO_3) sur le filtrat, l'absence de précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl) indique l'élimination des ions Cl^- introduits par le traitement à l'acide chlorhydrique. La bentonite traitée est séchée dans une étuve réglée à une température de 105-110°C, broyée et conservée dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité.

III.1.2. Activation par irradiation micro-ondes

Les irradiations par micro-ondes sont réalisées dans un four micro-ondes de marque *Whirlpool* de puissance maximale 1100 Watt. Ce four est doté d'un plateau tournant et permet de régler la puissance et la durée d'irradiation aux valeurs désirées.

La réalisation de l'activation de la bentonite sous irradiation micro-ondes nécessite la connaissance de la relation entre les paramètres opératoires (puissance d'irradiation P_i , temps d'irradiation t_i , et la température du produit irradié T_i) qui peuvent influencer considérablement le déroulement de l'activation de la bentonite. Ainsi une étude thermique a été réalisée, visant à déterminer la relation entre la température et la puissance ainsi que le temps d'irradiation ($T_i = f(t_i, P_i)$). Ces expériences consistent à placer dans différentes conditions opératoires sous irradiations micro-ondes, une quantité de bentonite avec ou sans l'agent chimique.

Le réacteur utilisé dans l'activation chimique sous micro-ondes, est une enceinte cylindrique (diamètre = 3 cm, longueur = 10 cm) surmontée par un réfrigérant. Le liquide utilisé pour la réfrigération, est un solvant apolaire qui n'absorbe pas ou absorbe peu les irradiations micro-ondes, c'est le cas des alcanes, comme l'octane qui est utilisé dans le cas de nos expériences.

Dans le cas d'une activation en absence d'agent chimique, un bécher de 150 ml est utilisé comme réacteur.

Une fois que l'échantillon est introduit dans le four, on fixe la puissance et la durée d'irradiation et on met le four en marche.

Les températures d'activation à la fin de chaque irradiation, sont mesurées par un thermomètre à mercure. La valeur de la température, à l'arrêt d'irradiation est déterminée par extrapolation à l'origine des droites données par les couples de points: températures, mesurées à l'arrêt de l'irradiation (pris comme instant : $t = 0$ seconde), en fonction du temps.

Après ce traitement sous micro-ondes, les échantillons de bentonite activée en absence de solution acide, sont immédiatement introduits dans des flacons hermétiques et déposés dans un dessiccateur jusqu'à leur analyse.

Pour les échantillons activés par irradiation aux micro-ondes en présence de la solution d'acide HCl, on les laisse refroidir à l'air ambiant pendant quelques minutes et les laver ensuite avec de l'eau distillée dans un buchner muni d'un filtre. Un test d'AgNO₃ nous permet de s'assurer de la disparition complète des ions Cl⁻.

Les différentes études effectuées sous irradiation micro-ondes sont données dans les paragraphes suivants.

b) Etude de la température des bentonites irradiées

- **Effet de la puissance et de la durée d'irradiation**

Pour déterminer la relation entre la température de la bentonite irradiée en fonction de la puissance et de la durée d'irradiation, des échantillons de 10g de bentonite sont irradiés dans différentes conditions opératoires mentionnées dans le tableau III.4.

- **Effet de la masse de la bentonite irradiée**

Des essais d'irradiations par les micro-ondes des échantillons de bentonite avec des quantités variables (10, 20,30 et 40 g) ont été effectués à des puissances de 350, 500 et 650 W et jusqu'à des durées d'irradiations de 8 minutes, par tranches de 2 minutes. Ces essais ont pour objectif d'étudier l'effet de la quantité de bentonite irradiée sur la température d'activation en fonction des puissances et les durées d'irradiations.

Un bécher de 150 ml a été utilisé, contenant une quantité connue de bentonite pesée dans une balance de 0.1 mg de précision.

c) Détermination de la perte en poids des bentonites irradiées

La procédure consiste à enregistrer la perte en poids d'un échantillon de bentonite sous l'effet des irradiations micro-ondes et ce en fonction du temps et à des puissances variables.

Tableau III.2 : Perte en poids (Δm) de la bentonite irradiée en fonction du temps (t) à différentes puissances d'irradiation (P)

P_i (W)	350	t_i (mn)	1	2	3	4
		$\% \Delta m$	8,97	15,04	15,81	15,84
	500	t_i (mn)	1	2	3	4
		$\% \Delta m$	14,44	15,40	15,51	15,62
	650	t_i (mn)	1	2	3	4
		$\% \Delta m$	14,88	15,53	15,62	15,70

c) Etude paramétrique de l'activation chimique sous micro-ondes

Dans le cas de l'activation sous micro-ondes, des essais d'irradiations des échantillons ont été menés à diverses puissances (350, 500 et 650 W) et des durées d'irradiations de 4 et 8 minutes par tranches de 1-2 minutes, tout en accordant un intérêt particulier aux conditions d'irradiation permettant de porter les mélanges réactionnels à des températures proches de celles appliquées dans l'activation par chauffage classique.

La température du mélange (bentonite + solution d'acide HCl 5%) est autour de 98°C pour toutes les expériences de ce type d'activation.

Le tableau III.3 présente les différentes conditions opératoires dans lesquelles les expériences d'irradiations ont été menées et les différents échantillons obtenus.

Tableau III.3: Echantillons de bentonites étudiées et conditions opératoires d'irradiation.

<i>Notations</i>	<i>Désignations</i>
<i>B01</i>	<i>Bentonite brute</i>
<i>B02</i>	<i>Echantillon homogénéise (Bentonite-Na).</i>
<i>B03</i>	<i>Echantillon traité par acide à chaud avec agitation (Bentonite-H).</i>
<i>B04</i>	<i>Echantillon activé par acide sous M.O ($t_i=4mn$, $P_i=350W$)</i>
<i>B05</i>	<i>Echantillon activé par acide sous M.O ($t_i=8mn$, $P_i=350W$)</i>
<i>B06</i>	<i>Echantillon activé par acide sous M.O ($t_i=4mn$, $P_i=500W$)</i>
<i>B07</i>	<i>Echantillon activé par acide sous M.O ($t_i=8mn$, $P_i=500W$)</i>
<i>B08</i>	<i>Echantillon activé par acide sous M.O ($t_i=4mn$, $P_i=650W$)</i>
<i>B09</i>	<i>Echantillon activé par acide sous M.O ($t_i=8mn$, $P_i=650W$)</i>

III.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.2.1. Résultats de l'activation de la bentonite

III.2.1.1. Etude de la déshydratation

Cette étude consiste à observer les pertes en poids de la bentonite lors d'un chauffage classique et dans le cas où le chauffage est réalisé par irradiations micro-ondes. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures III.1.a et b.

Les résultats obtenus montrent que la perte en poids est approximativement de 16% dans les deux cas de chauffage. Cependant, la durée du chauffage est de 3h 30mn dans le cas classique, et elle est de 2 à 6mn sous irradiations micro-ondes. Ces dernières ont l'avantage d'engendrer le chauffage de l'intérieur de la matière par rotation des molécules. Le chauffage classique, par contre, dépend des modes de transfert de chaleur d'où l'évaporation d'eau plus lente. On remarque aussi que la puissance d'irradiation n'influe que très légèrement sur le temps de déshydratation, puisque la totalité de la déshydratation se fait dans les deux premières minutes quelque soit la puissance d'irradiation utilisée.

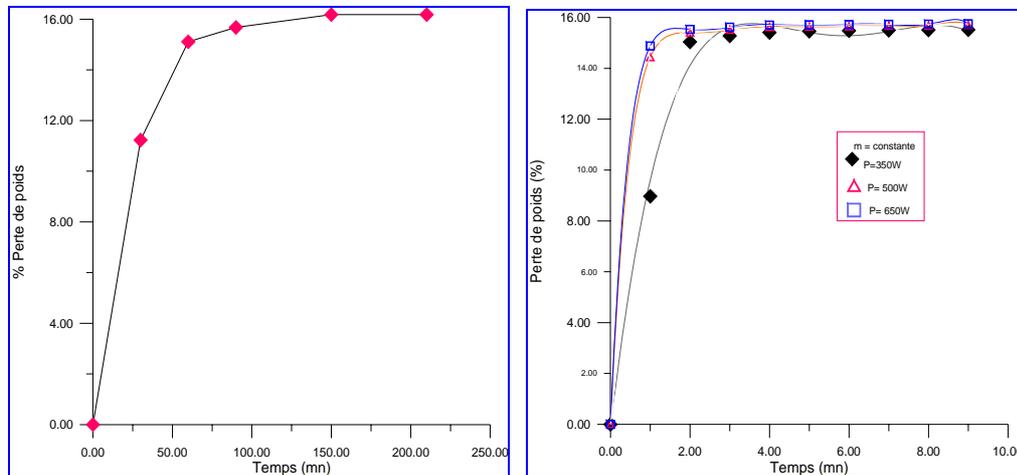


Figure III.1 : (a) Perte en poids de la bentonite en fonction du temps par chauffage classique. (b) Perte en poids de la bentonite en fonction du temps à des puissances d'irradiations variables.

III.2.1.2. Effet de la puissance et de la durée d'irradiation sur la température des bentonites irradiées

Le tableau III.4 présente les températures des échantillons irradiés en fonction de la puissance (P) et de la durée d'irradiation (t) pour une masse de bentonite de 10 g.

Tableau III.4 : Température de la bentonite (T) en fonction de la puissance (P) et de la durée d'irradiation (t).

P (W)	350	t_i (mn)	1	2	3	4
		T_i (°C)	94	109	119	120
	500	t_i (mn)	1	2	3	4
		T_i (°C)	105	129	134	130
	650	t_i (mn)	1	2	3	4
		T_i (°C)	121	146	152	151

On remarque que pendant les deux premières minutes d'irradiation la température des échantillons irradiés atteint un maximum, ensuite cette température reste constante même si on prolonge la durée d'irradiation.

III.2.1. 3. Effet de la masse de la bentonite irradiée sur la température

Les irradiations, réalisées à des puissances de 350, 500 et 650 W, génèrent des températures qui varient selon la quantité de bentonite chauffée par micro-ondes. Le tableau III.5 présente l'ensemble des valeurs des températures obtenues.

On constate d'après les valeurs du tableau III.5, que plus la quantité de bentonite irradiée est grande, plus la température finale atteinte par l'échantillon irradié est importante. Cela s'explique par le fait que le chauffage sous irradiation micro-ondes provient de la matière irradiée elle-même, en particulier de la présence de molécules d'eau et des groupements hydroxyles à la surface et dans l'espace inter foliaire de la bentonite.

Tableau III.5 : Température de la bentonite irradiée en fonction de la masse initiale de la bentonite (m_0) et les puissances d'irradiations

Masse de la bentonite (g)	Températures des échantillons en fonction de la puissance d'irradiation			
	P(W)	350	500	650
10	T (°C)	120	130	150
20	T (°C)	157	167	198
30	T (°C)	178	195	225
40	T (°C)	203	225	247

III.2.2. Résultats de caractérisation

Une fois traités les échantillons irradiés sont analysés par diverses techniques d'analyse.

III.2.2.1. Mesures de la taille des grains

Le tableau III.6 indique les échantillons de bentonites analysées et les dimensions des particules de chaque échantillon étudié, déterminées par granulométrie à laser.

Tableau III.6 : Tailles des grains des échantillons étudiés

Echantillons	B01	B02	B03	B04	B05	B06	B07	B08	B09
Diamètres moyens des grains (μm)	79	74	52	50	55	68	67	57	73

Ces échantillons présentent une même distribution granulométrique monomodale, avec un diamètre moyen des grains variant entre 50 et 80 μm . Les autres propriétés sont présentées dans les paragraphes suivants.

III.2.2.2. Mesures de la densité

Les valeurs des densités des échantillons, déterminées par pycnomètre à hélium (densité réelle) et par porosimétrie à mercure (densité apparente et en vrac), sont présentées dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Densités des échantillons étudiés.

Echantillons	B01	B02	B03	B04	B05	B06	B07	B08	B09
Densité réelle (g/cm ³)	2.65	3.14	2.45	2.58	2.75	2.56	2.56	2.54	2.54
Densité apparente (g/cm ³)	2.67	3.11	2.55	2.62	2.59	2.60	2.59	2.56	2.57
Densité en vrac (g/cm ³)	0.95	1.08	0.93	0.97	0.96	0.94	0.95	0.96	0.94

Les formules utilisées pour déterminer les densités réelles sont données en annexe.

Les échantillons activés à l'acide sous irradiations micro-ondes ont des densités plus basses que celle de la bentonite brute, mais plus importantes que la bentonite activée à l'acide par voie classique. Cela est probablement lié à la porosité des échantillons étudiés comme indiqué par le tableau III.10.

En effet, la bentonite brute (B01) est moins poreuse que les bentonites activées par acide par voie classique (B03) et par irradiation sous micro-ondes (B07) lesquelles présentent des taux de porosité supérieurs à celui de la bentonite brute.

III.2.2.3. Etude de la surface spécifique, de la porosité et de la taille des pores par adsorption d'azote

Des expériences d'adsorption/désorption de l'azote à 77.3 K sur les différents échantillons ont été effectuées, des isothermes d'adsorption/désorption ont été obtenues et présentées sur la figure III.2. Les propriétés texturales déduites de ces isothermes sont données dans les tableaux III.8 et 9.

a) Surface spécifique

Les surfaces spécifiques ont été calculées par la méthode BET. Les courbes des transformées BET ont été tracées à partir des points situés dans l'intervalle [0.2-0.3] de valeurs des pressions relatives, et ce, pour l'ensemble des échantillons analysés. Les valeurs des volumes adsorbés, des surfaces spécifiques BET (surfaces spécifiques totales) et des surfaces spécifiques selon le modèle de Langmuir sont données dans le tableau III.8 :

Tableau III.8: Valeurs des surfaces spécifiques B.E.T et Langmuir.

Echantillons	Volume d'azote adsorbé (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	S _{Lang} (m ² /g)
B01	42.74	29.23	44.65
B02	59.88	56.56	70.84
B03	132.87	173.17	251.47
B05	76.82	72.23	109.58
B07	81.82	91.25	125.62
B09	71.99	73.20	113.84

De manière générale, les bentonites traitées (B02 à B09) présentent des surfaces spécifiques (56 à 173 m²/g) plus importantes que celle de la bentonite brute B01 (29 m²/g).

Cette différence observée après activation acide est provoquée habituellement par l'échange cationique, l'élimination des impuretés, l'ouverture des bords des couches, des changements structuraux et même de la décomposition partielle des bentonites formant des argiles protoniques et des phases de silice amorphe [44].

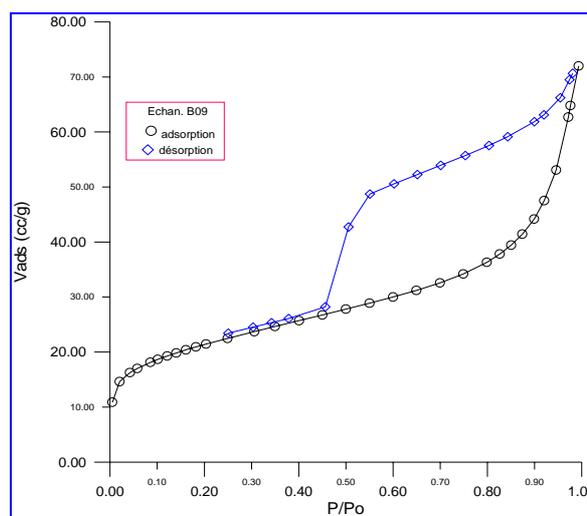
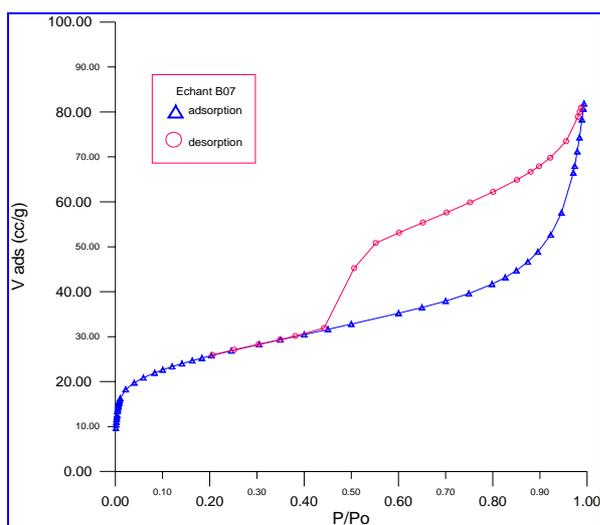
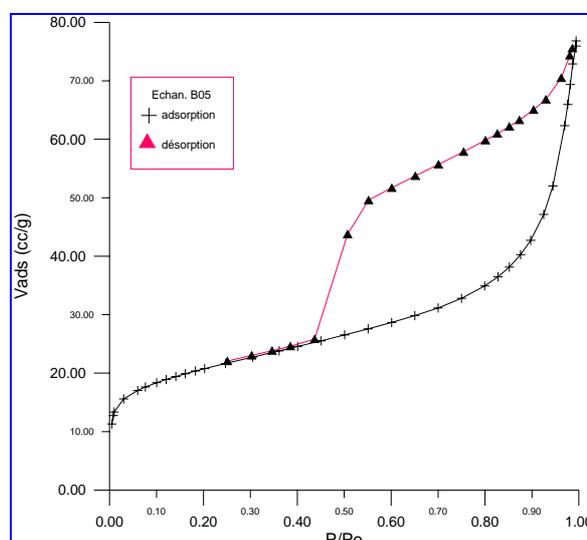
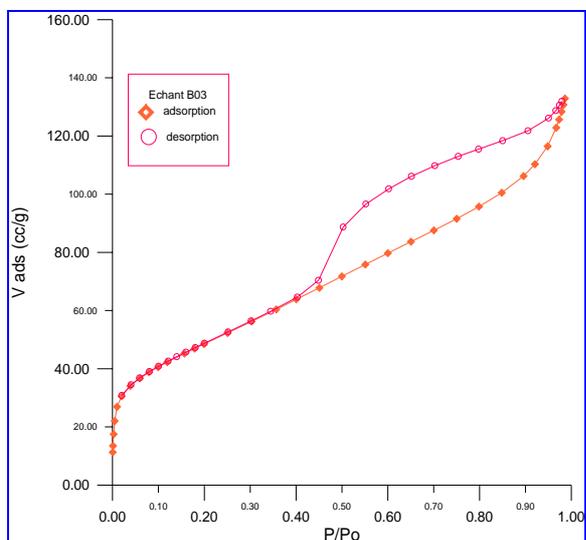
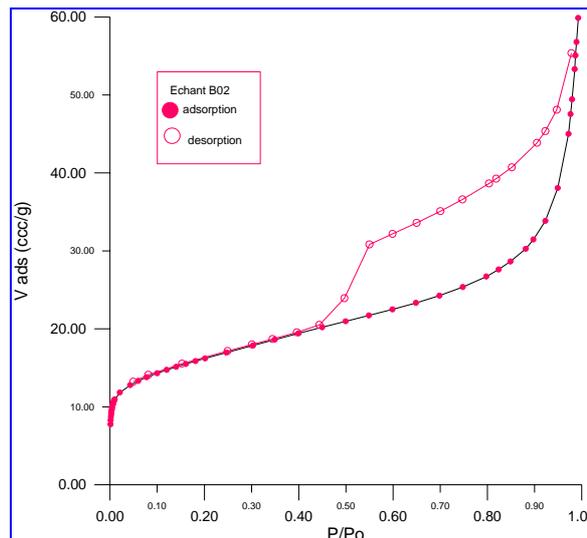
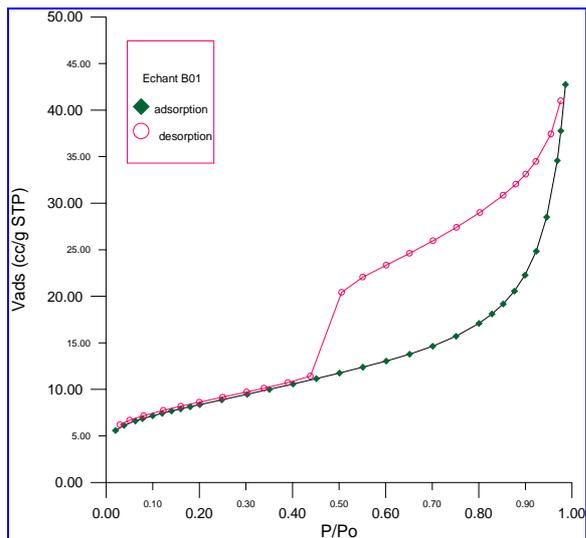


Figure III.2 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur les échantillons B01, B02, B03, B05, B07 et B09.

A partir du tableau III.9, on peut voir que la surface spécifique externe augmente avec la puissance de 350 à 500 W, ensuite elle diminue pour une puissance d'irradiation de 650W, probablement à cause des ruptures dans les feuillets de la silice qui peuvent se produire aux points d'inversion de la silice tétraédrique, le point le plus faible dans la structure des smectites, produisant en même temps une diminution du volume des micropores.

Les surfaces spécifiques des échantillons irradiés sous micro-ondes (B04 à B09) sont inférieures à celle obtenue avec l'échantillon activé à l'acide et par chauffage classique (B03). Cela peut être dû aux conditions d'irradiation qui ne sont pas optimisées, notamment la durée d'irradiation à 500W qui semble insuffisante pour compléter les réactions chimiques d'activation acide.

Tableau III.9 : Données obtenues à partir des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote.

Echantillons	Surface			Volume			Diamètre	
	Surface spécifique BET(m ² /g)	Surface spécifique des micropores (m ² /g)	Surface spécifique des mésopores (m ² /g)	Volume de micropore (cm ³ /g). 10 ³	Volume des pores par adsorption BJH (cm ³ /g)	Volume des pores par désorption BJH (cm ³ /g)	Diamètre des pores par adsorption BJH (Å)	Diamètre des pores par désorption BJH (Å)
B01	29.23	2.77	26.45	1.35	0.0417	0.0667	96	58
B02	56.56	15.30	41.26	6.98	0.0781	0.0946	97	66
B03	173.17	27.45	145.70	15.39	0.1597	0.1976	52	41
B05	72.23	20.86	51.37	9.56	0.0993	0.1238	98	52
B07	91.25	23.35	67.89	10.01	0.0991	0.1336	90	58
B09	73.20	11.01	60.24	6.69	0.0926	0.1175	84	54

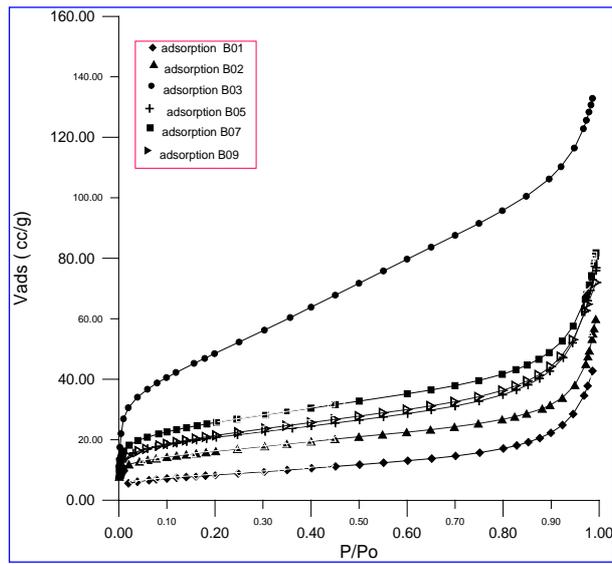
Le volume des micropores a été calculé à partir de l'intercepte sur la courbe $V = f(t)$, avec t l'épaisseur de la couche d'azote. Les faibles valeurs de la microporosité de la bentonite sont liées aux valeurs élevées de la constante C , calculée dans l'équation BET (voir paragraphe I.6.6 pour le calcul). La surface des micropores a été obtenue à partir de la différence entre la surface spécifique BET et la surface spécifique externe.

Le volume des pores est égal à la capacité d'adsorption déterminée à partir de l'isotherme de désorption comme étant le volume de d'azote liquide correspondant à chaque valeur (P/P_0) .

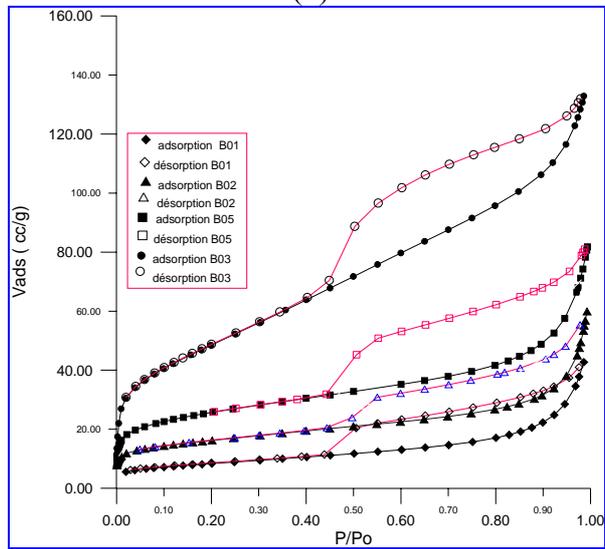
On remarque que la microporosité varie peu par activation acide laquelle ne semble pas produire de microporosité.

Les surfaces spécifiques des micropores, les volumes des micropores calculés par la méthode t-plot, et les diamètres des pores calculés par la méthode BJH, varient d'un échantillon à l'autre d'une manière analogue aux variations de la surface spécifique BET. Ainsi les valeurs les plus élevées des volumes microporeux sont observées pour l'échantillon B07 irradié à 500W et l'échantillon B03 (activation classique).

(a)



(b)



(c)

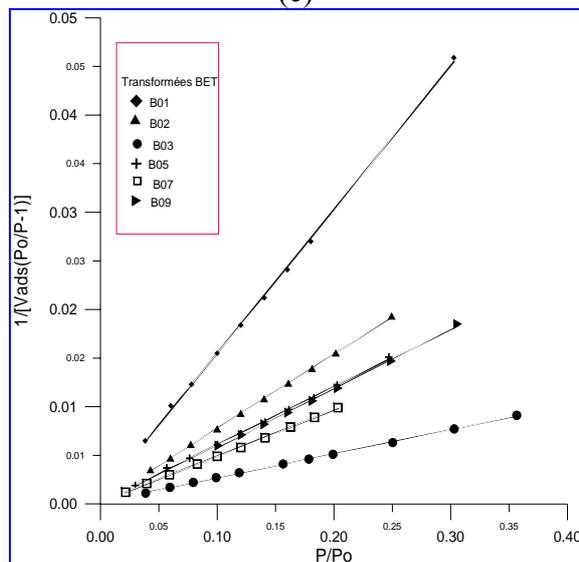


Figure III.3: Isothermes d'adsorption de l'azote sur les différents adsorbants; (b) Comparaison des isothermes adsorption/désorption ; (c) Transformées BET.

b) Boucle d'hystérésis

Les isothermes de tous les échantillons de bentonites étudiées sont du type IV avec une boucle très importante d'hystérésis du type H3, qui correspond à la condensation capillaire de l'azote liquide dans les mésopores [33]. On remarque aussi que les boucles d'hystérésis demeurent inchangées avec l'activation, on peut conclure que le traitement de l'acide ne modifie pas de manière significative les particules d'argile.

Les branches d'adsorption/désorption des isothermes ont des pentes très inclinées dans l'intervalle de pression relative de 0.98 à 1.00, ce qui suggère aussi la présence de macropores, qui ne sont pas remplis d'azote, ceci sera confirmé par porosimétrie à mercure (voir paragraphe III.2.2.4).

c) Distribution de la taille de pores (DTP)

Les distributions de la taille des pores ont été calculées en utilisant la méthode BJH (Barrett –Joyner Halenda). La branche d'adsorption des isothermes a été utilisée pour le calcul.

Les courbes de distribution de la taille des pores (dV/dD) des échantillons analysés sont présentées sur la figure III.4. On constate que les diamètres des pores, et particulièrement le diamètre moyen de mésopores, n'ont pas changé sensiblement, tandis que le nombre de mésopores a augmenté considérablement avec l'activation acide.

On constate que les pores des échantillons de bentonites B03 et B07 présentent une fraction de porosité fine avec une valeur du diamètre moyen inférieure à celle des autres échantillons, ces deux dernières propriétés sont nécessaires pour qu'un matériau puisse être utilisé comme adsorbant. Cette différence de comportement entre les échantillons est due au traitement qui conduit à des changements dans la surface spécifique et des diamètres des pores.

Une distribution monomodale est bien développée pour les six échantillons analysés, avec un maximum autour d'un diamètre de pores de 50Å. La DTP des échantillons B03 et B07 montre une légère contribution de pores de taille inférieure à 3 nm. L'intervalle entre 3 nm et 6 nm est l'intervalle de taille des pores le plus représentatif de tous les échantillons de bentonites analysées.

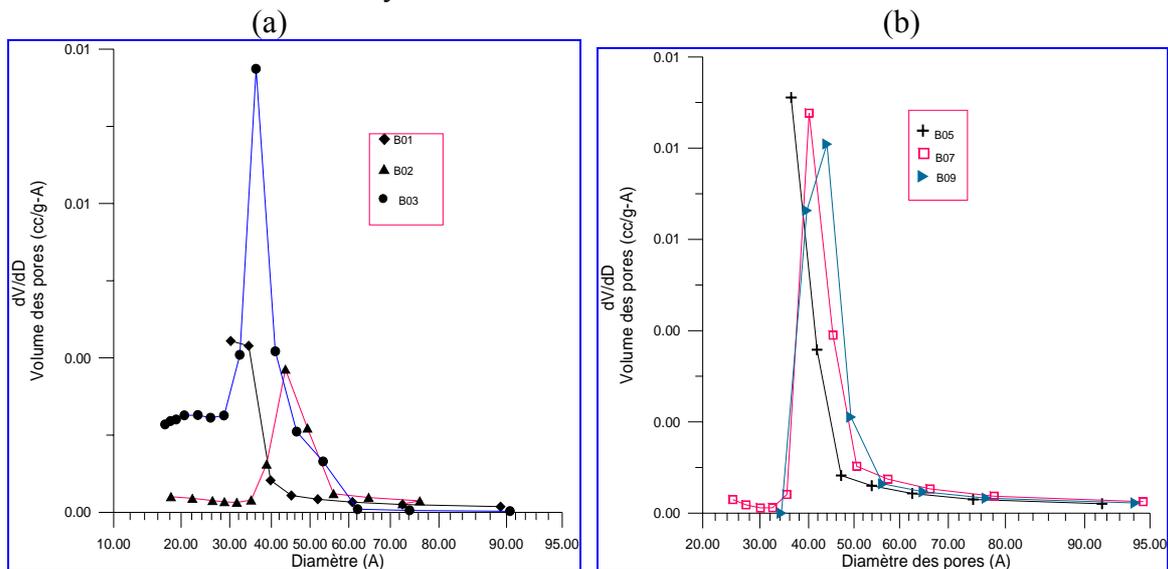


Figure III.4: Distribution de la taille des pores par la méthode BJH. (a) Echantillons B01, B02 et B03. (b) Echantillons irradiés B05, B07 et B09.

d) Etude de la microporosité : Méthode *t-plot*

Le volume des micropores, la surface spécifique des micropores et la surface spécifique externe ont été déterminés par la méthode *t-plot* à partir des isothermes d'adsorption/désorption. Les volumes microporeux sont donnés dans le tableau III.9.

La figure III.5 présente les courbes de la méthode *t-plot* des échantillons étudiés. Les échantillons B03 et B07 présentent des volumes de micropores supérieurs à ceux des échantillons B01, B02, B05 et B09, ce qui montre la contribution de la microporosité dans la valeur de la surface spécifique, puisque les valeurs des surfaces spécifiques trouvées pour les deux échantillons B03 et B07 sont plus grandes que celles des autres échantillons analysés.

III.2.2.4. Porosimétrie à mercure

- Porosité et distribution de la taille de pores

Le porosimètre à mercure nous donne la valeur de la surface spécifique des pores des échantillons caractérisés, tandis que la méthode de l'adsorption de l'azote calcule la surface spécifique totale de l'échantillon en utilisant la formule BET.

De plus, la porosimétrie à mercure nous donne le taux de porosité et la contribution des pores dans la surface spécifique totale pour chaque échantillon [46].

Dans le tableau III.10, on trouve une récapitulation des différents résultats trouvés par porosimétrie à mercure pour l'ensemble des échantillons étudiés.

Un facteur important à prendre en considération en interprétant ces résultats, est la déformation ou compression des échantillons de bentonites étudiées ainsi que du mercure pendant les conditions d'analyse à des pressions de travail très élevées.

Une combinaison des résultats issus des deux méthodes d'analyse (adsorption d'azote et porosimétrie à mercure), nous a permis d'effectuer une caractérisation microstructurale complète dans un large domaine de taille des pores et de porosité.

Tableau III.10: Résultats d'analyse par porosimétrie à mercure.

Echantillons de bentonites	Volume d'intrusion total (ml/g)	Surface totale des pores (m^2/g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Taux de porosité (%)	Densité en vrac (g/ml)	Densité apparente (g/ml)
B01	0.6681	14.01	15.87	64.10	0.95	2.67
B02	0.5601	13.36	18.58	58.36	1.08	3.11
B03	0.6638	38,90	16.63	65.46	0.93	2.55
B04	0.6258	17.69	15.72	62.40	0.97	2.62
B05	0.6569	25.35	17.38	63.74	0.96	2.59
B06	0.6374	22.66	14.87	61.48	0.94	2.60
B07	0.6641	36.41	16.98	64.28	0.95	2.59
B08	0.6547	33.68	15.22	64.22	0.96	2.56
B09	0.6639	35.88	17.77	65.06	0.94	2.57

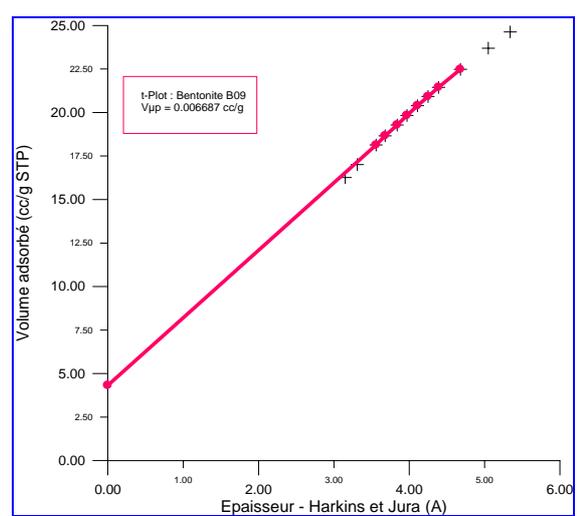
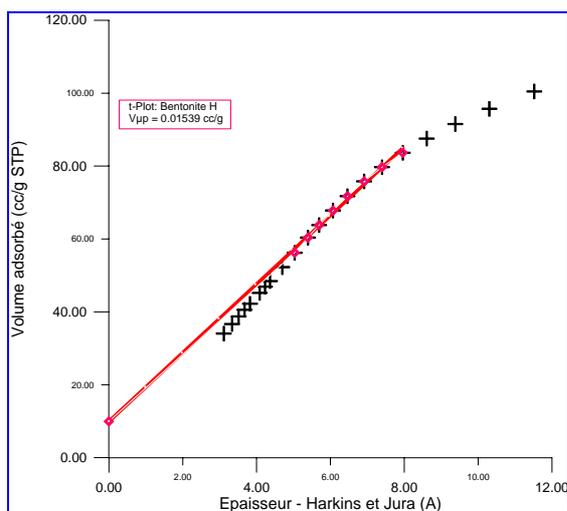
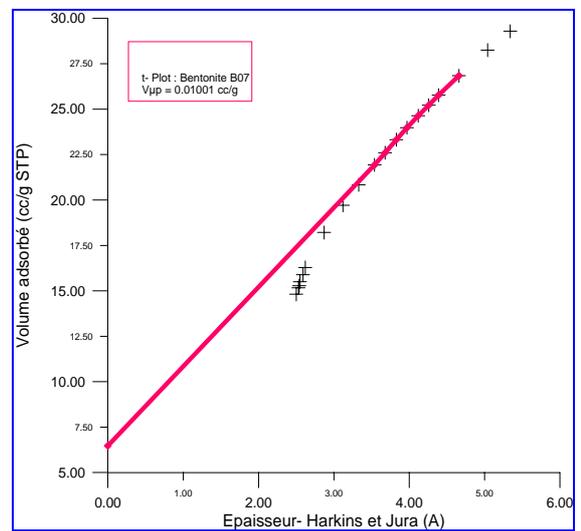
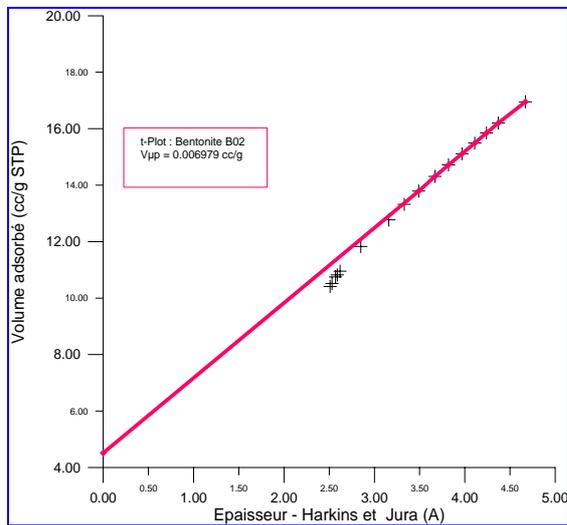
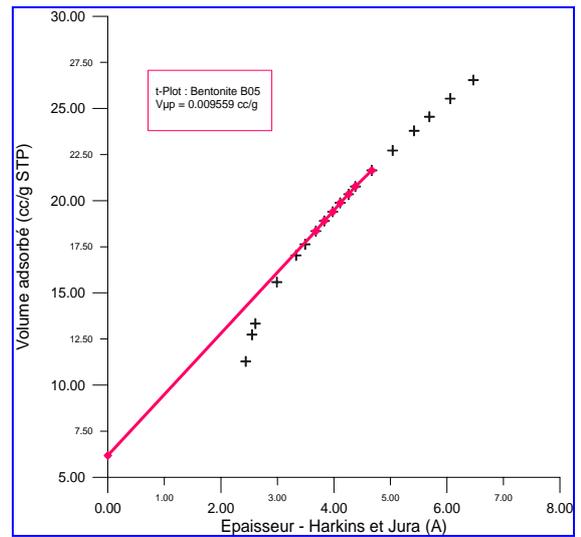
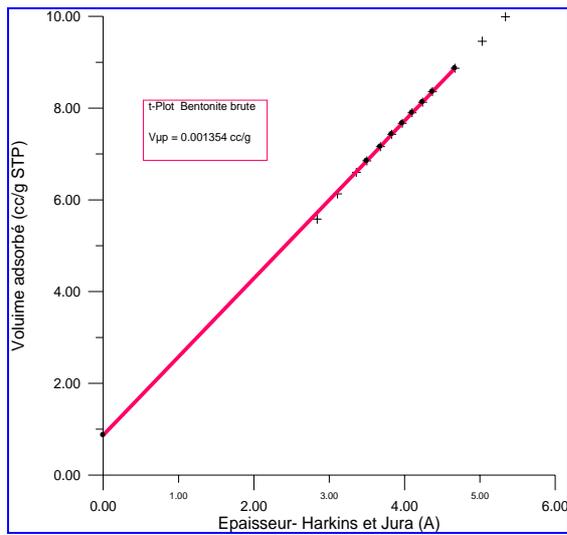


Figure III.5: Courbes de la méthode t-plot des échantillons B01, B02, B03 B05, B07 et B09.

III.2.2.5. Analyse thermique

- Analyse thermique différentielle ATD

Pour l'analyse thermique, les échantillons ont été ramenés préalablement par broyage à une granulométrie inférieure à 160 μ m. La masse d'essai est de 60 mg pour chaque échantillon. Les poudres sont légèrement tassées dans des creusets identiques, en alumine. Les analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un équipement de marque *SETARAM* avec ATD et ATG couplées et simultanées sous atmosphère inerte. L'un des avantages du couplage de l'ATD/ATG est la simultanéité des mesures sur le même échantillon, avec un contrôle effectif du temps et de la température.

Les courbes ATD de tous les échantillons traités montrent globalement des allures similaires. On y distingue essentiellement quatre pics: trois pics endothermiques et un pic exothermique. Le premier endothermique entre 100 et 200°C plus intense et bien visible dans tous les échantillons, traduit toujours la perte de l'eau d'hydratation hygroscopique (déshydratation). Les pics endothermiques d'intensités plus faibles qui s'étendent en général de 580 à 700 °C correspondent à la déshydroxylation des minéraux argileux, le troisième pic endothermique aux environs de 900°C. Le pic de nature exothermique situé aux alentours de 920 °C est dû à la destruction et à la recristallisation du réseau silicaté [50-52].

Toutefois, nous constatons, dans le cas de l'échantillon B02, la présence d'un pic exothermique vers 800 °C qui est dû à une recristallisation de l'oxyde de sodium [52].

La position et la largeur des pics ne font pas apparaître de différence notable entre les différents échantillons caractérisés. Pour la caractérisation des phases minérales dans les matériaux argileux, l'ATD doit être associée à d'autres techniques d'analyse qui lui sont complémentaires.

- Analyse thermogravimétrique TG

La thermogravimétrie est l'association de la pesée continue de substances participant à une réaction donnée avec une variation linéaire de la température en fonction du temps. Dans le tableau III.11, nous présentons la perte de poids des échantillons de bentonites traitées et caractérisées par ATG.

Tableau III.11: Perte de poids par analyse ATG

Echantillons	B01	B02	B03	B04	B05	B06	B07	B08	B09
Perte de poids (%)	21	14.5	10.5	17.3	13	14.6	11.8	12.	11.1

La perte de poids, d'environ 21 % enregistrée dans le cas de la bentonite brute, diminue suite au traitement thermique et à l'activation chimique.

- Etude comparative des différents échantillons

➤ Comparaison des échantillons B01, B02 et B03

La figure III.6 représente les courbes ATD, ATG et DTG des échantillons B01, B02 et B03 chauffés jusqu'à 1100°C, à la vitesse de 10°C/min.

Les courbes montrent une perte d'eau considérable aux basses températures (20 à 200°C), elle correspond en général, au départ de l'eau libre d'hydratation à partir de 100°C. La quantité de cette eau, qui se produit la plupart du temps comme eau de couche intercalaire entre les feuillets de silicate, est dépendante de la nature des ions adsorbés.

Nous remarquons également d'autres pertes de masse attribuées à la déshydroxylation, à la fois, des polycations (400 à 500°C) et des feuillets de la montmorillonite (600 à 700 °C) [29,51]. Une réaction *exothermique* est observée à environ 900-1000° C pour B01.

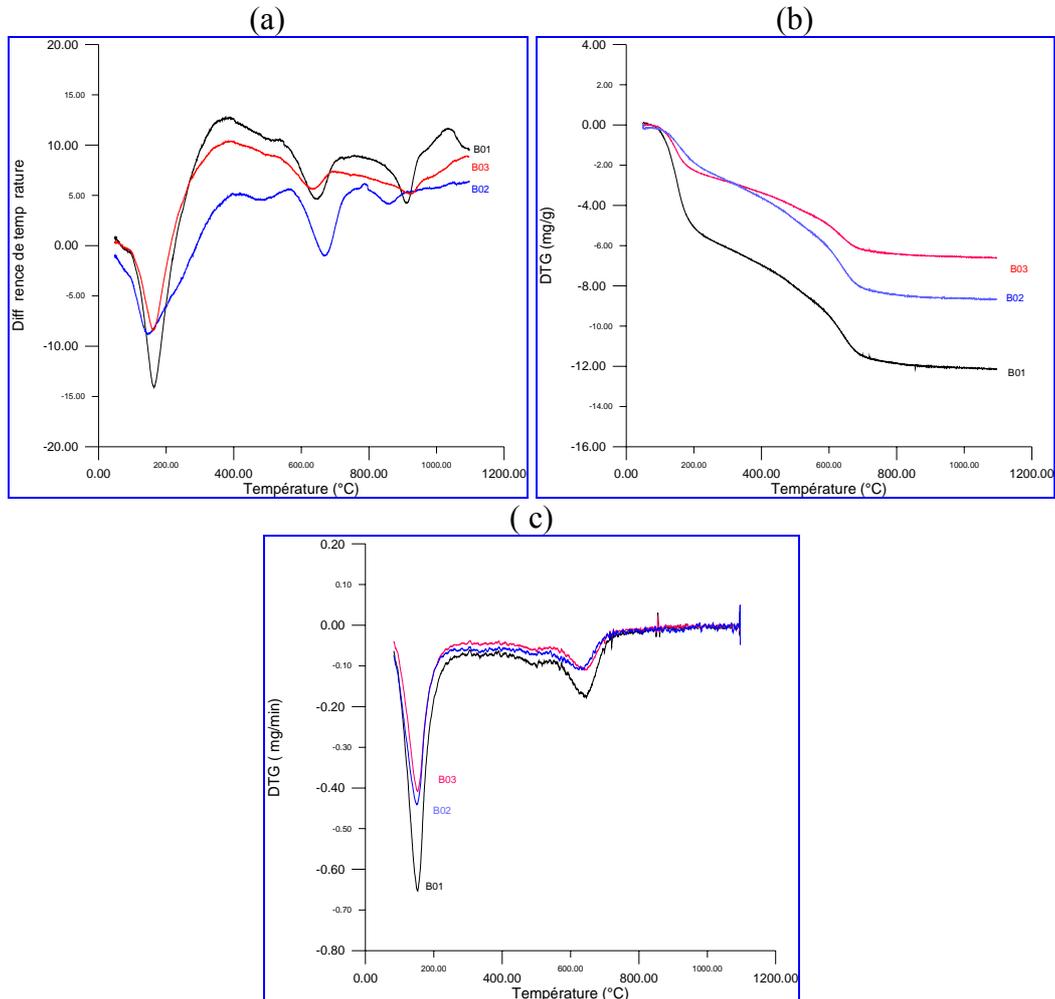


Figure III.6: (a) Courbes ATD des échantillons B01, B02 et B03.
 (b) : Courbes ATG des échantillons B01, B02 et B03.
 (c) : Courbes DTG des échantillons B01, B02 et B03

Par le traitement NaCl, l'échantillon B02 donne un large pic endothermique à basse température entre 75 et 250°C, un large pic endothermique à environ 450-700°C et un pic endothermique à environ 850° C. Ce pic à 850°C montre l'échange ionique dans la bentonite. Dans le spectre ATD de l'échantillon B02 on remarque un autre pic exothermique aux environs de 800°C qui est dû à une recristallisation de l'oxyde de sodium.

Lorsque la bentonite est traitée par un acide, cas de l'échantillon B03, les ions échangeables sont remplacés par les ions H⁺. Durant ce processus, la structure cristalline de la bentonite est changée (par la lixiviation des ions Al⁺³, Fe⁺² et Mg⁺²), la surface spécifique et la porosité sont augmentées.

Les pics endothermiques entre 100 et 250 °C des courbes ATD sont liés à la perte de l'eau des pores des deux échantillons B02 et B03, c'est à dire la déshydratation. On n'observe pas un changement régulier de la forme des pics de déshydratation, puisque

l'eau interstitielle (des pores) peut être captée ou libérée réversiblement pendant les expériences.

Dans les courbes ATG on constate que la perte de poids a diminué par le traitement acide jusqu'à 10%. Cette diminution dans la perte en poids pour les échantillons traités est due à la décomposition de la bentonite originale [60,61].

➤ Comparaison des échantillons B01, B04, B06 et B08

La figure III.7 représente les courbes ATD, ATG et DTG des différents échantillons de bentonite activée par irradiations micro-ondes avec des puissances de 350, 500 et 650 W pour une durée de 4 minutes, ces courbes montrent globalement des allures similaires. En effet, les thermogrammes des trois bentonites activées présentent quatre effets: trois de nature endothermique aux environs de 150 °C, 700 °C et 900, un effet de nature exothermique situé aux alentours de 1020 °C .

L'intensité des pics endothermiques diminue avec l'augmentation de la puissance d'irradiation dans le cas de l'activation par micro-ondes. Un pic exothermique se produit juste après le troisième pic endothermique à environ 980°C. Ce pic n'est pas observé dans l'échantillon B02 de la bentonite échangée Na.

➤ Comparaison des échantillons B01, B05, B07 et B09

Les courbes ATD, ATG et DTG des échantillons de bentonite originale et celles activées par irradiation micro-onde avec les puissances de 350, 500 et 650 W pendant une durée de 8 minutes, sont représentées par la figure III.7.

Sur ces courbes, les réactions endothermiques marquées par *a*, *b* et *c* représentent les déshydrations, les déshydroxylations et les calcinations, respectivement. Sur les courbes ATD les transformations exothermiques marquées par *d* représentent les recristallisations. Puisque aucun changement de masse ne se produit pendant la recristallisation, par conséquent aucun changement dû à la recristallisation n'apparaît sur les courbes ATG.

Sur tous les échantillons le phénomène endothermique se situe entre 500 et 700°C, et le pic exothermique vers 980°C. On note également une faible déshydratation entre 400 et 500°C pour l'ensemble des échantillons qui peut être attribuée à un premier départ de l'eau de constitution et un début de déshydroxylation.

Le tableau III.12 récapitule l'ensemble des phénomènes observés suite aux différents traitements thermiques effectués sur les échantillons de bentonite.

Tableau III.12: Résultats de la l'analyse thermique.

Echantillons	Premier pic endothermique		Deuxième et Troisième pic endothermique		Pic exothermique	
	T° de déshydratation (°C)	Perte d'eau (%)	T° de déshydroxylation (°C)		T° de destruction du réseau cristallin	
B01	20-350	12.5	580-760	820-950	8.5	1000
B02	20-350	8.5	590-780	800-860	6	790
B03	20-340	6	580-740	820-910	4.2	/
B04	20-350	10	590-730	800-920	7.5	1000
B05	20-360	9.1	580-20	810-910	3.9	1000
B06	20-450	8.5	580-740	810-910	6.1	1000
B07	20-370	7.2	570-730	820-920	4.6	1000
B08	20-340	7.8	590-730	810-910	4.7	1000
B09	20-380	6.5	580-730	810-920	4.6	1000

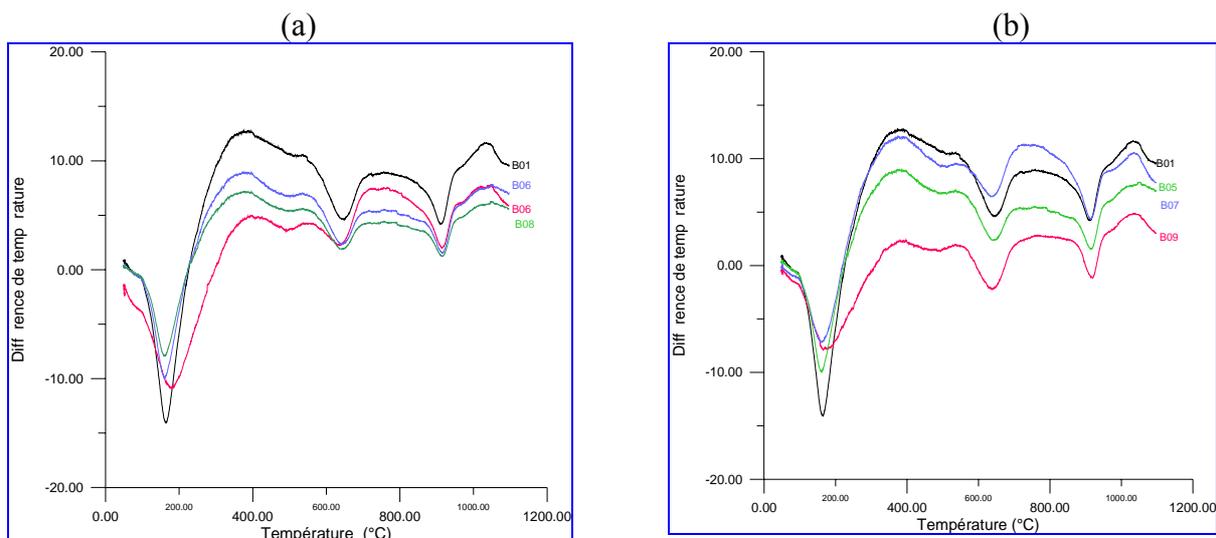


Figure III.7: (a) Courbes ATD des échantillons B01, B04, B06 et B08.

(b) Courbes ATD des échantillons B01, B05, B07 et B09

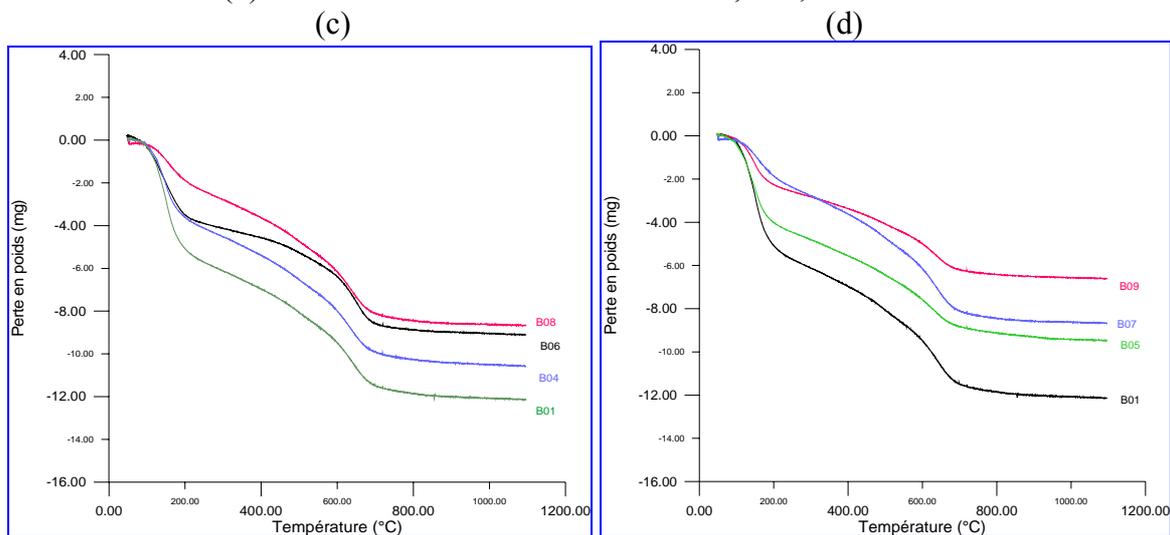


Figure III.7: (c) Courbes ATG des échantillons B01, B04, B06 et B08.

(d) Courbes ATG des échantillons B01, B05, B07 et B09.

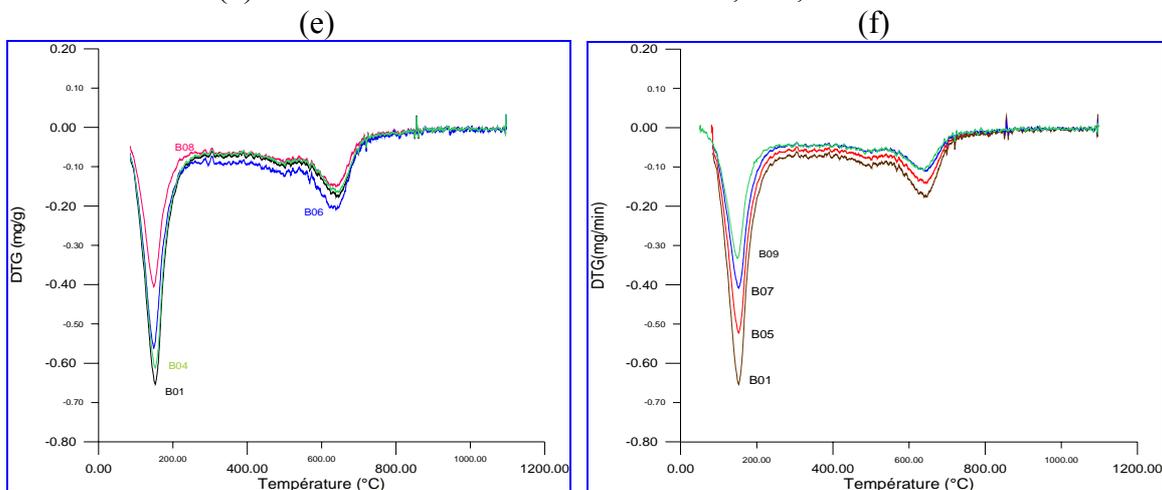


Figure III.7: (e) Courbes DTG des échantillons B01, B04, B06 et B08.

i. Courbes DTG des échantillons B01, B05, B07 et B09.

III.2.2.6. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges de bentonite brute et ceux des échantillons activés à l'acide par la méthode classique et sous irradiations micro-ondes sont étudiés et comparés (figure III.8 et 9).

Les bandes d'absorption observées dans le spectre de la bentonite naturelle sont aussi représentées dans les spectres des échantillons traités, à savoir : la zone des elongations OH entre 3400 et 3800 cm^{-1} et la zone des déformations angulaires OH entre 800 et 1000 cm^{-1} [29, 44, 57, 58].

Tableau III.13: Fréquences des vibrations IR des différents échantillons.

Echantillons	ν -OH	ν - Si-O	ν -Si-O-Al ^{VI}	ν -Si-O-Mg ^{VI}	ν -Al ^{VI} -OH	ν -Mg ^{VI} -OH
B01	1640 3435 3628	1034.5	520	465	915	570
B02	1640.5 3451 3628.5	1038.5	520.5	466	916.5	569.5
B03	1639 3435 3633	1040.5	522	466.5	918	572.5
B04	1640 3435 3632.5	1039	521.5	465.5	916.5	566.5
B05	1641.5 3435 3630	1038.5	520.5	464.5	916.5	569
B06	1641.5 3433 3632	1037.5	520	468	917	570
B07	1640.5 3435.5 3630.5	1039	522	467.5	916	570
B08	1641 3435 3629.5	1036.5	521	468	916	570
B09	1641.5 3435 3632	1040.5	521.5	465.5	916.5	569

Les spectres des échantillons irradiés pendant 4 minutes (B04, B06 et B08) ne présentent pas de changements significatifs par rapport à ceux de la bentonite brute. Cependant, une légère diminution des intensités des vibrations de liaison OH avec celle de la bande de liaison Al-O-Si à 520 cm^{-1} reflète une diminution partielle dans la teneur des cations octaédriques due à l'attaque acide.

Avec l'augmentation de la puissance d'irradiation, une diminution plus prononcée de l'intensité des bandes liées aux cations octaédriques est observée (figure III.9). Des changements de l'environnement de silicium avec le traitement acide sous une puissance de 650W sont reflétés dans la position et la forme de la bande étirée Si-O près de 1050 cm^{-1} .

Le spectre IR de l'échantillon B09 présente, en plus de la bande Si-O tétraédrique près de 1040 cm^{-1} , une absorption près de 1100 cm^{-1} attribuée aux vibrations de Si-O de la silice amorphe provoquée pendant le traitement acide à 650W.

Par conséquent, le spectre de l'échantillon B09 (figure III.9.b) confirme un début de décomposition structurale. La bande Si-O de la silice amorphe à 1115 cm^{-1} domine la région étendue de Si-O, seulement les inflexions liées aux bandes de liaison OH sont présentes dans l'intervalle $950\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. La bande près de 520 cm^{-1} qui est la bande la plus sensible à la présence d'Al résiduel dans le feuillet octaédrique, diminue par étapes en intensité avec la décomposition des couches.

On remarque aussi que l'intensité de la bande d'absorption à 3630 cm^{-1} (Al-Al-OH couplé par des vibrations étendues d'Al-Mg-OH) diminue avec l'augmentation de la puissance d'irradiation. Les bandes de déformations $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ (920 cm^{-1}), $\text{Al-Fe}^{3+}\text{OH}$ (883 cm^{-1}) diminuent avec l'augmentation de la puissance d'irradiation. On élimine presque la dernière bande dans le cas de la bentonite B09.

L'intensité de la bande à 628 cm^{-1} (soit Al-OH ou la liaison Si-O et/ou la vibration étirée d'Al-O) diminue graduellement avec l'augmentation de la puissance du traitement. L'intensité de la bande à 468 cm^{-1} (Si-O-Al et Si-O-Mg couplé par des vibrations OH ou des vibrations de liaison Si-O) diminue également.

L'activation acide sous irradiation micro-ondes provoque les mêmes changements observés avec l'utilisation du chauffage classique. L'intensité des bandes dans les différentes régions de vibrations est identique dans le cas des échantillons B03 et B07.

(a)

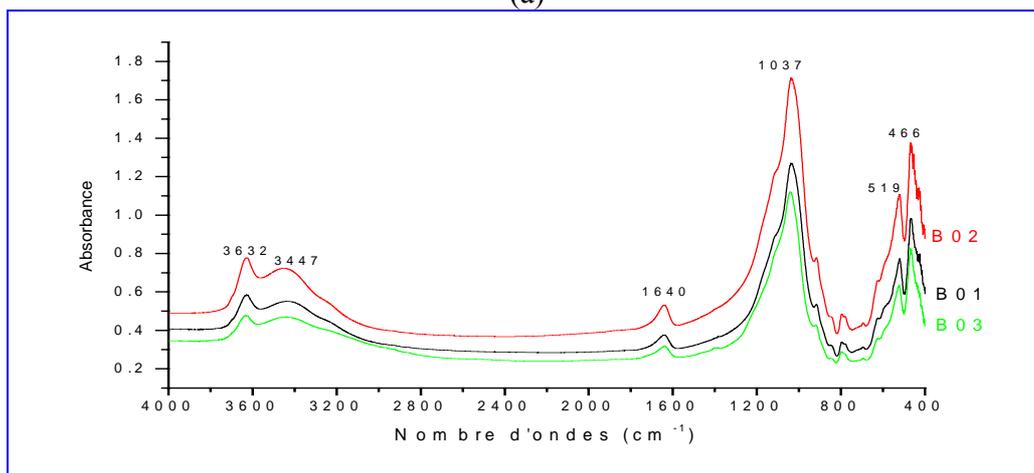


Figure III.8 : (a) Spectre infrarouge des échantillons B01, B02 et B03

(b)

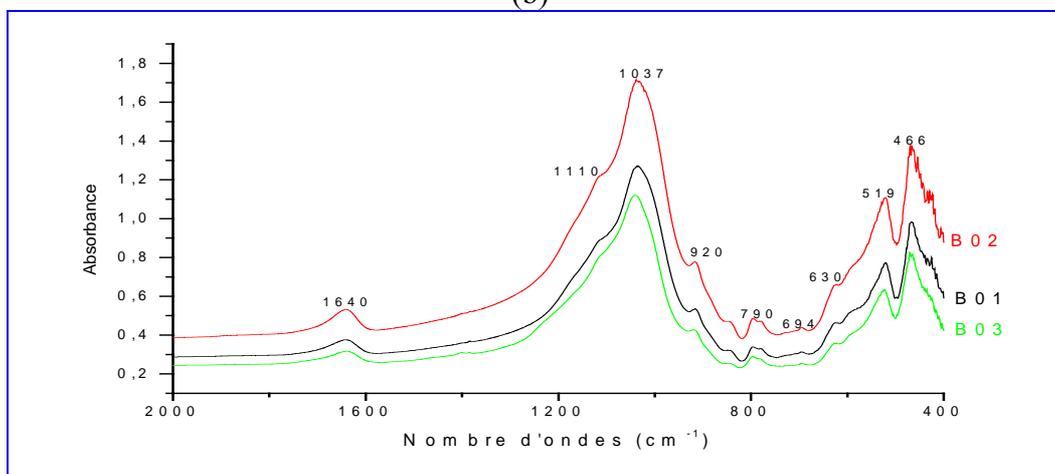


Figure III.8 (b) Zoom et identification des différentes bandes de vibration dans la zone des $400\text{ à }2000\text{ cm}^{-1}$.

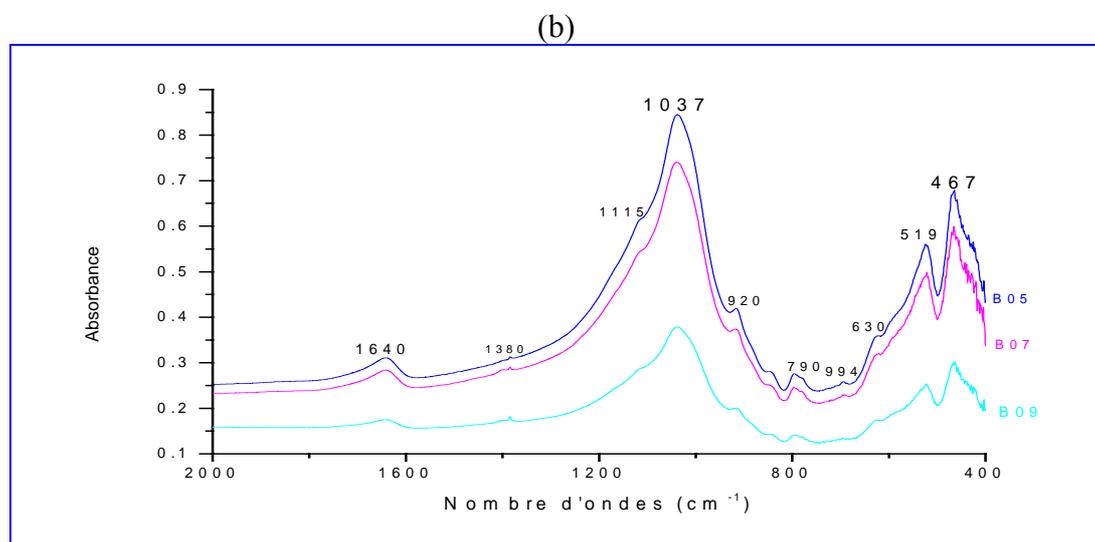
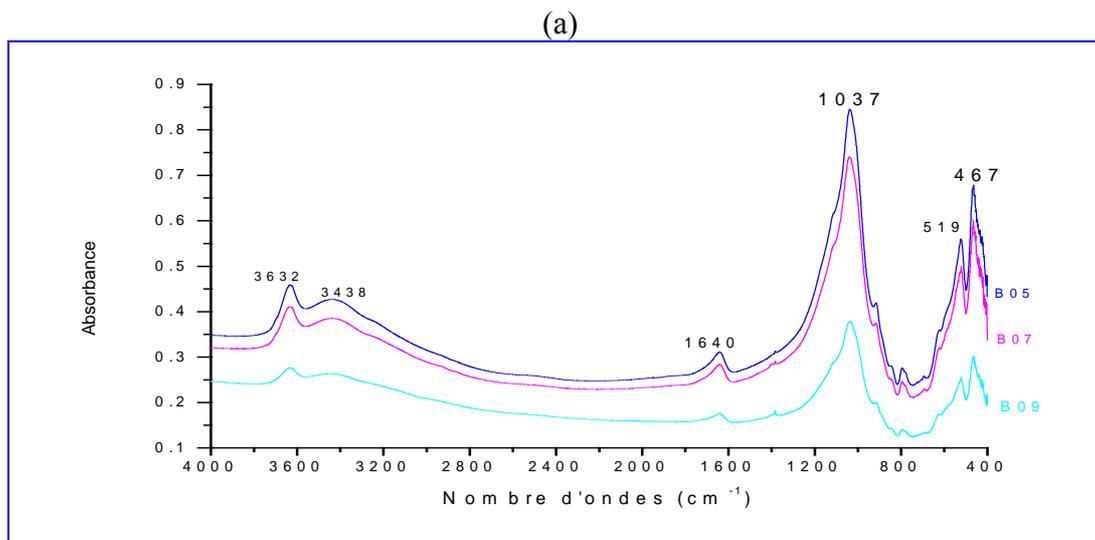


Figure III.9: (a) Spectre infrarouge des échantillons B05, B07 et B09.
 (b) Zoom et identification des différentes bandes de vibration dans la zone des $400 \text{ à } 2000 \text{ cm}^{-1}$.

III.2.2.7. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de la DRX permettent d'identifier les différents minéraux qui constituent chaque échantillon.

Les caractéristiques des échantillons étudiés (distances inter réticulaires et angles de diffraction de la phase montmorillonitique) sont présentées dans le tableau III.14.

Les résultats de la DRX montrent que l'activation acide par chauffage classique et le traitement par NaCl n'ont pas causé des changements structuraux. Le seul changement constaté sur l'échantillon B09 est cité dans les paragraphes suivants.

Ainsi, les diagrammes des échantillons de bentonites traitées présentent les mêmes pics que la bentonite brute. On constate que le minéral principal d'argile est la montmorillonite, et le minéral non argileux présent dans tous les échantillons traités est principalement le quartz. On note aussi la présence de calcite et de dolomite dans les échantillons de bentonites traitées.

Tableau III.14: Distances inter réticulaires et angles de diffraction de la phase montmorillonitique des échantillons étudiés.

B02			B03			B04			B05		
2θ (°)	$d(\text{Å})$	Plan hkl									
19.80	4.48	110,020	19.92	4.49	110,020	19.86	4.46	110,020	19.87	4.46	110,020
23.61	3.76	20	23.77	3.74	20	23.58	3.76	20	23.73	3.74	20
25.92	3.43	005	25.80	3.45	005	25.80	3.45	005	25.83	3.44	005
27.79	3.19	114	27.72	3.21	114	27.72	3.21	114	27.72	3.21	114
34.78	2.57	006	34.83	2.57	006	34.77	2.57	006	34.80	2.57	006
41.46	2.17	007	41.48	2.17	007	41.47	2.17	007	41.45	2.17	007
61.91	1.49	060	61.89	1.49	060	61.95	1.49	060	62.01	1.49	060

B06			B07			B08			B09		
2θ (°)	$d(\text{Å})$	Plan hkl									
19.89	4.46	110,020	19.89	4.48	110,020	19.89	4.48	110,020	19.86	4.46	110,020
23.61	3.76	20	23.52	3.77	20	23.58	3.77	20	23.67	3.75	20
25.89	3.44	005	25.86	3.44	005	25.89	3.44	005	25.80	3.45	005
27.75	3.21	114	27.75	3.21	114	27.75	3.21	114	27.72	3.21	114
34.86	2.57	006	34.89	2.57	006	34.83	2.57	006	34.86	2.57	006
41.47	2.17	007	41.48	2.17	007	41.48	2.17	007	41.46	2.17	007
61.89	1.50	060	61.92	1.49	060	61.92	1.49	060	61.89	1.49	060

La présence des raies caractérisant la montmorillonite autour des valeurs ($d=4.45 \text{ \AA}$ et $2\theta=19.80^\circ$), ($d=3.76 \text{ \AA}$ et $2\theta=23.62^\circ$) et ($d=3.19 \text{ \AA}$ et $2\theta=28.77^\circ$) sur l'ensemble des diffractogrammes des échantillons étudiés confirme le caractère montmorillonitique de la bentonite même après activation. Les valeurs des distances inter réticulaires des échantillons traités correspondent à celles de la montmorillonite à 18 \AA , d'après la classification d'Hanawalt [55], ce qui montre que l'activation acide et l'échange ionique provoquent une augmentation de l'espace inter foliaire.

Concernant les échantillons de bentonites activées sous irradiation micro-ondes, on a observé une augmentation importante de l'intensité des pics relatifs au quartz, en particulier les deux pics avec ($d=4,23 \text{ \AA}$, $2\theta=20.89^\circ$) et ($d=3,35 \text{ \AA}$, $2\theta = 26.53^\circ$) de l'échantillon B09. Cette augmentation dans l'intensité de ces pics revient probablement à l'utilisation d'une puissance d'irradiation de 650W avec une durée de 8 minutes pendant le processus d'activation.

Ce résultat concernant l'intensification des pics du quartz dans l'échantillon B09, est mentionné dans beaucoup de travaux réalisés sur les bentonites, en particulier lorsque ces dernières sont traitées avec des températures d'activation élevées. Plusieurs auteurs attribuent cette augmentation de l'intensité du quartz à l'apparition de la silice amorphe [44].

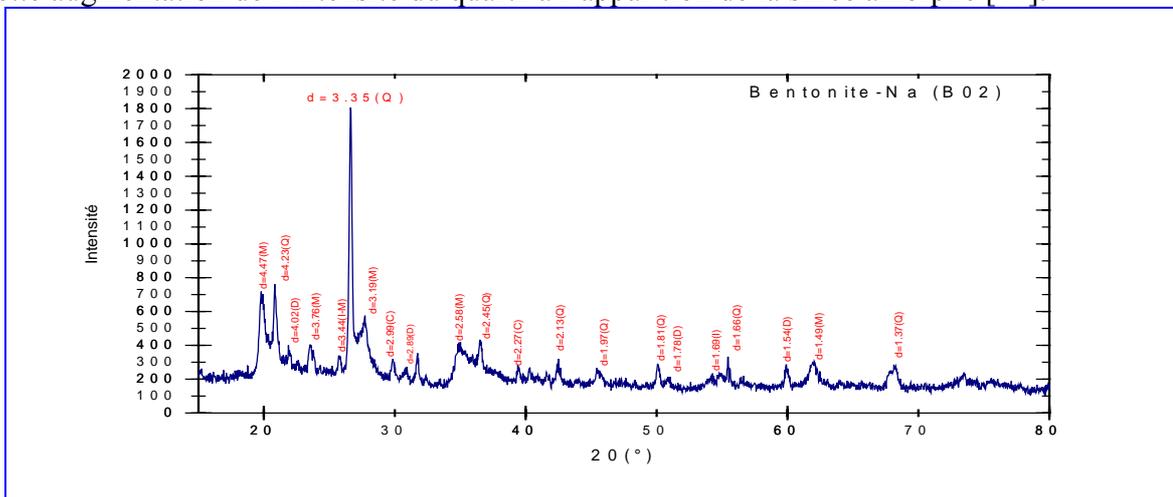


Figure III.10 : (a) Spectre DRX de l'échantillon B02.

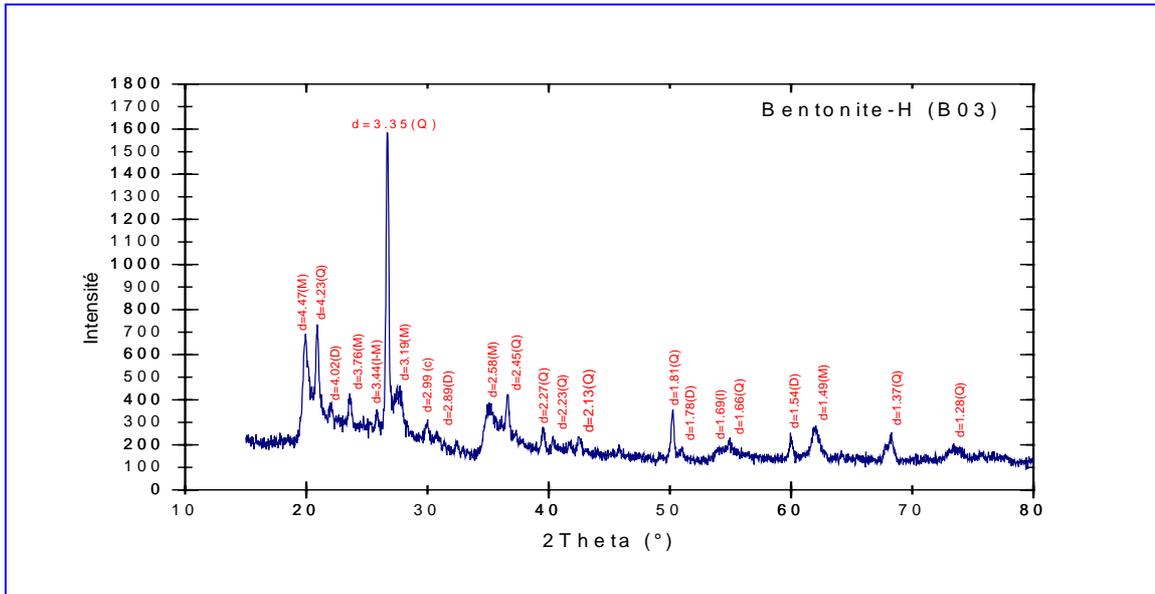


Figure III.10: (b) Spectre DRX de l'échantillon B03.

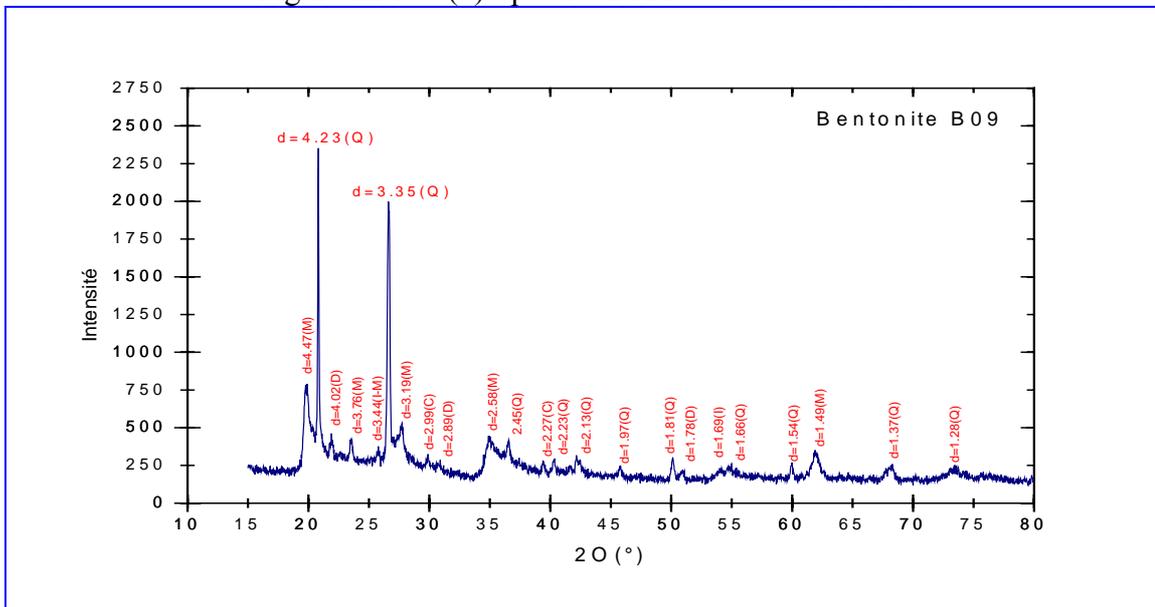


Figure III.10 : (c) Spectre DRX de l'échantillon B09.

III.2.2.8. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les images du microscope électronique à balayage des échantillons de bentonite activée sont présentées par les figures III.11.

Par l'activation acide, on provoque une augmentation des espaces inter feuillet.

Sur les images du MEB des échantillons analysés, on observe les macro pores dont les largeurs sont supérieures à 50 nm tandis qu'on n'observe pas les micropores dont les largeurs sont inférieures à 2 nm et les méso pores dont les largeurs varient entre 2 nm et 50 nm. La contribution des macro pores dans les propriétés d'adsorption peut être considérée comme négligeable comparée à la contribution de micro et de méso pores.

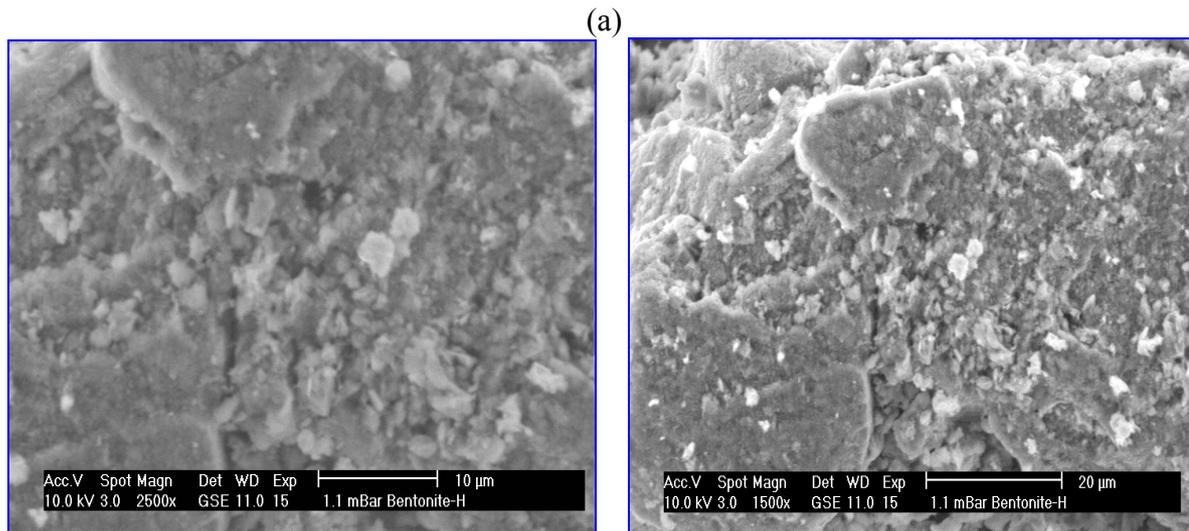


Figure III.11 : (a) Vue de l'échantillon B03 (2500x) et (1500x)

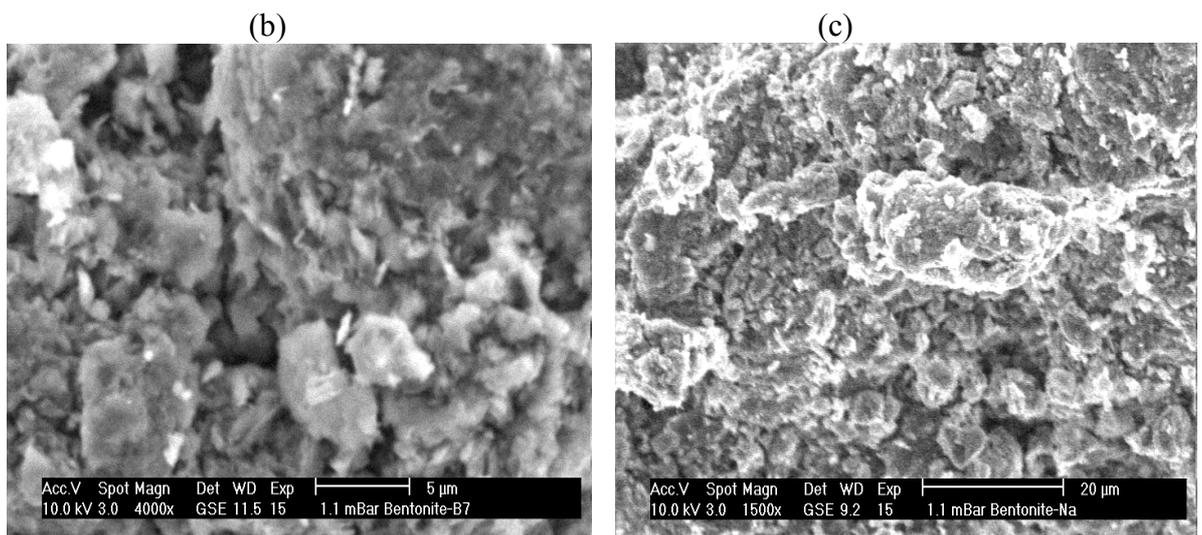


Figure III.11: (b) Vue de l'échantillon B07 (4000x)

Figure III.11: (c) Vue de l'échantillon B02 (1500x)

III.3. Simulation du phénomène d'activation de la bentonite par micro-ondes

Les échantillons de bentonite ont été irradiés sous micro-ondes dans des conditions opératoires différentes, notamment de puissance et durée d'irradiation. Des essais de simulation des effets des conditions opératoires (puissance et temps d'irradiation) sur la température d'activation de la bentonite ont été entrepris.

D'après l'étude expérimentale, les paramètres quantifiables qui régissent le processus d'activation thermique de la bentonite par irradiations micro-ondes sont : le temps d'activation, la puissance d'irradiation des micro-ondes et la masse de bentonite

a) Effet de la puissance et de la durée d'irradiation sur la température finale des bentonites irradiées

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de ces deux paramètres en choisissant deux niveaux de variation pour chacun de ces paramètres à quatre expériences (2²). Les valeurs supérieures et inférieures que nous avons attribuées aux paramètres considérés sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau III. 15: Différents paramètres utilisés lors de la modélisation

Paramètres	Données expérimentales	
	Valeurs inférieures	Valeurs supérieures
t (mn)	0.5	2
P (W)	350	650

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux et sur la méthode de calcul donnée ci-dessous, des corrélations $T=f(t,P)$ ont été déterminées.

Le modèle mathématique adopté pour établir la relation de la température avec les paramètres t et P est donné par le polynôme suivant [59] :

$$T = a_0 + a_1 t + a_2 P + a_{12} tP \quad (\text{III.1})$$

Où a_0 , a_1 et a_{12} sont des constantes à déterminer.

Les variations de la température T peuvent être exprimées également en fonction des variables réduites (adimensionnelles) X_1 et X_2 par l'expression suivante :

$$T = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_{12} X_1 X_2 \quad (\text{III.2})$$

Où A_0 , A_1 et A_{12} sont également des constantes à déterminer.

Les variables réduites correspondant aux paramètres t et P sont calculées par les équations suivantes :

$$X_1 = \frac{t - (t_{\max} + t_{\min})/2}{(t_{\max} - t_{\min})/2}, \quad X_2 = \frac{P - (P_{\max} + P_{\min})/2}{(P_{\max} - P_{\min})/2}, \quad (\text{III.3})$$

Les valeurs min. et max. correspondent aux valeurs minimales et maximales des paramètres opératoires entre lesquels la relation $T=f(t,P)$ est établie.

Les calculs de simulation des variations de la température T avec les paramètres considérés ont été effectués dans le domaine D_1 de conditions opératoires suivantes :

$$D_1 : \{t_{\min} = 0.5 \text{ mn}, t_{\max} = 2 \text{ mn}; P_{\min} = 350 \text{ W}, P_{\max} = 650 \text{ W}\}.$$

Dans ce domaine D_1 , délimité par les intervalles $[t_{\min}, t_{\max}]$ et $[P_{\min}, P_{\max}]$, les valeurs des paramètres réduits X_1 et X_2 varient entre -1 et $+1$. Les coefficients de la corrélation $T=f(X_1, X_2)$ sont calculés en se basant sur les données du tableau suivant :

Tableau III.16: Données utilisées dans le calcul des coefficients des polynômes de simulation.

Numéro de l'expérience considérée	Conditions opératoires		Conditions opératoires exprimées en valeurs réduites		T(°C)
	t_i	P_i	X_{1i}	X_{2i}	
1	t_{\min}	P_{\min}	-1	-1	T_1
2	t_{\min}	P_{\max}	-1	+1	T_2
3	t_{\max}	P_{\min}	+1	-1	T_3
4	t_{\max}	P_{\max}	+1	+1	T_4

Les coefficients du polynôme sont calculés par les équations suivantes :

$$A_0 = \sum_{i=1}^4 T_i / 4, \quad A_1 = \sum_{i=1}^4 X_{1i} \cdot T_i / 4, \quad A_2 = \sum_{i=1}^4 X_{2i} \cdot T_i / 4, \quad A_{12} = \sum_{i=1}^4 X_{1i} \cdot X_{2i} \cdot T_i / 4,$$

Les valeurs des températures utilisées pour déterminer les coefficients des polynômes (1) et (2) sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.17 : Valeurs des températures utilisées dans la détermination des polynômes de simulation dans le domaine expérimental D_1 .

t (mn)	P(W)	T(°C)
0.5	350	57
0.5	650	77
2	350	109
2	650	146

Les variables réduites correspondant aux paramètres t et P sont calculées par les équations suivantes :

$$X_1 = \frac{t - (t_{\max} + t_{\min}) / 2}{(t_{\max} - t_{\min}) / 2} = \frac{t - (2 + 0.5) / 2}{(2 - 0.5) / 2} = \frac{t - 1.25}{0.75} = \frac{t}{0.75} - 1.66$$

$$X_2 = \frac{P - (P_{\max} + P_{\min}) / 2}{(P_{\max} - P_{\min}) / 2} = \frac{P - (650 + 350) / 2}{(650 - 350) / 2} = \frac{P - 500}{150} = \frac{P}{150} - 3.33$$

Les différents coefficients des corrélations de simulation dans le domaine expérimental D_1 sont calculés et donnés ci-dessous :

$$A_0 = \sum_{i=1}^8 \frac{T_i}{8} = \frac{57 + 77 + 109 + 146}{4} = 97.25$$

$$A_1 = \sum_{i=1}^8 X_{1i} \cdot \frac{T_i}{8} = \frac{-57 - 77 + 109 + 146}{4} = 30.25$$

$$A_2 = \sum_{i=1}^8 X_{2i} \cdot \frac{T_i}{8} = \frac{-57 + 77 - 109 + 146}{4} = 14.25$$

$$A_{12} = \sum_{i=1}^4 X_{1i} \cdot X_{2i} \cdot \frac{T_i}{4} = \frac{57 - 77 - 109 + 146}{4} = 4.25$$

Les coefficients du polynôme sont:

$$A_0 = 97.25, \quad A_1 = 30.25, \quad A_2 = 14.25 \quad \text{et} \quad A_{12} = 4.25.$$

La corrélation de simulation avec les variables réduites s'écrit donc:

$$T(X_1, X_2) = 97.25 + 30.25X_1 + 14.25X_2 + 4.25X_1 X_2$$

On remplace les variables réduites par leurs expressions, on obtient les corrélations suivantes:

$$\begin{cases} T(t, P) = 23.06 + 21.48t + 0.04P + 0.04tP \\ T(X_1, X_2) = 97.25 + 30.25X_1 + 14.25X_2 + 4.25X_1 X_2 \end{cases}$$

La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés à partir des corrélations de simulation est illustrée dans le tableau III.18 suivant.

Tableau III.18 : Températures obtenues expérimentalement et à partir de corrélations, en fonction de la durée et de la puissance d'irradiation.

t_i (mn)	P_i (W)	T_r (°C)	T_c (°C)
0.5	350	57	54
0.5	500	66	63
0.5	650	77	72
2	350	109	108
2	500	129	126
2	650	146	144

t_i : durées d'irradiations ; P_i : puissances d'irradiations ; T_r : températures réelles obtenues expérimentalement; T_c : températures obtenues à partir des corrélations.

L'intensité de l'effet de chacun des paramètres, est donnée par les valeurs des coefficients des variables réduites correspondants A_1 , A_2 et de leur effet combiné A_{12} , dans l'expression $T=f(X_1, X_2)$.

Les valeurs des coefficients A_1 et A_2 des variables réduites X_1 et X_2 sont positifs dans le domaine expérimental étudié, ce qui montre que la température augmente avec la puissance

et le temps d'irradiation. L'intensité de l'effet combiné X_1X_2 est égale à l'intensité de l'effet du paramètre X_2 .

La température maximale est de 144 °C, est obtenue pour $X_1 = 1$ et $X_2 = 1$, ces valeurs correspondent à $t = 2$ minutes et $P = 650$ W.

La figure III.12 montre l'évolution de la température de l'échantillon irradié par micro-ondes en fonction du temps et de la puissance d'irradiation, une comparaison entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par les corrélations de simulation est aussi présentée.

Ces courbes montrent que la température des échantillons augmente avec la puissance et la durée d'irradiation. L'augmentation de la température est très rapide pendant les premières secondes, puis varie lentement après deux minutes d'irradiation.

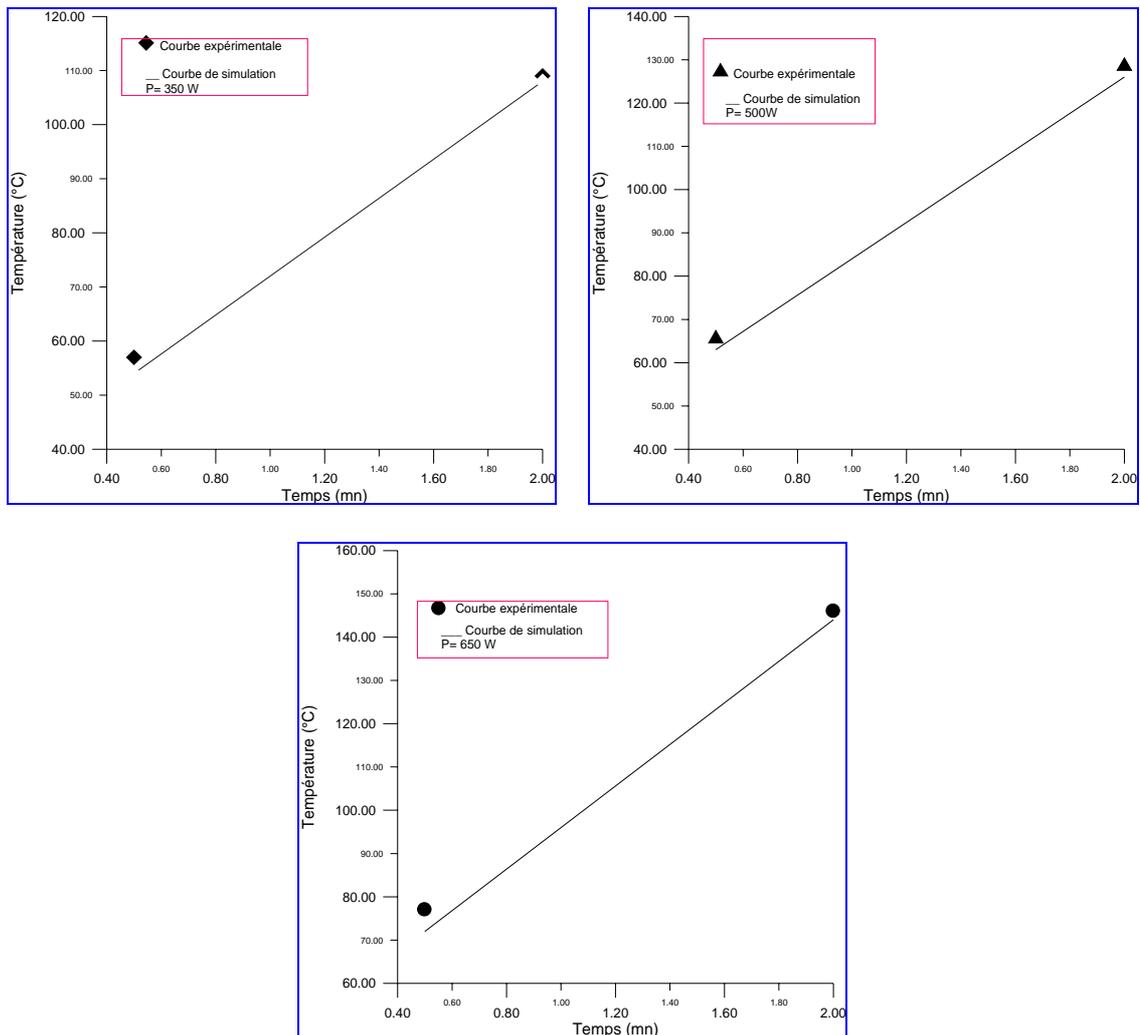


Figure III.12 : Evolution de la température de la bentonite en fonction de la puissance et de la durée d'irradiation

b) Effet de la masse de la bentonite irradiée sur la température

Des essais de simulation des effets de la masse de la bentonite et de la puissance d'irradiation sur la température d'activation de la bentonite sous irradiation micro-ondes ont été aussi entrepris, des corrélations $T=f(P,m)$ ont été déterminées.

La relation de la température avec les paramètres P et m est donnée, dans ce cas, par le polynôme suivant : $T(P,m) = a_0 + a_1 P + a_2 m + a_{12} P.m$ (III.4)

Les calculs de simulation des variations de T avec les paramètres considérés ont été effectués dans le domaine D₂ de conditions opératoires suivantes, pour une durée d'irradiation fixée à deux minutes :

$$D_2 : \{P_{\min} = 350 \text{ W}, P_{\max} = 650 \text{ W} ; m_{\min} = 10 \text{ g}, m_{\max} = 40 \text{ g}\}.$$

Tableau III.19 : Valeurs des températures utilisées dans la détermination des polynômes de simulation (domaine D₂).

M(g)	P(W)	T(°C)
10	350	109
10	650	146
40	350	201
40	650	244

Les coefficients du polynôme sont calculés par les équations suivantes :

$$A_0 = \sum_{i=1}^4 \frac{T_i}{4} = \frac{109 + 146 + 201 + 244}{4} = 175 ;$$

$$A_1 = \sum_{i=1}^4 X_{1i} \cdot \frac{T_i}{4} = \frac{-109 - 146 + 201 + 244}{4} = 47.5 ;$$

$$A_2 = \sum_{i=1}^4 X_{2i} \cdot \frac{T_i}{4} = \frac{-109 + 146 - 201 + 244}{4} = 20 ;$$

$$A_{12} = \sum_{i=1}^4 X_{1i} \cdot X_{2i} \cdot \frac{T_i}{4} = \frac{109 - 146 - 201 + 244}{4} = 1.5$$

Les différents coefficients des corrélations de simulation dans le domaine expérimental D₂ sont calculés et donnés ci-dessous :

$$A_0 = 175, A_1 = 47.5, A_2 = 20 \text{ et } A_{12} = 1.5.$$

Les variables réduites correspondant aux paramètres P et m sont calculées par les équations suivantes :

$$X_1 = \frac{P - (P_{\max} + P_{\min})/2}{(P_{\max} - P_{\min})/2} = \frac{P - (650 + 350)/2}{(650 - 350)/2} = \frac{P - 500}{150} = \frac{P}{150} - 3.33$$

$$X_2 = \frac{m - (m_{\max} + m_{\min})/2}{(m_{\max} - m_{\min})/2} = \frac{m - (40 + 10)/2}{(40 - 10)/2} = \frac{m - 25}{15} = \frac{m}{15} - 1.66 \quad \text{(III.5)}$$

La corrélation de simulation peut s'écrire:
 $T(X_1, X_2) = 175 + 47.5X_1 + 20X_2 + 1.5X_1X_2$

On remplace les variables réduites par leurs expressions, on obtient la corrélation suivante:

$$T(P, m) = -8.09 + 0.25P + 1.01m + 0.0006Pm$$

Par conséquent les corrélations de simulation peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$\begin{cases} T(X_1, X_2) = 175 + 47.5X_1 + 20X_2 + 1.5X_1X_2 \\ T(P, m) = -8.09 + 0.25P + 1.01m + 0.0006Pm. \end{cases}$$

La figure III.13 présente une comparaison entre les températures obtenues par les valeurs expérimentales et celles obtenues par les corrélations de simulation.

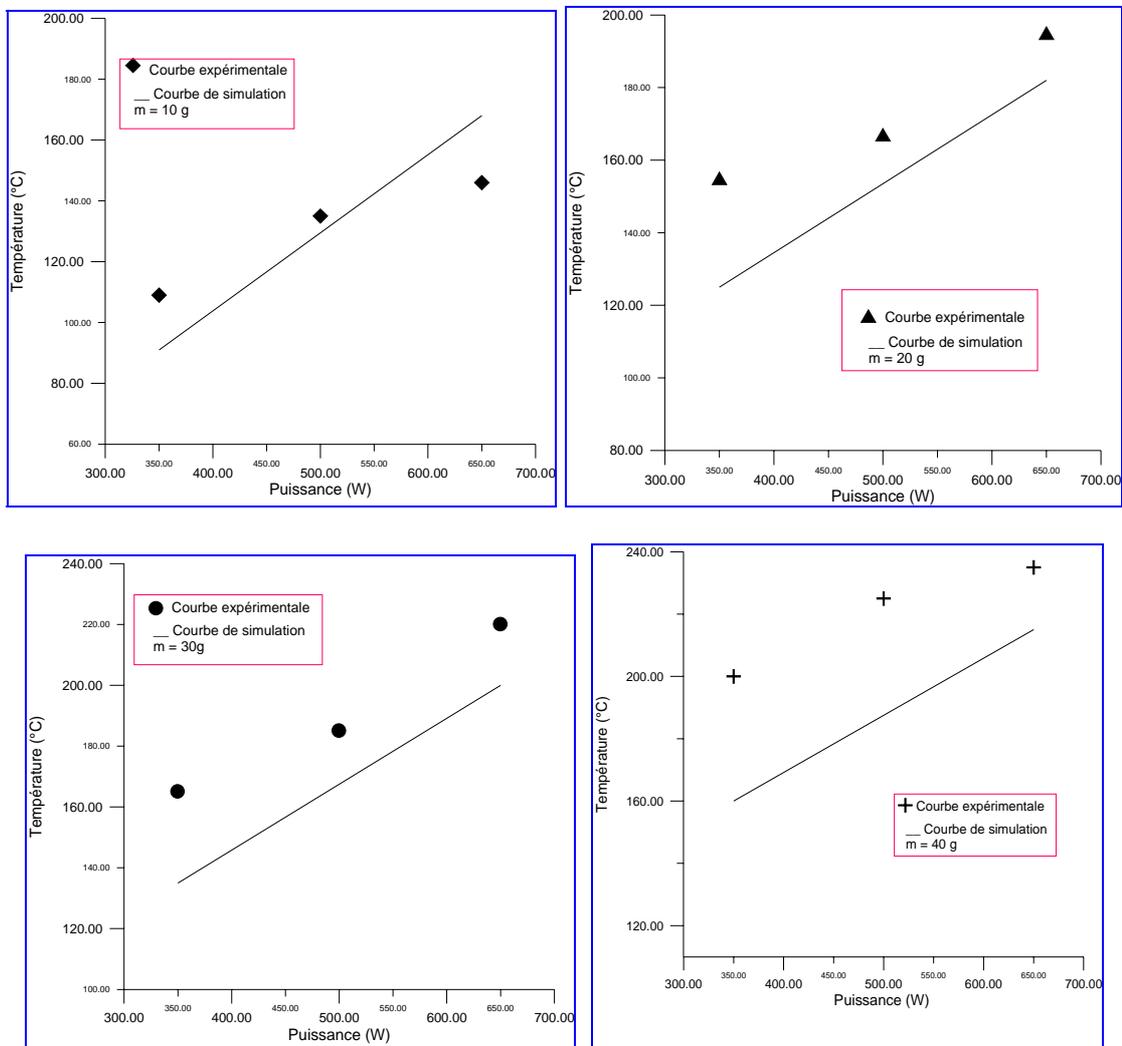


Figure III.13 : Température des échantillons en fonction de la puissance d'irradiation et de la masse de l'échantillon, comparaison entre les courbes expérimentales et de simulation.

L'intensité de l'effet des paramètres P et m et de leurs effets combinés, est donnée par les valeurs des coefficients des variables réduites correspondants dans l'expression $T=f(X_1, X_2)$.

Ainsi, le coefficient A_1 est égal à 47.5 et A_2 égal à 20, cela montre que l'intensité de l'effet du paramètre P est plus importante que celle du paramètre m dans le domaine expérimental considéré. L'effet combiné X_1X_2 est d'une faible intensité par rapport aux effets des deux paramètres étudiés, puisque la valeur du coefficient A_{12} est égale à 1,5.

L'augmentation de la température est importante (peut atteindre 100°C est plus) pour une variation du même ordre de la masse. Ce phénomène semble très important dans le cas d'un traitement à l'échelle pilote, où les paramètres d'irradiation doivent être revus à la baisse afin de garder les conditions adéquates d'irradiation, déterminées à l'échelle du laboratoire.

c) Effets combinés des trois paramètres t, P et m

Dans ce cas, le plan factoriel des expériences considéré est égal à 2^3 . Le modèle mathématique adopté pour établir la relation de la température avec les trois paramètres t, P et m est donné par le polynôme suivant :

$$T(t, P, m) = a_0 + a_1 t + a_2 P + a_3 m + a_{12} tP + a_{13} t.m + a_{23} P.m + a_{123} t.P.m \quad (\text{III.6})$$

Où $a_0, a_1, a_2, a_3, a_{12}, a_{13}, a_{23}$ et a_{123} des constantes à déterminer.

Les variations de la température T peuvent être exprimées également en fonction des variables réduites (adimensionnelles) X_1, X_2 et X_3 par l'expression suivante :

$$T(X_1, X_2, X_3) = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + A_{12} X_1 X_2 + A_{13} X_1 X_3 + A_{23} X_2 X_3 + A_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (\text{III.7})$$

Où $A_0, A_1, A_2, A_3, A_{12}, A_{13}, A_{23}$ et A_{123} sont également des constantes à déterminer..

Les calculs de simulation des variations de T avec les paramètres considérés ont été effectués dans le domaine D_3 de conditions opératoires suivantes :

$$D_3 : \{t_{\min}=0.5 \text{ mn}, t_{\max} = 2 \text{ mn} ; P_{\min} = 350 \text{ W}, P_{\max}= 650 \text{ W}, m_{\min}= 10\text{g}, m_{\max}=40\text{g}\}.$$

Les variables réduites correspondant aux paramètres t, P et m sont calculées par les équations suivantes :

$$X_1 = \frac{t - (t_{\max} + t_{\min})/2}{(t_{\max} - t_{\min})/2} = \frac{t - (2 + 0.5)/2}{(2 - 0.5)/2} = \frac{t - 1.25}{0.75} = \frac{t}{0.75} - 1.66$$

$$X_2 = \frac{P - (P_{\max} + P_{\min})/2}{(P_{\max} - P_{\min})/2} = \frac{P - (650 + 350)/2}{650 - 350/2} = \frac{P - 500}{150} = \frac{P}{150} - 3.33$$

$$X_3 = \frac{m - (m_{\max} + m_{\min})/2}{(m_{\max} - m_{\min})/2} = \frac{m - (40 + 10)/2}{40 - 10/2} = \frac{m - 25}{15} = \frac{m}{15} - 1.66$$

Dans ce domaine expérimental D_3 , délimité par les intervalles $[t_{\min}, t_{\max}]$, $[P_{\min}, P_{\max}]$ et $[m_{\min}, m_{\max}]$ les valeurs des paramètres réduits X_1 , X_2 et X_3 varient entre -1 et $+1$.

Dans le domaine D_3 de conditions opératoires, les coefficients de la corrélation $T = f(X_1, X_2, X_3)$ sont calculés en se basant sur les données du tableau suivant :

Tableau III.20: Données utilisées dans le calcul des coefficients des polynômes de simulation (domaine D_3).

Exp. N°	Conditions opératoires			Conditions opératoires exprimées en valeur réduites			Température (°C)
	t_i	P_i	m_i	X_{1i}	X_{2i}	X_{3i}	
1	t_{\min}	P_{\min}	m_{\min}	-1	-1	-1	T_1
2	t_{\min}	P_{\min}	m_{\max}	-1	-1	+1	T_2
3	t_{\min}	P_{\max}	m_{\min}	-1	+1	-1	T_3
4	t_{\min}	P_{\max}	m_{\max}	-1	+1	+1	T_4
5	t_{\max}	P_{\max}	m_{\max}	+1	+1	+1	T_5
6	t_{\max}	P_{\max}	m_{\min}	+1	+1	-1	T_6
7	t_{\max}	P_{\min}	m_{\max}	+1	-1	+1	T_7
8	t_{\max}	P_{\min}	m_{\min}	+1	-1	-1	T_8

Les valeurs des températures utilisées pour déterminer les coefficients des polynômes (6) et (7) sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.21 : Valeurs des températures utilisées dans la détermination des polynômes de simulation (domaine D_3).

Exp. N°	t	P	m	T
1	0.5	350	10	57
2	0.5	350	40	108
3	0.5	650	10	77
4	0.5	650	40	127
5	2	650	40	244
6	2	650	10	146
7	2	350	40	201
8	2	350	10	109

Les coefficients du polynôme sont calculés par les équations suivantes :

$$A_0 = \sum_{i=1}^8 \frac{T_i}{8}, \quad A_1 = \sum_{i=1}^8 X_{1i} \cdot \frac{T_i}{8}, \quad A_2 = \sum_{i=1}^8 X_{2i} \cdot \frac{T_i}{8}, \quad A_3 = \sum_{i=1}^8 X_{3i} \cdot \frac{T_i}{8},$$

$$A_{12} = \sum_{i=1}^4 X_{1i} \cdot X_{2i} \cdot \frac{T_i}{4}, \quad A_{13} = \sum_{i=1}^8 X_{1i} \cdot X_{3i} \cdot \frac{T_i}{8}, \quad A_{23} = \sum_{i=1}^8 X_{2i} \cdot X_{3i} \cdot \frac{T_i}{8}, \quad A_{123} = \sum_{i=1}^8 X_{1i} \cdot X_{2i} \cdot X_{3i} \cdot \frac{T_i}{8}$$

Les valeurs numériques sont :

$$A_0 = 133.62, \quad A_1 = 41.37, \quad A_2 = 14.87, \quad A_3 = 36.37, \quad A_{12} = 5.12, \quad A_{13} = 11.12, \quad A_{23} = 0.62,$$

et $A_{123} = 0.87$.

La corrélation de simulation avec les paramètres réduits peut s'écrire:

$$T(X_1, X_2, X_3) = 133.62 + 41.37X_1 + 14.87X_2 + 36.37X_3 + 5.12X_1X_2 + 11.12X_1X_3 + 0.62X_2X_3 + 0.87X_1X_2X_3$$

On remplace les variables réduites par leurs expressions, on obtient la corrélation suivante:

$$T(t, P, m) = 9.45 + 14.26t + 0.07P + 1.37m + 0.03t.P + 0.72t.m - 0.0004P.m + 0.0005t.P.m$$

Par conséquent, les corrélations de simulation peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} T(t, P, m) = 9.45 + 14.26t + 0.07P + 1.37m + 0.03t.P + 0.72t.m - 0.0004P.m + 0.0005t.P.m \\ T(X_1, X_2, X_3) = 133.62 + 41.37X_1 + 14.87X_2 + 36.37X_3 + 5.12X_1X_2 + 11.12X_1X_3 + 0.62X_2X_3 + 0.87X_1X_2X_3 \end{array} \right.$$

Tableau III. 22 : Comparaison entre les températures réelles et celles obtenues par les corrélations de simulation.

Exp. N°	t(mm)	P (W)	m(g)	T _r (°C)	T _c (°C)
1	2	350	10	109	113
2	2	500	10	129	134
3	2	650	10	146	154
4	2	350	20	153	143
5	2	500	20	164	165
6	2	650	20	195	186
7	2	350	30	175	174
8	2	500	30	192	196
9	2	650	30	221	218
10	2	350	40	201	204
11	2	500	40	220	227
12	2	650	40	244	250

L'intensité de l'effet de chacun de paramètres A₁, A₂ et A₃ et de leurs effets combinés est donnée par les valeurs des coefficients des variables réduites correspondants dans l'expression T=f(X₁, X₂, X₃).

Les valeurs des coefficients A₁, A₂ et A₃ sont égales à 41.37, 14.87 et 36.37 respectivement, ce qui montre que l'intensité des effets des trois paramètres dans le processus d'activation thermique de la bentonites par irradiation micro-ondes sont dans l'ordre croissant suivant: durée d'irradiation, masse de bentonite et puissance des micro-ondes.

Concernant l'intensité des effets combinés, on remarque que le coefficient de l'effet combiné X₁X₃ a la même intensité que le coefficient de la variable X₂, l'intensité des autres effets combinés X₂X₃ et X₁X₂X₃ est d'une faible importance.

Le tableau III.23 présente les résultats des rapports des coefficients des corrélations de simulation $T = f(t, P, m)$ et $T = f(X_1, X_2, X_3)$ dans les trois domaines expérimentaux étudiés D_1 , D_2 et D_3 .

Tableau III.23 : Rapports des coefficients des corrélations de simulation dans les trois domaines expérimentaux D_1 , D_2 et D_3

Domaine	a_1/A_1	a_2/A_2	a_3/A_3	a_{12}/A_{12}	a_{13}/A_{13}	a_{23}/A_{23}	a_{123}/A_{123}
D_1	0.71	0.003	/	0.009	/	/	/
D_2	/	0.006	0.05	/	/	4.10^{-4}	/
D_3	0.34	0.002	0.04	0.006	0.06	6.10^{-4}	5.10^{-4}

Le choix d'un plan factoriel égal à 2^3 , tenant compte à la fois des effets de trois paramètres opératoires, nous a permis d'étudier les effets combinés des paramètres (t, P et m) et d'avoir des corrélations de simulation du phénomène d'activation de la bentonite sous irradiation micro-ondes.

Conclusion

Cette partie de notre travail nous a révélé l'effet d'irradiations micro-ondes sur les bentonites.

- Ainsi, la déshydratation de 16% atteinte en 3 heures par chauffage classique est atteinte en moins de 4 minutes par irradiation de la bentonite sur micro-ondes.
- Des températures qui dépassent 100°C , sont atteintes par les échantillons irradiés en moins de 4 minutes. Cette température croit de manière considérable avec la puissance et la durée d'irradiation mais aussi avec la masse de l'échantillon irradié.
- L'activation chimique de la bentonite à l'acide et sous irradiation micro-ondes, se révèle être une procédure intéressante pour améliorer les caractéristiques adsorptionnelles des argiles.

Bien que les conditions d'irradiations soient établies par des essais préliminaires, les propriétés de bentonites irradiées sont nettement meilleures que celle de la bentonite brute.

Ainsi, la surface spécifique de la bentonite irradiée sous micro-ondes en utilisant une puissance de 500W et une durée de 8 minutes, est trois fois plus grande ($91 \text{ m}^2/\text{g}$) que celle de la bentonite brute ($29 \text{ m}^2/\text{g}$).

Le volume des pores déterminé par la méthode BJH ($0.099 \text{ cm}^3/\text{g}$), et le volume microporeux déterminé par la méthode t-plot ($0.010 \text{ cm}^3/\text{g}$) de l'échantillon B07 irradiée sous micro-ondes sont aussi supérieurs à ceux de la bentonite brute ($0.041 \text{ cm}^3/\text{g}$) et ($0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$), respectivement. Ceci traduit une meilleure capacité d'adsorption de l'échantillon B07 irradié sous micro-ondes.

Les résultats des autres méthodes d'analyse, à savoir la spectroscopie IR, l'analyse thermique et la DRX expriment aussi une amélioration des propriétés adsorptionnelles des échantillons étudiés, en particulier celles de l'échantillon B07.

Ainsi, la perte en poids (11.8 %) déterminée par ATG de la bentonite B07, est proche de celle obtenue pour l'échantillon B03 activé par voie classique (10.5%), ce qui montre que la quantité d'eau présente dans les deux échantillons (B03 et B07) est faible par rapport à celle de la bentonite brute (21%).

L'analyse par DRX, a montré le caractère montmorillonitique des échantillons étudiés, en particulier ceux activés par irradiation sous micro-ondes, notamment la présence des pics autour des valeurs ($d = 4.47 \text{ \AA}$, $2\theta = 19.84^\circ$), ($d = 3.76$, $2\theta = 23.62^\circ$) et ($d = 3.44$, $2\theta = 25.91^\circ$) pour l'ensemble des échantillons activés sous micro-ondes.

Cependant, la surface spécifique, le volume des méso pores et des micropores des échantillons irradiés sous micro-ondes (B04 à B09), présentent des valeurs inférieures à celle de l'échantillon activé à l'acide par chauffage classique B03) car, sous irradiations micro-ondes, les solutions d'acide s'évaporent rapidement, et les durées d'irradiations semblent insuffisantes. Une étude d'optimisation plus poussée semble nécessaire pour améliorer le processus d'activation sous irradiation micro-ondes.

Chapitre IV : Etude de l'adsorption d'uranium sur la bentonite brute et activée

Ce travail, basé sur l'interaction argile-contaminant, a pour objectif d'étudier la fixation de l'uranium par la bentonite et de voir l'impact de la méthode d'activation sur cette fixation. En outre, on tentera de relier l'évolution de la rétention de l'uranium avec les propriétés structurales de la bentonite brute et activée ainsi que les conditions opératoires dans lesquelles se déroule l'adsorption.

IV.1. Expériences d'adsorption en batch

Des essais d'adsorption en discontinu, sont effectués dans le but d'observer l'effet de certains paramètres opératoires, pouvant influencer l'adsorption de l'uranium sur les échantillons étudiés. Ces paramètres sont la concentration initiale C_0 de l'uranium dans la phase aqueuse de nitrate d'uranyle, le pH initial de cette solution et la masse de l'adsorbant (bentonite). Par ailleurs, d'autres essais d'adsorption ont été effectués pour étudier particulièrement l'influence de la durée de contact bentonite- solution, sur la fixation de l'uranium.

Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur les différents échantillons sont étudiées et présentées sur les figures IV.2.

Les expériences en batch sont utilisées dans le but d'effectuer une étude du d'adsorption avec un contrôle des différents paramètres expérimentaux.

Les échantillons choisis sont :

- Echantillon de bentonite brute : B01 ;
- Echantillon de bentonite échangée-Na : B02 ;
- Echantillon de bentonite activée par acide (HCl 5%) à chaud par la méthode classique : B03 ;
- Echantillon de bentonite activée par acide (HCl 5%) et sous irradiation micro ondes (P= 500 W, t = 8 mn) : B07 ;
- Echantillon de bentonite traitée par irradiation micro-ondes (P = 500W, t = 8mn) : B10.

Procédure expérimentale

a) Les expériences d'adsorption sont réalisées en discontinu dans une série de flacons de 250 ml où nous introduisons différentes masses connues d'adsorbant. A chaque masse d'adsorbant, nous additionnons un volume fixe (25 ml) d'une solution de nitrate d'uranyle de concentration 10 ou 20 mg/l en uranium (dans une solution de NaCl de concentration 0,001M). Les suspensions obtenues, sont agitées pendant 24 h sur une table d'agitation suivant une oscillation horizontale de 160 coups/mn. Les phases solides et liquides sont séparées par centrifugation pendant 30 mn suivie d'une filtration. Les filtrats obtenus (solution de nitrate d'uranyle après adsorption) sont analysés par fluorimétrie.

Les masses des échantillons sont fixées entre 10 et 100 mg, les pH des suspensions avant l'adsorption varient entre les valeurs de 2 et 9. Ces pH sont ajustés aux valeurs désirées avant l'adsorption, par addition des solutions d'acide nitrique 0,1 N ou de soude 0,1 N.

La température au cours de l'adsorption est fixée à $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Le diamètre moyen des grains est donné dans le tableau III.7 du chapitre III.

Les appareils utilisés sont :

- Une table d'agitation de marque : *KS 500 JANKE KUNKEL- IKA WERK*.
- Un fluorimètre de marque *Uranus 2*.
- Une centrifugeuse de marque *Labofuge*.
- Un pH- mètre de marque : *WTW-pH320* équipé d'une *électrode SenTiX 97 T*.

La quantité d'uranium fixé (Q) en mg/g est donnée par [18]:

$$Q = \frac{v}{m}(C_0 - C^*) \quad (\text{IV.1})$$

C_0 et C^* : concentrations dans les solutions initiales et finales en mg d'uranium /litre de solution de nitrate d'uranyle.

v : volume de solution expérimentale (ml)

m : masse sèche de la prise d'essai d'argile (mg).

L'isotherme d'adsorption de l'uranium est obtenue en traçant la courbe $Q=f(C^*)$.

Le rendement d'adsorption est donné par :

$$\eta(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (\text{IV.2})$$

b) Une deuxième série d'expérience a été effectuée dans le but d'observer l'effet du temps de contact entre l'adsorbant et la solution de nitrate d'uranyle sur les quantités fixées de l'adsorbant, et ce depuis le début de l'opération ($t = 0$ mn) jusqu'à une durée de 24 h d'agitation de la suspension formée. Les autres paramètres sont fixés aux valeurs suivantes :

$m = 50$ g ;

$v = 25$ ml (solution du nitrate d'uranyle).

$\text{pH} = 6.8$;

$t = 24$ h.

$T = 20 \pm 2$ °C.

$C_0 = 10$ et 20 ppm (le choix de la concentration initiale est dicté par la nature des effluents à traiter).

Cette étude est réalisée en prélevant et en analysant des échantillons de solutions de nitrate d'uranyle séparée par centrifugation après adsorption, et ce à des intervalles de temps bien définis (tableau IV. 1et 2).

IV.2. Essais de percolation

Une série d'essais de percolation a été réalisée sur les échantillons de bentonite brute et activée. Les tests de percolation consistent en l'interaction entre une quantité de bentonite, et une solution d'uranium traversant un lit de bentonite.

La concentration de l'effluent a été analysée régulièrement après chaque test à la sortie du lit. Sous des conditions dynamiques, la perméabilité du système est l'un des paramètres qui contrôle la mobilité de solutés.

En conditions dynamiques, l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend de tous les paramètres étudiés au cours de l'adsorption statique, mais aussi d'autres facteurs tels que la vitesse de percolation et les cinétiques de diffusion [15].

Procédure expérimentale

Les essais de percolation ont été effectués sur le dispositif expérimental illustré sur la figure IV.1. La masse de bentonite est introduite dans la colonne cylindrique maintenue

verticale, et un volume de solution à traiter percole à travers la masse d'adsorbant, le filtrat est analysé par la suite.

Des essais préliminaires de percolation ont été réalisés, en faisant percoler un volume connu de solution à traiter à travers le lit de bentonite uniquement sous l'effet de la gravitation. Dans ces conditions, la durée de percolation est très grande (six jours pour un volume de 100 ml), cette faible vitesse de percolation est due au gonflement de la bentonite une fois qu'elle entre en contact avec la solution aqueuse, elle devient quasi-imperméable. Pour régler ce problème et mener à bien nos expériences, nous avons utilisé une pompe à vide pour exercer une légère aspiration du liquide, sachant que l'application de cette aspiration perturbe l'équilibre thermodynamique de notre système.

La colonne utilisée possède un diamètre de 2.5 cm et une hauteur de 15 cm, la vitesse de percolation est maintenue constante grâce à une vanne située entre la pompe et le flacon dans lequel on récupère le distillat.

Pour les essais d'adsorption dynamique, on utilise les mêmes échantillons que pour l'adsorption statique, à savoir : B01, B02, B03, B07 et B10. Les conditions opératoires des différentes expériences sont présentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.1 : Concentrations finales (mg/l) d'uranium dans les solutions de nitrate d'uranyle en fonction des durées d'agitations, avec $C_o = 10$ mg/l.

<i>Echantillons</i> <i>Durée</i> <i>(h)</i>	B01	B02	B03	B07	B10
0.5	9.37	9.65	8.72	8.92	9.62
1	9.05	9.26	7.48	7.66	8.31
2	8.96	8.29	6.78	6.95	7.86
4	8.25	7.36	4.65	4.8	7.01
6	7.51	6.87	3.52	3.58	6.28
8	7.19	6.59	2.31	2.46	6.13
12	6.61	6.06	1.56	1.76	5.60
16	6.11	5.66	1.14	1.32	5.15
20	5.55	5.33	0.74	0.92	4.88
24	5.52	5.01	0.40	0.58	4.83

Tableau IV.2 : Concentrations finales (mg/l) d'uranium dans les solutions de nitrate d'uranyle en fonction des durées d'agitations, avec $C_o = 20$ mg/l.

<i>Echantillons</i> <i>Durée</i> <i>(h)</i>	B01	B02	B03	B07	B10
0.5	19.58	19.02	19.23	18.13	19.02
1	18.39	18.11	18.39	17.62	17.46
2	17.36	17.23	16.11	15.25	15.67
4	16.13	15.63	14.67	13.38	14.56
6	15.55	14.22	10.87	11.68	11.27
8	14.21	13.87	8.08	9.08	12.76
12	12.99	12.66	4.25	6.82	10.67
16	11.86	11.41	2.03	3.55	9.81
20	10.88	10.33	1.11	1.2	9.34
24	10.97	10.05	0.56	0.66	8.96

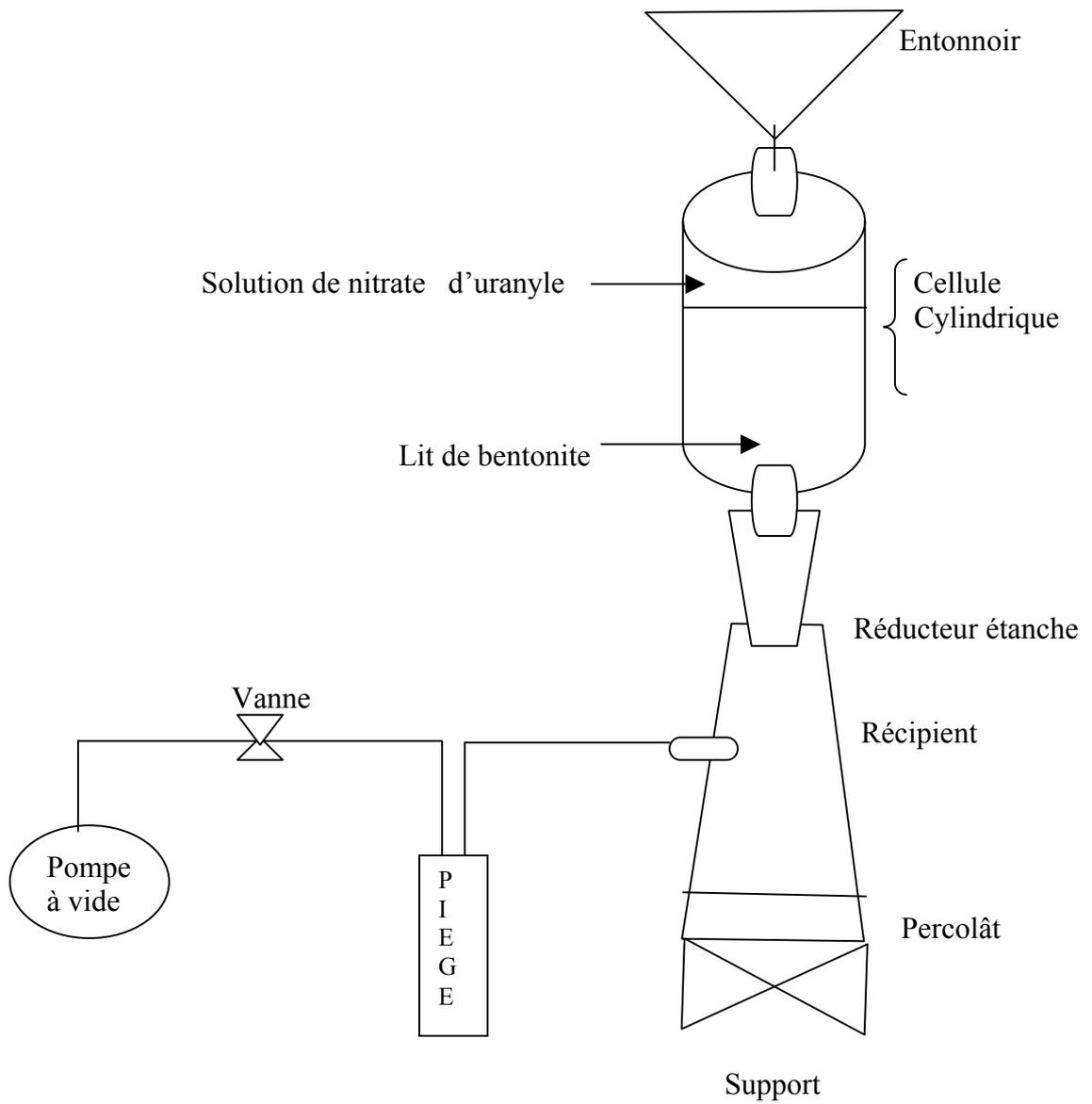


Figure IV.1 : Schéma du dispositif expérimental des essais de percolation.

Tableau IV.3 : Conditions opératoires des essais de percolation.

<i>N° des essais</i>	<i>Echantillons</i>	<i>Masse du lit (g)</i>	<i>Volume de la solution (ml)</i>	<i>Concentration initiale (mg/l)</i>
1	B01	5	1000	10
2	B02	5	1000	10
3	B03	5	1000	10
4	B07	5	1000	10
5	B10	5	1000	10
6	B01	5	1000	20
7	B02	5	1000	20
8	B03	5	1000	20
9	B07	5	1000	20
10	B10	5	1000	20
11	B01	5	2000	10
12	B02	5	2000	10
13	B03	5	2000	10
14	B07	5	2000	10
15	B10	5	2000	10
16	B01	5	2000	20
17	B02	5	2000	20
18	B03	5	2000	20
9	B07	5	2000	20
20	B10	5	2000	20
21	B01	5	2000	<i>Effluent liquide avec C=20 ppm</i>
22	B02	5	2000	<i>Effluent liquide avec C=20 ppm</i>
23	B03	5	2000	<i>Effluent liquide avec C=20 ppm</i>
24	B07	5	2000	<i>Effluent liquide avec C=20 ppm</i>
25	B10	5	2000	<i>Effluent liquide avec C=20 ppm</i>

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. Etude de l'adsorption en batch

Les isothermes sont représentées sur un diagramme donnant la quantité de soluté adsorbée (mg/g) en fonction de la concentration de solution à l'équilibre (mg/l) à une température donnée. L'équilibre est atteint quand la concentration de la solution reste constante au cours du temps.

Pour chacun des cinq adsorbants étudiés, l'isotherme d'adsorption est non-linéaire. L'adsorption non-linéaire est caractéristique d'une affinité décroissante adsorbant– adsorbât et peut refléter l'adsorption d'U (VI) sur différents types de sites en fonction de la nature de la surface du matériau adsorbant.

Chisholm-Brause et al. [19] ont détecté par des études de spectroscopie, diverses espèces adsorbées d'U(VI) sur la surface des minéraux argileux purs qu'ils ont attribué à l'adsorption d'U(VI) sur des sites ayant des structures et des énergies distinctes.

L'évolution de la capacité d'adsorption Q , en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre, montre une bonne adsorbabilité de l'U (VI). On constate également que les courbes isothermes sont de type S pour les échantillons B03 et B07, du type L pour les autres échantillons selon la classification de Giles [33].

On remarque clairement d'après les courbes d'adsorption (figure IV.2), que la quantité d'uranium adsorbée est plus grande dans le cas de la bentonite activée par voie chimique à chaud (B03 et B07) que la quantité adsorbée par la bentonite brute, échangée Na ou déshydratée en l'absence d'acide HCl (B01, B02 et B10).

Le rendement d'adsorption de l'uranium sur la bentonite échangée Na est supérieur à celui de la bentonite brute pour la même valeur de pH, ce qui prouve l'existence d'un échange entre les ions Na et U (VI). On constate également que les espèces U (VI) sont fortement liées sur les surfaces externes de la montmorillonite aux conditions de pH basique et que la quantité d'U (VI) augmente avec l'augmentation de pH initial de la solution du nitrate d'uranyle. Ce comportement d'adsorption prouve aussi l'existence d'un mécanisme d'adsorption de complexation de surface qui est fortement dépendant du pH [17,18, 62,63].

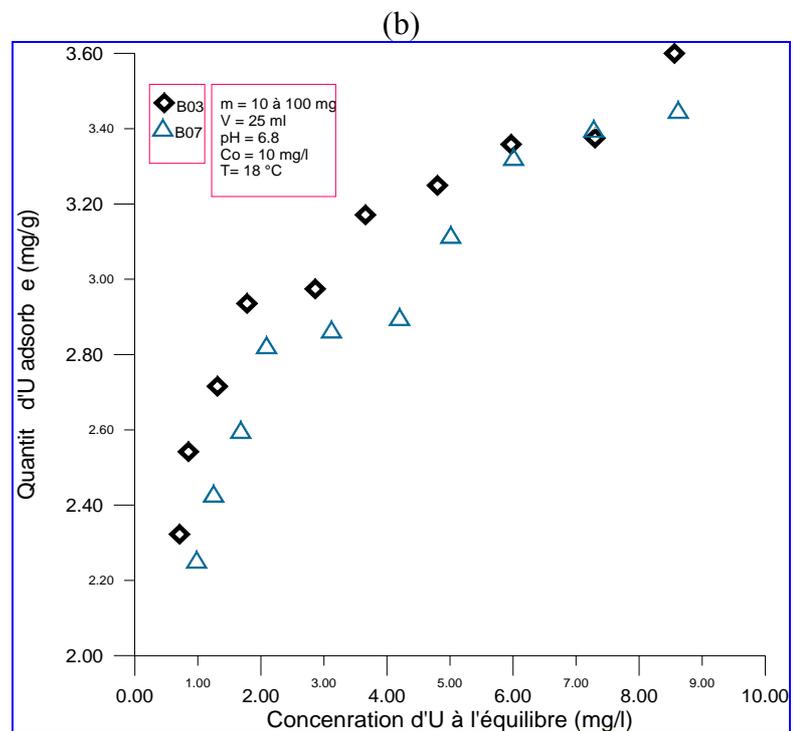
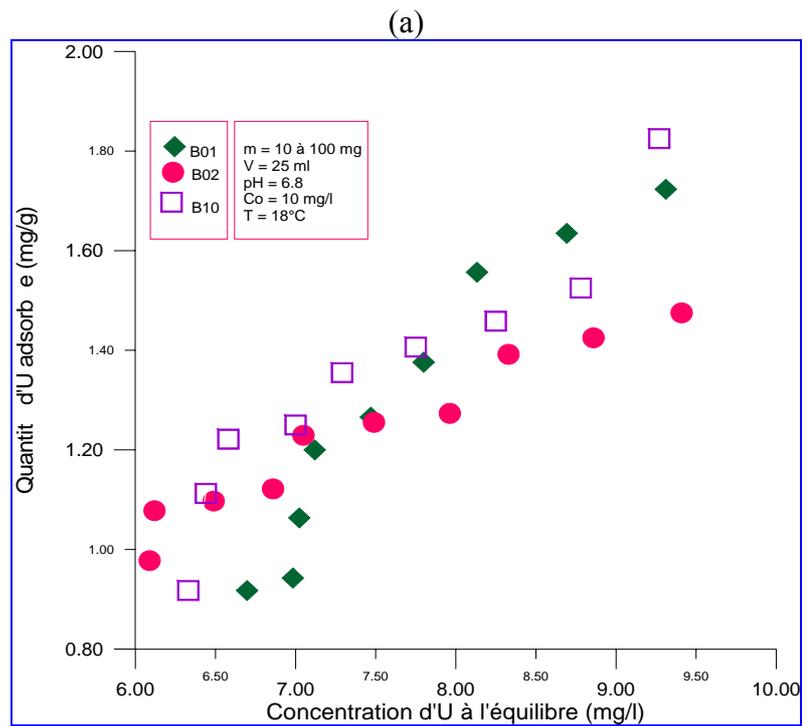


Figure IV.2 : (a) Isothermes d'adsorption d'uranium sur B01, B02 et B10, $C_0 = 10 \text{ ppm}$;
 (b) Isotherme d'adsorption d'uranium sur B03 et B07, $C_0 = 10 \text{ ppm}$.

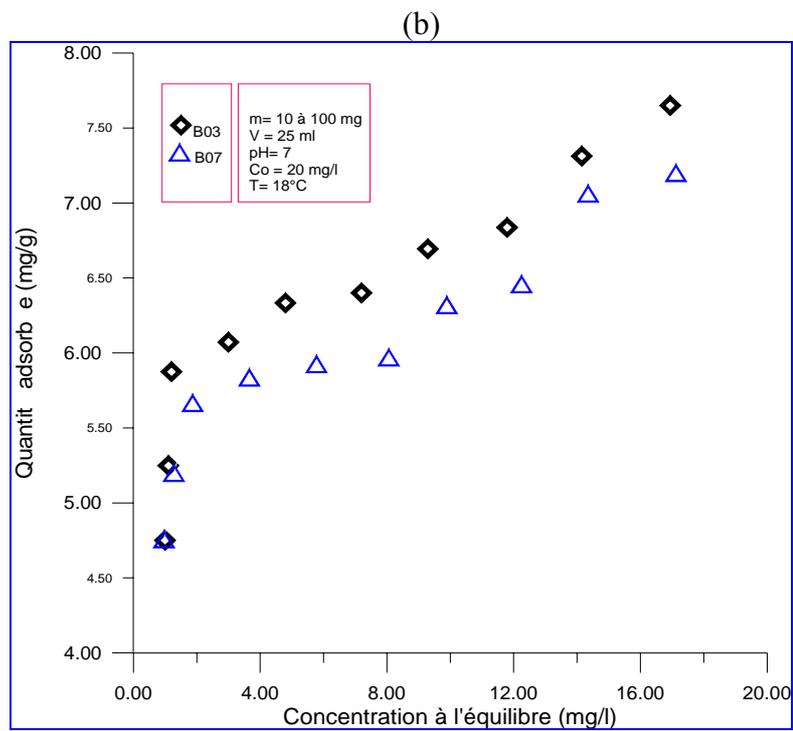
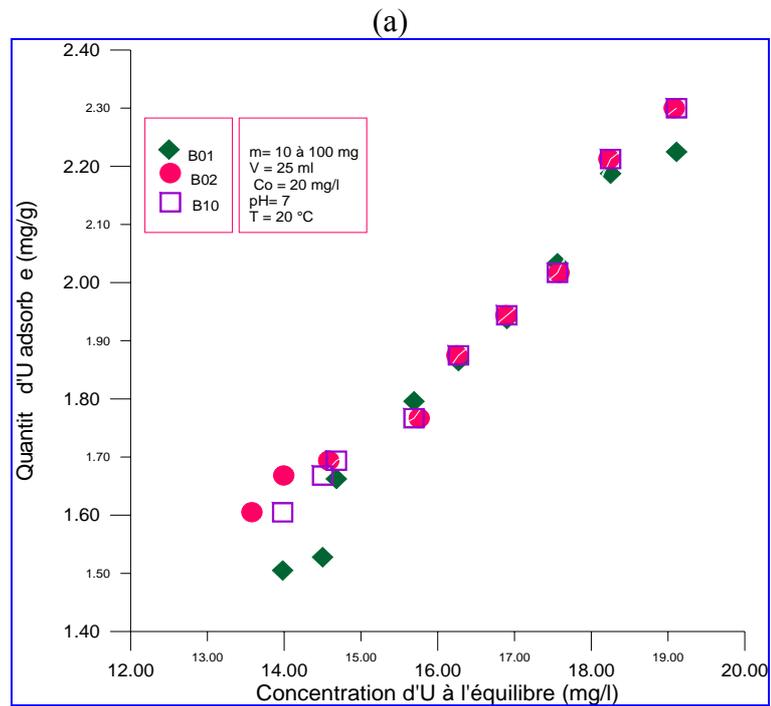


Figure IV.3 : (a) Isothermes d'adsorption d'uranium sur B01, B02 et B10, $C_0 = 20 \text{ ppm}$;
 (b) Isothermes d'adsorption d'uranium sur B03 et B07, $C_0 = 20 \text{ ppm}$.

IV.3.2 Formes linéaires des isothermes d'adsorption

Les modèles d'adsorption sont représentés par des équations mathématiques proposés par plusieurs auteurs pour la description des équilibres d'adsorption des systèmes adsorbant – adsorbât donnés dans des conditions bien déterminées [33].

Des modèles tels que les isothermes de Freundlich ou de Langmuir sont souvent employés pour décrire l'adsorption de contaminants (métaux ou produits organiques).

Nous avons modélisé selon l'équation de Langmuir et de Freundlich les données de l'adsorption de U (VI) dans le domaine de concentration utilisé. La figure IV.5 montre les courbes linéarisées de la transformée de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de l'uranium sur les cinq échantillons de bentonite.

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ainsi tracées, permettent d'obtenir par régression linéaire les valeurs des constantes (K , Q_{\max} , K_F et $1/n$), ces valeurs sont regroupées dans les tableaux IV.4 et IV.5, et ce, pour les deux concentrations initiales du nitrate d'uranyle utilisées dans cette étude.

Tableau IV.4 : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption d'U(VI) sur les échantillons B01, B02, B03, B07 et B10 (pH = 7), $C_o = 10$ mg/l.

Echantillons	Langmuir			Freundlich		
	Q_{\max} (mg/g)	K (l/g)	R^2	K_F	$1/n$	R^2
B01	/	/	/	0.021	0.91	0.90
B02	/	/	/	0.22	0.86	0.94
B03	3.60	0.36	0.96	2.56	0.15	0.96
B07	3.57	0.57	0.94	2.31	0.18	0.96
B10	/	/	/	0.1	0.78	0.86

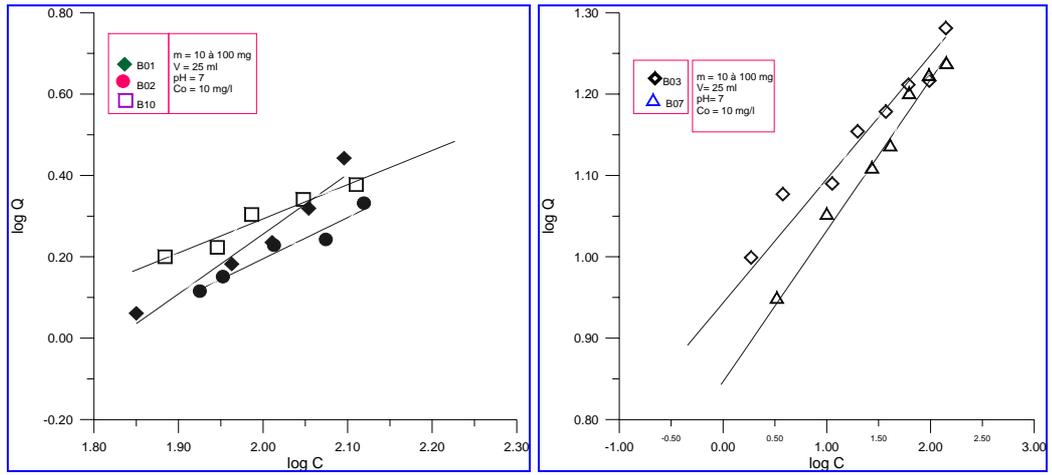
Tableau IV.5 : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption d'U(VI) sur les échantillons B01, B02, B03, B07 et B10 (pH = 7), $C_o = 20$ mg/l.

Echantillons	Langmuir			Freundlich		
	Q_{\max} (mg/g)	K (l/g)	R^2	K_F	$1/n$	R^2
B01	/	/	/	0.10	0.98	0.95
B02	/	/	/	0.05	0.95	0.97
B03	7.14	0.35	0.84	5.15	0.12	0.88
B07	6.66	0.38	0.85	4.95	0.11	0.90
B10	/	/	/	0.32	0.63	0.93

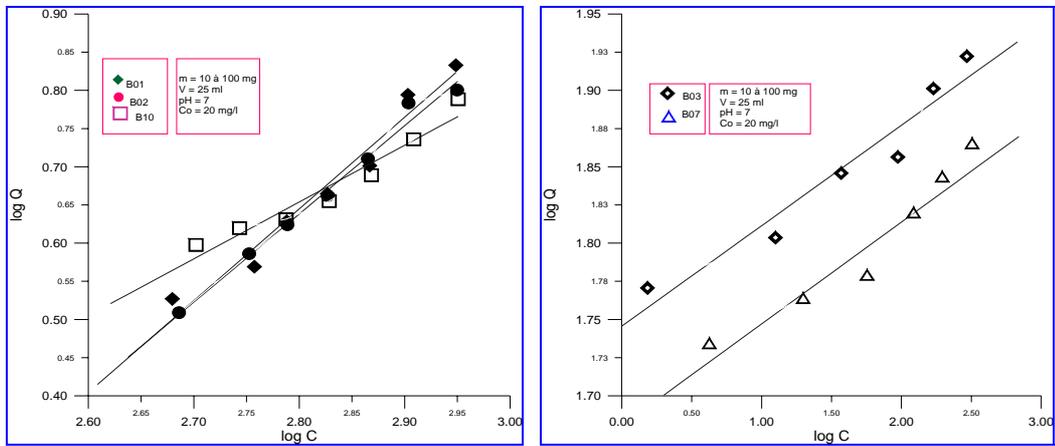
La modélisation des isothermes d'adsorption de l'uranium sur les échantillons de bentonites étudiées a donné des résultats qui concordent beaucoup mieux avec le modèle de Freundlich, et ce pour l'ensemble des échantillons étudiés, contrairement au modèle de Langmuir pour lequel certains adsorbants préparés n'agrèent pas aux critères.

En effet, l'isotherme de Freundlich s'est avérée convenable pour décrire l'adsorption d'uranium d'une manière satisfaisante sur les cinq adsorbants. Le modèle de Langmuir a donné de bonnes valeurs uniquement avec les adsorbants B03 et B07.

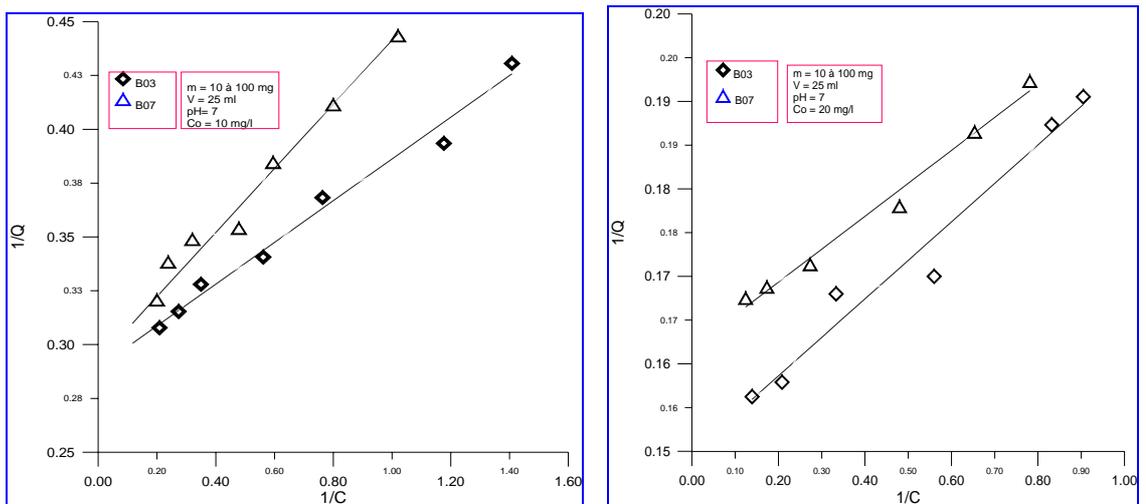
Les capacités maximales d'adsorption des échantillons de bentonites activées par acide à chaud, d'après les résultats de ces deux tableaux, sont bien plus grandes que celles des autres échantillons. Le coefficient K_F de Freundlich exprime aussi la même tendance.



Figures IV.4 : (a) Formes linéaires des isothermes de Freundlich, $C_o = 10 \text{ mg/l}$



Figures IV.4 : (b) Formes linéaires des isothermes de Freundlich, $C_o = 20 \text{ mg/l}$



Figures IV.5 : Formes linéaires des isothermes de Langmuir des échantillons B03 et B07.

IV.3.3. Etude paramétrique

b) Effet de la masse et du rapport v/m sur le rendement l'adsorption

L'effet de la masse de l'adsorbant m sur l'adsorption de l'uranium a été vérifié. Le volume de la solution (25 ml) a été maintenu constant, et les valeurs des masses des adsorbants utilisés variées de 10 à 100 mg. Comme il est montré dans la figure IV.6, l'effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption est visible, plus la quantité de la bentonite est grande plus le rendement d'adsorption est grand, donc la quantité d'uranium adsorbée augmente avec la quantité des bentonites dans les solutions du nitrate d'uranyle, car on aura davantage de sites d'adsorption susceptibles de fixer les ions uranyles. Un rapport m/v supérieur ou égal à 2 est nécessaire, d'après les résultats expérimentaux, pour avoir une meilleure adsorption.

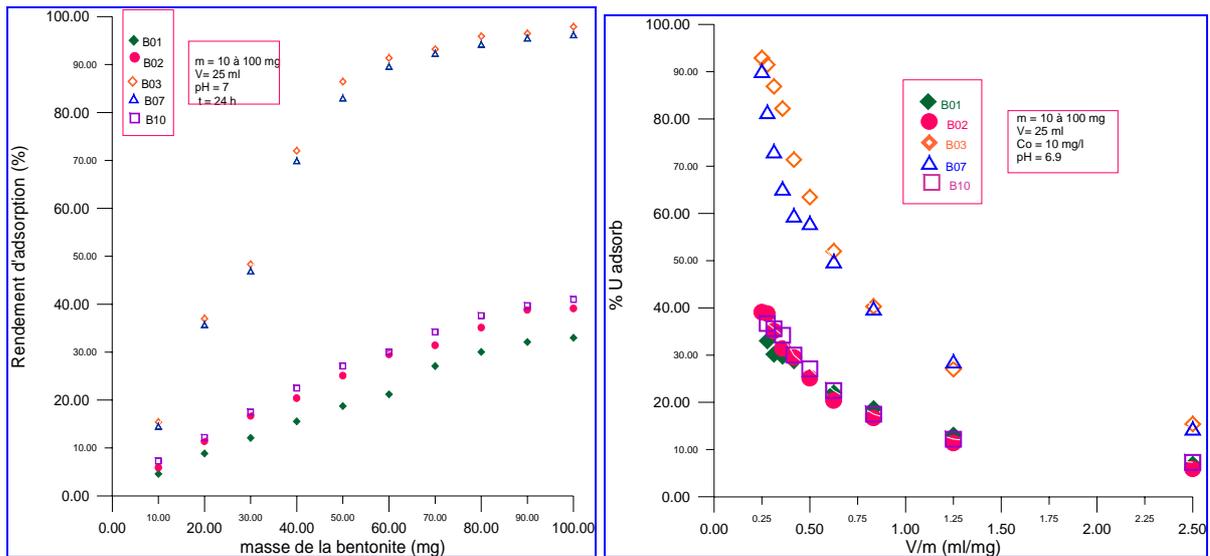


Figure IV.6: Rendement d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant.

Figure IV.7 : Rendement d'adsorption en fonction du rapport v/m .

b) Effet de la concentration initiale d'uranium

Un des paramètres les plus importants sur le système d'adsorption, qui peut influencer le comportement d'adsorption est la concentration en uranium.

On observe que les cinq échantillons de bentonites présentent les mêmes comportements d'adsorption dans les deux cas des concentrations initiales en uranium (10 et 20 ppm). Néanmoins, le rendement d'adsorption diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale de l'uranium., ceci s'explique par le fait que dans les solutions diluées, la mobilité des ions d'uranyle (UO_2^{2+}) est grande, ainsi l'interaction de cet ion avec l'adsorbant augmente, plus l'effet de saturation.

d) Effet du pH sur l'adsorption d'uranium

Les résultats d'adsorption d'uranium sur les différents échantillons en fonction du pH des solutions de nitrates d'uranyle, sont présentés par les courbes des figures IV.8 et 9. Ces courbes montrent que l'adsorption d'U (VI) est influencée de manière importante par le pH initial de la solution aqueuse.

On remarque que l'adsorption d'U(VI) sur les échantillons B03 et B07 passe de 10%, pour un pH égal à 2, à plus de 90% d'adsorption pour une valeur de pH autour de 6.5; ensuite la variation l'adsorption reste constante jusqu'à une valeur de pH proche de 10.

Dans le cas où la solution est légèrement basique, l'adsorption par complexation de surface sur les sites de charge variable est favorisée. Le mécanisme principal passe de l'échange ionique à la complexation de surface avec l'augmentation de pH. Lorsque le pH augmente, l'espèce aqueuse dominante d'U (VI) change en UO_2OH^+ ou en $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ de faible charge, ces espèces sont d'une compétitivité plus faible pour l'échange ionique [63-65].

Pour les échantillons B01, B02 et B10 la fixation d'uranium a atteint un maximum à un pH proche de 6, puis on constate une légère diminution pour les valeurs de pH supérieurs à 8, cette légère diminution est due probablement à la formation des carbonates en milieu basique, ce qui empêche la fixation des ions uranyles. Cette légère diminution dans le rendement d'adsorption pour des valeurs de pH élevés s'explique aussi par le phénomène de relargage.

Pour un pH faible, le rendement d'adsorption est meilleur dans le cas d'une bentonite échangée- Na^+ , ce qui veut dire que l'adsorption par échange ionique sur le site de charge fixe est favorisée lorsque la solution de nitrate d'uranyle est acide.

Le pH de la phase aqueuse semble être un facteur de contrôle dans l'adsorption d'uranium sur tous les échantillons étudiés. Cela est dû aux groupes hydroxyles Si-OH et Al-OH situés le long des bords des minéraux argileux qui sont des sites significatifs d'adsorption [66].

La dépendance du pH indique que les protons H^+ sont en compétition avec les ions U (VI). Ainsi, à un pH faible, H^+ est la principale espèce d'absorption, formant des sites chargés positivement ($-\text{SOH}^+$). À mesure que le pH augmente, les ions d'U (VI) déplacent H^+ et se lient aux groupes OH sur la surface.

À un $\text{pH} < 6$, l'ion uranyle maintient sa surface externe d'hydratation de sorte qu'un mécanisme de sphère externe (probablement l'échange cationique) doit être responsable de la fixation [67].

À un pH proche du neutre, l'existence de la complexation de sphère interne est montrée. Au-dessus d'un pH 6, la déprotonation des groupes silanol et aluminol fournit des sites d'adsorption additionnels, de plus des espèces uranyle- hydroxyde commencent à se former.

Le fait que l'adsorption de l'uranium sur les échantillons de bentonite ne soit pas linéaire dans les conditions opératoires de cette étude, est une indication de l'existence de différents sites d'adsorption ou de complexes. Cependant, on remarque que, malgré l'homogénéisation de la bentonite par les ions Na^+ , l'échange ionique n'est pas le seul mécanisme contrôlant la fixation de l'uranium dans les conditions opératoires considérées. Le pH élevé de la solution aqueuse peut favoriser la formation de complexes de sphère interne avec les groupes silanol et aluminol de surface [66,68].

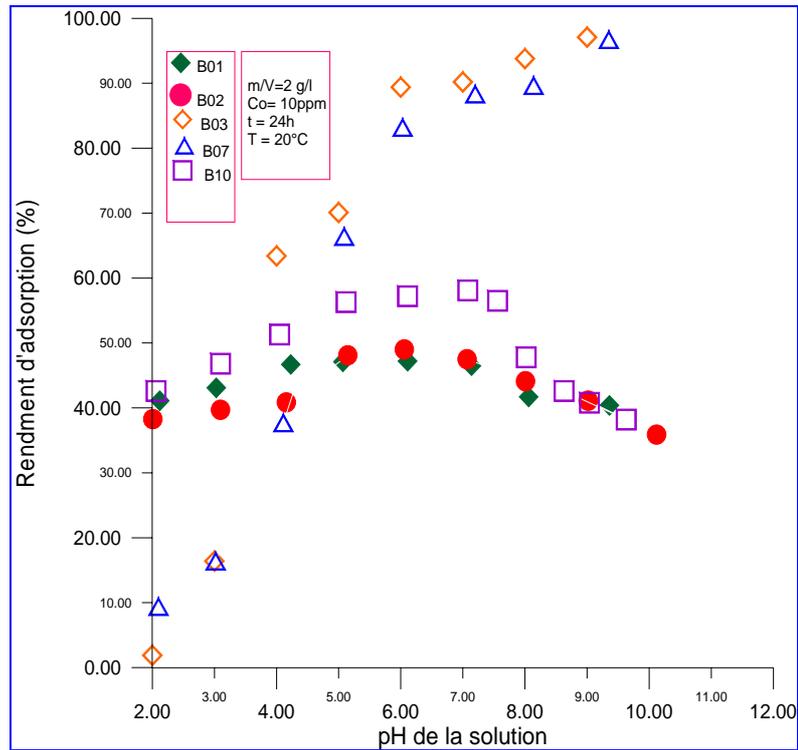


Figure IV.8 : Rendement d'adsorption en fonction du pH, $C_0 = 10$ ppm.

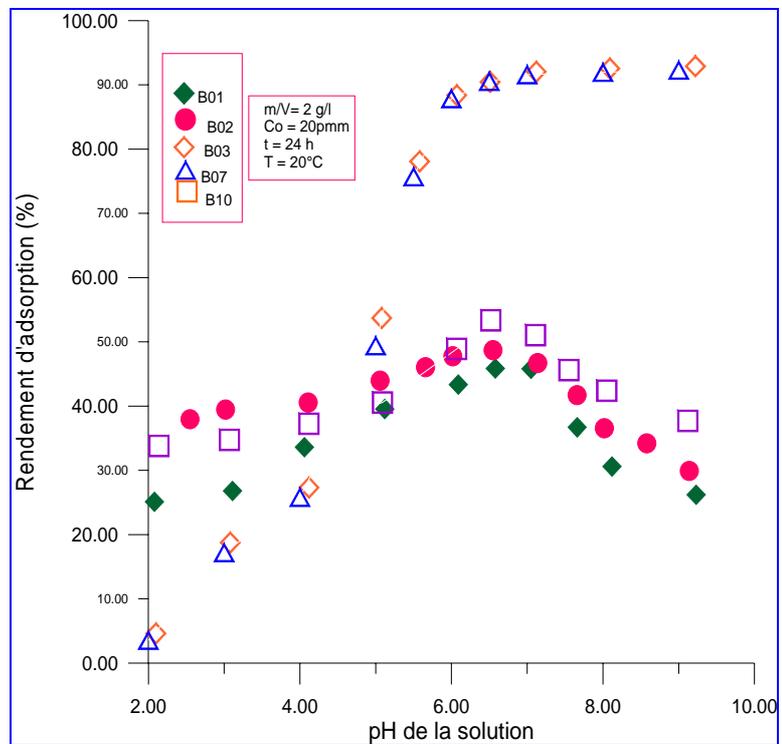


Figure IV.9 : Rendement d'adsorption en fonction du pH, $C_0 = 20$ ppm.

IV.3.4. Effet du temps de contact adsorbant- adsorbât

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernant la cinétique de fixation des métaux sur des adsorbants à base d'argile, montrent que le temps de fixation varie de quelques heures jusqu'à des durées dépassant les 48 heures.

Selon les résultats expérimentaux de S. Hynn [18], sur la fixation de l'uranium sur une montmorillonite, l'adsorption est une réaction assez lente qui atteint l'équilibre au bout de 24 heures. Cette étude a montré que 95% de l'uranium est fixé dans les 10 premières heures sur deux matériaux naturels. La fixation continue ensuite mais très lentement.

La cinétique d'adsorption des cations se déroule en deux phases : La première phase rapide est une adsorption sur la surface extérieure des matériaux. La deuxième phase, beaucoup plus lente, est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur du matériau.

D'après les courbes obtenues décrivant la cinétique d'adsorption (figure IV.10 et IV.11), on constate la présence d'une cinétique en deux étapes pour l'adsorption d'uranium sur les échantillons étudiés, une vitesse rapide d'adsorption pendant les dix premières heures assurant plus de 50 % du rendement global d'adsorption, et une vitesse lente pour le reste de l'expérience jusqu'au temps d'équilibre fixé à 24 heures.

La quantité d'uranium adsorbée par les cinq échantillons de bentonites étudiées augmente en fonction du temps et atteint un équilibre dans un délai de 24 heures. La fixation en uranium par l'adsorbant atteint un palier après 15 heures de contact pour l'ensemble des échantillons étudiés.

Il reste à signaler le rôle de la déshydratation de la bentonite sur le rendement de l'adsorption, en effet, l'échantillon de bentonite B10 chauffée par irradiation micro-onde pendant une durée de 6 minutes avec une puissance de 500 W présente un rendement légèrement supérieur à celui de la bentonite brute B01, mais il reste plus faible par rapport à la capacité d'adsorption des autres échantillons de bentonites activées par voie chimique à chaud.

Sur la base des différents résultats mentionnés ci-dessus, les mécanismes suggérés pour expliquer le phénomène d'adsorption d'U (VI) sur les échantillons de bentonites sont récapitulés dans le tableau suivant [17, 69,70]:

Tableau IV.6: Synthèse des mécanismes assurant l'adsorption d'U (VI) sur une bentonite (montmorillonite)

<i>Mécanisme proposé</i>	<i>Echange ionique</i>	<i>Complexation de surface</i>
<i>Site de fixation</i>	<i>Site inter foliaire</i>	<i>Site de bordure</i>
<i>Localisation du site</i>	<i>Surface interne</i>	<i>Surface externe</i>
<i>Caractère de la charge du site</i>	<i>fixe</i>	<i>Variable</i>
<i>Nature supposée de la liaison</i>	<i>Attraction électrostatique (faible)</i>	<i>Au moins une attraction chimique partielle (forte)</i>
<i>Condition de prévalence</i>	<i>Faible pH</i>	<i>pH élevé</i>

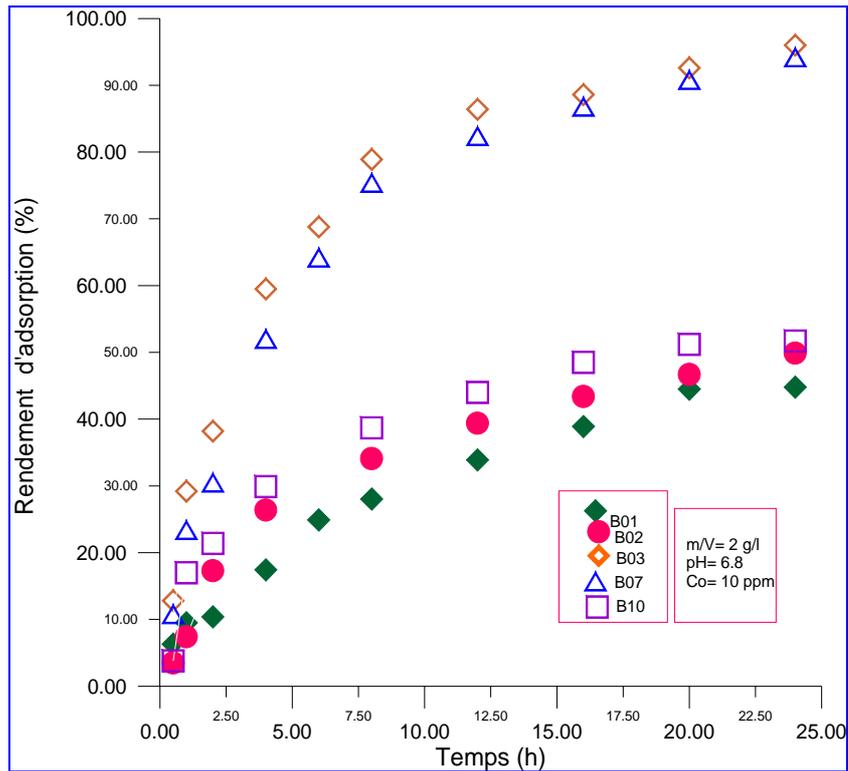


Figure IV.10: Rendement d'adsorption (%) sur les adsorbants étudiés, $C_0 = 10 \text{ ppm}$.

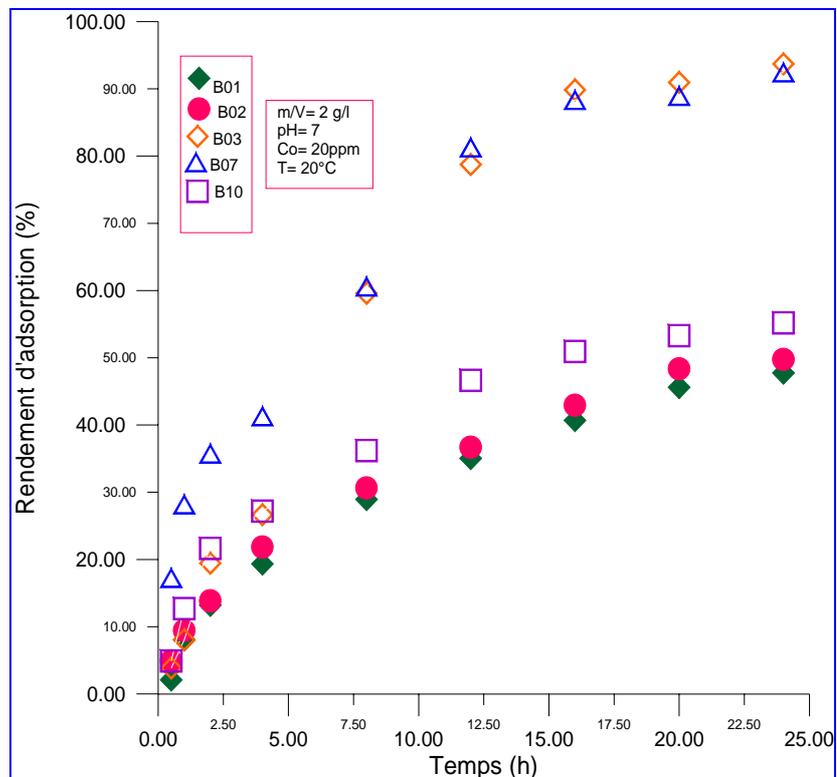


Figure IV.11: Rendement d'adsorption (%) sur les adsorbants étudiés, $C_0 = 20 \text{ ppm}$.

IV.3.5. Etude de l'adsorption par percolation

Après avoir étudié les effets des différents paramètres opératoires (pH, C_0 , m/V) sur le rendement d'adsorption en discontinu, une optimisation de ces paramètres a été faite dans le but d'avoir une meilleure adsorption de l'uranium. Le pH initial de la solution de nitrate d'uranyle et de la solution d'effluent uranifère est situé entre 6,5 et 7,5. Les autres paramètres opératoires ainsi que les résultats des essais de percolation sont mentionnés dans le tableau IV.7.

Les rendements d'adsorption obtenus sur les adsorbants étudiés par les essais de percolation, sont semblables à ceux obtenus par des essais en discontinu. En effet, dans tous les essais réalisés, on constate que les rendements d'adsorption sont meilleurs dans le cas où on utilise des échantillons de bentonites activées par acide à chaud (par chauffage classique ou sous irradiation micro-ondes).

On a obtenu des taux de fixation d'uranium supérieurs à 87% dans les essais de percolation effectués avec les adsorbants B03 et B07. Par contre, pour les trois autres adsorbants B01, B02 et B10 les rendements d'adsorption ne dépassent pas les 50 %.

Par exemple, dans les expériences N° 11 à 15 du tableau IV.7, avec un rapport $m/v = 2.5$ mg/ml et une concentration initiale de la solution de nitrate d'uranyle égale à 10 mg/l, les échantillons B03 et B07 présentent des rendements d'adsorption de 90.2 et 89.1 %, respectivement, tandis que les rendements d'adsorption sur les échantillons B01, B02 et B10 sont de 47.8%, 48.6% et 47.7%, respectivement.

Concernant l'échantillon de bentonite irradiée sous micro-ondes B07, il présente un rendement d'adsorption supérieur à 87% dans l'ensemble des essais de percolation effectués, mais il reste légèrement inférieur que celui de l'échantillon activé par acide par chauffage classique B03.

Une comparaison entre les deux modes d'adsorption (statique et dynamique), nous permet de dire que les pourcentages de fixation de l'uranium sur les échantillons de bentonites étudiées sont légèrement meilleurs dans le cas des essais en batch que pour ceux en colonne. Cette différence s'explique par le rôle de l'agitation dans le cas des expériences en discontinu, cette agitation réduit l'épaisseur de la couche limite entre la phase liquide et la phase solide, par conséquent la résistance de la phase liquide est réduite dans ce mode d'adsorption.

Par contre, dans les essais de percolation, la sorption de l'U (IV) est liée à la présence de la résistance de la phase solide ainsi que celle de la phase liquide.

Tableau IV.7 : Résultats des essais d'adsorption d'uranium par percolation.

N° des essais	Echantillons	Masse du lit (g)	Volume de la solution (ml)	Concentration initiale (mg/l)	Concentration finale (mg/l)	Rendement d'adsorption (%)
1	B01	5	1000	10	5.10	49
2	B02	5	1000	10	5.02	49.8
3	B03	5	1000	10	0.92	90.8
4	B07	5	1000	10	0.95	90.5
5	B10	5	1000	10	5.06	49.4
6	B01	5	1000	20	10.86	45.7
7	B02	5	1000	20	10.18	49.10
8	B03	5	1000	20	1.89	90.55
9	B07	5	1000	20	1.93	90.35
10	B10	5	1000	20	10.66	46.7
11	B01	5	2000	10	5.22	47.8
12	B02	5	2000	10	5.14	48.6
13	B03	5	2000	10	0.98	90.2
14	B07	5	2000	10	1.09	89.1
15	B10	5	2000	10	5.23	47.7
16	B01	5	2000	20	11.10	44.5
17	B02	5	2000	20	10.98	45.1
18	B03	5	2000	20	2.10	89.5
9	B07	5	2000	20	2.25	88.75
20	B10	5	2000	20	11.05	44.75
21	B01	5	2000	Effluent liquide avec C=20 ppm	11.66	41.7
22	B02	5	2000	Effluent liquide avec C=20 ppm	10.24	48.8
23	B03	5	2000	Effluent liquide avec C=20 ppm	2.24	88.8
24	B07	5	2000	Effluent liquide avec C=20 ppm	2.56	87.2
25	B10	5	2000	Effluent liquide avec C=20 ppm	11.57	42.15

IV.4. Simulation paramétrique du rendement d'adsorption d'uranium sur la bentonite activée par acide à chaud

Une simulation des effets des paramètres opératoires sur le rendement total d'adsorption d'uranium sur l'échantillon de bentonite activée par acide à chaud a été entreprise.

D'après l'étude expérimentale, les paramètres influençant le rendement d'adsorption d'uranium sur l'échantillon B07, sont la masse d'adsorbant m , le pH initial et la concentration initiale en uranium de la solution de nitrate d'uranyle.

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux et sur la méthode de calcul donnée ci-dessous, des corrélations $\eta(\%)=f(m,pH,C_0)$ et $\eta = f(X_1, X_2, X_3)$ ont été déterminées.

Le rendement d'adsorption noté η , peut être développé suivant une fonction polynomiale du type :

$$\eta = a_0 + a_1 m + a_2 pH + a_3 C_0 + a_{12} m \cdot pH + a_{13} m \cdot C_0 + a_{23} pH \cdot C_0 + a_{123} m \cdot C_0 \cdot pH \quad (IV.3)$$

Les variations de η peuvent être exprimées également en fonction des variables réduites (adimensionnelles) X_1 , X_2 et X_3 par l'expression suivante :

$$\eta = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + A_{12} X_1 X_2 + A_{13} X_1 X_3 + A_{23} X_2 X_3 + A_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (IV.4)$$

Où A_0 , A_1 et A_{12} sont également des constantes.

Les variables réduites correspondant aux paramètres m , pH et C_0 sont calculées par les équations suivantes :

$$X_1 = \frac{m - (m_{\max} + m_{\min})/2}{(m_{\max} - m_{\min})/2}, X_2 = \frac{pH - (pH_{\max} + pH_{\min})/2}{(pH_{\max} - pH_{\min})/2}, X_3 = \frac{C_0 - (C_{0\max} + C_{0\min})/2}{(C_{0\max} - C_{0\min})/2} \quad (IV.5)$$

Le domaine expérimental D pour l'obtention des corrélations $\eta(\%)=f(m,pH,C_0)$ et $\eta = f(X_1, X_2, X_3)$ est le suivant:

D: $\{m_{\min}=10\text{mg}, m_{\max} = 100 \text{ mg} ; pH_{\min} = 2, pH=7, C_{0\min}=10\text{ppm}, C_{0\max}=20\text{ppm}\}$.

Les valeurs min. et max. correspondent aux valeurs minimales et maximales des paramètres opératoires entre lesquels la relation $\eta(\%)=f(m,pH,C_0)$ est établie.

Dans ce domaine D, délimité par les intervalles $[m_{\min}, m_{\max}]$, $[pH_{\min}, pH_{\max}]$ et $[C_{0\min}, C_{0\max}]$, les valeurs des paramètres réduits X_1 , X_2 et X_3 varient entre -1 et $+1$.

Les valeurs supérieures et inférieures que nous avons attribuées aux paramètres considérés sont indiquées dans le tableau IV.8 suivant :

Tableau IV.8 : Différents paramètres utilisés lors de la modélisation

Paramètres	Données expérimentales	
	Valeurs inférieures	Valeurs supérieures
m (mg)	10	100
pH	2	7
C_0 (ppm)	10	20

Les coefficients de la corrélation $\eta = T(X_1, X_2, X_3)$ sont calculés en se basant sur les données du tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Données utilisées dans le calcul des coefficients des polynômes de simulation

Exp. N°	Conditions opératoires			Conditions opératoires exprimées en valeur réduites			Rendement η (%)
	m_i	pH_i	C_{oi}	X_{1i}	X_{2i}	X_{3i}	
1	m_{min}	pH_{min}	C_{omin}	-1	-1	-1	η_1
2	m_{min}	pH_{min}	C_{omax}	-1	-1	+1	η_2
3	m_{min}	pH_{max}	C_{omin}	-1	+1	-1	η_3
4	m_{min}	pH_{max}	C_{omax}	-1	+1	+1	η_4
5	m_{max}	pH_{max}	C_{omax}	+1	+1	+1	η_5
6	m_{max}	pH_{max}	C_{omin}	+1	+1	-1	η_6
7	m_{max}	pH_{min}	C_{omax}	+1	-1	+1	η_7
8	m_{max}	pH_{min}	C_{omin}	+1	-1	-1	η_8

Les coefficients du polynôme sont calculés par les équations suivantes :

$$A_0 = \sum_{i=1}^8 \eta_i / 8, A_1 = \sum_{i=1}^8 X_{1i} \cdot \eta_i / 8, A_2 = \sum_{i=1}^8 X_{2i} \cdot \eta_i / 8, A_3 = \sum_{i=1}^8 X_{3i} \cdot \eta_i / 8, A_{12} = \sum_{i=1}^8 X_{1i} \cdot X_{2i} \cdot \eta_i / 8, A_{13} = \sum_{i=1}^8 X_{1i} \cdot X_{3i} \cdot \eta_i / 8, A_{23} = \sum_{i=1}^8 X_{2i} \cdot X_{3i} \cdot \eta_i / 8, A_{123} = \sum_{i=1}^8 X_{1i} \cdot X_{2i} \cdot X_{3i} \cdot \eta_i / 8 \quad (IV.6)$$

Les valeurs des rendements utilisées pour déterminer les coefficients des polynômes (IV.3) et (IV.4) sont données dans le tableau suivant:

Tableau IV.10: Valeurs des rendements utilisés dans la détermination des polynômes de simulation dans le domaine expérimental D.

Exp. N°	m	pH	Co	η_r (%)
1	10	2	10	3.25
2	10	2	20	3.09
3	10	7	10	15.36
4	10	7	20	14.25
5	100	7	20	91.30
6	100	7	10	92.32
7	100	2	20	9.20
8	100	2	10	9.82

η_r : rendements réels obtenus expérimentalement

Les expressions des variables réduites sont données par :

$$X_1 = \frac{m - \frac{(m_{\max} + m_{\min})}{2}}{\frac{(m_{\max} - m_{\min})}{2}} = \frac{m - \frac{(100 + 10)}{2}}{\frac{(100 - 10)}{2}} = \frac{m - 55}{45} = \frac{m}{45} - 1.22$$

$$X_2 = \frac{pH - \frac{(pH_{\max} + pH_{\min})}{2}}{\frac{(pH_{\max} - pH_{\min})}{2}} = \frac{pH - \frac{(7 + 2)}{2}}{\frac{(7 - 2)}{2}} = \frac{pH - 4.5}{2.5} = \frac{pH}{2.5} - 1.8$$

$$X_3 = \frac{C_0 - \frac{(C_{0\max} + C_{0\min})}{2}}{\frac{(C_{0\max} - C_{0\min})}{2}} = \frac{C_0 - \frac{(20 + 10)}{2}}{\frac{(20 - 10)}{2}} = \frac{C_0 - 15}{5} = \frac{C_0}{5} - 3$$

Les différents coefficients des corrélations de simulation dans le domaine expérimental D sont calculés et donnés ci-dessous

$$A_0 = \sum_{i=1}^4 \frac{\eta_i}{8} = 29.82, A_1 = \sum_{i=1}^4 X_{1i} \cdot \frac{\eta_i}{8} = 20.83, A_2 = \sum_{i=1}^4 X_{2i} \cdot \frac{\eta_i}{8} = 23.48,$$

$$A_3 = \sum_{i=1}^4 X_{3i} \cdot \frac{\eta_i}{8} = -0.36, A_{12} = \sum_{i=1}^4 X_{1i} \cdot X_{2i} \cdot \frac{\eta_i}{8} = 17.66, A_{13} = \sum_{i=1}^4 X_{1i} \cdot X_{3i} \cdot \frac{\eta_i}{8} = -0.05$$

$$A_{23} = \sum_{i=1}^4 X_{2i} \cdot X_{3i} \cdot \frac{\eta_i}{8} = -0.17, A_{123} = \sum_{i=1}^4 X_{1i} \cdot X_{2i} \cdot X_{3i} \cdot \frac{\eta_i}{8} = 0.07.$$

La variation de η en fonction des variables réduites X_1 , X_2 et X_3 est donnée par l'expression suivante :

$$\eta = 29.82 + 20.83X_1 + 23.48X_2 - 0.36X_3 + 17.66X_1X_2 - 0.05X_1X_3 - 0.17X_2X_3 + 0.07X_1X_2X_3$$

On obtient finalement la relation suivante:

$$\eta(m, pH, C_0) = 0.47 - 0.23m + 1.08pH + 0.018C_0 + 0.15mpH - 0.0006mC_0 - 0.016pHC_0 + 0.00008mpHC_0$$

Les corrélations de simulation déterminées par cette méthode de calcul dans le domaine D peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta(X_1, X_2, X_3) = 29.82 + 20.83X_1 + 23.48X_2 - 0.36X_3 + 17.66X_1X_2 \\ - 0.05X_1X_3 - 0.17X_2X_3 + 0.07X_1X_2X_3 \\ \eta(m, pH, C_0) = 0.47 - 0.23m + 1.08pH + 0.018C_0 + 0.15mpH - 0.0006mC_0 - 0.016pHC_0 + 0.00008mpHC_0 \end{array} \right.$$

Tableau IV.11 : Comparaison des rendements obtenus à partir de données expérimentales et ceux obtenus par les corrélations de simulation.

Exp. N°	m	pH	Co	η_r (%)	η_c (%)	Dev. Std
1	10	2	10	3.3	3,1	0,141
2	10	2	20	3.1	2,9	0,141
3	10	7	10	15.4	15,3	0,070
4	10	7	20	14.2	14,3	0,070
5	100	7	20	91.3	88.1	2,262
6	100	7	10	92.3	89.1	2,192
7	100	2	20	9.2	8.5	0,494
8	100	2	10	9.8	9.1	0,494

η_r : rendements réels obtenus expérimentalement.

η_c : rendements calculés à partir des corrélations.

Les valeurs des coefficients des variables réduites dans l'expression $\eta = f(X_1, X_2, X_3)$ nous renseignent sur l'intensité de l'effet de chaque paramètre et de leurs effets combinés.

Les valeurs des coefficients des variables réduites X_1 et X_2 sont positifs, ce qui montre que le rendement d'adsorption augmente avec la masse de la bentonite et le pH initial de la solution aqueuse, par contre le coefficient de la variable réduite X_3 est négatif, donc le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de l'uranium.

L'influence de la masse ($A_1=20.83$), du pH ($A_2=23.48$) ainsi que l'effet combiné de ces deux paramètres ($A_{12}=17.66$) sont les effets plus importants, l'intensité de l'effet du pH est légèrement supérieure par rapport à celle de la masse de la bentonite. L'effet de la concentration initiale en uranium ainsi que l'effet combiné des autres paramètres sont peu importants.

Le rendement maximal est de 89%, il est obtenu pour $X_1=1$, $X_2 =1$ et $X_3=-1$, ces valeurs correspondent à $m = 100g$, $pH=7$, et $C_o =10$ mg/l.

La figure IV.12.a montre la variation du rendement d'adsorption η avec la masse de l'adsorbant dans le domaine expérimental D, pour des valeurs fixes des deux autres paramètres pH et C_o . Une comparaison entre les données expérimentales et celles obtenues par simulation est aussi présentée.

La figure IV.12.b montre l'évolution du rendement η avec le pH initial de la solution aqueuse, pour des valeurs fixes des deux autres paramètres m et C_o en comparaison avec la courbe tracée à partir des données expérimentales.

Ces courbes montrent l'augmentation du rendement d'adsorption η avec la masse de l'adsorbant et le pH initial de la solution aqueuse, elles illustrent aussi les faibles variations du rendement avec l'augmentation de la concentration initiale de l'uranium (figure IV.12.c) par un faible décroissement linéaire de faible importance. Les paramètres opératoires les plus influents, d'après ces corrélations, sont la masse de l'adsorbant et le pH initial de la solution.

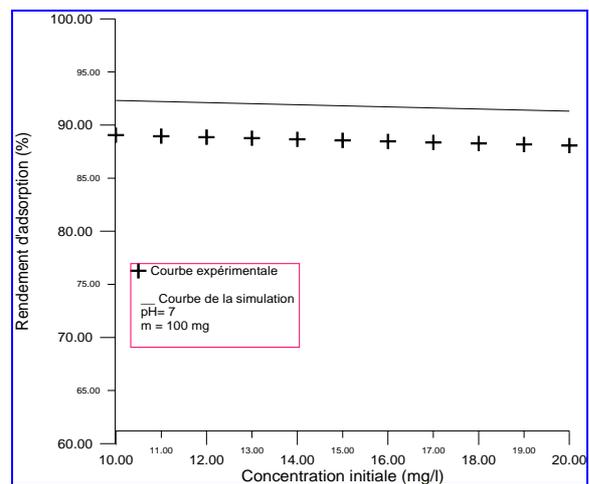
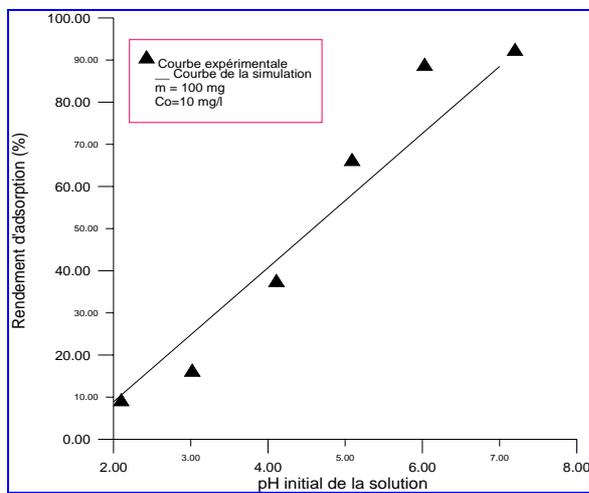
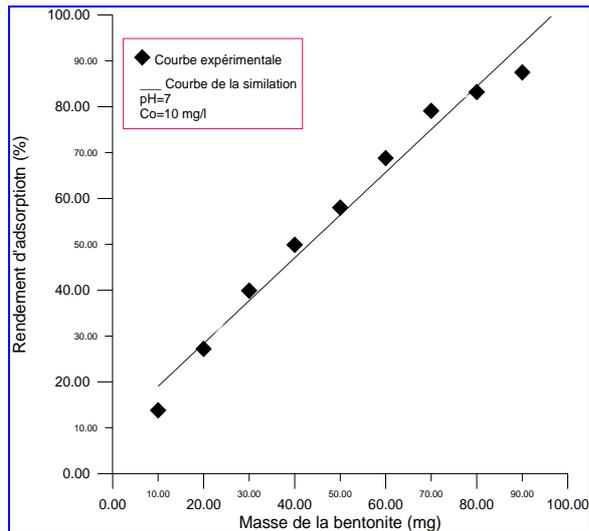


Figure IV.12 : Comparaison entre les courbes expérimentales et de la simulation
 (d) Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant.
 (e) Variation du rendement d'adsorption en fonction du pH initial de la solution
 (f) Variation du rendement en fonction de la concentration initiale en uranium.

D'après les corrélations de simulation trouvées, on peut dire que l'effet du troisième paramètre (concentration initiale) est négligeable, par conséquent le choix d'un plan factoriel d'expériences 2^3 n'est pas nécessaire, il est plus utile de choisir un plan factoriel 2^2 avec deux paramètres seulement (pH et masse d'adsorbant) au lieu de trois.

Les corrélations de simulation, peuvent être simplifiées et présentées par les relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta(X_1, X_2) = 29.82 + 20.83X_1 + 23.48X_2 + 17.66X_1 X_2 \\ \eta(m, pH) = 0.47 - 0.23m + 1.08pH + 0.15mpH \end{array} \right.$$

Conclusion

Cette partie de ce travail nous a éclairé sur le pouvoir d'adsorption des différents échantillons que nous avons préparés vis à vis de solutions d'uranium.

Le rendement d'adsorption sur une bentonite irradiée par micro-ondes B 07 ($\eta > 87\%$) est nettement supérieur à celui de la bentonite brute B01 ($\eta < 50\%$) dans les deux modes d'adsorption utilisés (en batch et en colonne), mais ce rendement reste cependant inférieur à celui obtenu en utilisant un échantillon de bentonite activée à l'acide par chauffage classique, et ce, pour les raisons citées dans le chapitre III.

Les paramètres suivants : masse de l'adsorbant, la concentration en uranium et le pH de la solution aqueuse de nitrate d'uranyle ainsi que la durée de contact adsorbant- adsorbât influent de manière plus ou moins importante sur le pouvoir d'adsorption de l'uranium par les bentonites.

Les paramètres les plus influents, d'après l'étude de la simulation, par ordre décroissant sont : le pH, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale de la solution de nitrate d'uranyle.

On a aussi observé que l'effet du pH révèle les mécanismes impliqués dans la fixation d'uranium, à savoir la complexation de surface et l'échange ionique.

Il reste enfin à signaler que les rendements obtenus dans le cas des essais par percolation sont légèrement inférieurs à ceux des essais en batch, à cause des effets de l'agitation. L'échantillon B07 irradié par micro-ondes présente un rendement d'adsorption bien supérieur à celui de la bentonite brute B01, et des échantillons B02 et B10.

Conclusion générale

Dans ce travail, les procédures d'activation de la bentonite par les méthodes classiques et par irradiation micro-ondes ont été mises en œuvre. Les résultats des analyses effectuées sur les échantillons de bentonites traitées ont démontré que la structure et les propriétés des produits obtenus changent selon le mode de traitement et les conditions opératoires utilisées. Ces changements ont été démontrés en particulier par des mesures de surfaces spécifiques, de taille des pores et de volumes microporeux des matériaux obtenus.

Cette étude a montré que la théorie *B.E.T* et le modèle de *Langmuir* peuvent être appliqués d'une manière satisfaisante aux isothermes d'adsorption d'azote sur les bentonites pour la détermination de la surface spécifique.

Les changements physico-chimiques les plus importants observés ainsi que les résultats obtenus à partir des différentes analyses et caractérisations des bentonites brute et activées peuvent être résumés de la manière suivante :

- Augmentation de la surface spécifique et du volume des pores des bentonites activées.

- Cette modification de la surface spécifique est associée aux changements de la structure de la bentonite qui se sont produits pendant l'activation thermique et chimique.

- L'utilisation des micro-ondes comme source de chauffage conduit à une augmentation des propriétés microstructurales de la bentonite, il existe un optimum fonction des paramètres opératoires : puissance et temps d'irradiation. L'activation acide des bentonites par irradiation micro-ondes engendre une augmentation de la surface spécifique jusqu'à une valeur maximale de $91\text{m}^2/\text{g}$ pour une puissance d'irradiation de 500W , au-delà elle diminue à $72\text{m}^2/\text{g}$ pour une puissance d'irradiation de 650W .

La simulation des paramètres opératoires d'activation (masse, puissance et durée) dans le domaine expérimental choisi, avec l'utilisation des micro-ondes comme moyen de chauffage, peuvent être obtenues par une combinaison entre la masse de la bentonite, la puissance et la durée d'irradiation. Par conséquent, des propriétés microstructurales adéquates ont été obtenues pour des traitements de 8 minutes et une puissance de 500W .

Les effets du processus d'activation acide sur les propriétés thermiques de la bentonite brute et activée sont récapitulés comme suit: deux étapes de la perte de l'eau de la couche intercalaire ont été observées dans les échantillons traités par acide HCl et par NaCl , cette perte d'eau se situe aux mêmes températures en comparaison avec l'échantillon de bentonite non traitée.

L'analyse de la DRX a révélé une intensification du pic correspondant à la silice dans le cas de l'échantillon B09 (activé à une puissance de 650W), ce changement dans la structure a conduit à une diminution de la surface spécifique, par conséquent la fraction de silice ainsi engendrée n'est pas microporeuse.

La modification des propriétés (surface spécifique, tailles des pores,...) est associée aux changements de la structure de la bentonite suite au phénomène d'activation.

Ainsi, après une activation chimique, les cations échangeables Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ... assurant l'électroneutralité des minéraux argileux et se disposant entre les feuillets ou autour des particules dans une suspension, vont être remplacés par les ions H^+ . L'atmosphère ionique est modifiée et la bentonite obtenue est un matériau sous forme hydrogène : bentonite- H, ainsi la capacité adsorptionnelle est améliorée, suite à la modification des liaisons dans la couche octaédrique centrale composée 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^+ , lequel confère le caractère acide à la bentonite activée duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption. Le développement des pores après activation chimique donne aussi aux bentonites un meilleur comportement adsorptionnel.

Dans la partie application de cette étude, nous avons examiné les possibilités offertes par la bentonite activée pour être utilisée comme adsorbant dans le traitement des effluents uranifères et le stockage de déchets radioactifs. Les résultats expérimentaux indiquent que l'efficacité de l'adsorption dépend du pH et du rapport massique adsorbât- adsorbant.

Les expériences en batch et en colonne réalisées pour l'étude de l'adsorption d'uranium sur les adsorbants préparés, ont donné des résultats satisfaisants concernant les capacités de rétention d'uranium par la bentonite activée par voie chimique à chaud. Les expériences en discontinu ont montré que la capacité d'adsorption varie avec la concentration de la solution aqueuse d'uranium, avec le rapport masse d'adsorbant sur volume de la solution et avec la valeur du pH de la solution de nitrate d'uranyle.

Des expériences en batch ont été entreprises en premier afin de déterminer le temps de contact à l'équilibre, pour l'utiliser ensuite dans l'étude des isothermes d'adsorption. Ce temps de contact a été fixé de 24 heures, un temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur des échantillons de bentonite brute et traitée sont étudiées. Cette adsorption a été évaluée par le tracé des isothermes. Divers paramètres ont été déterminés et optimisés: rapport des quantités de solide sur le volume du liquide, concentration initiale en uranium et pH initial de la solution aqueuse.

Nous avons observé que le phénomène de rétention suit l'ordre décroissant suivant, selon la nature de l'adsorbant : B03>B07>B10>B02>B01.

Ce comportement d'adsorption de l'uranium par les adsorbants préparés, est dû à la formation des centres acides actifs et aux modifications structurales causées par le processus d'activation.

La capacité d'adsorption d'uranium par les cinq adsorbants a été étudiée. Les équations d'adsorption ont été modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich. Les résultats ont prouvé que la capacité d'adsorption augmente avec la valeur du pH dans le cas des adsorbants B03 et B07. Pour les échantillons B01, B02 et B10, on a constaté une augmentation du rendement d'adsorption dans le domaine de pH allant de 2 à 7.5, ensuite une légère diminution dans le rendement d'adsorption a été notée pour des pH basiques.

Le phénomène de sorption de l'uranium sur la bentonite étudiée, est expliqué comme étant une combinaison de réactions simultanées et compétitives d'échange ionique et de complexation de surface, dont les contributions relatives à la sorption totale dépendent du pH. Pour des conditions de faible pH, l'échange ionique est le mécanisme dominant, en revanche dans le cas de pH élevé, l'échange par le mécanisme de complexation de surface prédomine.

La détermination, par fluorimétrie des concentrations résiduelles dans la solution aqueuse à l'équilibre, montre que les isothermes d'adsorption ne s'adaptent pas toutes aux modèles de Langmuir et de Freundlich. La modélisation des isothermes d'adsorption de l'uranium a donné des résultats qui concordent beaucoup plus avec le modèle de Freundlich, et ce quel que soit l'adsorbant utilisé, contrairement à celui de Langmuir, pour lequel certains adsorbants (B01, B02 et B10) n'agrément pas aux critères. Ce modèle a néanmoins donné de bonnes valeurs avec les adsorbants B03 et B07.

Les pourcentages de fixation de l'uranium sur les échantillons de bentonites étudiées sont légèrement meilleurs dans le cas des essais en batch que ceux en colonne. Cette différence s'explique par le rôle de l'agitation utilisée dans le cas des expériences en discontinu, cette agitation réduit l'épaisseur de la couche limite entre la phase liquide et la phase solide, et facilite ainsi la rétention des ions uranyles par les adsorbants.

En conclusion, nous pouvons dire que cette étude nous a apporté de nombreuses informations en ce qui concerne les méthodes d'activation appliquées aux bentonites algériennes et l'utilisation de celles-ci comme adsorbants pour le traitement de solutions aqueuses d'uranium.

Le chauffage par micro-ondes, au même titre que le chauffage classique et le traitement acide permettent une modification des propriétés texturales et structurales, apportant une amélioration des propriétés d'adsorption. La méthode micro-ondes permet néanmoins un gain de temps considérable.

L'amélioration des propriétés adsorbantes dépend des paramètres d'activation, elle dépend également des paramètres opératoires d'adsorption elle-même et dans une moindre mesure du mode d'adsorption (statique ou dynamique). L'étude de simulation a révélé que le pH est déterminant dans la fixation de l'uranium.

Références bibliographiques

1. R. Valenzuela et coll., "Studies On The Acid Activation Of Brazilian Smectitic Clays" *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 3 (2001), 345-353.
2. M. Carretero, "Clay minerals and their beneficial effects on human health" *Applied Clay Science* 21 (2002), 155-163.
3. G. Christidis et coll.; "Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece" *Appl. Clay Sci.* 12 (1997) 329-347.
4. G. Nagendrappa, "Organic Synthesis using Clay Catalysts Clays for Green Chemistry" *Resonance* January (2002).
5. S. Narayanan et coll.; "Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation" *Applied Catalysis A: General* 193 (2000) 17-27.
6. S. Kawi et coll., "Silica bonded K10 montmorillonite (SBM): a high surface area catalytic clay material" *Microporous and Mesoporous Materials* 28 (1999) 25-34.
7. K. Bahranowski et coll., "Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts" *Microporous and Mesoporous Materials* 41 (2000) 201-215.
8. P. Canizares et coll., "The role of sodium montmorillonite on bounded zeolite-type catalysts" *Applied Clay Science* 16 2000 273-287.
9. T. Missana et coll., "Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment" *Applied Clay Science* 26 (2004) 137-150.
10. A. Parker et coll., "Environmental interactions of clays, clays and the environment" Springer – UD8504/AR:AP.003 (1989).
11. F. Gadelle et coll., "Removal of Uranium (VI) from Contaminated Sediments by Surfactants" *J. Environ. Qual.*, Vol. 30, March-April (2001).
12. E. Susan et coll., "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals" *Wat. Res.* Vol. 33, No.11 (1999), 2469-2479.
13. A. Kapoor et coll., "Use of Immobilized Bentonite in Removal of Heavy Metals from Wastewater" *Journal of Environmental Engineering*, Vol.124, No.10, Oct. (1998), 1020-1024.
14. G. Montes et coll., "Modeling of transport and reaction in engineered barrier for radioactive waste confinement" *Applied Clay Science* 29 (2005) 155- 171.
15. O. Barnett et coll., "Adsorption and Transport of Uranium (VI) in Subsurface Media" *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 64, may-june 2000.
16. J. McKinley et coll., "Surface-charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (1996), 3399-3414.
17. J. McKinley et coll., "The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U (VI) to montmorillonite" *Clays And Clay Minerals*, 43 (1995), 586-598.
18. 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.
19. C.J. Chisholm-Brause, "Uranium (VI) Sorption Complexes on Montmorillonite as a Function of Solution Chemistry" School of Marine Science, College of William and Mary, Vims, Gloucester Point, Virginia, 23062.
20. 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.

21. M.A. Denecke et coll., "Polarization dependent XANES of uranium (VI) sorbed onto smectite" *Phys. Rev. B* 54 (1996) 156- 165.
22. C.J. Chisholm-Brause, "Uranyl sorption by smectites: spectroscopic assessment of thermodynamic modelling" Applied Research Center, 12050 Jefferson Avenue, Newport News, VA 23606, USA.
23. D. Morris et coll., "Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (1994), 3625-3631.
24. C. Hennig et coll., "Structure of uranium sorption complexes at montmorillonite edge sites" *Radiochim. Acta* 90 (2002), 653–657.
25. Caillière et coll., «Minéralogie des argiles. 1. Classification et nomenclature». Masson (1982) .
26. Caillière «et coll., «Minéralogie des argiles. 2. Structures et propriétés physico-chimiques » Masson (1982).
27. M. Deribere et A. Esme, "La bentonite/ Les argiles colloïdales et leurs emplois" Ed. Dunod, (1941).
28. G. Edelman et J. C. L. Favejee, "On the cristal structure of montmorillonite and hallosite", Ed. Kriste, 102, 417, (1940).
29. A. Bendjama , thèse de magister « Etude des bentonites Algériennes..» ENP, Alger (1982).
30. M.H. Al-Qunaibit et coll., "The adsorption of Cu (II) ions on bentonite—a kinetic study" *Journal of Colloid and Interface Science* 283 (2005) 316–321.
31. N. JOZJA, thèse de doctorat, «Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation « multi-échelle » D'une bentonite magesienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Université d'orléans, juin 2002.
32. L. Kraepiel et coll., "A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite" *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 43–54 (1999)
33. C. E. Chitour, "Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide" Tome 2, 2^{ème} édition (2004), OPU, Alger.
34. G. Bram et coll., "Microwave activation of reaction on inorganic solid supports and catalysis in organic synthesis" edit. K. Smith, F. Harwood and p. Hall, Chichester, England, (1992).
35. D. Michael et coll., « Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry » *Chem. Soc. Rev.*, 1991,20, 1-47.
36. A. Loupy , " Les micro- ondes : leurs applications potentiels dans la chimie " OCL N°1 Vol. 1 , Septembre 1994.
37. A. Loupy, " Les micro-ondes en synthèse organique : une méthodologie propre et performante " *Spectra Analyse*, N°175, Nov-Dec, 1993.
38. J. Thuery, " les micro-ondes et leurs effets sur la matière ", édition technique et documentation Lavoisier, 2ème édition, Paris, France.
39. M. Benoit, " Réactions de condensation sans solvant sous irradiation micro-ondes " thèse de doctorat, université de Caen, 1992.
40. G. Fettera et coll., "Effect of microwave irradiation time on the synthesis of zirconia-pillared clays" *Materials Letters* 57 (2003), 1220–1223.
41. A. Andre et coll., "Synthesis Of Pillared Clays Assisted By Microwaves" *Materials Research Bulletin*, Vol. 34, No. 4 (1999), 641–651.
42. I. Voinovitch et coll., "L'analyse des silicates" Editions Scientifiques Hermann, (1962).
43. P. Rollet et R. Bouaziz, "L'analyse thermique-Les changements de phase" Ed. Gauthier- Villars, Tome 1, Paris, (1972).

44. J. Madejova et coll., "Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite" *Spectrochimica Acta Part A* 54 (1998) 1397–1406.
45. A. Pall Webb et Clyde Orr, "Analytical Methods in Fine Particle Technology" Micromeritics Instrument Corporation, Nocross, GA USA.
46. Opérateur's Manual for Mercury Porosimetry V1. 03 : AutoPore IV 9500, Micromeritics.
47. B. Adkins et coll., "Comparison of nitrogen adsorption and mercury penetration results I. Pore volume and surface area obtained for type IV isotherms" *Adsorpt. Sci. Technol.* 5 (1988), 76 - 93.
48. Manuel de mesure de la densité par Pycnomètre à Hélium, Micromeritics.
49. T. Alemdaroglu et coll., "Investigation of the Surface Acidity of a Bentonite Modified by Acid Activation and Thermal Treatment" *Turk J Chem* 27 (2003), 675 - 681.
50. M. Onali et coll., "Isolation and Characterization of a Smectite as a Micro-Mesoporous Material from a Bentonite" *Turk. J. Chem.* 27 (2003), 683 - 693.
51. M. Onal et coll., "Investigation of the Microporous and Mesoporous Structures of the Resadiye (Tokat/Turkey) Bentonite and its Fractions" *Turk. J.Chem.* 25 (2001), 241- 249.
52. M. Onal et coll., "The Effect of Acid Activation on Some Physicochemical Properties of a Bentonite" *Turk. J. Chem.* 26 (2002), 409- 416.
53. N. Yildiz et coll., "Alteration of Three Turkish Bentonites by Treatment with Na₂CO₃ and H₂SO₄" *Turk J Chem* 26 (2002), 393- 401.
54. J. Temuujin et coll., "Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia)" *Ceramics International* 30 (2004), 251-255.
55. Powder diffraction file (JCPDS) Inorganic phases, Inter. Cent. for diffraction data, USA 1987.
56. J.P. Nguetnkam et coll., "Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces" *Journal of Colloid and Interface Science* 289 (2005), 104–115.
57. R. Issadi, thèse de magister, "Elaboration de nouveaux adsorbants à base de la bentonite" ENP, Alger 1990.
58. O. Bouras, thèse de doctorat, " Propriétés Adsorbantes d'argiles Pontées Organophiles: Synthèse et Caractérisation " Université de Limoges, Janvier 2003.
59. H. Elias, thèse de magister, "Synthèse et caractérisation d'Agents Extractants Organophosphorés" Alger, 1993, CDM (HCR).
60. W.P. Gates et coll., "Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterisation of its acid activation products" *Applied Clay Science* 20 (2002) 189–197.
61. C. Volzone et coll., "Thermal and mechanical effects on natural and activated smectite structure" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 81 (1993), 211-216.
62. T. Roberto Pabalan et coll., "Uranium sorption on Montmorillonite : Experimental and surface complexation Modeling Study" *Aquatic Geochemistry* 2 (1997), 203-226.
63. G. Echevarria et col, "Effect of pH on the sorption of uranium in soils" *Journal of Environmental Radioactivity* 53 (2001) 257-264.
64. C. Benjamin Bostick et coll., "Uranyl Surface Complexes Formed on Subsurface Media from DOE Facilities" *Soil Sci. Soc. AM. J.*, Vol. 66, January–February (2002).

65. D. Morris et coll., "Optical spectroscopic studies of the sorption of UO_2^{2+} species on a reference smectite" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (1994), 3613-3623.
66. P. Jeffrey et coll., "Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No.12 (2005), 2995–3005.
67. K.A. Boulton et coll., "Towards an understanding of the sorption of U (VI) and Se (IV) on sodium bentonite" *Journal of Contaminant Hydrology* 35 (1998), 141–150.
68. S. Akyil et coll., "Sorption characteristics of uranium onto composite ion exchangers" *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 256, No. 1 (2003) 45–51.
69. T.E. Payne et coll., "Surface complexation model of uranyl sorption on Georgia kaolinite" *Applied Clay Science*, Vol. 26 (2004), 151– 162.
70. K. Tamberg et coll., "Surface complexation modeling of uranyl ion sorption on mesoporous silica" *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 221 (2003) 149-162.

ANNEXES

Analyse chimique de la bentonite brute

1. Détermination de la Silice

a) Principe

L'acide silicique préalablement polymérisé par HCl, est précipité par la gélatine. Le précipité est calciné et pesé sous forme de SiO₂. La silice précipitée dans ces conditions est facile à filtrer et la précipitation est plus complète.

b) Réactifs

- HCl : acide chlorhydrique pur,
- HCL 1 :1,
- Solution de gélatine à 1 % fraîchement préparée (dissoudre 1g de gélatine dans 100ml d'H₂O à 80°C.
- H₂SO₄ : acide sulfurique pur.
- Eau de lavage : 2 ml de gélatine à 1 % + 2 ml HCl pur dans 100ml H₂O.
- NaCO₃ : carbonate de sodium anhydre.
- K₂S₂O₇ : Phyrosulfates de potassium.

c) Mode opératoire

Prélever dans les creusets en platine 1 g d'échantillon préalablement séché à l'étuve à 105-110 °C. Peser une quantité de NaCO₃ égale à 5 ou 6 fois la pesée. Verser ³/₄ dans les creusets, bien mélanger, et recouvrir de mélange avec le reste du fondant. Faire la fusion dans un four à moufle porté à température de 950-1000°C pendant 10 à 15 minutes. Lorsque la fusion est terminée, mélanger le liquide obtenu par rotation de creusets de façon à répartir la masse fondue, en mince couche sur toute la surface interne. Quant le culot est solidifié mais encore chaud, immerger les creusets à moitié dans l'eau distillée froide. La trempe provoque le fendillement du culot, qui se détachera ainsi aisément.

Introduire les creusets dans les béchers de 250 ml ajouter 50 ml HCl 1 :1 et recouvrir avec un verre de montre. Attendre la dissolution totale. Retirer les creusets et les laver avec H₂O chaude. Mettre le béchers sur plaque chauffante et évaporer les sels humides, reprendre par 10 ml HCl pur et 1 ml de gélatine à 1%, bien mélanger durant 1 minute environ. Laisser 5 minutes, laver les parois des béchers avec de l'eau bouillante pour diluer les sels, filtrer dans une fiole de 250 ml sur papier bande blanche. Bien laver le précipité, d'abord avec de l'eau bien chaude, ensuite avec de l'eau de lavage. Le précipité rincé et introduit dans les creusets en platine. Incinérer doucement le filtre (en évitant de le faire brûler), puis le calciner à poids constant à 1000°-1100°C. Après une heure de calcination, retirer les creusets, introduire dans un dessiccateur et peser : soit P₁. Ajouter 10 à 15 ml d'acide fluorhydrique. Evaporer à sec sur plaque chauffante et détruire les sulfates en calcinant à 950-1000°C pendant 10 minutes, retirer, introduire dans un dessiccateur et peser, soit P₂.

Le pourcentage de SiO₂ et par la relation suivante :

$$\%SiO_2 = \frac{(P_1 - P_2)100}{P.E} \quad \text{avec } P.E: \text{ prise d'essai initiale de 1g.}$$

Après calcination des sulfates, le résidu est fondu avec 1g de K₂S₂O₇ pendant quelques minutes. Reprendre avec HCl 1 :1 de façon à le dissoudre et transférer la solution obtenue (jaunâtre) dans le filtrat obtenu après filtration de la silice. Bien rincer le creuset et jauger dans de fioles de 250 ml avec de l'eau distillée. Soit « A » la solution ainsi obtenue.

2. Détermination de l'oxyde de fer

a) Principe

Le fer est complexé par addition EDTA titré à un pH convenable (1 à 1,5). La fin de la réaction et mise en évidence par un réactif des ions Fe^{3+} , l'acide sulfosalicylique.

b) Réactifs

1. EDTA : 0.5N,
2. Acide sulfosalicylique à 20% (peser 20g d'acide sulfosalicylique et le dissoudre dans 100ml d' H_2O).
3. HCl 1N,
4. Ammoniaque concentrée.

c) Mode opératoire

Prendre une aliquote de 25 ml de la solution A dans un bêcher erlenmeyer. Si l'acide nitrique n'a pas été ajouté lors de la mise en fiole, en prendre 1 à 2 ml (pour d'une part détruire la gélatine en excès, et d'autre part oxyder le fer), faire bouillir 1 ml et diluer à 75-100. Ajouter 2 ml d'acide sulfosalicylique (coloration violette). Neutraliser avec NH_4OH , jusqu'à passage de la coloration violette au jaune (orangé si la quantité du fer est assez importante), ajouter ensuite 10 ml HCl 1 N. le pH et d'environ (1-2, 1-5) et la solution à une température de $50^{\circ}C$ et titrer à chaud avec EDTA 0.05 N et cela jusqu'au retour de la couleur jaune.

Remarque : ne pas ajouter un excès d'EDTA lors de ce dosage, car dans cette même solution nous doserons l'aluminium, ce qui fausserait le résultat.

Le pourcentage de Fe_2O_3 est donné par la relation suivante :

$$\%Fe_2O_3 = \frac{T.V.250.100}{P.E.25}$$

Avec :

T : titre de l'EDTA en fer,

V : volume EDTA versé lors du dosage,

P.E : prise d'essai initiale doit 1g.

3. Détermination de l'alumine

a) Principe

Le fer et le titane réagissent avec EDTA comme le fait l'aluminium et de ce fait les techniques compléxométriques classiques ne permettent pas de doser directement cet élément en présence du fer et du titane. Pour cela un volume connu d'EDTA titré en excès est ajouté à la solution de pH 5,5. On chauffe pour accélérer la réaction qui est lente même en présence d'un excès de réactif. L'excès d'EDTA est titré par une solution de $ZnCl_2$ en présence de xylénol orange.

b) Réactifs

- EDTA : 0,05 N.
- Solution de $ZnCl_2$ 0,05 N.
- Indicateur : xylénol orange.
- NH_4OH 1 :1.
- Solution tampon pH : 5,5.

c) Mode opératoire

La détermination de la teneur en aluminium se fera dans la solution qui a servi au dosage du fer. Pour cela prendre cette solution y ajouter 25 ml EDTA 0,05 N. faire bouillir ce mélange durant 2 minutes (le complexe (EDTA, Al³⁺) ne se forme qu'à chaud. Retirer, ajouter 3 à 4 gouttes de xylénol orange (coloration jaune orange) neutraliser avec NH₄OH 1 : 1 jusqu'à coloration gris violet. Ajouter 1 à 2 gouttes HCl 1 : 1 (la solution devient jaune). Laisser refroidir et remonter le pH à l'aide de la solution tampon pH 5,5 (y ajouter 7ml). Titrer avec la solution de ZnCl₂ exactement 0,05N.

Virage : jaune ou rouge vin.

Le pourcentage de Al₂O₃ est donné par la relation suivante :

$$\%Al_2O_3 = \frac{T(25 - K \cdot V) \cdot 250 \cdot 100}{P \cdot E \cdot 25} - \%TiO_2 \cdot 0,638.$$

T : titre de l'EDTA par rapport à Al₂O₃.

V : volume de ZnCl₂ ayant servi au titrage.

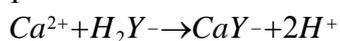
K' : rapport entre le volume d'EDTA (25ml) et le volume de ZnCl₂ ayant servi au titrage de l'essai à blanc.

$$K = 0,638 = \frac{\text{masse.molaire } Al_2O_3}{2 \cdot \text{Masse.molaire } TiO_2}$$

4. Détermination de la teneur en CaO

a) principe

Le sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra acétique donne avec le calcium un complexe stable en milieu alcalin.



On supprime les ions gênants tels que Al³⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺ par formation de complexe à l'aide de triéthanolamine.

b) Réactifs

- Triéthanolamine à 25 %.
- Solution de potasse à 8 %.
- Indicateur de fin de réaction calcéine.
- Solution EDTA 0,05N.

c) Mode opératoire

Prendre une aliquote de 25 ml de la solution A. Ajouter 10 ml triéthanolamine.

Diluer la solution à 200 ml et monter le pH à 12, grâce à l'ajout de 25 ml de solution de potasse. Lors du titrage, ajouter une pincée de calcéine.

Virage : vert fluorescent- rose net.

Remarque : on observe nettement la fin du virage sur fond noir. Il est nécessaire de faire un essai à blanc.

Le pourcentage en CaO est donné par la relation suivante :

$$\%CaO = \frac{T(V - v) \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot P \cdot E}$$

T : titrage de l'EDTA en CaO.

V : volume de l'EDTA ayant servi au dosage de Ca⁺⁺.

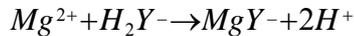
v : volume de l'EDTA ayant servi au dosage essai à blanc.

P.E : prise d'essai initiale (1g).

5. Détermination de la teneur en MgO

a) Principe

En présence de complexe, en milieu légèrement alcalin on a la réaction :



Dans ce cas, il s'agit de doser la somme (MgO+CaO) à un pH bien déterminé : pH 10, tout comme le dosage de Ca^{2+} nous masquerons les ions gênants tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} par ajout de solution de triéthanolamine.

b) Réactifs

- Solution triéthanolamine à 25 %.
- Solution tampon pH 10.
- Indicateur utilisé : tropéoline 0,1 % + crésol phtaléxon à 0,5 %.
- Solution EDAT 0,05 %.

c) Mode opératoire

Prendre une aliquote de 25 ml de la solution A dans un erlenmeyer, diluer à 150 ml avec H₂O distillée. Ajouter 10 ml de triéthanolamine à 25 %. Ajouter un bout de papier conge. Comme la solution est acide le papier devient bleu. Ajuster à pH alcalin par ajout de NH₄OH. Le papier vire au rose. Ajouter 25 ml de solution tampon + 2 gouttes de tropéoline + 3 à 4 gouttes de crésol phtaléxon, titrer la solution (somme CaO+ MgO) avec une solution EDTA 0,05N.

Virage : bleu vert au jaune légèrement orangé.

Le pourcentage de MgO est donné par la relation suivante :

$$\%MgO = \frac{T(V_2 - V_1) - (v_2 - v_1) \cdot 250 \cdot 100}{P.E.25}$$

T : titre de l'EDTA en MgO.

V₂ : volume EDTA ayant servi au dosage de la somme Ca + MgO.

V₁ : volume EDTA ayant servi au dosage du calcium (fait précédemment).

v₂ : volume EDAT ayant servi au dosage de l'essai à blanc de la somme Ca + MgO.

v₁ : volume EDTA ayant servi au dosage de l'essai à blanc du calcium.

P.E : prise d'essai initiale soit 1g.

Remarque : pour les essais à blanc du calcium, et de la somme CaO+ MgO, prendre 100 ml H₂O et y ajouter les mêmes réactifs ayant servi au dosage de ces éléments et titrer avec la solution EDTA 0,05%.

Méthode fluorimétrique

Le *FLUORIMETRE URANUS 2* est un appareil destiné pour la mesure de la teneur en uranium d'un échantillon.

Principe de fonctionnement

Un échantillon contenant de l'uranium, excité par une source lumineuse UV, réémet par fluorescence un flux lumineux, de longueur d'onde 540 nm, dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en uranium.

Mode opératoire :

- Préparation de l'échantillon
- Disposer les nacelles sur la toile nickral, les nacelles ne doivent pas se toucher.
- concentration ou dilution de la prise d'échantillon.
- ajout de carbonate de sodium et de fluorure de sodium.

Mise en place de l'échantillon

- l'échantillon est placé dans une nacelle en platine de capacité 0.1 ml.
- la nacelle est insérée dans un disque pouvant contenir 18 nacelles.

Gamme de mesure : de 10^{-3} à 10^2 μg d'uranium par échantillon.

ACCESSOIRES

Nacelles

Les nacelles sont en platine. Ce métal a été choisi pour sa neutralité chimique et sa résistance mécanique aux hautes températures.

Disque porte-échantillons.

Pour la préparation des échantillons on dispose des éléments suivants :

Epiradiateur ;

Pastilles de flux : NaF / Na_2CO_3 en pot de 220 g soit 1000 pastilles ;

Bec Mecker adapté à la chauffe simultanée de 18 nacelles ;

Grille en Cupro-Nickel.