

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
En vue de l'obtention du diplôme
D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE

Thème

Contribution à l'étude de la fixation du
cation Zn^{++} par une bentonite Sig

Proposé par :
Dr. F. MOHELLEBI

Etudié par :
S.TAAZIBT

Dirigé par :
Dr. F. MOHELLEBI

PROMOTION JUIN 2006
ENP, 10 Avenue Hassan Badi EL-Harrach Alger

Préambule

Ce travail a été réalisé dans le cadre des activités de l'équipe : « Régénération et traitement des déchets industriels par des matériaux locaux » du laboratoire Valorisation des Energies Fossiles dirigé par le Professeur Chems-Eddine Chitour.

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au département Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, sous la direction de madame F.Mohellebi, à qui j'adresse mes sincères remerciements pour m'avoir suivi et guidé tout au long de ce travail ainsi que ses assistances permanentes pour que ce travail voit le jour. Nous tenons particulièrement à remercier Mrs Hadj-Touta et Cherifi pour leur précieuse aide dans l'analyse de tous nos échantillons tant solides que liquides ainsi que leurs collaborateurs.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation.

Je tiens de même à remercier les membres du jury composés de :

Mme MEZIANI ; président du jury

Mme SOUAHI, examinatrice

pour avoir accepté de juger ce travail

Dédicaces

*Je dédie ce travail à :
Toute ma famille,
Tous mes amis,
Et tous mes enseignants.*

Résumé :

L'objectif de la présente étude est de participer à la protection de l'environnement en traitant des eaux chargées en métaux lourds par un matériau d'origine local: la bentonite. Ce travail a porté sur l'optimisation des paramètres pouvant influencer le contact argile -solution chargée en Zinc. *Le matériau utilisé a été valorisé dans un premier temps à l'état naturel.* Les résultats obtenus sont conséquents et encourageants pour la poursuite de cette recherche.

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

Abstract :

This study aims at participating to the environmental protection by treating water charged with heavy metals by a local material: the bentonite. This work deals with the optimization of the parameters likely to influence the contact clay - solution charged with Zinc. *The used material was first upgraded in the natural state.* The obtained results are significant and encouraging to continue this research.

Key-words: Bentonite, adsorption , ion exchange, heavy metals.

أردنا من خلال هذه المذكرة ,المشاركة في حماية البيئة وذلك بمعالجة المياه المحملة بالمعادن الثقيلة بواسطة مادة محلية (البنتنيت).
هذا العمل يتمثل في تعيين القيم الحدية للعوامل التي يمكن أن تؤثر في الإتصال بين المحلول المحمل بالزنك و الطين.
المادة المستعملة تم تمييزها في البداية في الحالة الطبيعية.
النتائج المتحصل عليها كانت جيدة ومحفزة فهي تستحق التشجيع للإستمرار في البحث

SOMMAIRE

Introduction.....(1)

Partie théorique

Chapitre I : Notions fondamentales sur les argiles.....(3)

I-1) Introduction.....(3)

I-2) Minéralogie et cristallographie des argiles.....(3)

I-3) Classification des argiles.....(5)

I-3-1) Famille des Kaolinites.....(6)

I-3-2) Famille des Smectites.....(6)

I-3-3) Famille des Illites.....(6)

I-4) Définitions sur l'organisation structurale des matériaux argileux.....(6)

I-4-1) Les feuillets.....(6)

I-4-2) La particule.....(6)

I-4-3) L'agrégat.....(7)

Chapitre II : Les argile montmorillonitiques, la bentonite.....(8)

II-1) Historique.....(8)

II-2) Forme naturelle.....(8)

II-3) Structure de la montmorillonite.....(8)

II-4) Applications de la bentonite.....(10)

II-5) Activation de la bentonite.....(11)

II-5-1) L'Activation thermique.....(11)

II-5-2) L'Activation chimique.....(11)

II-5-3) L'Activation par échange de cations.....(11)

II-6) La propriété de gonflement.....(12)

II-7) Propriétés colloïdales.....(13)

II-8) Capacité d'échange cationique (CEC).....(13)

II-9) Hydratation interfoliaire, gonflement et dispersion des feuillets.....(14)

II-10) Rôle des cations échangeables.....(15)

II-11) Rétention des métaux par les argiles.....(15)

II-11-1) Affinité des métaux lourds.....(15)

II-11-2) Les modèles de représentation par isotherme d'adsorption.....(16)

II-11-3) Modèle d'échange ionique: aperçu général.....(18)

Partie expérimentale

Chapitre III : Détermination des caractéristiques physico-chimiques de la bentonite(20)

III-1) La granulométrie.....(20)

III-2) La masse volumique.....(22)

III-3) Le pH.....(22)

III-4) La capacité d'échange total et des cations échangeables.....(23)

III-5) La composition chimique.....(24)

III-6) Conclusion.....(25)

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig.....(26)

IV-1) Généralités sur le Zinc.....(26)

IV-2) Fixation du zinc sur la bentonite.....(26)

IV-2-1) Fixation du zinc en fonction du temps de contact.....(26)

b. Modèle cinétique	(29)
b.1. la cinétique est de pseudo 1 ^{er} ordre.....	(29)
b.2. La cinétique est de 2 ^{ème} ordre.....	(30)
c. Modèle diffusionnel.....	(32)
c.1 Détermination du coefficient de transfert de masse externe..	(32)
c.2 Modèle de transfert de matière intraparticulaire.....	(34)
IV-2-2) Fixation du zinc en fonction de la concentration en bentonite.....	(37)
IV-2-3) Fixation du zinc en fonction de la concentration initiale en cations Zn ⁺⁺ ..	(38)
IV-2-4) Analyse des isothermes d'adsorption.....	(39)
a. Le modèle de Langmuir.....	(40)
b. Le modèle de Freundlich	(41)
IV-2-5) Effet du pH sur la rétention du Zinc.....	(43)
IV-2-6) Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Zinc	(44)
Conclusion.....	(47)

Introduction

La défense de l'environnement arrive à nous comme une lame de fond. L'onde de choc se propagera certainement dans le 21^{ème} siècle. Une certitude, nos actions seront désormais déterminantes pour le long terme. La prise de conscience mondiale dans le domaine de l'écologie, illustrée par la conférence de RIO qui s'est tenue en 1992, a incité de nombreux pays dont l'Algérie à mettre en place une politique de traitement des déchets. Deux objectifs sont, en fait, visés. Il s'agit là de supprimer des pollutions dangereuses pour l'homme et la nature et de développer la purification des eaux usées. Il ne faut pas oublier que la disponibilité en eau potable est l'une des clés de l'existence des êtres vivants à la surface de la terre. On assiste actuellement à la montée rapide des coûts de production d'eau potable dans la plupart des pays industrialisés et notre pays n'est pas épargné par ses surcoûts. De ce fait, il est impératif de trouver une technique d'épuration de ces eaux usées qui soit d'application aisée, simple et surtout qui soit peu onéreuse. Dans le contexte de la lutte contre la pollution par ces eaux usées, l'adsorption constitue une technique de choix. Devant le besoin de trouver de nouveaux matériaux plus performants, plus économiques, l'utilisation de la bentonite a bénéficié d'une importante crédibilité dans la littérature. Plusieurs tentatives ont été enregistrées dans de nombreux laboratoires afin de remplacer les charbons actifs par d'autres adsorbants naturels, c'est dans cet esprit que s'inscrit cette étude. Le choix de cette argile nous a été fixé par sa propriété particulière de fixer de nombreuses substances ainsi que par sa disponibilité en Algérie. Notons qu'actuellement, l'utilisation de ces terres argileuses dans certains secteurs industriels n'est plus à démontrer :

- Matériaux de construction, matériaux de céramique,
- Industrie des pétroles (boues de forage),
- Industrie des huiles, des élastomères, de la cellulose,
-

Notre première tâche a consisté en la réunion de tous les documents susceptibles de nous renseigner sur ce matériau. A bien des égards, les problèmes que posent la nature et la propriétés de la montmorillonite, constituant prédominant des bentonites, ne sont pas résolus et il ne faudra pas s'étonner des divergences et parfois même des contradictions que l'on rencontrera dans la littérature. Cependant, il ne fait aucun doute que la capacité d'échange de cations est une réalité chimique, une constante caractéristique d'un type d'argile et que l'on possède parfaitement les techniques d'échange de cations. La montmorillonite est le minéral argileux qui possède une capacité d'échange très intéressante (65 à 120 milliéquivalents par 100 g de produit). Sa structure feuilletée offre aux molécules organiques et aux ions minéraux une surface adsorbante grande. De ce fait, parfois, on est conduit à procéder à des modifications des propriétés physico-chimiques de ces substances pour obtenir une adaptation bien particulière à un emploi bien défini.

En tenant compte de toutes les constatations bibliographiques, nous avons étudié la fixation du zinc sur la bentonite de SIG à l'état naturel. Ce présent mémoire peut être partagé en deux parties :

- La première partie essentiellement théorique traite des thèmes suivants :
 - ✓ Notions fondamentales sur les argiles,
 - ✓ La montmorillonite, sa structure et son comportement vis à vis des ions et des molécules.
 - ✓ Les isothermes d'adsorption.
- La partie expérimentale constituant la deuxième étape de ce travail comporte deux études distinctes :
 - ✓ La première traite des caractéristiques physico-chimiques et chimiques de l'échantillon de bentonite à l'état naturel,

- ✓ La deuxième étude a porté sur la fixation du cation Zn^{++} sur la bentonite naturelle. De ce fait, il nous a fallu déterminer :
 - La cinétique d'échange du cation Zn^{++} sur l'argile.
 - L'influence de la concentration en bentonite sur la capacité d'échange,
 - L'influence de la concentration initiale en cation sur la capacité d'échange,
 - L'influence de la vitesse d'agitation sur le comportement de notre argile,
 - L'influence du pH de la solution sur le phénomène de rétention de cette argile par rapport au cation considéré.

Les résultats obtenus ont alors servi à la détermination de l'ordre de la réaction, de la constante de vitesse et des coefficients de diffusion externe et interne et ce, par l'application de deux modèles diffusionnels. Nous avons aussi tenté de modéliser l'adsorption par l'application des équations décrivant les isothermes de type Langmuir et Freundlich.

Partie Théorique

The image features the text 'Partie Théorique' in a large, bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum, starting with purple on the left and transitioning through red, orange, yellow, green, and blue to purple on the right. The text is set against a plain white background and casts a soft, grey shadow to its left and slightly forward, giving it a three-dimensional appearance.

Chapitre I

The image features the text 'Chapitre I' in a bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum: 'C' is magenta, 'h' is red, 'a' is orange, 'p' is yellow, 'i' is light green, 't' is green, 'r' is teal, 'e' is blue, and 'I' is purple. The text is rendered with a slight 3D effect, casting a soft, grey shadow onto the white background below it.

Chapitre I : Notions fondamentales sur les argiles

I-1) Introduction

Les argiles résultent de lents processus géologiques d'altération de minéraux primitifs comme les pyroxènes, les micas et les feldspaths [1]. Grâce à leurs propriétés, les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse [2]. Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles, et tout particulièrement les smectites, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets. A cet égard, les argiles gonflantes de la famille de smectites ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié [3]. Donc, par leur fort potentiel de gonflement, leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques, les bentonites sont d'excellents matériaux utilisés comme centres de stockage de déchets [4,5,6].

I-2) Minéralogie et cristalochimie des argiles

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- La couche tétraédrique,
- La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches (Figure 1).

L'organisation structurale [7] des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent) la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédriques ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+} , ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [6].

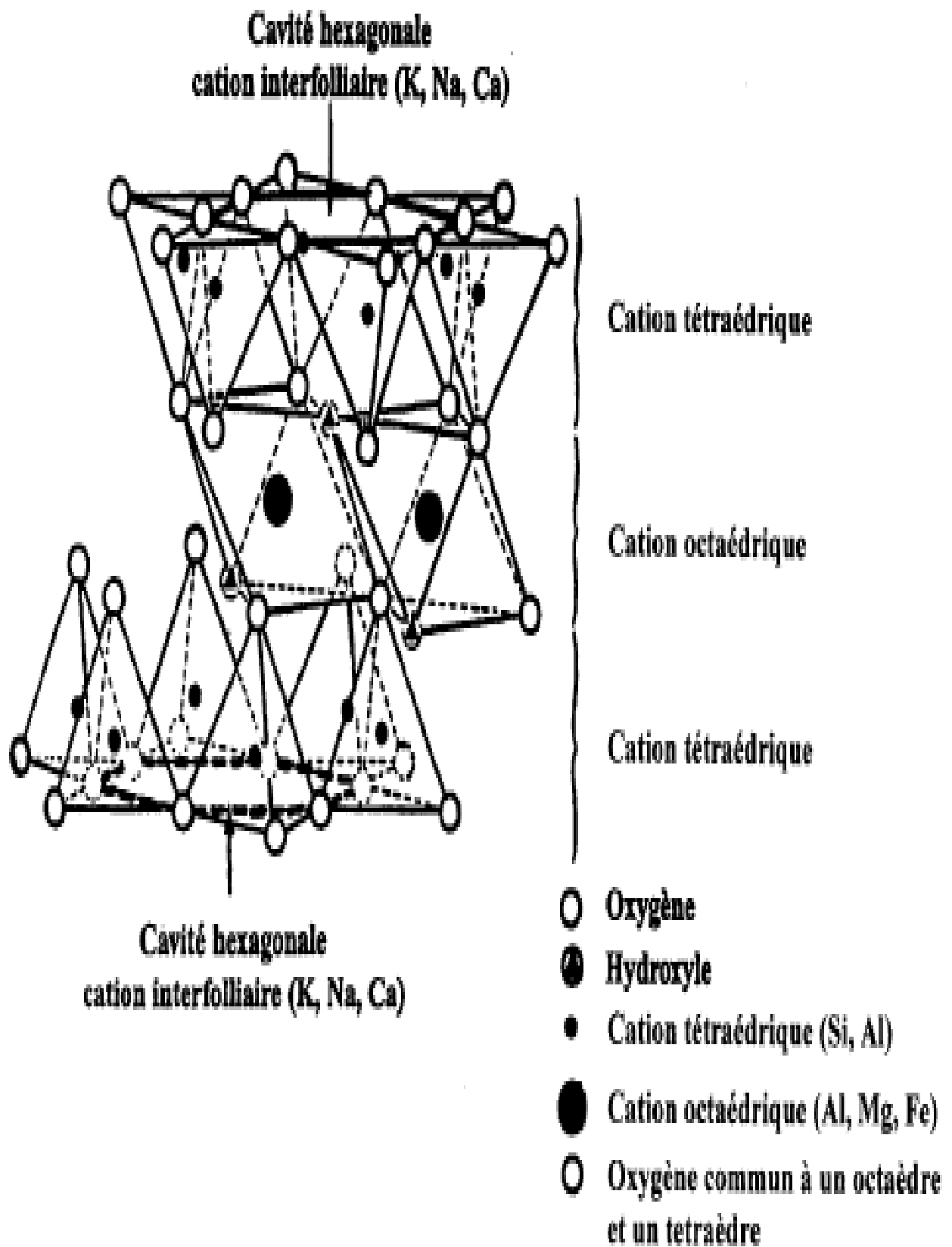


Figure N°1. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [6]

Chapitre I : Notions fondamentales sur les argiles

I-3) Classification des argiles [6]

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) et plus tard, ceux d'autres chercheurs [8], ont permis d'aboutir à une classification (Tableau 1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1,
- Charge globale du feuillet,
- Nature des cations interfoliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

Minéraux à 7 Å: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

Minéraux à 10 Å: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

Minéraux à 14 Å: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (Tableau 1). Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975) [9] et Brindley (1996) [10].

Tableau N°1 : Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1 [6]

Feuillet	Charge par maille	Dioctaédriques	Trioctaédriques
1: 1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
2: 1	0.4 à 1.2	SMECTITES	
		Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺
		Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺	Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺
	1.2 à 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x+y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x-y}
	2 à 4	MICAS	
			Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺
	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺	

Parmi l'ensemble d'argiles citées dans le tableau 1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites.

Chapitre I : Notions fondamentales sur les argiles

I-3-1) Famille des Kaolinites : Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille [8]. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères.

I-3-2) Famille des Smectites : Ce sont des phyllosilicates constitués de 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. 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 interfoliaire 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 interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires 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.

A titre d'exemple, 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-3-3) Famille des Illites : Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires.

I-4) Définitions sur l'organisation texturale des matériaux argileux [6]

Trois unités structurales composent la phase solide : le feuillet (15-25 Å), la particule (200-1500 Å), l'agrégat (1,5-16 µm) [11].

I-4-1) Les feuillets

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Séparés les uns des autres par une quantité d'eau variable, ils sont regroupés parallèlement au sein d'édifices que nous appellerons *particules*.

I-4-2) La particule

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. La structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets montre qu'elle peut être ordonnée (distance interfeuillets constante) ou désordonnée (distance interfeuillets variable) [12]. Il existe un nombre important de termes pour désigner les particules. Le plus petit élément cristallin (le plus petit volume cohérent) produisant des interférences dans un phénomène de diffraction X a été appelé par Mering et Oberlin [13] particule primaire. Il s'agit d'une particule monocristalline [14].

Chapitre I : Notions fondamentales sur les argiles

La particule plus grossière obtenue après une dispersion dans certaines conditions, constituée par l'association de plusieurs particules primaires, a été désignée par Mering et Oberlin [13] comme particule libre.

La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale dans le plan *ab*, est particulièrement importante. Ben Rhaiem et al., [15], Pons et al., [16, 17] et Tessier, [18] avaient été amenés à concevoir une juxtaposition, par les bords, des cristallites présentant une légère désorientation les unes par rapport aux autres.

Toujours dans le cas de la montmorillonite Aylmore et Quirk [19] avaient introduit la formation, par chevauchement face à face à partir de particules libres ou primaires, d'édifices à extension latérale considérable: les «domaines».

Si nous restons limités à la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique aux Rayons X des réflexions *001*, à une dizaine de feuillets [20,21].

Dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées, l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission ont permis à Pons *et al.*, en 1982 [16] et en 1987 [17], de définir la particule comme étant un empilement parallèle quel que soit le degré d'ordre dans la répétition de ces feuillets à l'intérieur de l'empilement. Ces particules constituent les «parois» du réseau de pores développé au sein de l'échantillon et ont une épaisseur extrêmement variable en fonction de la teneur en eau de l'échantillon.

I-4-3) L'agrégat

L'agrégat est un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein *d'agrégats*, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. Tessier [22], en prenant pour référence les données de Mering et Oberlin [13] et de Van Olphen [23], portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules: bord-à-bord et face-à-face. L'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé «unité morphologique».

Le dernier niveau d'organisation est constitué par les *super-agrégats*, où se regroupent les agrégats.

Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature du matériau considéré, l'organisation sera plus ou moins poussée. Il en résulte différents types de structuration. La montmorillonite est une argile possédant des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, étant donné qu'il n'existe pas ou peu d'association face-à-face des particules primaires conduisant à des agrégats, mais seulement des liaisons bord-à-bord entre particules primaires, qui joueraient un rôle de charnières [22]. Mais cette déformation est certainement limitée du fait que les particules possèdent une certaine rigidité.

Chapitre II

The image features the text 'Chapitre II' in a bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum, starting with magenta for 'C', transitioning through red, orange, yellow, green, and blue for 'Chapitre', and ending with purple for 'II'. The text is rendered with a slight 3D effect, as evidenced by a soft, grey shadow cast beneath the letters, giving it a sense of depth against the plain white background.

Chapitre II : Les argiles Montmorillonitiques, la bentonite

II-1) Historique

La bentonite est une dénomination de la Montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés près de Montmorillon dans la Vienne [24]. Elle se rencontre dans la nature sous forme de mélanges très hétérogènes et en particulier dans les bentonites auxquelles elle confère des propriétés particulières.

Les bentonites découvertes dès 1988 contiennent au moins 75% de Montmorillonite [25, 26]. La Montmorillonite provient en fait de la transformation naturelle de cendres volcaniques dont l'altération s'est produite, il y a des millions d'années, par lessivage acide ou alcalin [27].

II-2) Forme naturelle

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre, ayant à peu près la consistance du Kaolin, c'est-à-dire friable, onctueuse au toucher et happant légèrement à la langue. Sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée de jaune. Son grain est extrêmement fin. La forme et l'exiguïté des particules joueront d'ailleurs un rôle de base dans les applications [27].

II-3) Structure de la Montmorillonite :

Les particules de Montmorillonite résultent de l'empilement de feuillets élémentaires. La structure du feuillet élémentaire consiste en un enchaînement dans le plan horizontal de « maille unité ». Cette dernière comporte sept couches atomiques superposées. La couche médiane d'Al est dans le plan de symétrie du cristal.

Il existe deux hypothèses principales concernant la structure de la maille de Montmorillonite :

- l'hypothèse d'HOFMANN-HENDRICKS-MARSHALL,
- l'hypothèse d'EDELMAN-FAVEJEE.

Selon la première hypothèse, le cristal est constitué d'une couche médiane d'octaèdres située entre deux couches externes de tétraèdres. Les sommets des octaèdres sont constitués de 4 atomes d'oxygène et de deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordinance. Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygènes des octaèdres par des liaisons de covalences (figure 2).

Selon la seconde hypothèse, un tétraèdre SiO_4 sur deux serait inversé. La couche externe obtenue marque l'émergence de groupement hydroxyles (figure 3). Ce modèle structural présente alors l'inconvénient majeur de conférer à la Montmorillonite une valeur calculée de la capacité d'échange de cations, environ, cinq fois plus grande que celle observée expérimentalement [27].

Chapitre II : Les argiles Montmorillonitiques, la bentonite

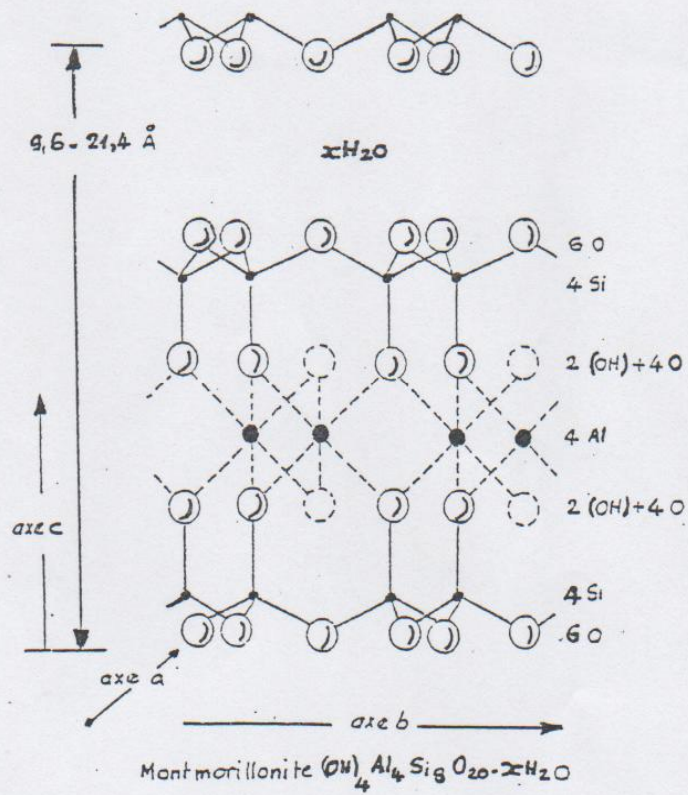


Figure N°2: Représentation schématique de la structure de la Montmorillonite sans aucune substitution [27]

Chapitre II : Les argiles Montmorillonitiques, la bentonite

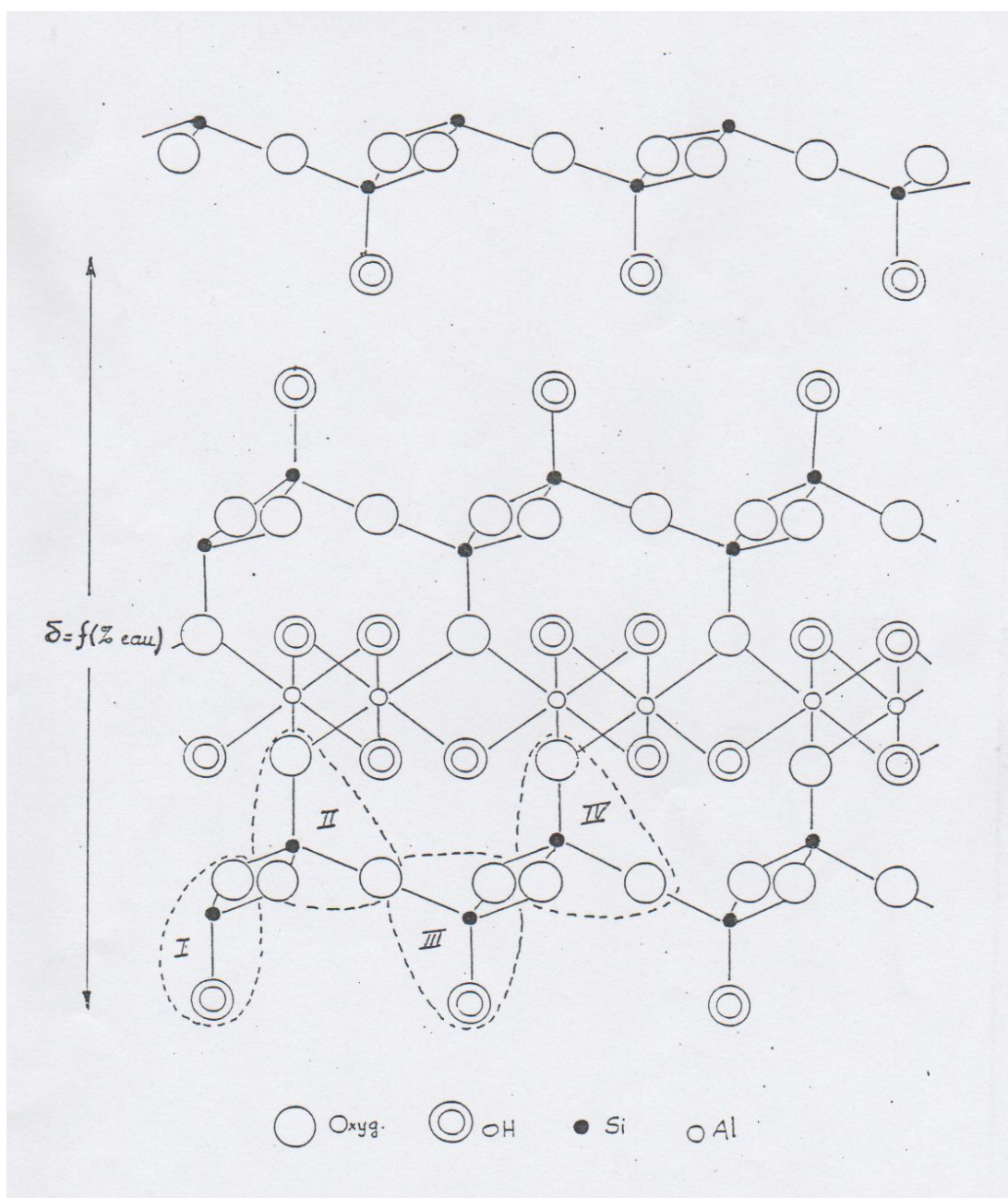


Figure N°3: Schéma structural de la Montmorillonite (Modèle EDELMAN-FAVEJEE) [27]

II-4) Applications de la bentonite

L'intérêt porté à la Montmorillonite s'explique par les propriétés suivantes :

- une capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau lui permettant de fixer dix à quinze fois son volume d'eau [28],
- une capacité de fixation de cations comparable à celle de tous les échangeurs d'ions naturels.

Les applications des argiles à Montmorillonite résultent de leurs propriétés de gonflement et d'échange. Nous pouvons rappeler quelques uns des domaines dans lesquels les bentonites sont couramment employées :

- la chromatographie, papeterie, sucrerie comme terres adsorbantes et décolorantes,

Chapitre II : Les argiles Montmorillonitiques, la bentonite

- le traitement des vins, vinaigre et bières,
- la fabrication des boues de forage,
- la fonderie en mélange avec du sable,
- l'industrie du pétrole comme catalyseurs de cracking et de reforming,
- l'agriculture comme support de produits insecticides et fongicides
- etc...

Cette simple énumération indique d'une façon exhaustive la variété des utilisations de ce matériau [27].

II-5) Activation de la bentonite [29]

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

Les différents modes d'activation sont:

II-5-1) L'Activation thermique

C'est l'activation la plus simple. L'activation thermique, d'après certains ouvrages, fait augmenter le pouvoir adsorbant grâce à la libération de sites actifs occupés par l'eau. Ainsi le chauffage à une température de 105°C d'une bentonite entraîne l'élimination de l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure; une augmentation de celle-ci à 500°C provoque le départ de l'eau de constitution et l'élimination de carbonate de calcium qui se décompose en chaux et gaz carbonique, ce qui provoque la transformation des pores (surface spécifique) et par conséquent un changement dans sa capacité sorptionnelle.

II-5-2) L'Activation chimique

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

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

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

II-5-3) L'Activation par échange de cations

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

Chapitre II : Les argiles Montmorillonitiques, la bentonite

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

- les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'aluminosilicates, sont rompues, ce qui fait augmenter la proportion des charges libres.
- Le broyage fin diminue la dimension des particules d'argile et augmente le nombre de liaisons cassées. Ainsi 30% de la capacité d'échange des bentonites dépend du broyage.
- Le remplacement des cations de haute valence par des cations de plus faible valence, induit la présence de charges libres (Al^{3+} peut être remplacé par Ca^{2+} , Mg^{2+}). La structure est non équilibrée, ce qui conduit à des échanges cationiques très intéressants (80% des échanges sont dues à cette raison) dans le cas de la bentonite.
- L'existence de groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets pouvant être parfaitement remplacés par des cations H^+ . Généralement, l'échange sur la surface est plus important qu'entre les feuillets, puisque la pénétration des cations est gouvernée par la taille de celle-ci et la distance entre ces feuillets.

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

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

II-6) La propriété de gonflement

L'introduction de molécules d'eau et de cations volumineux entre les feuillets augmente la distance interfoliaire. L'élimination de ces molécules par déshydratation ou décationisation, qui sont des opérations réversibles, permet de restreindre cet espace interfoliaire. C'est d'ailleurs, la valorisation de cette propriété particulière qui a permis d'obtenir des argiles pontées.

La figure 4 représente l'augmentation de l'espace interfoliaire par pontage aux cations polyhydroxyaluminiques. Le pontage consiste, en fait, à intercaler des cations polymériques du type Al_{13} entre les feuillets et à obtenir des matériaux avec des distances interfoliaires voisines de 20 angströms, dimension supérieure à tous les diamètres des pores des zéolites classiques non traités existant actuellement [1].

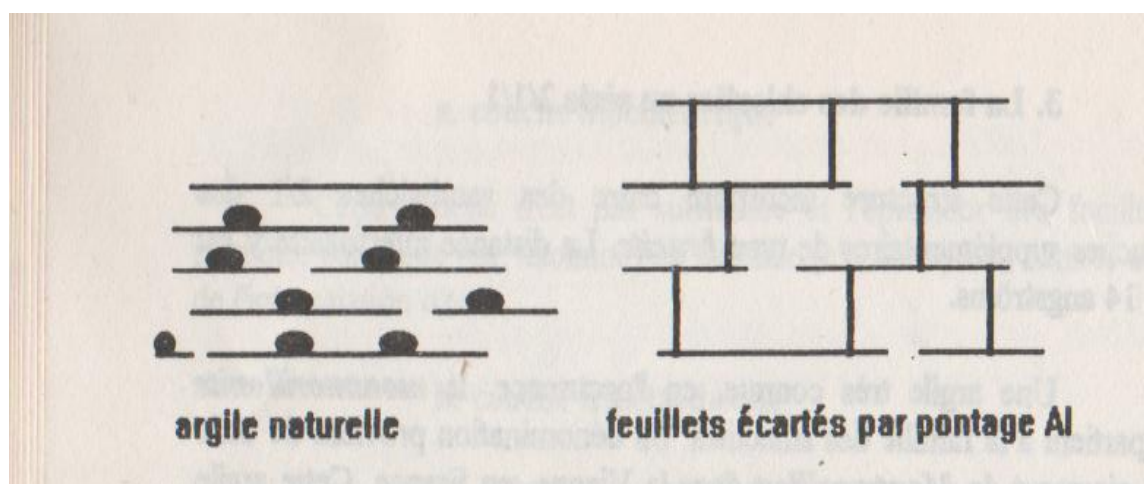


Figure N°4 : Pontage d'argiles naturelles. [1]

Chapitre II : Les argiles Montmorillonitiques, la bentonite

II-7) Propriétés colloïdales

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées (figure 5).

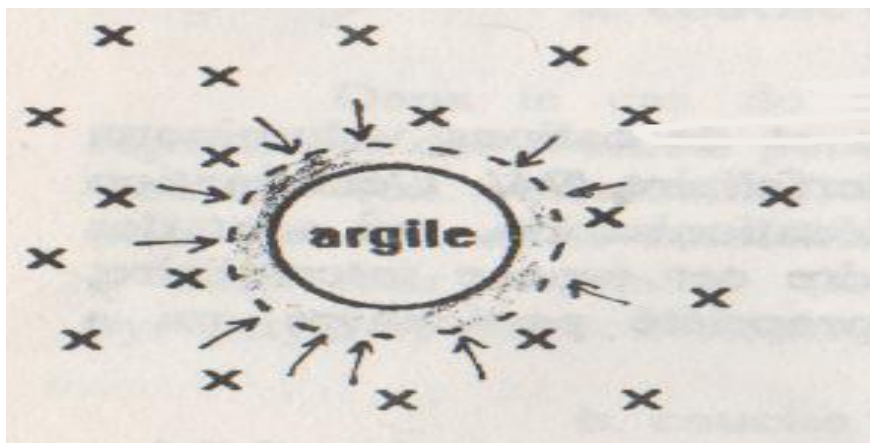


Figure N°5 : Représentation schématique de la double couche. [1]

La double couche est formée d'une couche de faible épaisseur recouvrant la surface du grain et d'une couche diffuse mobile formant comme un nuage électronique autour du grain. Les grains ainsi chargés négativement sur leur périphérie se repoussent dans des solutions imprégnantes et il se produit une défloculation avec formation de suspension stable. Ceci présente un avantage certain quand il s'agit d'éliminer des impuretés de densités relativement élevées [1].

II-8) Capacité d'échange cationique (CEC)

Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [30].

a. La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne). La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [7], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles;

b. Les phénomènes de bordure (CEC externe). 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'introduisent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH. Langmuir en 1997 [31] a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite [6].

Chapitre II : Les argiles Montmorillonitiques, la bentonite

La bentonite présente une structure en feuillets. C'est grâce à des liaisons faibles, du type Van der Waals, que ces feuillets sont solidaires. Ceci leur permet une certaine mobilité les uns par rapport aux autres, surtout sous l'action de liquides polaires (eau, alcool, glycol, etc...). Cela conduit au développement de la plasticité, l'une des propriétés fondamentales des argiles en général et des bentonites en particulier.

La Montmorillonite, comme d'autres argiles, est capable d'échanger, suivant la nature ionique du milieu où elle est mise en suspension, les cations venus saturer les déficiences de charges dues aux substitutions des ions Al^{+3} par Mg^{+2} dans son réseau cristallin.

Le mécanisme d'échange cationique est constitué par le passage d'un cation de la solution à la surface du feuillet (ou adsorption) et d'un autre effectuant le passage inverse de façon à maintenir la neutralité électrique.

La capacité d'échange cationique (CEC) est définie comme étant le nombre de cations à substituer aux cations compensateurs pour annuler la charge électrique de **100 g** de ce minéral calciné [6].

II-9) Hydratation interfoliaire, gonflement et dispersion des feuillets

La propriété commune à tous les phyllosilicates à CEC non nulle est de gonfler, en présence d'eau, pour former des solides hydratés, des gels et/ou des suspensions plus ou moins stables. La pénétration des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires détermine une augmentation du volume, et donc l'apparition d'une pression de gonflement. Il peut y avoir d'une à quatre couches d'eau en fonction de la quantité d'eau entre les feuillets.

Pendant l'hydratation d'une montmorillonite initialement sèche, l'espace interfoliaire va augmenter suite à l'hydratation. Lors de ce phénomène, l'écartement des feuillets d'argile sera d'autant plus faible que le rayon ionique hydraté du cation compensateur sera petit. Il s'agit d'un *gonflement intracristallin*. Dans le cas d'une Montmorillonite-Ca, le phénomène de gonflement est réduit à ce mécanisme.

La pression de gonflement P dépend de la distance entre les feuillets et de la valence du cation échangeable [32].

A deux échelles différentes, on observe les processus suivants:

- la pénétration des molécules d'eau entre les particules élémentaires, c'est la dispersion interparticulaire.
- la pénétration des molécules d'eau entre les feuillets qui constituent une particule [33, 34, 12, 35]. Ce phénomène d'hydratation interfeuillelet augmente la distance entre les feuillets. Des études par Diffraction des Rayons X (DRX) de phyllosilicates hydratés sous pression relative contrôlée ont montré que l'eau s'y organise en couches moléculaires planes [36]. D'autres auteurs ont montré l'existence, pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydrates successifs à 1, 2, 3 et 4 couches d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,6; 15,6; 18,6; 21,6 Å respectivement. Le plus souvent, on observe des états interstratifiés entre ces différents états homogènes [37, 38, 39, 12, 15, 40, 41]. A ce stade des faibles états d'hydratation, entre 1 et 4 couches d'eau interfoliaires, le minéral reste dans un état que Pons et al. [42] et Ben Rhaiem et al. [15] qualifient de solide hydraté.

L'insertion de l'eau se poursuit au-delà de 4 couches par un deuxième processus, continu cette fois, qui est le gonflement proprement dit. Il est principalement dû à la formation, entre feuillets adjacents, d'une «double couche diffuse». Les distances interfoliaires passent

Chapitre II : Les argiles Montmorillonitiques, la bentonite

brusquement de 21,6 Å (hydrate à 4 couches d'eau) à 30 Å et au-delà, sans que l'on puisse mettre en évidence de distances comprises entre ces deux valeurs [43, 17].

Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. Mamy en 1968 [44] a montré que l'aptitude d'un phyllosilicate à s'hydrater résultait de la concurrence entre :

EA - l'énergie d'attraction des molécules d'eau (la somme des interactions eau-cations, eau-eau et eau-feuillets) et *EC* - l'énergie de cohésion interfeuillets (qui dépend des cations interfoliaires, de l'origine de la charge du feuillet et du mode d'empilement des feuillets) [6].

II-10) Rôle des cations échangeables

Hendricks *et al.* en 1940 [33] se sont les premiers intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Il ressort des nombreuses études ultérieures (Méring et Glaeser, 1954[45]; Norrish, 1954[46]; Suquet, 1978[47]; Besson, 1980[48]; Pons *et al.*,1981[42]; 1982[16]; Ben Rhaiem *et al.*,1986[15]; Touret *et al.*, 1990[11]; Faisandier 1997[49]) qu'il existe deux groupes de cations compensateurs:

- Ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation: Na^+ , Li^+ , H^+ et Ag^+ ;
- Ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral): Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} .

Norrish (1954) [46] a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant pour la série des alcalins et le calcium:

$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ [6].

II-11) Rétention des métaux par les argiles

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. Elle résulte d'une rupture de sursaturation,
- *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 : interfoliaire), par un ion présent à l'état dissous.

II-11-1) Affinité des métaux lourds

Adsorption de sphère externe

Les cations peuvent se fixer en «sphère externe», à la surface des argiles. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté.

Chapitre II : Les argiles Montmorillonitiques, la bentonite

Adsorption de sphère interne

Il existe une corrélation entre la tendance du cation métallique M^{2+} à former des complexes de sphère interne et sa tendance à former des complexes en solution, en particulier du type MOH (Sigg et al., 1994) [50]. Aussi la constante d'équilibre KH de la réaction en solution, $M^{2+} + H_2O = MOH^+ + H^+$ détermine-t-elle le comportement à l'adsorption de chaque métal (Evans, 1989 [51], Alloway, 1990 [52], Yong et Mohamed, 1992 [53]).

La proportion d'adsorption en sphère interne sera d'autant plus grande que pKH est faible. Ainsi, selon Brummer cité par Marcos (2001) [54], le plomb ($pK_H = 7.7$) se fixe en sphère interne dans des proportions plus grandes que le zinc ($pK_H = 9$). La complexation en sphère interne suppose en effet la rupture de la sphère d'hydratation du métal et la formation d'une liaison chimique avec un groupement réactionnel de surface [6].

a. Influence du pH

Dans la plupart des cas, l'adsorption des métaux traces augmente avec le pH. De façon générale, en milieu acide, l'échange de cations prédomine (Alberga et al., 1994) [55], alors que l'adsorption de sphère interne est prépondérante à pH neutre ou alcalin (Alloway, 1990) [52]. Lorsque le pH augmente, la proportion de métal fixé augmente sur une plage de pH étroite (Sigg et al., 1994) [50]. Ce phénomène a été clairement observé pour la fixation de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur deux montmorillonites par Barbier et al., (2000) [56]. Deux facteurs expliquent ce phénomène. Lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent se déprotoner et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu [6].

b. Cinétique de fixation

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernent la cinétique de fixation. Ils vont de temps courts (quelques minutes à 2 heures, Garcia-Miragaya et Page, 1977 [57] ; Staunton et Roubaud, 1997 [58] ; Auboiroux, 1998 [59]) jusqu'à des durées dépassant 24 heures (Elprince et al., 1980 [60] ; Siantar et Fripiat, 1995 [61] ; Kim et al., 1996 [62]).

Selon Auboiroux (1998) [59], d'après ses résultats expérimentaux sur la fixation de plomb et de zinc sur la montmorillonite-Ca du Wyoming, l'adsorption est une réaction assez rapide qui atteint l'équilibre en moins de 30 minutes. Christensen (1984a [63], 1984b [64]) a montré que 95% du cadmium est fixé dans les 10 premières minutes sur deux sols 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 de l'oxyde (Coughlin et Stone, 1995) [65]. Le métal forme de façon quasi-irréversible plusieurs liaisons de forte intensité avec des sites de fixation internes. Cette irréversibilité de la fixation se traduit par une hystérésis d'adsorption-désorption.

Les expériences de fixation étant effectuées à surface constante et pour un rapport liquide/solide déterminé (masses de bentonite et de solution fixés), il est possible de rechercher assez simplement la dépendance de la vitesse par rapport à la concentration en métal dissous [6].

II-11-2) Les modèles de représentation par isotherme d'adsorption

Les modèles fournissent une relation entre la concentration C d'une espèce en solution et la quantité S de cette espèce adsorbée par unité de masse (ou parfois de volume) de substrat. Cette relation permet alors de réduire le nombre d'inconnues dans l'équation de convection

Chapitre II : Les argiles Montmorillonitiques, la bentonite

dispersion et simplifie considérablement la modélisation (Weber et al., 1991 [66] ; Wierenga et Brusseau, 1995 [67]).

a. Isotherme d'adsorption de Freundlich

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

$$Q = K_F \cdot C^n \dots\dots\dots(\text{II-1})$$

avec :

K_F : capacité d'adsorption;

n : intensité d'adsorption.

Les coefficients K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme :

$$\log Q = \log K_F + n \cdot \log C \dots\dots\dots(\text{II-2})$$

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit de fonctions puissance, elles ne tendent pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration s'élève. Les argiles ayant un déficit de charge fini (exprimé par la valeur de la CEC), ce modèle ne peut théoriquement pas s'appliquer à une description complète de l'adsorption sur les minéraux argileux [6].

b. Isotherme d'adsorption de Langmuir :

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

$$Q = \frac{Q_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \dots\dots\dots(\text{II-3})$$

avec:

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

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

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes :

- un seul type de sites de surface,
- un seul type d'adsorbant,
- réaction instantanée et réversible,
- pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

La faiblesse des modèles de Langmuir et de Freundlich tient au fait qu'ils ne prennent pas en compte une éventuelle compétition entre deux ou plusieurs éléments pour un même site et que leur utilisation implique l'existence d'une seule valeur de coefficient de distribution (K_d) sur toute la gamme de concentration (Langmuir, 1997[31]) [6].

Chapitre II : Les argiles Montmorillonitiques, la bentonite

$$S = Kd.C \dots\dots\dots(II-4)$$

avec:

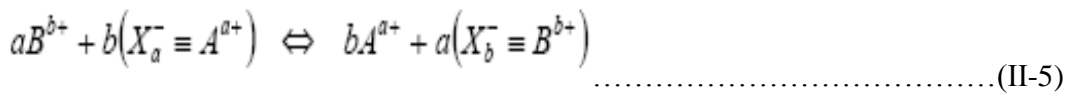
S: masse de l'espèce adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant [mg.g⁻¹];

C: concentration de l'espèce en solution à l'équilibre [mg.l⁻¹],

K_a: coefficient de distribution [l.g⁻¹] supposé constant dans la zone de concentration C.

II-11-3) Modèle d'échange ionique: aperçu général

Son application permet de décrire macroscopiquement les phénomènes d'adsorption à la surface d'un solide. La théorie des échanges d'ions se base sur l'électroneutralité globale des solides. Elle peut s'appliquer à tous les systèmes formés d'un solide présentant une charge de surface compensée par un ion de charge opposée, mis en contact avec une solution. Pour un site porteur d'une charge négative, noté (X⁻), à la surface d'un solide, l'équation générale de l'échange d'un cation A par un cation B est:



a et b sont les valences respectives des cations A et B.

L'expression de la constante d'équilibre, implique la connaissance des activités des espèces mises en jeu qui sont proportionnelles aux concentrations dissoutes et adsorbées et au rapport des coefficients d'activité des espèces dissoutes (γ) et des espèces adsorbées (f). Les coefficients d'activité des espèces dissoutes peuvent se calculer grâce aux équations proposées par Debye-Hückel ou Davies, ceux des espèces adsorbées sont plus difficiles à apprécier.

$$K = \frac{[A^{a+}]^b [X_b^- \equiv B^{b+}]^a}{[B^{b+}]^a [X_a^- \equiv A^{a+}]^b} \frac{\gamma_{A^{a+}}^b f_{X_b^- \equiv B^{b+}}^a}{\gamma_{B^{b+}}^a f_{X_a^- \equiv A^{a+}}^b} \dots\dots\dots(II-6)$$

Le coefficient de sélectivité

Le coefficient de sélectivité qui repose sur la théorie de l'échange d'ion, est utilisé pour mesurer empiriquement la sélectivité d'une surface pour un ou plusieurs éléments lors d'une réaction d'adsorption.

Il y a trois conventions principales pour calculer ce coefficient (Auboiroux 1998)[59] :

-La convention de Vanselow (1932) [68], celle de Gapon (1933) [69] et la convention de Gaines et Thomas (1953) [70].

Gaines et Thomas (1953) [70] déterminent le coefficient de sélectivité expérimental comme étant

$$K_{G-T} = \frac{(a_{A^{a+}})^b (E_{X^- \equiv B^{b+}})^a}{(a_{B^{b+}})^a (E_{X^- \equiv A^{a+}})^b} \dots\dots\dots(II-7)$$

où :

E, les fractions équivalents des espèces adsorbées,

a, les activités des espèces dissoutes.

Chapitre II : Les argiles Montmorillonitiques, la bentonite

a. Application du modèle d'échange d'ions

Le modèle d'échange d'ions est largement utilisé dans les codes de calcul, en particulier pour l'étude du transfert des métaux traces dans des milieux poreux argileux. On trouve dans la littérature des exemples de telles simulations avec la bentonite (ex : Wu et Li, 1998) [71].

L'utilisation d'un code de transport couplé avec un modèle d'échange d'ions présente l'avantage d'utiliser les bases de données thermodynamiques existantes, comme celle de Bolt (1982) [72]. Cernik et al., (1994) [73] ont effectué des expérimentations de transferts de cations majeurs en colonnes de sable argilo-limoneux et des simulations à partir du modèle d'échanges d'ions. Gorgeon (1994) [74], souligne certains avantages de ce modèle: il ne nécessite aucune hypothèse sur la répartition des ions à l'interface, contrairement aux modèles de complexation de surface. De plus la modélisation par échange d'ions se prête bien à l'utilisation de plusieurs types de sites réactionnels différents. Cette multiplicité des types de sites correspond à une réalité clairement mise en évidence sur différentes argiles (Gorgeon, (1994) [74]; Lefèvre, (1996) [75]; André, (1997) [76]).

Partie Expérimentale

The image features the text 'Partie Expérimentale' in a large, bold, sans-serif font. The text is rendered with a vibrant rainbow gradient, starting with purple on the left, transitioning through red, orange, yellow, green, and blue, and ending with purple on the right. The letters are slightly raised, creating a 3D effect, and cast a soft, grey shadow onto the surface below them. The background is plain white.

Chapitre III

The image features the text 'Chapitre III' in a bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum: 'C' is purple, 'h' is red, 'a' is orange, 'p' is yellow, 'i' is light green, 't' is green, 'r' is blue, 'e' is dark blue, and the three vertical bars of 'III' are blue, purple, and red respectively. The text is set against a plain white background and casts a soft, grey shadow to its left and slightly forward, giving it a three-dimensional appearance.

Chapitre III : Détermination des caractéristiques physico-chimiques de la bentonite

Le travail expérimental s'est effectué selon plusieurs phases pour déterminer l'influence de certains paramètres (temps de contact, quantité d'argile, concentration initiale de Zinc, pH, vitesse d'agitation) sur l'échange du cation Zn^{++} par un type de bentonite Algérienne.

Cependant, avant de procéder à l'échange cationique sur l'argile, il nous a fallu d'abord caractériser l'échantillon utilisé.

L'échantillon d'argile provient de la région de SIG à l'ouest de l'Algérie et se présente sous la forme d'une poudre douce au toucher et de coloration blanche. Pour l'étude de cet échantillon, nous disposons des moyens d'investigation suivants :

- la granulométrie,
- la masse volumique,
- le pH,
- la capacité d'échange total et des cations échangeables,
- l'analyse chimique.

III-1) La granulométrie

L'analyse granulométrique de notre échantillon s'est faite par sédimentométrie. La pipette utilisée est de type ROBINSON (figure N°6). Cette dernière permet de prélever un volume quelconque de suspension à la profondeur désirée sans mettre en mouvement les tranches situées à d'autres profondeurs et qui auraient pu être entraînées par turbulence comme dans le cas d'une pipette normale.

Avant de disperser l'argile, nous avons procédé à l'élimination des matières organiques décelées par un test à l'eau oxygénée 30 volumes. La méthode d'élimination de ces matières est basée sur des réactions d'oxydation de celles-ci en CO_2 et H_2O [77]. Cette opération a été effectuée sous agitation continue et sous une température comprise entre 70 et 100°C. Elle se termine lorsqu'on n'observe plus de bouillonnement au sein de la suspension aqueuse. L'argile tamisée (10g) à 1 mm est ensuite dispersée dans 150 ml d'eau distillée par agitation. Les fractions granulométriques sont alors prélevées à des intervalles de temps connus et des profondeurs bien définies. Il est à noter que ces deux facteurs (temps et profondeur) dépendent des dimensions des particules de la fraction. Signalons qu'il existe des tableaux indiquant les hauteurs de prélèvement ainsi que les temps correspondant [78]. La bonne dispersion des particules a été obtenue par l'ajout d'un volume de 11 ml d'un défloculant qui est le pyrophosphate de Na à 4%. La suspension obtenue est alors portée à ébullition. Après refroidissement, nous avons procédé à la séparation des fractions.

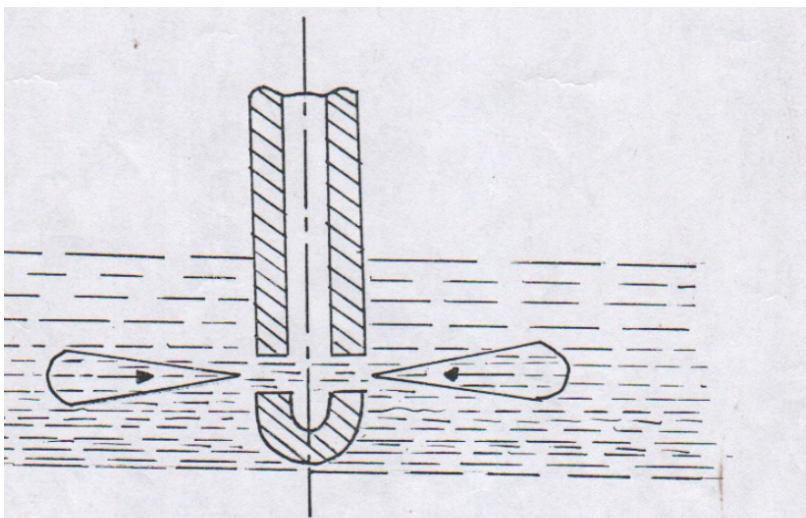


Figure N°6 : Pipette à entrée horizontale.

Chapitre III : Détermination des caractéristiques physico-chimiques de la bentonite

La teneur en % de chacune des tranches prélevées a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$X(\%) = \frac{(m-0.0066).V_0.100}{M.V} \dots\dots\dots(III-1)$$

- avec : M, masse de l'échantillon (g),
- m, masse de la fraction après séchage (g),
- V, volume prélevé (ml),
- 0.0066, masse du défloculant (g),
- V₀, volume de la suspension dans le cylindre (ml).

Le tableau N°2 et la figure N°7 mettent en évidence les résultats obtenus.

Tableau N°2 : composition granulométrique de l'échantillon d'argile

Echantillon d'argile	Répartition des particules argileuses en % en fonction de leurs dimensions en (mm)				
	<10 ⁻³	10 ⁻³ -5 10 ⁻³	5 10 ⁻³ - 10 ⁻²	10 ⁻² - 6 10 ⁻²	6 10 ⁻² - 1
Répartition en %	49.10	28.72	9.93	11.74	0.51
Fractions	1	2	3	4	5

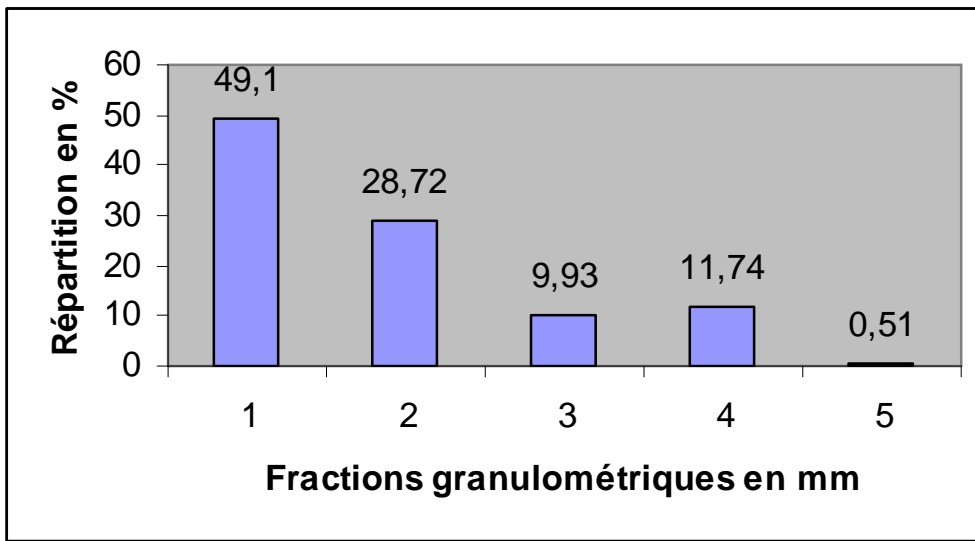


Figure N°7 : composition granulométrique de l'échantillon d'argile.

A travers ces résultats, nous voyons que la fraction inférieure à 0.001 mm prédomine (49.10%). Nous pouvons expliquer cela par la structure phylliteuse de la Montmorillonite. Les liaisons entre les couches ou groupes de couches peuvent être facilement détruites par adsorption, par exemple. Un tel phénomène conduit alors à l'obtention de particules plus fines qui s'hydratent mieux. La suspension obtenue est alors plus stable.

Les bentonites de ROUSSEL et DAR-EMBAREK donnent quant à elles une fraction inférieure à 0.001 mm de 56.44 et 49.80% respectivement. Notre bentonite n'est pas éloignée de celles-ci en terme de granulométrie.

Chapitre III : Détermination des caractéristiques physico-chimiques de la bentonite

Le diamètre de la sphère équivalente « dp », ayant la même surface que la particule argileuse, est défini par formule ci-dessous :

$$dp = \frac{\sum X_i}{\sum \frac{X_i}{d_i}} \quad \dots\dots\dots(III-2)$$

avec : X_i , la fraction massique de produit recueilli entre deux tamis consécutif,
 d_i , le diamètre égal à la moyenne arithmétique de deux diamètres d_a consécutif,
Le résultat obtenu est : **dp = 1.79 10⁻³ mm.**

III-2) La masse volumique

Pour la mesure de la masse volumique, nous disposons des moyens suivants :

- d'un pycnomètre de volume V_T ,
- d'une masse m_B de bentonite broyée et séchée à 105-110 °C,
- et de benzène de masse volumique 0.8814 g/cm³.

Nous avons introduit une masse m_B de bentonite préalablement séchée sous T = 105-110 °C jusqu'à poids constant dans le pycnomètre. Le benzène a été utilisé, à une température expérimentale de 19°C, pour combler le vide existant entre les particules. Nous avons choisi le benzène parce qu'il a la propriété de ne pas mouiller la bentonite. Nous avons opéré sous vide et ce, pour permettre au benzène d'occuper tout le volume offert. Le dégazage se poursuit jusqu'à ce que les bulles d'air disparaissent dans le benzène. Pendant ce temps, il faut veiller à ce que le dégazage soit lent afin d'éviter la cristallisation du benzène.

La masse volumique est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_M = \frac{m_B}{V_T - V_L} = \frac{m_B}{V_T - \frac{m_L}{\rho_L}} \quad \dots\dots\dots(III-3)$$

avec : m_B , masse de bentonite en g,
 m_L , masse de benzène en g,
 ρ_L , masse volumique du benzène à la température d'expérience en g/cm³,
 V_T , volume du pycnomètre en ml.

La valeur obtenue est : **$\rho_M=2.094 \text{ g/cm}^3$** .

D'après les valeurs de masses volumiques trouvées pour la ROUSSEL ($\rho=2.608 \text{ g/cm}^3$), DAR-EMBAREK ($\rho=2.653 \text{ g/cm}^3$), notre argile est relativement plus légère. Cela pourrait s'expliquer par une teneur en carbonates et en alcalins élevée.

III-3) Le pH

Le pH de l'argile a été mesuré par l'emploi d'une électrode en verre, Ag, AgCl. **Le pH trouvé est de 8.**

L'argile utilisée donne une suspension basique. Cette basicité peut être due à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux.

L'activation acide d'une telle argile nécessiterait donc une quantité d'acide importante. Du point de vue technologique, l'activation acide d'une bentonite contenant beaucoup de carbonates provoque la formation d'une épaisse couche de mousse dont l'élimination nécessitera des mesures supplémentaires.

III-4) La capacité d'échange total et des cations échangeables

Les argiles présentent, comme de nombreuses autres substances (résines, gels colloïdaux, etc...), des propriétés d'échange. Ces propriétés de sorption sont directement liées à la structure des composés, en particulier à l'existence de lacunes ou d'espaces vides conduisant à une surface spécifique élevée.

Les argiles peuvent fixer tous les cations. Cependant, il existe un certain ordre d'affinité lié à la fois à la taille et à la charge des ions ($H^+ > Ca^{++} > K^+ > NH_4^+ > Na^+$).

L'argile est caractérisée par deux grandeurs essentielles :

- sa capacité d'échange total (T),
- sa teneur en cations échangeables (S).

(T) est la quantité maximale de cations que peut fixer l'argile. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g de produit,

(S) est la quantité totale des cations effectivement retenus. Elle s'exprime aussi en milliéquivalents pour 100 g de produit. Nous avons toujours $T \geq S$.

La connaissance de tels facteurs est très importante :

- en géologie ; l'état de saturation d'une argile renseigne sur ses origines et sur les conditions de sa formation.
- en agronomie ; la fertilisation des sols est basée sur la fixation par la fraction argileuse de certains ions facilement assimilables par les plantes (K^+ , NH_4^+ ...).
- en céramique ; la nature du cation échangeable d'une argile influe sur sa plasticité.

La détermination de la capacité d'échange total et des cations échangeables nécessite une extraction des cations sorbés sur l'argile. L'échantillon est soumis à une percolation à l'aide d'une solution normale tamponnée d'un sel neutre. Ce sel va se fixer sur l'échantillon et déplacer les cations sorbés qu'il suffira de recueillir et de doser.

Après élimination de l'excès de ce sel, l'opération est suivie d'une seconde percolation à l'aide d'un second sel qui déplacera le précédent et qui sera dosé pour la connaissance de la capacité d'échange totale.

La méthode utilisée est celle de SCHOLLEN BERGER [79]. Cette méthode consiste à déplacer tous les cations par une solution normale d'acétate d'ammonium (PH = 7) dont l'excès est éliminé par une solution d'alcool éthylique à 95%. Dans la seconde percolation, le sel utilisé est le chlorure de potassium 1N. La colonne de percolation est schématisée par la figure 8.

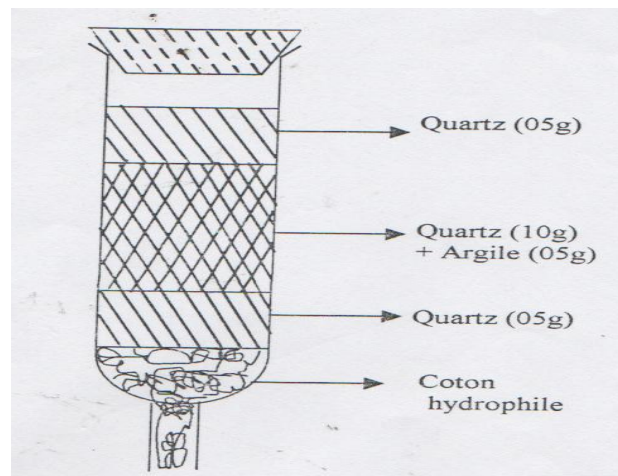


Figure N°8 : Préparation de la colonne de percolation.

Chapitre III : Détermination des caractéristiques physico-chimiques de la bentonite

Les éléments décelés lors de la première percolation sur l'échantillon de bentonite sont: Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ . Ces éléments ont été dosés par absorption atomique. L'ammonium recueilli, au cours de la seconde percolation, est distillé dans un appareil de BUCKIE et recueilli dans une solution d'acide borique. Le borate d'ammonium formé est titré par l'acide sulfurique.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 3.

Tableau N°3 : Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon de bentonite.

ELEMENT	ECHANTILLON meq/100g
Na^+	34.08
K^+	4.90
Ca^{++}	69.12
Mg^{++}	26.30
S	134.40
T	136.20

La capacité d'échange total (T) est supérieure à la somme des cations échangeables (S). La différence (T-S) est de 1.8 meq/100g de produit sec.

Cette différence (T-S) peut être due :

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

Le calcium est l'élément échangeable prépondérant dans la bentonite étudiée ($\text{Ca}^{++} = 69.12$ meq/100g de produit sec). Cette quantité est de 2.63 fois plus grande que celle du magnésium (26.30 meq/100g de produit sec). Pour les cations monovalents, nous constatons que Na^+ est en quantité 6.95 fois plus importante que K^+ .

Les éléments échangeables prépondérants dans l'échantillon de bentonite sont donc le **Calcium** et le **Sodium**.

III-5) La composition chimique

L'analyse chimique a pour but de déterminer la teneur en SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , etc...

- la silice totale a été dosée par gravimétrie après fusion au carbonate de sodium à 900°C et ce, pendant 10 à 15 minutes,
- le calcium a été déterminé par complexométrie à l'E.D.T.A (acide éthylène diamine tétracétique après) élimination du fer sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ avec du NH_4OH ,
- le magnésium, le fer, l'aluminium ont aussi été dosés par complexométrie à l'E.D.T.A,
- le sodium et potassium ont été déterminés par spectrophotométrie à flamme, le titane par colorimétrie de l'ion pertitanique à l'eau oxygénée,
- le phosphore a été dosé par colorimétrie du complexe phosphomolybdique,
- la perte au feu a été obtenue par calcination de l'échantillon à 1000°C et ce, jusqu'à poids constant.

Elle comprend :

- H_2O (de la phase argileuse),
- CO_2 (provenant de la décomposition des carbonates),
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (provenant de la décomposition des matières organiques).

Les résultats trouvés reportés dans le tableau 4 :

Tableau N°4: Composition chimique de la bentonite à l'état naturel.

ECHANTILLON DE BENTONITE	
Composition chimique (%)	
SiO ₂	67.07
Al ₂ O ₃	12.81
Fe ₂ O ₃	1.43
CaO	2.64
MgO	2.01
K ₂ O	0.56
Na ₂ O	1.37
P ₂ O ₅	0.07
TiO ₂	0.20
SO ₃	0.10
PAF	11.47
TOTAL	99.73

On déduit de l'examen des résultats regroupés dans le tableau 4 que :

- l'analyse chimique donne la composition globale de l'échantillon d'argile,
- l'échantillon d'argile est un silicate à tendance aluminocalcique,
- la valeur du rapport SiO₂/Al₂O₃ de la bentonite est élevée (5.23). Cela peut s'expliquer par la forte teneur en SiO₂ (silice libre). Certains auteurs [30] présentent ce rapport comme étant l'indice caractéristique de la Montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5.5,
- la perte à feu de l'échantillon de bentonite est relativement faible. Cela peut s'expliquer par une faible adsorption d'eau (bentonite sous forme calcique).

III-6) Conclusion

Les résultats de l'étude de l'échantillon d'argile conduisent aux remarques suivantes :

- ✓ les minéraux argileux sont caractérisés par la finesse de leurs particules. L'idée essentielle que nous pouvons tirer de l'analyse granulométrique, est que l'échantillon considéré est constitué en grande partie de minéraux argileux,
- ✓ la masse volumique est relativement faible (2.094 g/cm³). Cela peut être dû à une concentration élevée en carbonates,
- ✓ la détermination des cations échangeables montre que les éléments échangeables prépondérants sont le calcium et le sodium,
- ✓ la valeur du pH de la suspension argileuse (pH = 8) peut être attribuée à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux.

Chapitre IV

The image features the text 'Chapitre IV' in a bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum: 'C' is magenta, 'h' is red, 'a' is orange, 'p' is yellow, 'i' is light green, 't' is green, 'r' is teal, 'e' is blue, and 'IV' is purple. The text is rendered with a slight 3D effect, as evidenced by a soft, grey shadow cast beneath the letters, giving it a sense of depth against the plain white background.

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

IV-1) Généralités sur le Zinc

Le Zinc tire son nom du mot allemand « ZINK » qui lui a été donné par confusion avec l'étain « ZINN ».

A l'état solide, sa structure est hexa compacte. Le Zinc n'est pas assimilable à une sphère mais à un ellipsoïde allongé dans le sens de l'axe « C ». Son rayon atomique est de 1.35 \AA , sa densité de 7.14 et poids atomique de 65.38. Son numéro atomique étant de 30, sa structure fondamentale est $1s^2; 2s^2 2p^6; 3s^2, 3p^6, 3d^{10}; 4s^2$.

L'ion Zinc Zn^{++} a comme rayon moyen 0.83 \AA . Petit et chargé, il sera centre coordinateur d'ions ou de molécules polaires. Il formera des hydrates et des complexes.

Du point de vue biologique, le Zinc est un élément important. En fait, il est indispensable à la vie. Les quantités journalières recommandées en Zinc sont de 10 mg chez les enfants (1-10 ans), 12 mg chez la femme et 15 mg chez l'homme. L'eau renferme en moyenne 5 ppm. Quand elle est chargée d'oxygène, elle peut dissoudre le Zinc des tuyaux en Laiton. Quoique l'eau de mer n'indique en moyenne que 0.08 ppm, on trouve jusqu'à 1200 ppm dans le hareng, 100 ppm dans le homard et jusqu'à 1900 à 2000 ppm dans certaines huîtres. Le Zinc est indispensable également à la croissance des plantes.

Cependant, il est relativement toxique. Les normes admises par l'OMS [80] sont :

- Eau potable : 5 mg/l,
- Compartiment aquatique : 8 $\mu\text{g/l}$,
- Compartiment terrestre : 21 mg/Kg sol sec.

IV-2) Fixation du zinc sur la bentonite

Dans ce chapitre, nous avons étudié la fixation du zinc sur de la bentonite naturelle. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé des solutions artificielles préparées au laboratoire à partir de sels de chlorure de zinc. La méthode que nous avons adoptée pour doser le zinc est celle par absorption atomique.

Dans des erlens de 250cm^3 fermés par des bouchons en caoutchouc et disposés sur des plaques magnétiques, nous introduisons une masse déterminée de bentonite et la solution à traiter. L'agitation de la suspension est assurée par un barreau magnétique. Au bout d'un temps « t », l'échantillon est filtré sur filtre plissé jusqu'à l'obtention du volume désiré de filtrat puis analysé.

IV-2-1) Fixation du zinc en fonction du temps de contact

a. Expériences

Nous avons étudié le temps nécessaire pour une fixation de zinc maximum sur la bentonite à l'état naturelle, préalablement broyée, tamisée à $100\mu\text{m}$ et séchée à $105-110^\circ\text{C}$. Pour ce faire, nous avons adopté pour le facteur considéré, les valeurs suivantes :

- Temps de contact (mn) : 0.5-1-5-10-15-20-30-40-60-120-180-240-300-480-960-1440.

Ces valeurs ont été expérimentées avec des solutions aqueuses de chlorure de zinc. Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes :

$$V_{\text{solution de Zinc}} = 200 \text{ ml,}$$

$$T_{\text{expérience}} = 19^\circ\text{C,}$$

$$M_{\text{bentonite}} = 1\text{g,}$$

$$\text{Vitesse d'agitation} = 250 \text{ tours/min,}$$

$$\text{PH}_i = 7.6,$$

$$\text{Concentration initiale en } \text{Zn}^{2+} : 100 \text{ mg/l.}$$

Les résultats de nos essais regroupés dans le tableau N°5 sont représentés graphiquement par les courbes des figures N°9 et N°10.

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

Tableau N°5 : Fixation du cation Zn⁺⁺ de concentration initiale de 100mg/l sur la bentonite naturelle de Sig en fonction du temps de contact

Temps (mn)	C _t (mg/l)	Q _t (mg/g)	Taux d'élimination E(%)
0	100	0	0
0.5	96.35	0.73	3.65
1	91.10	1.78	8.90
5	54.15	9.17	45.85
10	49.40	10.12	50.60
15	39.00	12.20	61.00
20	37.10	12.58	62.90
30	34.65	13.07	65.35
40	32.15	13.57	67.85
60	30.60	13.88	69.40
120	30.53	13.89	69.47
180	30.52	13.89	69.48
240	30.52	13.89	69.48
300	30.52	13.89	69.48
480	30.52	13.89	69.48
960	30.52	13.89	69.48
1440	30.52	13.89	69.48

Le calcul de la quantité de zinc fixée sur la bentonite (Q_t en mg/g) et du taux d'élimination (E en%) s'est fait sur la base des équations ci-dessous.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{M_{bentonite}} \dots\dots\dots(IV-1)$$

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \dots\dots\dots(IV-2)$$

avec : C_t : concentration en Zn²⁺ de la solution à l'instant « t » en mg/l,
 C₀ : concentration initiale en Zn²⁺ de la solution C₀= 100 mg/l,
 V : volume de la solution de Zinc (l)
 M_{bentonite} : quantité de bentonite utilisée (g).

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

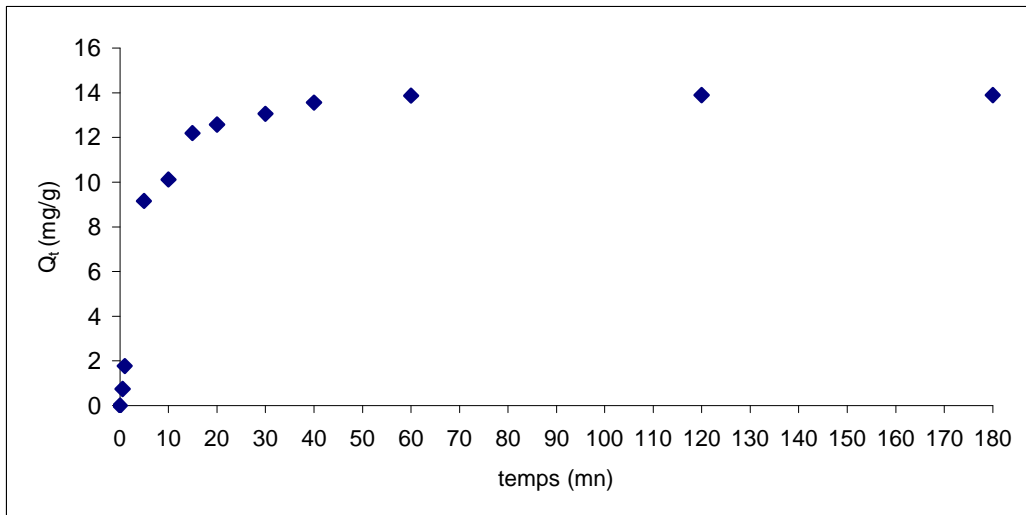


Figure N°9: Evolution de la capacité d'échange en fonction du temps.

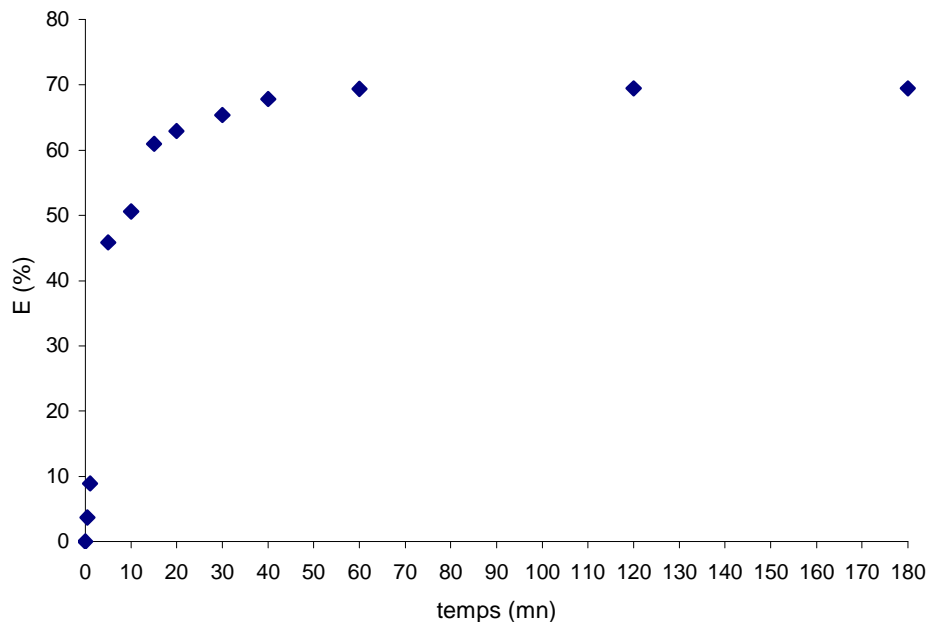


Figure N°10 : Evolution du taux d'élimination en fonction du temps

Les figures N°9 et N°10 représentent l'allure de la cinétique d'échange du cation Zn^{++} à la concentration de 100mg/l. Il ressort, des figures N°9 N°10, les points suivants :

- l'équilibre d'échange est rapidement atteint,
- il existe deux phases :
 - la première phase est très courte et est caractérisée par un taux d'élimination très important. En effet, au bout de 05 minutes de contact, la bentonite a retenu près de 50% de zinc.
 - la deuxième phase, relativement longue, est caractérisée par un taux d'élimination qui progresse lentement jusqu'à la saturation. Nous remarquons que pour des temps de contact plus longs, la quantité de zinc fixée sur la bentonite augmente très lentement. Ceci était prévisible étant donné que le plus grand nombre de positions d'échange dans l'argile a été occupé durant les cinq premières minutes de contact.

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

Au-delà de 180 minutes, nous n'observons pas de changement dans la quantité de zinc fixée sur la bentonite. Cela voudrait dire peut être que l'échange ne se fait plus ou encore que la quantité est nulle par suite d'une fixation d'ions Zn^{++} équilibrée par un passage en solution.

Cette cinétique d'échange est rapide d'une part, du fait d'une diffusion relativement bonne du cation Zn^{++} (de la solution vers la couche de liquide entourant la particule argileuse, de la couche limite vers le grain échangeur et dans le grain échangeur) et d'autre part, du fait des dimensions du cation Zn^{++} sous forme hydratée (près de $4A^\circ$). De telles molécules peuvent donc pénétrer dans la zone entre les feuillets de la montmorillonite dont la distance peut varier de $5A^\circ$ (état anhydre) à $20A^\circ$ (état hydraté) et se fixer sur l'argile. La bentonite utilisée étant une argile dont les cations échangeables sont le calcium et le sodium, cette fixation se fera en premier lieu et simultanément sur les positions d'échange initialement occupées par les cations Na^+ et Ca^{++} . L'échange entre les cations Zn^{++} et Na^+ sera facile. Ceci étant dû principalement à la différence du nombre de charge de ces deux cations. Du point de vue valence et dimension, les cations Zn^{++} et Ca^{++} sont presque équivalents, on peut donc s'attendre, si l'on ne tient pas compte de la concentration en Zn^{++} , à un échange entre-eux plus difficile. Zn^{++} peut aussi s'échanger avec d'autres cations tels que Mg^{++} , K^+ , Al^{3+} .

b. Modèle cinétique

L'étude cinétique est d'une grande importance pour définir l'efficacité d'un processus. Dans cette étape, nous supposons que les résistances aux transferts de masse externes et internes sont insignifiantes. [81, 82]

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

b.1. la cinétique est de pseudo 1^{er} ordre

Elle obéit alors à l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \dots\dots\dots(IV-3)$$

avec : k_1 : constante de vitesse (min^{-1}),
 q_t : capacité d'échange à l'instant « t » (mg/g)
 q_e : capacité d'échange à l'équilibre (mg/g).

En intégrant l'équation ci-dessus et en tenant compte des conditions initiales, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} &= \int_0^t k_1 * dt \\ \Rightarrow [-Ln(q_e - q_t)]_0^{q_t} &= [k_1 * t]_0^t \\ \Rightarrow -Ln(q_e - q_t) + Lnq_e &= k_1 * t \\ \Rightarrow Ln(q_e - q_t) &= Lnq_e - k_1 * t \\ \Rightarrow \log(q_e - q_t) &= \log q_e - \frac{k_1}{2.3} * t \dots\dots\dots(IV-4) \end{aligned}$$

Cette équation est la formulation d'une cinétique de pseudo 1^{er} ordre selon Lagergreen [83]. Traçons maintenant la courbe correspondant à l'équation suivante : $\log[q_e/(q_e - q_t)] = f(t)$ (Tableau N°6, figure N°11)

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

Tableau N°6 : Résultats des calculs pour la vérification d'une cinétique de pseudo-1^{er} ordre

temps (mn)	Log(qe/qe-qt)
0	0
0.5	0.023
1	0.059
5	0.468
10	0.566
15	0.915
20	1.025
30	1.228
40	1.637
60	3.143

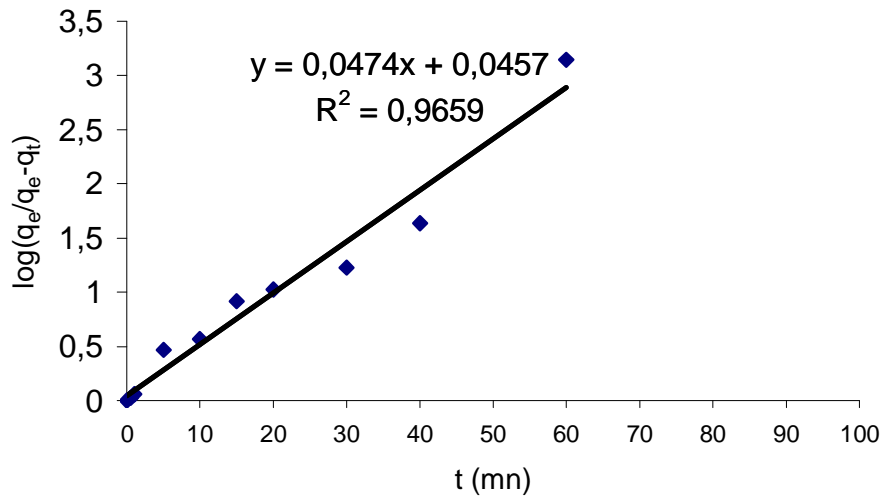


Figure N° 11 : $\log[q_e/(q_e - q_t)] = f(t)$

b.2. La cinétique est de 2^{ème} ordre

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

$$\frac{dq}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (IV-5)$$

En Intégrant l'équation ci-dessus, nous obtenons

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 &\Rightarrow \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 * dt \\ \Rightarrow \int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} &= \int_0^t k_2 * dt \\ \Rightarrow \left[\frac{1}{q_e - q_t} \right]_0^{q_t} &= [k_2 * t]_0^t \\ \Rightarrow \frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} &= k_2 * t \end{aligned}$$

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{q_t}{(q_e - q_t) * q_e} &= k_2 * t \\ \Rightarrow q_t &= q_e^2 * k_2 * t - q_e * q_t * k_2 * t \\ \Rightarrow q_t (1 + k_2 q_e t) &= k_2 q_e^2 t \\ \Rightarrow q_t &= \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \\ \Rightarrow \frac{1}{q_t} &= \frac{1 + q_e * k_2 * t}{q_e^2 * k_2 * t} \\ \Rightarrow \frac{1}{q_t} &= \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t} + \frac{1}{q_e} \\ \Rightarrow \frac{t}{q_t} &= \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots(IV-6) \end{aligned}$$

Traçons maintenant la courbe correspondant à l'équation suivante $\frac{t}{q_t} = f(t)$ (tableau N°7, figure N°12)

Tableau N°7: Résultats des calculs pour la vérification d'une cinétique de second ordre

Temps (mn)	t/q _t
0.5	0.685
1	0.562
5	0.545
10	0.988
15	1.229
20	1.589
30	2.295
40	2.947
60	4.323
120	8.639
180	12.958
240	17.278
300	21.598
480	34.557

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

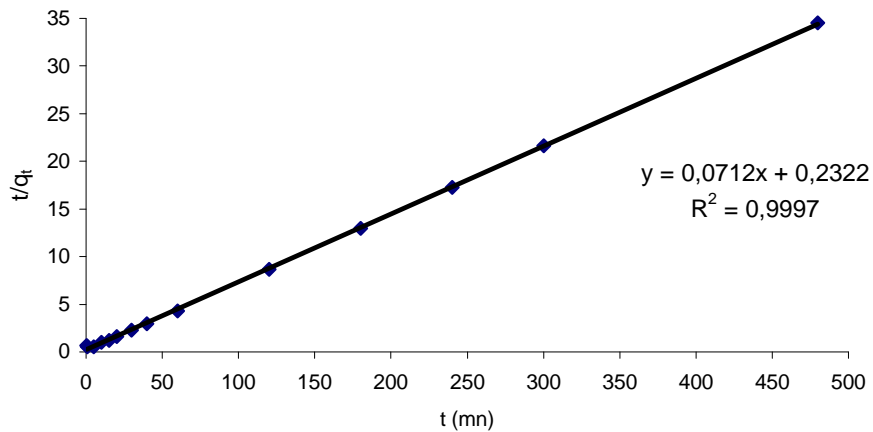


Figure N°12: $t/q_t = f(t)$

Compte tenu de ces deux allures de courbe, il est clair que la cinétique d'échange du cation Zn^{++} sur la bentonite de Sig penche vers le second ordre. Le tableau N°8 regroupe les valeurs des constantes de vitesse trouvées.

Tableau N°8 : Valeur des constantes de vitesse

	Réaction du 1 ^{er} ordre		Réaction du second ordre	
	k_1 (mn ⁻¹)	R^2	k_2 (mn ⁻¹)	R^2
Cation Zn^{++}	$1.09 \cdot 10^{-1}$	0.9659	$2.18 \cdot 10^{-2}$	0.9997

c. Modèle diffusionnel

c.1 Détermination du coefficient de transfert de masse externe

La concentration à la surface du matériau dépendra de la diffusion à travers la couche limite. Le modèle proposé par Weber et Morris [84], Mc Kay et Poots [85], McKay et al [86] a été choisi. Ce modèle suppose que la concentration du métal à la surface (C_s) est négligeable à $t=0$, et par conséquent la diffusion intraparticulaire est négligeable. Le coefficient de transfert de matière est alors défini par la relation :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta A(C - C_s) \quad \dots\dots\dots(IV-7)$$

avec :

C : La concentration du soluté dans le liquide (g/m^3),

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

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

$$A = \frac{6}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad \dots\dots\dots(IV-8)$$

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

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

C_0 : La concentration initiale du soluté dans la solution (mg/l),

C_B : La concentration de la bentonite ($g \cdot l^{-1}$),

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

Q_t nous l'avons défini comme étant égal à

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{M_{bentonite}} \dots\dots\dots(IV-1)$$

En dérivant la première équation (IV-7) et en utilisant l'équation (IV-1) et (IV-8), nous aboutissons à :

$$\frac{dC}{dt} = -\beta.S.(C - C_s) \dots\dots\dots(IV-9)$$

Avec S : La surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m^{-1}). Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$S = \frac{6C_B}{d_p \cdot \rho_{app}} \dots\dots\dots(IV-10)$$

où d_p : Le diamètre de la particule (m),

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

C_B : concentration de la bentonite ($g.m^{-3}$)

A $t \rightarrow 0$, $C_s \rightarrow 0$ et $C = C_0$, l'équation (IV-8) devient :

$$\left[\frac{dC}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -\beta S C_0 \dots\dots\dots(IV-11)$$

Le terme $\beta.S$ est déterminé à partir de la pente de la courbe (C/C_0) à $t \rightarrow 0$

$$\frac{C}{C_0} = -\beta.S.t \dots\dots\dots(IV-12)$$

Les caractéristiques de la bentonite dont nous avons besoin pour déterminer le coefficient de transfert de masse externe figurent dans le tableau N°9 ci-dessous.

Tableau N°9 : Caractéristiques de la bentonite

Masse volumique (g/cm^3)	d_p (m)	S (m^{-1})
2.094	10^{-4}	143.27

Le tracé de la courbe C/C_0 en fonction du temps (figure N°13) pour le cation Zn^{++} nous a permis d'accéder à la valeur du coefficient de transfert de masse externe β .

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

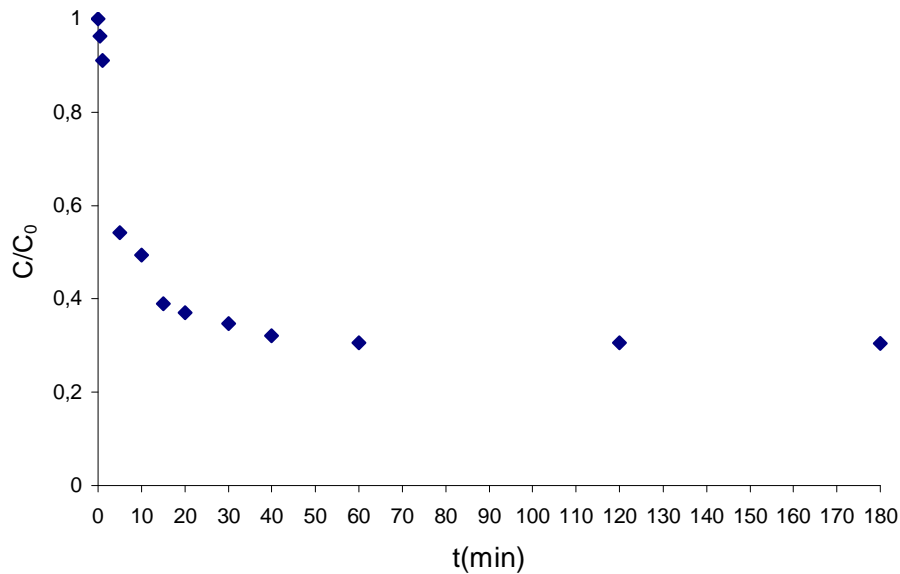


Figure N°13: Variation de C/C₀ en fonction du temps

En déterminant la pente à l'origine de la courbe de la figure N°13, nous obtenons comme valeur du coefficient de transfert de masse externe :

$$\beta = 3.08 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$$

c.2 Modèle de transfert de matière intraparticulaire

Pour un grain poreux, les ions de tailles inférieures à celles des pores peuvent migrer à l'intérieur du grain. Le transport sera donc dépendant de la diffusivité moléculaire des ions et des caractéristiques des pores. La diffusion obéit à la deuxième loi de Fick. Dans ce travail, les modèles choisis se réfèrent aux théories développées par Weber et Morris [84] et Urano et Tachikawa [87].

A partir du modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [84], le coefficient de diffusion intraparticulaire est calculé pour les temps courts, à partir de l'équation suivante :

$$q = K_w t^{0.5} \dots\dots\dots (IV-13)$$

où q : La quantité en (mg) du métal échangé par (g) de bentonite (mg/g),
 K_w : Coefficient de diffusion global dans la particule solide (mg.g⁻¹.s^{-1/2}).

$$K_w = \left(\frac{12q_e}{d_p} \right) \left(\frac{D_w}{\pi} \right)^{0.5} \dots\dots\dots (IV-14)$$

où D_w : Coefficient de diffusion intraparticulaire (m².s⁻¹).

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

Une autre équation développée par Urano et Tachikawa [87], est proposée. La cinétique d'échange est modélisée par l'équation suivante :

$$-\text{Log}_{10} \left[1 - \left(\frac{q}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{4\pi^2 D_u t}{2.3 d_p^2} \dots\dots\dots(\text{IV-15}).$$

où D_u : le coefficient de diffusion intraparticulaire ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Pour l'estimation du coefficient de diffusion interne, nous émettons l'hypothèse que la résistance externe est négligeable, compte tenu de la vitesse d'agitation choisie dans toutes les expériences et seule la diffusion interne contrôle le processus. Dans ce cas, nous appliquons les équations mathématiques relatives à la diffusion dans une sphère.

En appliquant le modèle Weber et Morris [84], le coefficient de diffusion intraparticulaire D_w a été déterminé en traçant (q/q_e) en fonction de $t^{0.5}$. Le tableau N°10 et la figure N°14 illustrent les résultats obtenus dans ce sens.

Tableau N°10 : Evolution de q/q_e en fonction de la racine carré du temps

$t^{0.5}$	q/q_e
0.000	0.000
0.707	0.053
1.000	0.128
2.236	0.660
3.162	0.728
3.873	0.878
4.472	0.905
5.477	0.941
6.325	0.976
7.746	0.999
10.954	1
13.416	1
15.492	1
17.321	1
21.909	1
30.984	1
37.947	1

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

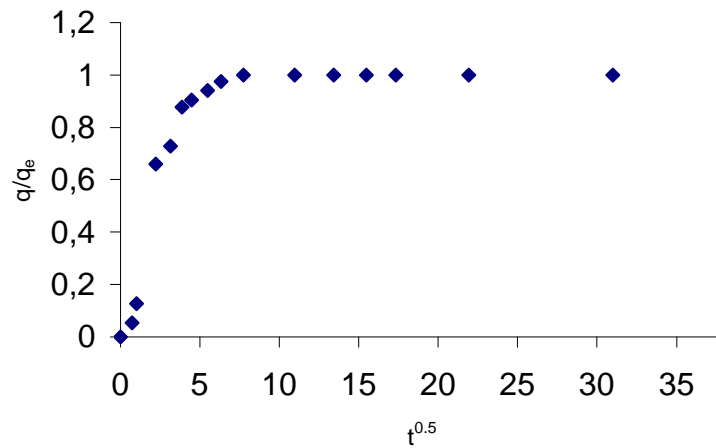


Figure N° 14: Variation de q/q_e en fonction du temps

En calculant la pente à l'origine, nous obtenons D_w .

$$D_w = 0.29 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Si l'on applique le deuxième modèle, le coefficient de diffusion intraparticulaire D_u est obtenu en traçant $-\log_{10} [1-(q/q_e)^2]$ en fonction du temps (Tableau N° 11, figure N° 15).

Tableau N° 11 : Evolution de $-\log_{10} [1-(q/q_e)^2]$ en fonction du temps

Temps (mn)	Q_t (mg/g)	$-\log_{10} [1-(q/q_e)^2]$ (10^2)
0	0	0
0,5	0,73	0,120
1	1.78	0,719
5	9.17	24,860
10	10.12	32,867
15	12.20	64,104
20	12.58	74,538
30	13.07	94,087
40	13.57	134,15
60	13.88	284,183

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

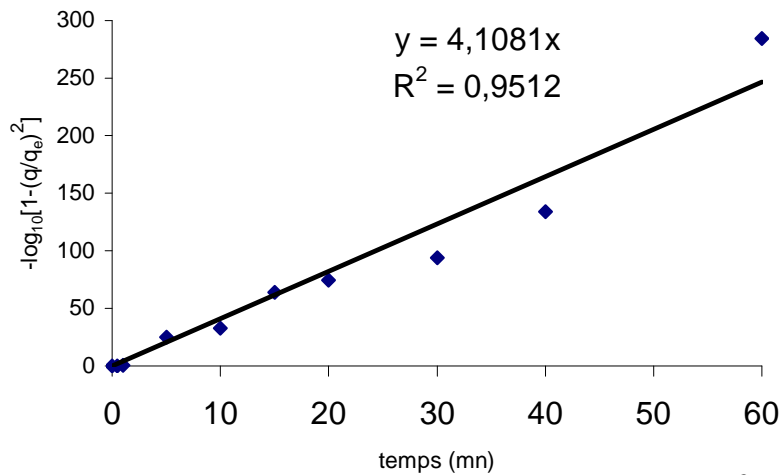


Figure N°15 : Variation de $-\log_{10} [1-(q/q_e)^2]$ en fonction du temps

Le coefficient de transfert intraparticulaire D_u trouvé prend la valeur suivante :

$$D_u = 2.4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

Le tableau N°12 regroupe les valeurs des coefficients de diffusion trouvés.

Tableau N°12 : Valeur des coefficients de diffusion

Cation	β ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) (Coefficient de diffusion externe)	D_w (m^2s^{-1}) selon Weber et Morris (Coefficient de diffusion interne)	D_u (m^2s^{-1}) selon Urano et Tachikawa (Coefficient de diffusion interne)
Zn^{++}	$3.08 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$

La comparaison des valeurs de coefficient de diffusion externe et interne montre que la résistance au transfert de masse externe est négligeable.

IV-2-2) Fixation du zinc en fonction de la concentration en bentonite

L'étude de l'influence de la concentration en bentonite a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en métal $C_0=100$ mg/l,
- Volume de la solution métallique $V= 200$ ml,
- Vitesse d'agitation $\omega = 250$ tours/min,
- Durée d'agitation $t = 3$ heures,
- Concentration de bentonite $C_m=0.5$ g/l à 50 g/l.
- $T_{\text{expérience}} = 19^\circ\text{C}$,
- $\text{pH}_i = 7,6$
- $d_p = 100\mu\text{m}$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N°13 et schématisés par la figure N°16.

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

Tableau N°13 : Evolution de capacité d'échange en fonction de la concentration en bentonite

Concentration en bentonite (g/l)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
0	100	0
0.5	61,60	7,68
1	53,00	9,40
1,5	49,26	10,15
2,5	37,44	12,51
3,5	32,40	13,52
5	30,52	13,89
10	30,50	13,90
15	30,50	13,90
25	30,49	13,90
50	30,51	13,90

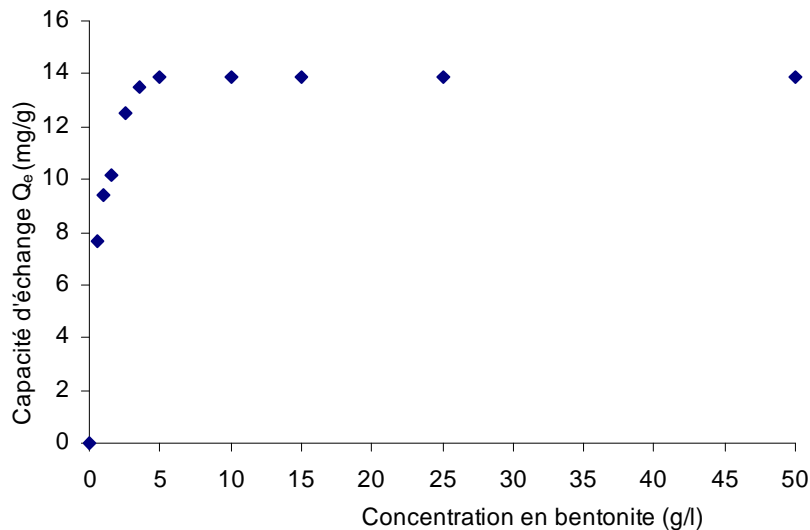


Figure N°16: Evolution de la capacité d'échange en fonction de la concentration en bentonite

Cette figure montre que l'augmentation de la concentration en bentonite influe positivement sur le taux d'élimination des ions Zn⁺⁺ de la solution jusqu'à une valeur de 5 g/l. Au delà de cette valeur, nous constatons qu'il n'y a pas d'amélioration de la quantité échangée en ions Zn⁺⁺. La bentonite a atteint le degré de saturation.

IV-2-3) Fixation du zinc en fonction de la concentration initiale en cations Zn⁺⁺

Afin de déterminer l'efficacité d'échange de la bentonite naturelle en notre possession vis à vis du Zinc, nous allons déterminer le comportement de cette argile en fonction des différentes concentrations initiales en métal. Les résultats sont obtenus après avoir adopté les conditions opératoires suivantes :

- V_{solution de Zinc} = 200 ml,
- pH = 7.6,
- Temps de contact = 3 heures,

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

- Vitesse d'agitation = 250 tours/min,
- $C_{\text{bentonite}} = 5 \text{ g/l}$,
- $T_{\text{expérience}} = 19^\circ\text{C}$.

Pour le paramètre étudié, les valeurs choisies s'échelonnent entre 10 et 300 mg/l. Les calculs effectués ainsi que leur représentation graphique sont mis en évidence par le tableau N°14 et la figure N°17.

Tableau N°14 : Evolution de la capacité d'échange de la bentonite en fonction de la concentration initiale en Zinc

$C_0(\text{Zn}^{++}) \text{ (mg/l)}$	$C_e \text{ mg/l}$	$Q_e \text{ (mg/g)}$
10	1.46	1.708
20	4.06	3.188
30	7.31	4.538
40	10.32	5.936
50	13.35	7.330
60	16.48	8.704
70	20.28	9.944
80	24.00	11.200
100	30.64	13.872
200	130.25	13.950
300	229.95	14.010

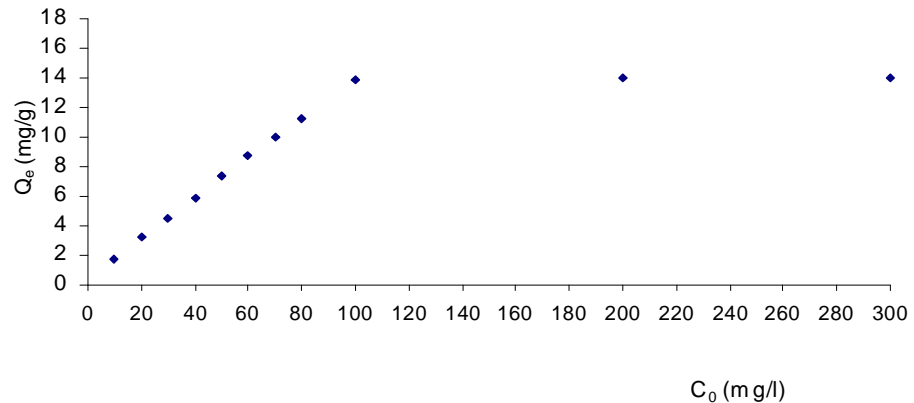


Figure N°17 : Influence de la concentration initiale en Zn^{++} sur la capacité d'échange de la bentonite

Compte tenu des résultats obtenus, nous constatons que la capacité d'adsorption de l'argile augmente avec l'accroissement de la concentration initiale en métal et ce, jusqu'à une valeur de 100mg/l. Au-delà de cette valeur, pour la quantité de bentonite utilisée ($C_B = 5\text{g/l}$), aucun changement dans la capacité sorptionnelle n'est enregistré. Il faudrait peut être augmenter alors la quantité de sorbant pour modifier l'allure de la courbe.

IV-2-4) Analyse des isothermes d'adsorption

Dans un souci d'optimiser les paramètres du processus d'échange, nous avons tenté de modéliser les courbes d'équilibre que nous avons obtenues. Pour cela, nous avons représenté les variations de la quantité d'échange en ions Zn^{++} Q_e en fonction de leur concentration à l'équilibre C_e (tableau N°15 Figure N°18). Deux équations d'isothermes ont été testées (tableau N°16 et figures N°19 et N°20). Il s'agit notamment celles de Langmuir et de Freundlich.

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

Tableau N°15 : Evolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre

C_e mg/l	Q_e (mg/g)
1.46	1.708
4.06	3.188
7.31	4.538
10.32	5.936
13.35	7.330
16.48	8.704
20.28	9.944
24.00	11.200
30.64	13.872
130.25	13.950
229.95	14.010

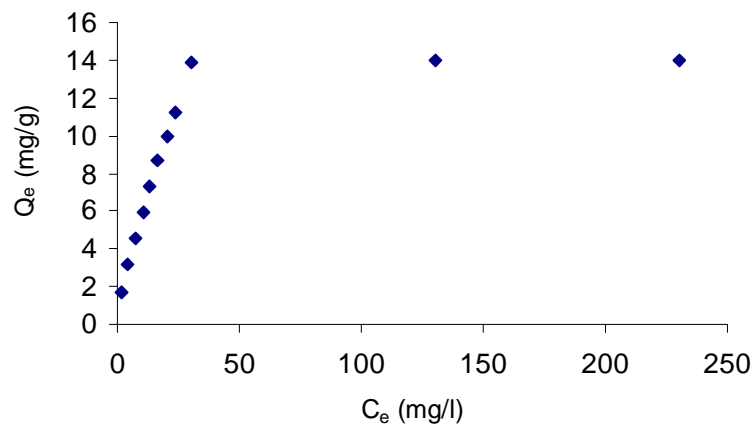


Figure N°18: Donnée d'équilibre d'échange des ions Zn^{++} sur la bentonite naturelle

a. Le modèle de Langmuir

Ce modèle est basé sur l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \dots\dots\dots(IV-16)$$

- où Q_e : Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de bentonite à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$),
- Q_m : Quantité maximale d'ions métalliques adsorbée par unité de masse de bentonite ($mg \cdot g^{-1}$),
- C_e : Concentration d'adsorption à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$),
- b : Constante qui est relative à l'affinité des sites d'adsorption ($l \cdot mg^{-1}$).

Cette équation peut être simplifiée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{C_e}{Q_m} \dots\dots\dots(IV-17)$$

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

b. Le modèle de Freundlich

L'équation du modèle prend la forme suivante :

$$Q_e = k_F \cdot C_e^n \dots\dots\dots(IV-18)$$

avec : K_F et n des constantes caractéristiques de l'équation de Freundlich. Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln k_F + n \cdot \ln C_e \dots\dots\dots (IV-19).$$

Tableau N° 16 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich du Zinc pour une bentonite naturelle

C _e mg/l	Q _e (mg/g)	Langmuir	Freundlich	
		C _e /Q _e	lnC _e	lnQ _e
1.46	1.708	0.855	0.378	0.535
4.06	3.188	1.273	1.401	1.159
7.31	4.538	1.611	1.989	1.512
10.32	5.936	1.738	2.334	1.781
13.35	7.330	1.821	2.592	1.992
16.48	8.704	1.893	2.802	2.164
20.28	9.944	2.039	3.009	2.297
24.00	11.200	2.143	3.178	2.416
30.64	13.872	2.208	3.422	2.629
130.25	13.950	9.337	4.869	2.635
229.95	14.010	16.413	5.438	2.639

Les représentations des isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été faites respectivement sur la base de l'utilisation de la transformation linéaire de l'équation de Langmuir ($C_e/Q_e=f(C_e)$) :figure N°19) et sur la base du tracé de $\ln Q_e=f(\ln C_e)$ (figure N°20).

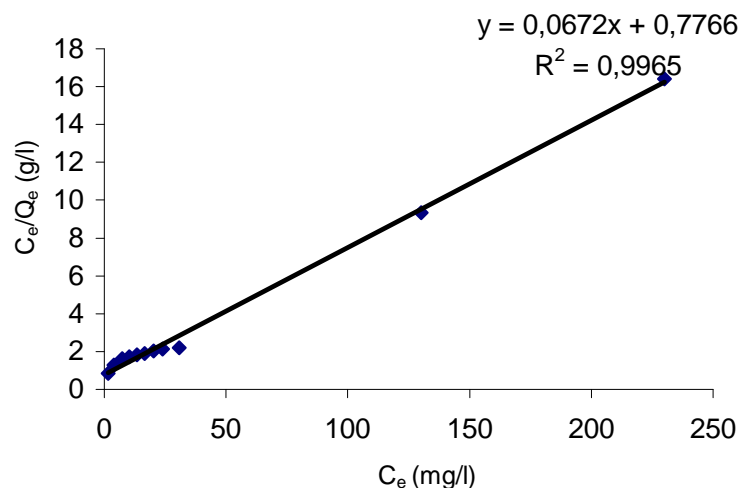


Figure N°19: Isotherme de Langmuir du Zn⁺⁺ pour une bentonite naturelle

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

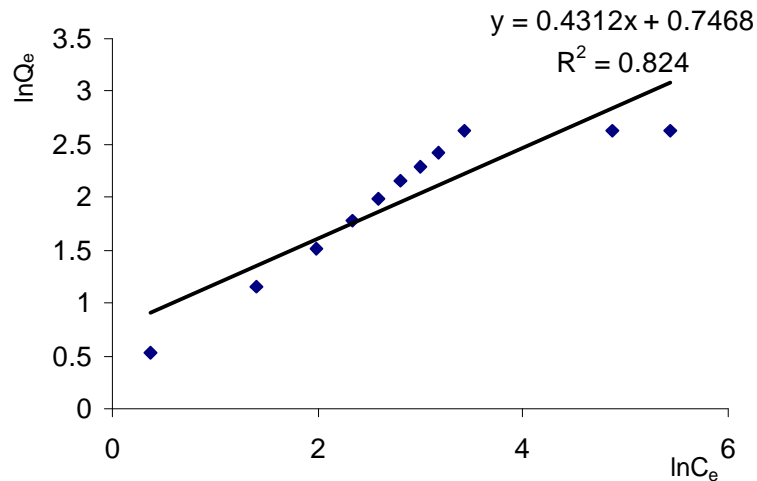


Figure N°20: Isotherme de Freundlich du Zn²⁺ pour une bentonite naturelle

Les paramètres caractérisant les modèles de Langmuir et de Freundlich sont rassemblés dans le tableau N°17.

Tableau N° 17 : Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich

		Bentonite naturelle	
		Cation Zn ²⁺	
Langmuir	Q _m (mg/g)	14.88	
	b	0.0865	
	R ²	0.9965	
Freundlich	K _F	2.110	
	n	0.4312	
	R ²	0.8240	

Il ressort des figures 19 et 20 que c'est l'équation de Langmuir qui modélise au mieux le contact solution métallifère-argile choisie. La figure N°21 qui représente la comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec ceux donnés par les modèles d'adsorption avec lesquels nous avons travaillé confirme notre conclusion donnée ci-dessus.

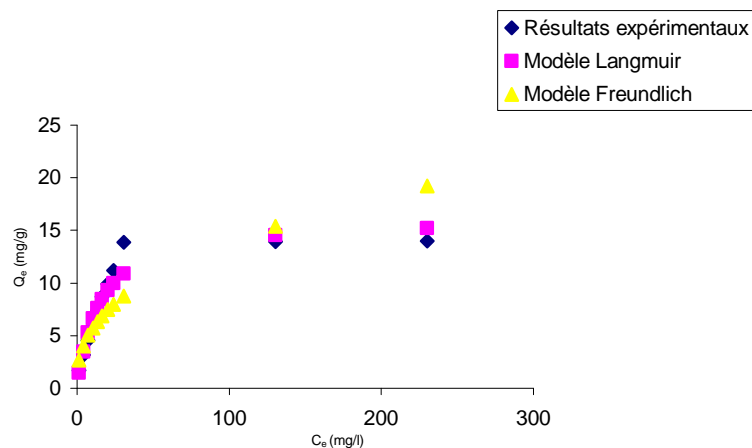


Figure N°21: Donnée d'équilibre d'échange des ions Zn²⁺ sur la bentonite naturelle

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

IV-2-5) Effet du pH sur la rétention du Zinc

Pour déterminer l'influence du pH sur la capacité de sorption de la bentonite, des solutions ont été préparées à différents pH : de la valeur 2.32 à la valeur 9.37 et ce, avant addition de l'argile.

Les conditions expérimentales choisies ont été les suivantes :

$V_{\text{solution de Zinc}} = 200 \text{ ml}$,

Temps de contact = 3 heures,

$T_{\text{expérience}} = \text{température ambiante}$,

Vitesse d'agitation = 250 tours/min,

$M_{\text{bentonite}} = 1 \text{ g}$

Concentration initiale en Zn^{2+} de la solution $C_0 = 100 \text{ mg/l}$.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N°18 et représentés graphiquement par les figures N°22 et N°23.

Tableau N° 18 : Evolution de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination en fonction de pH

pH	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)	E (%)
2.32	70.50	5.900	29.50
3.08	72.02	5.596	27.98
3.70	52.43	9.514	47.57
5.65	47.00	10.600	53.00
7.42	34.00	13.200	66.00
9.37	32.78	13.444	67.22

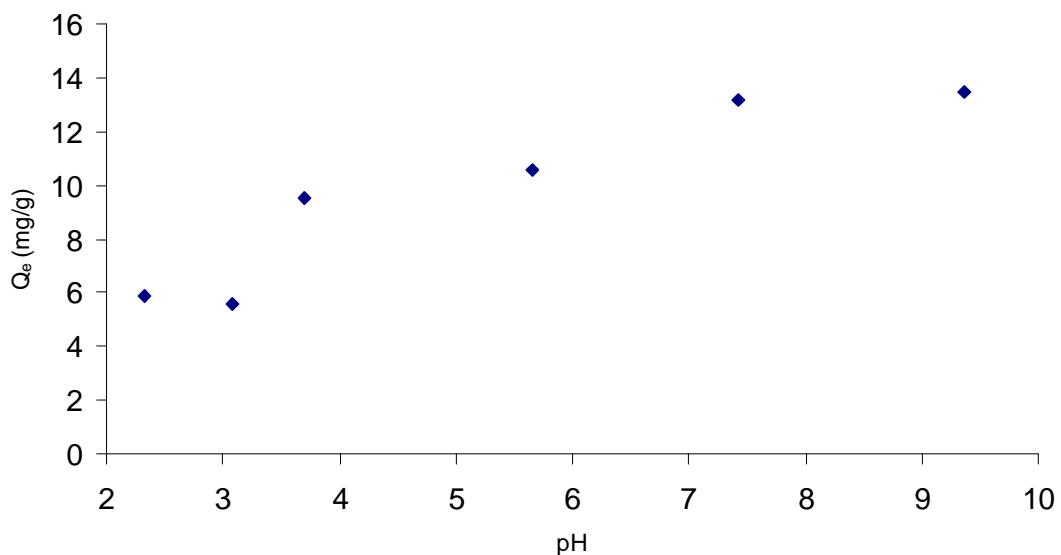


Figure 22: Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH.

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

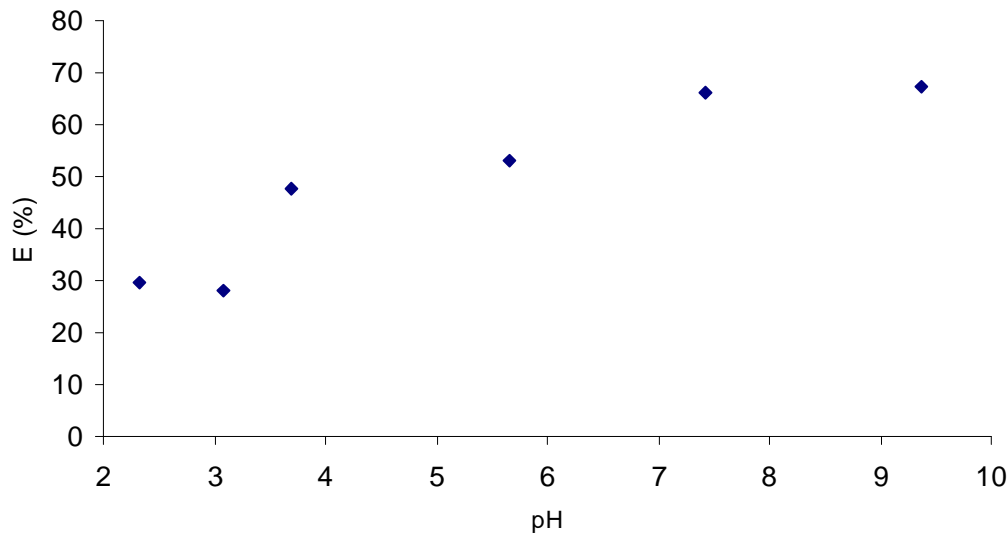


Figure 23: Evolution du taux d'élimination en fonction du pH.

Les figures N°22 et N°23 montrent le changement dans la rétention du Zinc par la bentonite à différents pH initiaux. Comme nous le voyons entre des valeurs de pH se situant entre 2.32 et 3.10, l'élimination des cations Zn^{++} par la bentonite est insignifiante. A partir de 3.10 jusqu'à 4, la capacité de sorption de l'argile est prononcée. Au delà de pH = 4 à pH = 9.32, un certain ralentissement dans la rétention du Zinc est constatée.

Quand le pH atteint la valeur 8, le taux d'élimination du Zinc est le plus important (il se situe à peine en deçà de 66%).

Ces résultats sont en accord avec d'autres études effectuées sur la Montmorillonite [88], [89]. Les mécanismes pouvant jouer un rôle dans la capacité sorptionnelle des bentonites peuvent être de type précipitation, échange d'ions, adsorption et dissolution [90].

Des figures N°22 et N°23, nous voyons que la plus petite quantité de Zinc sorbée est obtenue pour un pH = 3.10. Cela pourrait être dû à l'importante compétitivité des ions H^+ à la fixation sur les sites actifs et à la dissolution des ions Al^{3+} des feuillets aluminosilicates. Entre le

pH = 3.10 et pH = 9.32, les mécanismes gouvernant la capacité de sorption de la bentonite sont l'adsorption et l'échange d'ions. A ces valeurs de pH, les cations échangeables présents sur les sites d'échange à savoir Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} sont échangés avec les cations Zn^{++} présents dans la solution. La plus grande valeur en terme de capacité sorptionnelle obtenue se situe en zone basique. Nous avons formation d'espèces « hydroxydes de zinc ».

Dépendamment du pH et de la concentration métallique, le zinc peut former des complexes avec les ions OH^- . Par exemple, nous pouvons citer $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ et $Zn(OH)_4^{2-}$. De tels composés peuvent participer à l'adsorption et à la précipitation sur la bentonite.

IV-2-6) Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Zinc

a) Expériences

Nous avons étudié l'effet de la vitesse d'agitation sur la fixation du cation Zn^{++} . Pour cela, nous avons adopté les valeurs suivantes :

- Vitesse d'agitation (tours/min) : 50-100-150-200-250-300-400-500.

Ces valeurs ont été expérimentées avec des solutions aqueuses de chlorure de zinc. Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes :

$$V_{\text{solution de Zinc}} = 200 \text{ ml,}$$

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

$T_{\text{expérience}} = T_{\text{ambiante}}$,

$M_{\text{bentonite}} = 1 \text{ g}$,

Temps de contact = 3 heures,

$\text{pH}_i = 7.6$,

Concentration initiale en Zn^{2+} : 100 mg/l.

Les résultats de nos essais regroupés dans le tableau N°19 sont représentés graphiquement par les courbes des figures N°24 et N°25.

Tableau N°19 : Impact de la vitesse d'agitation de la solution sur la rétention du Zinc par la bentonite

Vitesse d'agitation (tours/min)	C_e (mg/l)	Capacité d'échange Q_e (mg/g)	Taux d'élimination E (%)
50	85.23	2.954	14.77
100	69.12	6.176	30.88
150	58.49	8.302	41.51
200	46.23	10.754	53.77
250	31.00	13.800	69
300	34.00	13.200	66
400	37.15	12.570	62.85
500	42.50	11.500	57.5

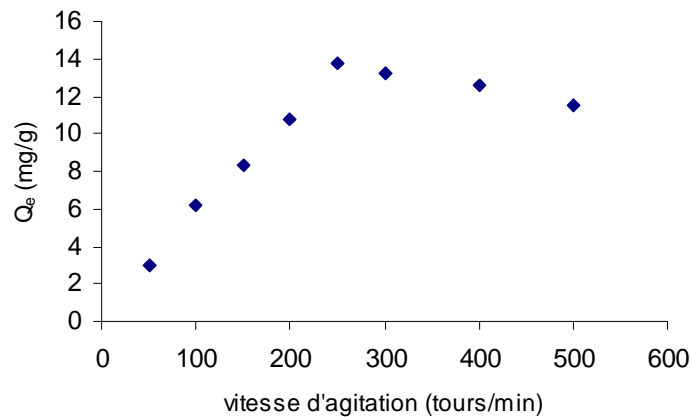


Figure N°24: Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation

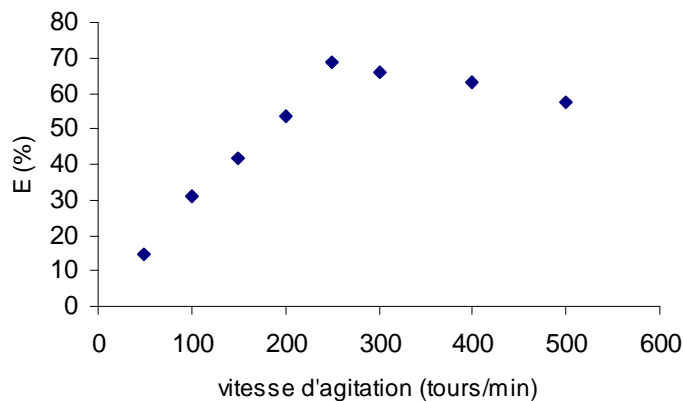


Figure N°25: Evolution du taux d'élimination en fonction de la vitesse d'agitation

Chapitre IV : Etude de la fixation du Zinc sur la bentonite de Sig

Il ressort de ces expériences que la vitesse d'agitation de la solution métallifère influe positivement sur le contact argile-solution jusqu'à une valeur avoisinant les 250 tours/min. La bentonite semble de plus en plus performante tant que la solution est bien homogène. Au-delà de 250 tours/min, l'argile accuse une perte en capacité de sorption. En effet, dans cette zone d'agitation, le contact solide-liquide est de moins bonne qualité compte tenu de l'apparition du phénomène de vortex.

Conclusion

Ce travail a permis de donner quelques informations :

- D'une part, sur le comportement physique et chimique d'un matériau local qu'est la bentonite de SIG,
- D'autre part, sur la sorption des cations Zn^{++} sur cette argile.

Tout au long de cette recherche, nous avons pu montrer que l'argile utilisée est constituée en grande partie de Montmorillonite. C'est donc bien une bentonite.

Par la détermination de la capacité d'échange cationique et de la capacité d'échange total, nous avons pu mettre en évidence les éléments échangeables prépondérants qui sont le calcium (Ca^{++}) et le sodium (Na^+).

L'argile présente une certaine basicité ($pH = 8$) qui pourrait être due à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux.

La structure phylliteuse de l'échantillon est mise en évidence par une fraction granulométrique inférieure à 0.001 mm très prononcée (49.10 %).

La masse volumique trouvée ($\rho = 2.094 \text{ g/cm}^3$) est relativement faible et ce, par rapport à celle d'autres bentonites. Ceci pourrait être due à une concentration élevée en carbonates.

L'étude de la fixation du Zinc sur cette bentonite de SIG à l'état naturel a montré qu'après un contact argile-solution de près de 05 minutes, l'argile retient près de 50% en Zinc. En effet, l'argile fixe les cations Zn^{++} dans un temps relativement court. L'équilibre atteint au bout de 120 minutes semble par la suite être stable. Cette cinétique de sorption (d'ordre 2) semble être bonne car la plupart des facteurs sont favorables (vitesse d'agitation, rayon des particules adéquat, sites d'échanges accessibles, etc.).

Par ailleurs, nous avons tenté de définir les modèles diffusionnels par une série d'hypothèses que nous avons par la suite essayé de confirmer ou d'infirmer. Il s'agit en fait de déterminer l'étape limitante dans le processus de sorption. Compte tenu des valeurs des coefficients de diffusion trouvés :

$\beta \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$ (Coefficient de diffusion externe)	$D_w \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ selon Weber et Morris (Coefficient de diffusion interne)	$D_u \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ selon Urano et Tachikawa (Coefficient de diffusion interne)
$3.08 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$

nous pouvons dire que la résistance à la diffusion externe peut être négligée.

La fixation du Zinc augmente avec la quantité d'argile. Pour une concentration en Zinc de 100 mg.l^{-1} , l'effet maximum est atteint pour un rapport argile-solution de 0.5 %.

La fixation de ce cation est maximale pour des $pH > 8$.

Le tracé des isothermes d'adsorption de ce cation conduit vers le modèle de type Langmuir.

Nous avons aussi constaté qu'au-delà de 250 tours/min en terme d'agitation du mélange argile-solution, la capacité sorptionnelle de l'argile diminue. Le phénomène de Vortex apparaît et le contact est moins bon.

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

Bibliographie

The word 'Bibliographie' is rendered in a bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum, starting with purple for 'B', transitioning through red, orange, yellow, green, and blue, and ending with purple for 'ie'. The letters are slightly raised, creating a 3D effect, and cast a soft, grey shadow onto the white background below them.

- [1] **Abdelkrim Azzouz**, « Physicochimie des tamis moléculaires », OPU, Alger, 1994.
- [2] www.ulg.ac.be/urap/cours/argiles/Argiles-Chap10
- [3] **Ben Rhaïem H.**, Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX et par MET. Relation entre structure, microtexture et propriétés macroscopiques d'hydratation au cours d'un cycle de dessiccation-humectation. Thèse d'Etat de l'Université de Tunis II, 262 p, (1999)
- [4] **Shackelford C. D., Craig H., Benson C. H., Katsumi T. , Edil T. B., Lin L.**, Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. *Elsevier Science*, 18, 133-161, (2000).
- [5] **Egloffstein T. A.**, Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. *Geotextiles and Geomembranes*, Vol. 19, Iss.7, p. 427-444, (2001).
- [6] **Nevila JOZJA**, Etude de Matériaux Argileux Albanais. Caractérisation « Multi-Échelle » d'une Bentonite Magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, (2003).
- [7] **Caillère S., Hénin S., Rautureau M.**, Minéralogie des argiles *Tomes 1 et 2*. Paris: Masson. 184p et 189 p, (1982).
- [8] **Pédro G.**, Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. *Duchaufour Ph. et Southier B. Masson*, Paris 665p, (1994).
- [9] **McKenzie R. C.**, The classification of soil silicates and oxydes. In : *Soil components vol. 2 ; Inorganic components*. Giesecking J. E. eds. *Spring-Verlag*, New York, Berlin, Heidelberg, 1-25, (1975).
- [10] **Brindley G.W.**, Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*. 14, 27-34, (1966).
- [11] **Touret O., Pons C. H., Tessier D., Tardy Y.**, Etude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals*, 25, 217-233, (1990).
- [12] **Pons C. H.**, Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, (1980).
- [13] **Mering J., Oberlin**, The smectites. Electron optical investigation of Clays. *Mineralogical Society*, London, 135-145, (1971).
- [14] **Drits V. A., Tchoubar C.**, X-ray diffraction by disordered lamellar structures : Theory and application to microdivided silicates and carbons. *Springer Verlag*. New York, Berlin, Heidelberg, 371p, (1990).
- [15] **Ben Rhaïem H., Tessier D., Pons C. H.**, Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccationhumectation. PartI. Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals*, 21, 9-29, (1986).
- [16] **Pons C. H., Rousseaux F., Tchoubar D.**, Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. *Clay Minerals*, 17, 327-338, (1982).
- [17] **Pons C. H., Ben Rhaïem H., Tessier D., Clinard C.**, Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux. In : *Soil Micromorphology*, 37-42, (1987).
- [18] **Tessier D.**, Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse Université de Paris VII, France. Publication INRA Versailles, (1984).
- [19] **Aylmore Lag, Quirk J. P.**, Domains and quasicrystalline regions in clay systems. *Soil. Sc. Soc. Amer. Proc.*, 35, 652-654, (1971).

- [20] **Longuet-Escard J., Mering J., Brindley G. W.**, Etude des profils des bandes de diffraction dans la montmorillonite. Influence de l'hydratation et de la nature des cations échangeables. *C. R. Congr. Géol. Intern. Copenhague XXIV*, 21^{ème} série, 17, (1961).
- [21] **Pédro G.**, Les grands traits de l'évolution cristallogénétique des minéraux au cours de l'altération superficielle des roches. *Soc. Italiana di Mineralogia et Petrologia*, (1981).
- [22] **Tessier D.**, Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Application à l'étude de 4 pâtes argileuses «calciques» en voie de dessiccation. *Thèse de 3^e cycle*, 231p, (1975).
- [23] **Van Olphen H.**, An introduction to clay colloid chemistry. Ed. *Inter science New York*, (1963).
- [24] **Deribere, M., Esme, A.**, « la bentonite », Dunod, 2^{ème} Edition, 1943.
- [25] **Davis, C.W., Vacher, H.C.**, Technical Paper, N° 438, US Bureau Minis., Washington, (1928).
- [26] **Frylander, J.H.**, Rev. Prod.Chim. et Act.Sc., 32, 325, 1929.
- [27] **Mohellebi, F.** « Analyse et régénération des huiles usagées », Thèse de Doctorat d'Etat, Département Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 18 octobre 2001.
- [28] **Boutaric, A. et Fabrys, S.**, Bull. Soc. Chim. Biol., 27, 621, 1948.
- [29] **Daas Foued., Chitour, C.E., Haddoum, S.** «Contribution à l'élaboration et à la caractérisation d'une argile à piliers », PFE, Département Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 2002.
- [30] **Glaeser R.**, Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. *Thèse de doctorat d'état*, Université Paris VI, (1953).
- [31] **Langmuir D.**, Aqueous environmental geochemistry. *Prentice-Hall*. 600 p, (1997).
- [32] **Madsen F. T., Mitchell J. K.**, Chemical effects on clay hydraulic conductivity and their determination. In : *Mitteilungen des Institutes für Grundbau und Bodenmechanik* 135, ETH, Zurich, Suisse, 66p, (1989).
- [33] **Hendricks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T.**, Hydratation mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1457-1464, (1940).
- [34] **Méring J.**, On the hydration of montmorillonite. *Faraday Soc.* 42B, 205-219, (1946).
- [35] **Cases J. M., François M.**, Etude des propriétés thermodynamiques de l'eau au voisinage des interfaces. *Agronomie*, 2 (10), 931-938, (1982).
- [36] **Ben Brahim J.**, Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillettes dans les hydrates homogènes à deux couches d'eau de la beidellite Na. *Thèse de doctorat ès Sciences*, Université d'Orléans, 183p, (1985).
- [37] **Bradley W. F., Clark G. F., Grim R. E.**, A study of the behavior of montmorillonite on wetting. *Z. Krist* 97, 216-222, (1937).
- [38] **Méring J.**, L'interférence des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée. *Acta Cryst.* 2, 371-377, (1949).
- [39] **Douglas M. C., McEwan C., Wilson M. J.**, Interlayer and interaction complexes of clay minerals. In : *Crystal Structure of Clay Minerals and their Identification*, Brindley G. W. and Brown G. eds. *Mineralogy Society*, London, 167-248, (1980).
- [40] **Bérend I.**, Mécanismes d'hydratation des montmorillonites pour des pressions relatives inférieures à 0.95. *Thèse d'Université*, INPE, (1991).
- [41] **Gaboriau H.**, Interstratifiés Smectite-Kaolinite de l'Eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. *Thèse Université d'Orléans*. France, 273 p, (1991).
- [42] **Pons C. H., Rouddeaux F., Tchoubar D.**, Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température. *Clay Minerals*, 16, 23-42, (1981).

- [43] **Ben Rhaïem H., Pons C. H., Tessier D.**, Factors affecting the microstructure of smectites. Role of cation and history of applied stresses. *Proceeding of international Clay Conference*, Denver, 1985, ed. Schults L.G., Van Olphen H. And Mumpton F.A., 292-297, (1987).
- [44] **Mamy J.**, Recherche sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film. *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université Paris, (1968).
- [45] **Méring J., Glaeser R.**, Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la monmorillonite. *Bull. Soc. Franc. Minér. Crist.*, LXXVII, 519-530, (1954).
- [46] **Norrish K.**, The swelling of montmorillonite. *Disc. Faraday Soc.* 18. 120-133, (1954).
- [47] **Suquet H.**, Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite. *Thèse*, Université Pierre et Marie Curie, 269p, (1978).
- [48] **Besson G.**, Structures des smectites dioctaédriques. Paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets. *Thèse de doctorat*. Université d'Orléans, (1980).
- [49] **Faisandier K.**, Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. *Thèse*, Université d'Orléans, (1997).
- [50] **Sigg L., Stumm W., Behra P.**, Chimie des milieux aquatiques. *Paris : MASSON*, 391p, (1994).
- [51] **Evans L. J.**, Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1046-1056, (1989).
- [52] **Alloway B. J.**, Heavy metals in soils. Kluwer Academic Press, Second edition, (1990).
- [53] **Yong R. N., Mohamed A. M. O.**, A study of particle interaction energies in wetting of unsaturated expansive clays. *Can. Geotech. J.*, 29, 1060-1070, (1992).
- [54] **Marcos Laurent**, Etude expérimentale et modélisation du transfert du Zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. *Thèse de doctorat*, université de Nantes, (2001).
- [55] **Alberga L., Holm T., Tiravanti G., Petruzelli D.**, *Environ. Technol.* 15, 245, (1994).
- [56] **Barbier F., Duc G., Petit-Ramel M.**, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces*, 166, 153-159, (2000).
- [57] **Garcia-Miragaya J., Page A. L.**, Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 718-721, (1977).
- [58] **Staunton S., Roubaud M.**, Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite : Effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clay and Clay Minerals*, 45, 251-260, (1997).
- [59] **Auboiroux M.**, Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{+2} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. *Thèse Université d'Orléans*. France, (1998).
- [60] **Elprince A. M., Vanselow A. P., Sposito G.**, Heterovalent, ternary cation exchange equilibria : NH_4^{4+} - Ba^{2+} - La^{3+} exchange on montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 964-969, (1980).
- [61] **Siantar D. P., Fripiat J. J.**, Lead retention and complexation in a magnesium smectite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 169, 400-407, ,(1995).
- [62] **Kim Y., Cygan R. T., Kirkpatrick R. J.**, ^{133}Cs NMR and investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1041-1052, (1996).
- [63] **Christensen T. H.**, Cadmium soil sorption at low concentration : I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air and Soil Pollution*, 21, 105-114, (1984a).

- [64] **Christensen T. H.**, Cadmium soil sorption at low concentration : II. Reversibility, effect of changes in solute composition and effect of soil aging. *Water, Air and Soil Pollution*, 21, 115-125, (1984b).
- [65] **Coughlin B. R., Stone A. T.**, Nonreversible adsorption of divalent metal ions Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Pb (II) onto goethite : Effects of acidification, Fe (II) addition and picolinic acid addition. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2445-2455, (1995).
- [66] **Weber W. J. Jr., McGinley P. M., Katz L. E.**, Sorption phenomena in subsurface systems : Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 25, (5), 499-528, (1991).
- [67] **Wierenga P. J., Brusseau M. L.**, Water and contaminant transport in the vadose zone. *Environmental Hydrology, Water Science and Technology Library. 15, Chap., 6*, Ed. Vijay P. Singh, (1995).
- [68] **Vanselow A. P.**, Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permites, soil colloids and zeolites. *Soil Science*, 33, 95-113, (1932).
- [69] **Gapon E. N.**, On the theory of exchange adsorption in soils. *J. Gen. Chem. U. S. S. R*, 3, 144-152, (1933).
- [70] **Gaines G. L., Thomas H. C.**, Adsorption studies on clay mineral : II. A formulation of thermodynamics of exchange adsorption. *Journal of Chemical Physics*, 21, 714-718, (1953).
- [71] **Wu G., Li L. Y.**, Modeling of heavy metal migration in sand/bentonite and the leachate pH effect. *J. Contam. Hydrol.*, 33, 313-336, (1998).
- [72] **Bolt G. H.**, Soil Chemistry. B. Physico-chemical models. *Amsterdam, Elsevier Eds.*, 527p, (1982).
- [73] **Cernik K., Barmettler K., Grolimund D., Rohr W., Borkovec M., Sticher H.**, Cation transport in natural porous media on laboratory scale : Multicomponent effects. *J. Contam. Hydrol.*, 16, 319-337, (1994).
- [74] **Gorgeon L.**, Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. *Thèse, Univ. Paris VI*, 196p, (1994).
- [75] **Lefèvre F.**, Etude du transport transitoire de transuraniens dans un sol. Etude expérimentale et modélisation tenant compte de la spéciation. *Thèse de doctorat. INPL, Nancy*, 258p, (1996).
- [76] **André C.**, Transport de Np (V) en milieu poreux argileux : Etude du couplage entre la chimie en solution, la sorption et l'écoulement. *Thèse de doctorat, INPL, Nancy*, 268p, (1997).
- [77] **Charlot, G.**, « Les éléments de la chimie analytique, analyse quantitative », Masson, Paris, (1966).
- [78] **Gessner, H.**, « L'analyse mécanique », Trad.Fr., 290 p., Paris, 1936.
- [79] **Pelloux, P.**, « Méthodes de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange dans les sols », Bulkorstom, Paris, (1971).
- [80] **Masschelein WJ.**, Processus unitaire du traitement de l'eau potable. Liege : cebedoc, 1996.
- [81] **A.KOJEK, A.PAVKO**, « Mathematical model of lead biosorption by *Rhizopus nigricans* pellets in a laboratory batch stirred tank », *Chem. Biochem. Eng. Q.*18(1) 29-35, (2004).
- [82] **Y.S.HO, G.MCKAY**, « Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents », *Process Biochemistry* 38, 1047-1061, (2003).
- [83] **S.LAGERGREEN, B.K., SVENSKA, Ventemskapaka Handl**, Vol.24, (1898).
- [84] **W.J.WEBER, J.C.MORRIS**, « Advances in water pollution research », *ind. Proc. Int. Conf. On water pollution Sym p, 2*, 231-266, 162. (1992).

- [85] **MAC KAY, G., POOTS, V.J.P** «Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent». *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 30, 279-292, (1980).
- [86] **MAC KAY, G., BLAIR, H.S., FIDON, A**«Sorption of metal ions by chitosan. In *Immobilisation of ions by Bio-sorption*». Ed. H. Eccles and S. Hunt, Ellis Horwood, Chichester, U. K, pp. 59-69, (1986).
- [87] **K.URANO, H.TACHIKAWA** « Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbant », *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, (1887-1899), (1991).
- [88] **O.Altin, O.H.Ozbelge, T.Dogu**, “Effect of pH, flowrate and concentration on the sorption of Pb and Cd on montmorillonite”, 1. Experimental, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*74(1999), 1131-1138.
- [89] **E.Alvarez-Ayuso, A.Garcia-Sanchez**, “Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites, clays, *clay Miner.* 51 (5) (2003), 475-480.
- [90] **U.M.Saha, K.Iwasaki**, “Desorption behavior of Cd, Zn and sorbed on hydroxyaluminium and hydroaluminosilicate-montmorillonite complexes, *clay Miner.* 51 (5) (2003), 481-4920.