

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE

**Faculté de Génie Mécanique & Génie des
Procédés**



MEMOIRE
Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Energétique des procédés

Par
M^{elle} LAKEL FARIDA
Sujet

**ADSORPTION DES IONS Zn^{+2} EN SOLUTIONS
AQUEUSES PAR LA BENTONITE DE SIG**

Soutenue publiquement le 29/10/2013, devant le jury composé de :

M^{me} F. BENTAHAR , professeur, à l'USTHB	Présidente
M^{me} F. MOHELLEBI , maître de Conférence /A, à l'ENP	Directrice de thèse
M^{me} Z.BENDJAMA , professeur, à l'USTHB	Examinatrice
Mr M. BELMADANI , maître de Conférence / A, à l'USTHB	Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu pour tout et surtout pour m'avoir donné le courage et la volonté de reprendre les études en post graduation.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du Département Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction du Docteur F. MOHELLEBI, Maître de Conférences à l'ENP.

Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et proposé ce sujet, pour ses conseils et son aide scientifique précieuse, mais aussi pour le temps qu'elle a accepté de consacrer aux nombreux problèmes administratifs rencontrés et pour m'avoir donné ainsi l'envie de continuer dans la recherche.

Je remercie vivement Madame F. BENTAHAR, Professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma profonde reconnaissance.

Je présente également mes remerciements à Madame, Z. BENDJAMA, Professeur à l'USTHB et à Monsieur M. BELMADANI, Maître de Conférences à l'USTHB pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur K. DAOUD sur qui j'ai toujours pu compter. Il a su trouver les mots pour m'encourager et a eu le mérite de me supporter pendant les moments difficiles. Pour l'aide irremplaçable qu'il m'a apportée, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. Sans son aide, ce mémoire n'aurait certainement pas vu le jour.

Je dis un grand merci à toutes les personnes qui m'ont fortement encouragée et remontée le moral pendant les coups durs et plus particulièrement, Monsieur ADJERAD Saïd et M^{elle} BOUNAMIA Louiza. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidée à réaliser le travail d'analyse et de caractérisation.

Enfin, je voudrais terminer par un énorme merci à ma famille pour m'avoir soutenue tout au long de cette étude et pour avoir été présente et réconfortante sans oublier, mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédis ce travail à :

Ma très chère maman

Mon très cher papa

Mes Sœurs

Mes frères

Mon adorable nièce « AMIRA »

Mes amis, pour leur présence

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Cycles et réactions des métaux dans les eaux	5
I.2	Spéciation du Zn^{2+} dans les eaux naturelles	6
I.3	Schéma d'une cellule électrolytique simple	15
II.1	Rôle des argiles dans l'environnement	20
II.2	Illustration de l'empilement des feuillets d'argile	21
II.3	Représentation schématique de la structure d'une kaolinite	22
II.4	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	23
II.5	Représentation schématique de la structure feuilletée des smectites et des illites	24
II.6	Forme des particules argileuses	24
II.7	Localisation de l'eau dans les particules argileuses	25
II.8	Charge de surface argileuse à pH faible	26
II.9	Charge de surface argileuse à pH fort	27
II.10	Charge de surface argileuse à pH neutre	27
II.11	Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.	28
II.12	Les différentes formes d'isothermes d'adsorption	31
III.1	Pipette de ROBINSON	35
III.2	Composition granulométrique de l'échantillon d'argile	36
III.3	Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite	40
III.4	Transformée BET	40
III.5	Colonne de percolation	42
III.6	Spectre FTIR de la bentonite	45
IV.1	Evolution de la quantité de Zinc adsorbée en fonction du temps de contact	50
IV.2	Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH	51
IV.3	Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation.	52
IV.4	Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la masse de la bentonite	53
IV.5	Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration en bentonite	54
IV.6	Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration de la solution de zinc	55
IV.7	Evolution du taux d'élimination de zinc en fonction de la température	56
IV.8	Représentation graphique de l'équation du pseudo 1 ^{er} ordre	57
IV.9	Représentation graphique de l'équation du pseudo 2 ^{ème} ordre	58
IV.10	Courbe de linéarisation	60
IV.11	Evolution de $-\log_{10} [1-(q/q_e)^2]$ en fonction du temps	62

IV.12	Evolution de q/q_e en fonction de \sqrt{t}	63
IV.13	Isotherme d'adsorption du zinc sur la bentonite	64
IV.14	Courbe de linéarisation de l'équation de Langmuir	65
IV.15	Courbe de linéarisation de l'équation de Freundlich	66
IV.16	Simulation de l'adsorption des ions Zn^{+2}	67
IV.17	Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	68
V.1	Histogramme des facteurs du modèle	75
V.2	Histogramme des réponses étudiées	76
V.3	Représentation graphique des résidus	77
V.4	Courbe d'influence de la masse de la bentonite sur le rendement d'adsorption	79
V.5	Courbe d'influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption	79
V.6	Courbe d'influence du pH sur le rendement d'adsorption	80
V.7	Courbe d'influence de la concentration en $Zn(II)$ sur le rendement d'adsorption	80
V.8	Courbe d'influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption	81
V.9	Courbe d'influence de la température sur le rendement d'adsorption	81
V.10	Courbe iso réponses en surface du rendement en fonction de la concentration initiale et du temps	83
V.11	Courbe iso réponses en surface du rendement en fonction de la vitesse d'agitation et de la masse	83
V.12	Courbe iso réponses en surface du rendement en fonction de la concentration initiale et du pH	84
V.13	Courbe iso réponses en surface du rendement en fonction du pH et de la température	84

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Classification périodique des éléments	3
I.2	Sites de fixation des métaux	4
I.3	Classement de quelques métaux d'après leur toxicité	7
I.4	Normes des rejets : Cas de l'Algérie	8
I.5	les sources de pollution par les métaux lourds	10
I.6	Produits de solubilité de quelques hydroxydes métalliques et concentrations résiduelles théoriques sous un pH de 10	12
I.7	Produits de solubilité de quelques carbonates métalliques et concentrations résiduelles théoriques sous un pH de 9	13
III.1	Composition granulométrique de l'échantillon d'argile	36
III.2	Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon de bentonite	42
III.3	Composition chimique de la bentonite à l'état naturel	43
IV.1	Valeurs des constantes de vitesse	59
IV.2	Caractéristiques de la bentonite et valeurs de la surface spécifique et du coefficient de diffusion externe.	61
IV.3	Valeurs des coefficients de diffusion	63
IV.4	Paramètres d'adsorption déduits des modèles de Langmuir et Freundlich et paramètres de corrélation	66
IV.5	Grandeurs thermodynamiques	68
V.1	Valeurs des paramètres	73
V.2	Matrice du plan d'expériences	74
V.3	Les différentes valeurs des facteurs du modèle établi	75
V.4	Résultats du rendement de l'adsorption calculés par le modèle	78
V.5	Les conditions optimales	85

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : Etat de l'art sur la pollution métallifère des eaux et les différents traitements	
I-1. INTRODUCTION.....	3
I.2 LES METAUX LOURDS.....	3
I.2.1 Définition.....	3
I.2.2 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds.....	4
I.2.3 Hydrolyse des métaux	4
I.2.4 Complexes métalliques en solution aqueuse.....	5
I.2.5 Les effets biochimiques des métaux lourds.....	6
I.2.6 Toxicité des métaux lourds dans l'environnement.....	7
I.2.7 Les normes en vigueur.....	7
I.2.8 Le Zinc.....	8
a. Généralités et sources.....	8
b. Propriétés.....	8
c. Utilisations.....	8
d. Toxicité et cycle biologique.....	9
I.3 LA POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS.....	9
I.3.1 Sources d'émission.....	9
I.3.2 Procédés de dépollution des eaux métallifères.....	11
a. Les procédés de transfert liquide-solide.....	11
a.1. La précipitation.....	11
a.1.1 Précipitation des hydroxydes.....	11
a.1.2. Précipitation des carbonates.....	12
a.2. La cémentation.....	13
a.3. L'échange d'ions.....	14
a.4. L'adsorption.....	14
a.5. L'électrolyse.....	15
a.6. La coagulation floculation.....	15
b. Les procédés de transfert liquide-liquide.....	16
c. Les procédés de transfert membranaire.....	16
d. Les procédés biologiques.....	17
d.1. La bioremédiation.....	17
d.2. La biosorption.....	17
I.4 CONCLUSION.....	18
Chapitre II : les argiles	
II.1. GENERALITES SUR LES ARGILES.....	19
II.2. MINERALOGIE ET CRISTALLOCHIMIE DES ARGILES.....	20
II.2.1. Définitions sur l'organisation texturale des matériaux argileux.....	20
a. Les feuillets.....	20
b. La particule.....	20

c. L'agrégat.....	21
II.2.2. STRUCTURE DES ARGILES.....	21
II.3. PROPRIETES DES MINERAUX ARGILEUX.....	24
II.3.1. Forme et surface spécifique.....	24
II.3.2. Capacité d'adsorption d'eau.....	25
II.3.3. Charge des surfaces argileuses.....	26
II.4. LA BENTONITE.....	28
II.5. ADSORPTION A L'INTERFACE SOLIDE –LIQUIDE.....	29
II.5.1. La cinétique d'adsorption.....	29
a. Modèle réversible du premier ordre.....	29
b. Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	30
II.5.2. Notion et types d'isothermes d'adsorption.....	30
II.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	32
a. Modèle de Langmuir.....	32
b. Modèle de Freundlich.....	32
c. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller).....	33

Chapitre III : Matériau d'étude : la bentonite

III.1. INTRODUCTION.....	35
III.2. ETUDE PHYSICO-CHEMIE DE L'ARGILE.....	35
III.2.1. La granulométrie.....	35
III.2.2. La masse volumique.....	37
III.2.3. Le pH.....	38
III.2.4. La surface spécifique.....	38
a. Choix de la méthode.....	38
b. Principe de la méthode.....	38
c. Résultats expérimentaux.....	39
III.2.5. La capacité d'échange total et des cations échangeables.....	41
a. Principe de la méthode.....	41
b. Résultats expérimentaux.....	42
III.3. ETUDE CHIMIQUE ET STRUCTURALE DE L'ARGILE.....	43
III.3.1. Analyse chimique.....	43
III.3.2. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge.....	44
a. Principe.....	44
b. Technique expérimentale.....	44
c. Résultats expérimentaux.....	45
III.4. CONCLUSION.....	46

Chapitre IV : Fixation du zinc sur la bentonite

IV.1. INTRODUCTION.....	47
IV.2. GENERALITES SUR LE ZINC.....	47
IV.3. INFLUENCE DES PARAMETRES D'ADSORPTION.....	47
IV.3.1. Protocole expérimental.....	47
IV.3.2. Influence du temps de contact.....	48

IV.3.3. Influence du pH.....	50
IV.3.4. Influence de la vitesse d'agitation.....	52
IV.3.5. Influence de la masse d'adsorbant.....	53
IV.3.6. Influence de la concentration initiale en cations Zn ⁺²	55
IV.3.7. Influence de la Température.....	56
IV.4. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE L'ADSORPTION.....	57
IV.4.1. Modèle cinétique de pseudo 1 ^{er} ordre.....	57
IV.4.2. Modèle cinétique de pseudo 2 ^{ème} ordre.....	58
IV.5. DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT.....	59
IV.5.1. Le coefficient de transfert de matière externe.....	59
IV.5.2. Le coefficient de transfert de matière intraparticulaire.....	61
a. Modèle de K. Urano et H. Tachikawa.....	61
b. Modèle de Weber et Morris.....	62
IV.6. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	64
IV.6.1. Le modèle de Langmuir.....	64
IV.6.2. Le modèle de Freundlich.....	65
IV.6.3. Simulation des isothermes d'adsorption.....	66
IV.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.....	67
IV.8. CONCLUSION.....	69

Chapitre V : Modélisation et optimisation de l'adsorption

V.1. INTRODUCTION.....	70
V.2. PRESENTATION DES PLANS D'EXPERIENCES.....	70
V.2.1. Aperçu historique.....	70
V.2.2. Le principe des plans d'expériences.....	71
V.2.3. La démarche méthodologique.....	72
V.2.4. Les plans Factoriels.....	72
V.3. LA METHODOLOGIE EXPERIMENTALE.....	72
V.3.1. Domaine expérimental.....	73
V.3.2. Le modèle utilisé.....	73
V.4. EVALUATION DE LA QUALITE DU MODELE.....	76
V.4.1. Tests statistiques.....	76
V.4.2. Examen des résidus.....	77
V.5. ETUDE DE L'EFFET DES FACTEURS SUR LES REPONSES.....	79
V.6. DETERMINATION DE L'OPTIMUM.....	82
V.7. CONCLUSION.....	85
CONCLUSION GENERALE	86

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

LISTE DES SYMBOLES

A	: La surface spécifique par unité de masse de bentonite	$m^2. g^{-1}$
b	: Constante relative à l'affinité des sites d'adsorption	$L.mg^{-1}$
C	: la concentration au temps t	$mg.L^{-1}$
C_t	: la concentration en Zn^{+2} de la solution à l'instant t	$mg.g^{-1}$
C_e	: la concentration du soluté à l'équilibre	$mg.L^{-1}$
C_0	: la concentration initiale en Zn^{+2}	$mg.L^{-1}$
C_s	: La concentration du soluté dans la particule solide	$g.m^{-3}$
d_p	: le diamètre de la particule solide	mm
D_u	: le coefficient de diffusion dans le solide	$m^2.s^{-1}$
D_w	: Coefficient de diffusion intraparticulaire	$m^2.s^{-1}$
k_1	: la constante de vitesse d'adsorption	min^{-1}
k_2	: Constante de vitesse d'adsorption	$g.mg^{-1}.mn^{-1}$
k_B	: la constante de B.E.T,	
m_B	: masse de bentonite	g
N_a	: Nombre d'Avogadro	molécules.mol ⁻¹
P_0	: la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience	mmHg
q_t	: les capacités d'adsorption au temps t	$mg.g^{-1}$
q_e	: la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre	$mg.g^{-1}$
q_m	: Quantité maximale d'ions métalliques adsorbés	$mg.g^{-1}$
Q_m	: la quantité d'une monocouche	$mmol.g^{-1}$
S	: La surface spécifique	m^{-1}
V	: le volume de la solution	L
V_0	: Volume de la suspension dans le cylindre	ml
V_T	: volume du pycnomètre	ml
X_i	: la fraction massique	
X_{ij}	: les facteurs	
Y	: la réponse	
ρ_L	: masse volumique du benzène à la température d'expérience	$g.cm^{-3}$
δ	: L'aire de la section transversale	$A^{\circ 2}$
β	: Le coefficient de transfert de masse externe	$m.s^{-1}$
ρ_{app}	: La masse volumique apparente de la bentonite	$g.cm^{-3}$

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les problèmes liés à l'environnement, en particulier ceux liés à la pollution chimique et biologique de l'eau, sont devenus une préoccupation majeure pour l'ensemble de la population et une priorité pour les pouvoirs publics. Au préalable, deux constats s'imposent : l'eau est indispensable à la vie sur terre et le développement industriel et/ou agricole se construit toujours en fonction de la disponibilité de l'eau. Ces deux affirmations sont à prendre en compte quelle que soit l'époque considérée [1]. L'homme a toujours eu comme souci d'augmenter ses ressources en eau. Or, utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer. Toute activité, qu'elle soit domestique, industrielle ou encore agricole, engendre des rejets polluants indésirables, plus ou moins toxiques. Les sociétés humaines ont donc cherché à protéger cette ressource.

Les règlements en matière de rejets d'eaux industrielles usées (nature, normes...) sont maintenant sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. Par exemple, les nouvelles directives européennes sont de plus en plus draconiennes : on parle de rejet zéro d'ici 2020 (directives 2455/2001/CE et 2000/60/CE). Les eaux usées industrielles chargées en métaux lourds (par exemple celles de l'industrie de traitement de surface : la galvanoplastie) sont une source importante de toxicité pour les écosystèmes aquatiques [2,3] ce qui engendre également beaucoup d'inquiétude parmi la population [4, 5].

La réutilisation des eaux usées traitées est un autre aspect qui commence à être de plus en plus pris en compte par les industriels dans le cadre du développement durable (protection de l'environnement, concept de chimie verte, utilisation des ressources renouvelables), de gestion améliorée de l'eau (économiser l'eau, recyclage) et des problèmes sur les risques sanitaires (problèmes de santé). Ainsi, pour le monde industriel, le traitement des effluents est devenu une priorité.

La mise au point de méthodes efficaces a fait et fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches [6,7]. Il existe, dans la littérature, une multitude de procédés de dépollution des eaux contaminées. En effet, il est possible à l'aide de procédés adaptés de traiter les contaminations industrielles qui ont la particularité d'être à la fois variées et variables dans le temps.

Actuellement, les méthodes utilisant les résines synthétiques échangeuses d'ions [7], l'extraction liquide-liquide, l'adsorption sur charbon actif [8-9], la précipitation, la filtration membranaire [10] et l'osmose inverse [11] sont toujours utilisées. L'efficacité et la sélectivité de ces méthodes sont remarquables mais cependant, beaucoup ne sont pas exploitables à l'échelle industrielle pour des raisons technologiques mais surtout économiques.

Ces dernières années, un privilège est accordé à l'utilisation de produits d'origine naturelle. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer les argiles qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption, la coagulation/floculation, etc....[12,13].

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une surface spécifique intéressante vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle

crucial dans la rétention d'un grands nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique.

Plusieurs recherches ont montré que la bentonite par exemple, est un adsorbant très efficace pour les métaux lourds, particulièrement pour le Plomb [14,15], le Cuivre [15], le Cadmium [16,] et le Zinc [16,17]. Elle est également efficace pour adsorber les phénols [18, 19].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressées à l'étude des propriétés adsorbantes d'une bentonite algérienne (bentonite de SIG) vis-à-vis du cation Zn^{+2} et ce, sous diverses conditions opératoires. Le choix de cette argile nous a été dicté d'une part, par sa disponibilité en Algérie et d'autre part, par sa grande capacité d'échange cationique.

Le document regroupe diverses parties:

Le premier Chapitre se propose de décrire de manière synthétique, sans pour autant avoir la prétention d'être exhaustif, les différentes pollutions de l'eau par les métaux lourds et le schéma général du traitement des eaux avec les deux grandes familles de traitement actuellement utilisées à savoir les traitements physico-chimiques (adsorption, coagulation, filtration membranaire...) et l'épuration biologique ou biodégradation.

Le deuxième chapitre porte sur les matériaux argileux en termes de classification, de propriétés de surface, d'organisations texturales et de rétention des métaux.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation de la bentonite tant sur le plan physico-chimique que sur les plans chimique et structural (granulométrie, CEC, IR, BET, etc.....)

Dans le quatrième chapitre, nous avons abordé l'étude de l'adsorption du zinc sur l'argile naturelle. Pour ce faire, nous avons tenté de voir l'impact de différents paramètres (temps de contact, pH, vitesse d'agitation, quantité de solide et températures) sur la capacité sorptionnelle de l'argile en notre possession. Les résultats obtenus ont, alors, été utilisés pour 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 pu aussi accéder aux grandeurs thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 . La modélisation de l'adsorption s'est faite par l'application des équations décrivant les isothermes de type Langmuir et Freundlich.

Le cinquième chapitre a porté sur la modélisation des cinétiques d'adsorption du zinc par la bentonite en utilisant un plan d'expériences. L'étude de l'influence de quelques paramètres opératoires sur le rendement d'élimination par adsorption a permis de mieux comprendre la variation du rendement en fonction de ces paramètres, de connaître les facteurs les plus influents et de détecter les éventuelles interactions qui existent entre ces variables. Cette approche multi variable a conduit vers la modélisation des rendements d'adsorption du zinc et vers la déduction des valeurs de ces rendements en chaque point du domaine expérimental et ce, sans avoir recours à des expériences.

Enfin, une conclusion rassemble les résultats les plus pertinents de cette étude avec quelques propositions de poursuite de cette recherche.

Chapitre I

Chapitre I : Etat de l'art sur la pollution métallifère des eaux et les différents traitements

I.1 INTRODUCTION

Ce chapitre rappelle certaines caractéristiques générales des métaux lourds en particulier le zinc, leurs utilisations et leurs effets biochimiques. Il décrit ensuite les sources de pollution par les métaux lourds et les différents procédés de dépollution conventionnels généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques.

I.2 LES METAUX LOURDS

I.2.1 Définition

Un métal est un élément chimique, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. On appelle, en général, métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm³ et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z=11) [20].

Les métaux lourds, montrés dans le tableau I.1, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement mais, en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev) à l'exception, du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [21].

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments

Bloc S		<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>										Bloc p						
H																		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Bloc f															
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

Nieboer et Richardson [22] ont proposé une nouvelle classification des éléments, basée sur des propriétés de complexation. Ils distinguent trois classes d'éléments illustrées dans le tableau I.2

- Classe A : qui regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'oxygène,
- Classe B : qui regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'azote et de soufre,
- Classe C (intermédiaire) : qui regroupe des éléments ayant une affinité à la fois pour l'oxygène, l'azote et le soufre.

Les métaux les plus souvent impliqués dans la pollution, appartiennent aux classe B et intermédiaire, comme Hg^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Les métaux de la classe intermédiaire peuvent interagir avec tous les groupements fonctionnels [23]. L'intérêt de ce type de classification est qu'elle permet de prévoir les sites de fixation potentiels des métaux au sein du matériel biologique.

Tableau I.2 : Sites de fixation des métaux [23].

Groupement fonctionnels ayant de l'affinité pour les métaux de la classe A.	Groupement fonctionnels ayant de l'affinité pour les métaux de la classe B.
Carboxyle $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O$	Thiol $-SH$
Carbonyle $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR$ $R-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$	Disulfure $-S-S$
Alcool $R-\overset{\overset{ }{\mid}}{C}-OH$	Thioether $-S-R$
Phosphate $R-OPO_3^{2-}$	Amine $-NH_2$
phosphodiester $R-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}-OR$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad O^-$	

I.2.2 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent, par perte d'électrons, des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables [24].

I.2.3 Hydrolyse des métaux

En milieu aqueux, les cations métalliques existent sous une forme hydratée. L'attraction et l'organisation des molécules d'eau autour des ions sous l'effet des

interactions dipolaires s'exercent sur plusieurs couches. Cependant, il se trouve que l'eau se comporte comme une base de Lewis en coordonnant à l'ion métallique par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, et aussi comme un acide de Lewis, en formant des liaisons d'hydrogène. Il existe deux sphères d'hydratation entourant le cation métallique : une couche d'hydratation interne qui regroupe les molécules d'eau directement liées au cation métallique central et une couche d'hydratation externe, de structure bien ordonnée, mais non directement liée au cation. Par ailleurs, la cohésion entre les deux sphères est assurée par des liaisons hydrogène [25].

Quelques métaux lourds sont dissous dans les eaux. Mais de nombreux autres forment des composés peu solubles dans l'eau et échappent, de cette manière, au cycle biologique. Ainsi, d'importants dépôts de minéraux (par exemple des nodules de manganèse ont eu lieu sur de grandes étendues du fond des mers). La figure I.1 décrit les cycles de métaux et les transformations que les composés métalliques subissent dans les eaux [26].

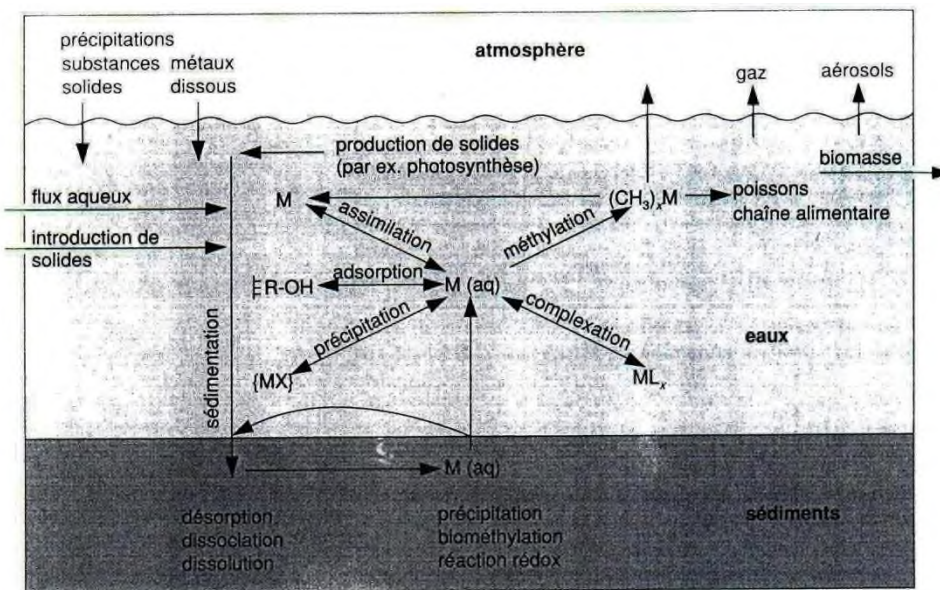


Figure I.1 : Cycles et réactions des métaux dans les eaux.

I.2.4 Complexes métalliques en solution aqueuse

Les cations métalliques peuvent réagir avec des ligands présents dans la phase aqueuse pour former des complexes. Les ligands sont des atomes possédant une paire d'électrons libres. Ce sont généralement des éléments non métalliques, électronégatifs donateurs d'électrons (bases de Lewis) comme O, N, et S. Les principaux ligands inorganiques que l'on peut rencontrer en solution sont : PO_4^{3-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- ..., les ions bicarbonates et carbonates étant des ligands particulièrement importants pour la formation de complexes avec les métaux [27].

Les réactions de complexation entre un métal divalent et un ligand sont de la forme :



Celles-ci sont décrites par la constante de formation K_{MeL} , elle même définie par rapport aux activités des ions en solution :

$$K_{MeL} = \frac{(MeL^+)}{(Me^{2+})(L^-)} \quad (1.2)$$

Cette constante de formation, donnée dans la plupart des cas par la littérature [28], est une mesure de la stabilité du complexe. Le taux de complexation dépend donc de la concentration en métal et en ligand.

Selon Tombacz et al. [28] deux sortes de complexes sont à distinguer :

- le complexe de sphère interne, si le ligand est en contact direct avec le métal,
- le complexe de sphère externe, si une ou plusieurs molécules d'eau sont interposées entre le métal et le ligand.

La détermination de la spéciation (ensemble des formes chimiques d'une espèce) des métaux en phase soluble est particulièrement importante car les espèces complexées ainsi formées peuvent à leur tour réagir ou non avec les solides. Par exemple, les hydroxy-complexes de métaux s'adsorbent plus fortement que les ions libres alors que les complexes, formés avec les ions chlorures, s'adsorbent moins que les ions libres [29].

Un exemple est donné en figure I-2 représentant la spéciation de l'ion Zn^{2+} [30].

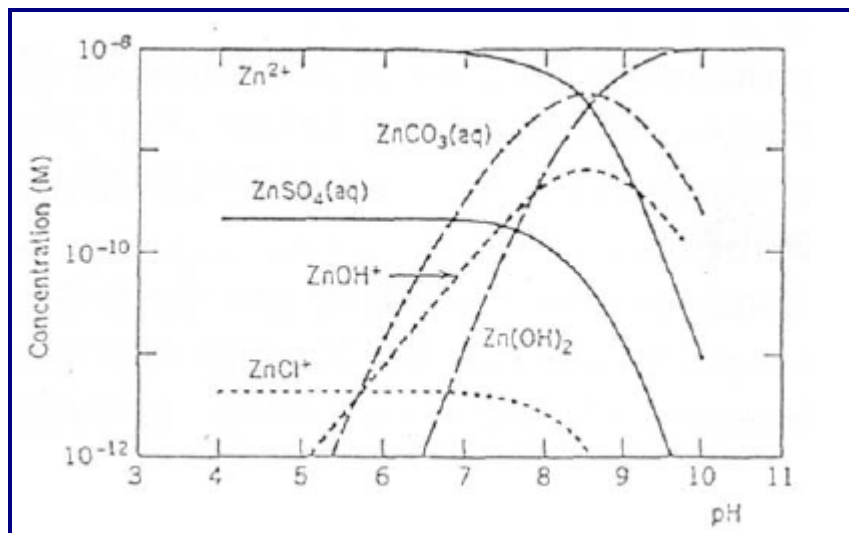


Figure I.2 : Spéciation du Zn^{2+} dans les eaux naturelles.

I.2.5 Les effets biochimiques des métaux lourds

Les métaux considérés ont des effets très différents sur le milieu vivant. Quelques-uns sont nécessaires pour les organismes, ils sont dits « essentiels ». Parmi ces éléments qui sont essentiels pour les plantes et les animaux (micronutriments) et dont l'absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve Fe, Mn, Zn et Cu. Par ailleurs, le cobalt, le chrome et le sélénium sont essentiels seulement pour les animaux alors que le molybdène est un micronutriment pour les végétaux. Ces éléments constituent des enzymes et protéines qui sont très importantes dans les processus métaboliques des organismes [32]. Les éléments, qui ne présentent pas une fonction métabolique, sont connus comme « non-essentiels » et généralement, ont un seuil de

concentration beaucoup plus bas pour devenir toxiques [22, 31,32]. Nous le pouvons citer le mercure (Hg), le plomb (Pb), l'arsenic (As) et le cadmium (Cd).

I.2.6 Toxicité des métaux lourds dans l'environnement

La toxicité d'un élément métallique, dans l'environnement, dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. On peut citer, comme exemple, le cas du Mn(VII) et de l'As(III) qui sont plus toxiques que le Mn(II) et l'As(V) [33]. L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des ligands.

La solubilité d'un élément ou de ses composés joue un rôle important pour son activité toxique réelle dans l'environnement. On trouve quelques éléments non critiques comme le sodium ou le potassium et d'autres qui sont certes toxiques mais peu solubles ou rares comme respectivement le baryum et l'iridium.

Le tableau I.3 montre le classement de quelques métaux d'après leur toxicité.

Tableau I.3 : Classement de quelques métaux d'après leur toxicité

Non critiques	Toxiques et relativement disponibles	Toxiques, mais peu solubles ou rares
Na	Be	Ti
K	Co	Hf
Mg	Ni	Zr
Ca	Cu	W
H	Zn	Nb
O	Sn	Ta
N	As	Re
C	Se	Ga
P	Te	La
Fe	Pd	Os
S	Ag	Rh
Cl	Cd	Ir
Br	Pt	Ru
F	Au	Ba
Li	Ha	
Rb	Te	
Sr	Pb	
Al	Sb	
Si	Bi	

I.2.7 Les normes en vigueur

L'industrialisation des pays développés et des pays en voie de développement a multiplié les unités de production qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée, sur le plan politique, par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement.

Des lois et des décrets ont été ratifiés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant, en particulier, les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels.

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 [34] a fixé les concentrations limites maximales des effluents industriels chargés en métaux comme suit (tableau I.4):

Tableau I.4 : Normes des rejets : Cas de l'Algérie [34]

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(IV)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Concentration (mg/l)	5	0,2	0,3	0,1	5	1	0,01	5	1	3	5

I.2.8 Le Zinc

Le Zinc est considéré comme oligo-élément indispensable au déroulement des processus biologiques dans le métabolisme. Il ne devient toxique qu'au-delà d'un certain seuil.

a. Généralités et sources

Le zinc tire son nom du mot allemand " ZINK " qui lui a été donné par confusion avec l'étain « ZINN ». Le zinc est un élément chimique, de symbole Zn et de numéro atomique 30. Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation unique du zinc est +2. Ainsi la géochimie du zinc est relativement peu complexe et l'on note un comportement halophile assez marqué par une association fréquente avec le soufre [35].

Les sources naturelles de zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%), le volcanisme (22%) et la végétation [35]

Cependant, Nriagu [36] a calculé que ces sources naturelles ne représentent qu'environ 7% des émissions totales de cet élément dans l'environnement. La production et le traitement de minerai et les activités industrielles représenteraient 75% et 18% respectivement des émissions du Zn dans le milieu naturel.

b. Propriétés

Le zinc pur est un métal cristallin, insoluble dans l'eau (chaude ou froide) et soluble dans l'alcool, les acides et les bases. Il est réducteur et amphotère (il a un comportement acide ou basique selon la nature du milieu dans lequel il se trouve). Il est extrêmement cassant aux températures ordinaires mais, devient malléable et ductile entre 100 °C et 150 °C et peut être laminé en feuilles. Le zinc ne réagit pas à l'air sec. Il se corrode à l'air humide, lorsque le pH est compris entre 5 et 13, en se recouvrant d'un film de carbonate basique qui le protège d'une corrosion ultérieure (phénomène de passivation).

Les halogènes réagissent peu avec le zinc à froid. En absence d'oxydant, le zinc est attaqué par les acides à une vitesse qui dépend de sa pureté. La masse atomique du zinc est de 65,38g. Il fond vers 420 °C et bout vers 907 °C. Sa densité est égale à 7,14 [37].

c. Utilisations

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels, etc. Le laiton (alliage de cuivre et de zinc) et le bronze (alliage de cuivre et d'étain), auxquels on ajoute parfois du zinc consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc (le zamac) pour pièces moulées (automobile, équipements ménagers, pièces industrielles...) représentent 14 % de sa consommation, les

produits chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11 % [38].

Il est aussi utilisé en agriculture, comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. La culture la plus sensible à la carence ou à l'insuffisance en zinc est probablement le maïs. Des symptômes d'insuffisance apparaissent aussi sur la plupart des arbres fruitiers. Les apports, préventifs ou curatifs, se font sur le sol ou par pulvérisation foliaire [39].

d. Toxicité et cycle biologique

Le Zinc est présent dans plusieurs centaines d'enzymes et participe aux échanges oxygène-gaz carbonique par les globules rouges. Le zinc semble également intervenir dans les processus immunologiques. L'apport de cet oligo-élément diminue significativement la survenue de certaines infections (essentiellement pneumonie [40].

Cependant, comme tout oligo-élément, l'incorporation du Zn en quantité trop importante peut entraîner un phénomène de toxicité. En effet, le caractère phytotoxique de Zn a été montré par de nombreuses études qui ont souligné une diminution de la production de biomasse dans des sols amendés avec des boues riches en Zn [41, 42]. Même si les végétaux arrivent à se développer sur sols pollués en Zn, les végétaux ayant poussé dans des sites contaminés présentent des concentrations importantes, certaines dépassant les normes internationales de qualité alimentaire.

Les troubles physiologiques humains causés par une intoxication au zinc, dans un cas primaire, vont comprendre des nausées et des troubles du système gastro-intestinal. Ils seront suivis de complications dans le système respiratoire ainsi que par des affections cutanées. Enfin, le zinc est soupçonné d'être cancérigène pour l'homme [43].

I.3 LA POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS

I.3.1 Sources d'émission

Les métaux peuvent provenir en partie de l'altération de la roche mère du sous-sol. Cependant, la plupart du temps, leur origine est liée à l'activité humaine : l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les déchetteries de villes, les émissions des usines et moteur à explosion, les effluents des égouts et boues d'épuration [44]. Toutefois, il semble que la source anthropique principale de métaux lourds pour l'environnement est celle produite par l'activité minière et les industries associées. Elle a été aussi identifiée comme un des premiers impacts environnemental provoqué par l'homme [45].

Une fois que les métaux lourds ont été libérés dans le milieu, depuis leur source, ils peuvent être transportés par voie éolienne via des aérosols ou par voie aqueuse via l'eau, les matières en suspension ou les sédiments de fond des cours d'eau ; leurs concentrations est un paramètre important pour caractériser l'impact.

La disponibilité d'un élément est très contrôlée par la dissolution et la mise en solution à partir des minéraux porteurs et, par la suite, par l'adsorption et la précipitation de cet élément par des réactions géochimiques ayant lieu dans les

eaux, les sédiments ou les aérosols. Le degré dans lequel un métal est adsorbé ou précipité dépend notamment de ses propriétés intrinsèques (état(s) d'oxydation, rayon atomique, etc.), des paramètres physico-chimiques de l'environnement (pH et potentiel d'oxydoréduction), de la nature de l'absorbant (charge dépendant du pH, type de complexes ligands, surface spécifique), des autres métaux (ou d'autres cations majeurs) présents et de leurs concentrations [32].

Les sources détaillées de la pollution par des métaux lourds sont synthétisées dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : les sources de pollution par les métaux lourds

Métaux	Sources de polluants
Cadmium	Engrais phosphatés ; industries de traitement de surface des métaux ; industrie de stabilisation des matières plastiques ; fabrication des accumulateurs et des radiateurs automobiles ; fabrication de colorant.
Cuivre	Fils électrique ; radiateurs automobiles ; appareil de chauffage ; traitement de surface.
Zinc	Produits pharmaceutiques ou domestiques ; conduites d'eau ; peinture ; piles ; galvanisation ; traitement de surface.
Nickel	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux ; recouvrement de surface par électrolyse ; hydrogénation des huiles et substances organiques ; fabrication de peintures ; de laque et de produits cosmétiques
Mercuré	La fabrication et l'usage de catalyseurs ; de fongicides ; de pigments et composée mercuriels ; les piles au mercure ; la fabrication de chlore par électrolyse sur cathode de mercure ; le traitement des minerais non ferreux ; l'incinération de déchets et la combustion du charbon
Chrome	L'extraction de la chromite, minéral de fer et de chrome ; la métallurgie ; la technologie des matériaux réfractaires et l'industrie de traitement de surface.
Plomb	La fabrication de batteries ; peintures ; additifs pour l'essence ; industries pharmaceutiques et sidérurgiques ; ateliers photographiques ; télévision.
Sélénium	Fabrication de peintures et colorants ; verre ; semi-conducteurs ; insecticides ; alliages
Arsenic	L'extraction, le transport et le traitement métallurgique ; les rejets urbains ; la combustion du charbon ; production de trioxyde d'arsenic pour les pesticides en agriculture et les traitements des bois

I.3.2 Procédés de dépollution des eaux métallifères

Parmi les types de déchets métallifères, les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux vu que l'eau entre dans la composition de toute entité, vivante ou non et constitue ainsi une matrice pouvant transporter ces polluants un peu partout. Aussi est il clair que l'industrie est responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds dans l'eau d'où, la nécessité de réduire au maximum la concentration en métaux de ces eaux résiduaires. De Tels objectifs sont devenus possibles grâce aux techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds dans l'eau. Nous pouvons distinguer diverses techniques regroupées en quatre grands domaines [46] :

- Les procédés de transfert liquide – solide,
- Les procédés de transfert liquide – liquide,
- Les procédés de transfert membranaire,
- Les procédés biologiques.

a. Les procédés de transfert liquide-solide

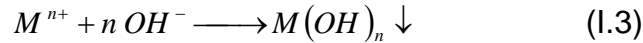
Ces procédés sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme solubilisée vers une phase solide. La récupération finale du métal implique alors des opérations parfois complexes de décantation, flottation et filtration. D'une façon générale, ces procédés de transfert liquide-solide sont relativement mal adaptés à un recyclage continu des métaux, mais ils ont, par contre, l'avantage d'être assez simples à conduire. Les travaux actuels visent à étendre leurs possibilités vers les concentrations résiduelles en métaux les plus faibles possibles de façon à satisfaire les spécifications d'épuration des eaux usées de plus en plus exigeantes [47].

a.1. La précipitation

C'est l'une des techniques d'épuration la plus couramment utilisée. Elle représente, en effet, 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds dissous. La précipitation consiste en une transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques de séparation liquide-solide telles que la filtration, la sédimentation ou encore la flottation. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de sulfates ou de phosphates. L'ajout d'un réactif de précipitation est nécessaire pour réaliser la transformation chimique souhaitée [47]

a.1.1 Précipitation des hydroxydes

Selon Levasseur [47], la technique la plus couramment utilisée pour récupérer des métaux en solution (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn) consiste à précipiter les hydroxydes métalliques très peu solubles, selon la réaction générale ci-dessous:



La quantité résiduelle en métal M^{n+} , en solution, est déterminée par le produit de solubilité pK_{OH} (Tableau I.6).

$$[M^{n+}][OH^{-}]^n = 10^{-pK_{OH}} \quad (1.4)$$

$[M^{n+}]$ et $[OH^{-}]$ sont les concentrations résiduelles des ions M^{n+} et OH^{-} respectivement pour les solutions diluées.

Tableau I.6 : Produits de solubilité de quelques hydroxydes métalliques et concentrations résiduelles théoriques sous un pH de 10

Composés	pK_{OH}	Concentrations résiduelles (ppm)
$Cd(OH)_2$	14,3	$5,6 \cdot 10^{-2}$
$Co(OH)_2$	15,0	$5,9 \cdot 10^{-2}$
$Fe(OH)_2$	16,3	$2,7 \cdot 10^{-4}$
$Ni(OH)_2$	15,1	$4,4 \cdot 10^{-3}$
$Pb(OH)_2$	19,8	$3,0 \cdot 10^{-7}$
$Zn(OH)_2$	16,1	$5,0 \cdot 10^{-4}$

Cette technique génère beaucoup de boues et doit donc être suivie par un traitement de finition.

a.1.2. Précipitation des carbonates

Selon Levasseur [47], en présence de carbonates, la plupart des métaux (Cd, Cr, Ni, Pb, Zn) forment des sels très peu solubles selon la réaction :



La solubilité des carbonates métalliques est donnée par leur produit de solubilité pK_{CO_3} (Tableau I-7) :

$$[M^{2+}][CO_3] = 10^{-pK_{CO_3}} \quad (1.6)$$

$[M^{2+}]$ et $[CO_3^{2-}]$ sont les concentrations résiduelles de M^{2+} et CO_3^{2-} respectivement pour les solutions diluées.

Tableau I.7 : Produits de solubilité de quelques carbonates métalliques et concentrations résiduelles théoriques sous un pH de 9

Composés	pK_{CO_3}	Concentrations résiduelles (ppm)
$CdCO_3$	11,21	$1,37 \cdot 10^{-3}$
Hg_2CO_3	6,44	$1,70 \cdot 10^{-2}$
$MnCO_3$	10,65	$2,45 \cdot 10^{-5}$
$NiCO_3$	6,85	1,64
$PbCO_3$	12,84	$5,96 \cdot 10^{-6}$
$ZnCO_3$	9,92	$1,55 \cdot 10^{-3}$

La comparaison du tableau I.6 avec le tableau I.7 montre que la solubilité des carbonates est largement inférieure à celle des hydroxydes.

En fait, l'acide carbonique est un acide faible dont la dissociation en CO_3^{2-} est loin d'être complète dans la gamme de pH utilisée en précipitation aux carbonates [48]. C'est essentiellement la forme HCO_3^- qui prédomine entre pH= 7,5 et pH= 9,5. L'influence du pH est donc prépondérante.

La carbonatation permet, en général, d'obtenir une précipitation similaire à celle des hydroxydes tout en travaillant à un pH inférieur (9 au lieu de 10) [48]. En pratique, elle permet de travailler dans une fourchette de pH de 8 à 9 et d'éviter ainsi une redissolution de certains métaux par excès de basicité.

Les précipités de carbonates métalliques présentent généralement une meilleure cristallinité que leurs homologues hydroxydes et une facilité de récupération par filtration ou décantation «lit de sable» [48].

a.2.La cémentation

La cémentation ou dépôt oxydo-réducteur est une application particulière des réactions chimiques d'oxydoréduction. Un corps métallique noble, oxydé et dissous, est réduit par un autre corps métallique ajouté à la solution sous forme de suspension [50]. Le premier corps se dépose après réduction sur les particules du second dont une partie dissoute passe en solution sous forme oxydée.

La cémentation peut être utilisée dans le traitement des effluents des ateliers de cuivrage chimique (fabrication des circuits imprimés, etc). Le cuivre qui est complexé par l'EDTA est récupéré sur des copeaux de fer [49].

a.3. L'échange d'ions

Ce procédé est surtout utilisé pour les eaux métallifères originaires des traitements métalliques de surface, tels que la galvanoplastie qui produit des eaux chargées en cyanure, en cuivre, en nickel ou en cadmium ; ou originaires des industries électroniques et photographiques chargées en or ou en argent. Un échangeur d'ion est une résine ou matrice comportant à sa surface des ions déplaçables de même charge que l'ion que l'on désire éliminer [50].

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice polymérique (polystyrène ou polyacrylate) sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels. Ce sont ces groupements fonctionnels qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ou tel ion [51]. On distingue ainsi les fonctions :

- SO_3^- qui caractérise une résine cationique fortement acide,
- CO_2^- qui caractérise une résine cationique faiblement acide,
- NR_3^+ qui caractérise une résine anionique fortement basique,
- NR_2H^+ et NRH^{2+} qui caractérise une résine anionique faiblement basique.

Le transfert des ions, présents en solution, vers la résine résulte d'un échange avec des cations Na^+ ou H^+ (pour une résine cationique) ou des anions Cl^- ou OH^- (pour une résine anionique). Ces résines sont utilisées comme des procédés finisseurs situés en aval d'opération de dégrossissement tels que la précipitation [52].

Ainsi, les seules résines capables de réaliser une élimination sélective des métaux lourds sont des résines chélatantes qui, par leur groupement fonctionnel complexant, présentent une affinité particulière vis-à-vis de ces métaux [53,54] et leur utilisation est limitée par :

- La présence de matières organique telles que les phénols qui peuvent empoisonner la résine,
- La compétition entre différents cations : les métaux lourds et les alcalino-terreux,
- La présence de métaux sous forme anionique (arséniate, arsénite,...) ou sous forme complexé,
- La présence de métaux tels le mercure et le cadmium qui sont par la suite difficiles à récupérer sélectivement et simultanément.

a.4. L'adsorption

L'élimination des métaux dissous dans l'eau par adsorption requiert la mise en contact d'un matériau adsorbant avec les ions en solution ou adsorbat ; au bout d'un certain temps de contact, l'adsorbant retient à sa surface les ions métalliques. La rétention est assurée par différents mécanismes selon la nature du matériau : échanges ioniques, complexation ou encore précipitation à la surface [55].

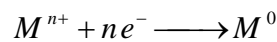
Les adsorbants utilisés industriellement pour l'adsorption des métaux lourds sont : le charbon actif, les oxydes et hydroxydes métalliques (alumine activée, oxyde de fer, hydroxydes d'aluminium,...), ainsi que certaines zéolites et montmorillonite [56].

a.5. L'électrolyse

L'électrolyse sert à récupérer un métal à partir de sa solution ionique (figure I.3). Une cellule électrolytique comporte deux électrodes plongées dans la solution métallique, caractérisée par sa conductivité ionique. Si l'on applique, aux bornes de cet ensemble, une différence de potentiel, la dissociation des ions permet le passage d'un courant électrique [57].

Sous l'influence du champ électrique, les anions migrent vers l'anode tandis que les cations métalliques se dirigent vers la cathode.

Une fois arrivés en cathode, les cations métalliques sont réduits en gagnant des électrons, et forment ainsi des dépôts métalliques solides [25].



Souvent la solution métallique à traiter contient des impuretés sous forme d'électrolytes, causant ainsi une séparation moins efficace et donc un mauvais rendement du procédé simple. Pour surmonter ce problème, on associe parfois à la cellule d'électrolyse une membrane sélective ne permettant le passage que des ions métalliques désirés [58].

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes.

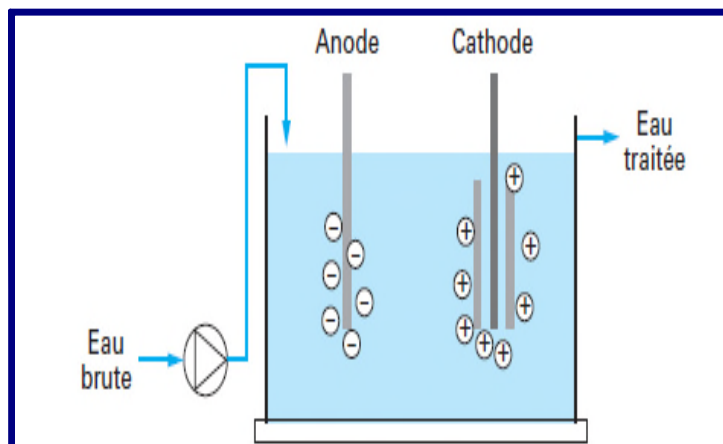


Figure I.3 : Schéma d'une cellule électrolytique simple [25]

a.6. La coagulation floculation

Dans des eaux turbides, les colloïdes et particules forment entre elles et avec l'eau un système très stable grâce à des forces attractives et répulsives en équilibre. La déstabilisation de ce système est possible par l'ajout d'un coagulant, substance chimique qui permet le changement du contenu en électrolytes du système le rendant ainsi instable. Cette instabilité engendre l'agrégation des particules ou colloïdes en formant des floccs facilement et rapidement décantables [59].

Les coagulants, généralement utilisés, sont des sels métalliques de fer ou d'aluminium qui permettent de neutraliser les charges de surface des matières en suspension et donc, de déstabiliser le système. Parfois, on a recours à des additifs tels que l'alumine activée ou certaines argiles qui améliorent l'agglomération des particules positivement ou négativement chargées. Sont aussi utilisés des polymères organiques, poly-ioniques ou neutres comme flocculants à l'exemple de l'amidon ou du chitosane [60].

En ce qui concerne la pollution métallique, ce procédé permet souvent d'éliminer les formes précipitées des métaux, ou celles liées aux matières en suspension en s'adsorbant sur les solides flocculés [61]

b. Les procédés de transfert liquide-liquide

Les techniques de séparation par membranes liquides sont issues du domaine de l'extraction par solvant comme la plupart de ces procédés, il s'agit donc, à nouveau, de techniques de concentration et de recyclage et non de technique d'épuration d'eaux usées. Un procédé à membrane liquide est fondamentalement constitué de trois phases liquides [62].

- Une première phase aqueuse que constitue l'eau dont on veut extraire les métaux,
- Une seconde phase aqueuse présentant une plus grande affinité pour les métaux (par exemple contenant des échangeurs d'ions liquides) et vers laquelle le transfert des cations métalliques va s'effectuer,
- Une phase organique insoluble dans l'eau et assurant la séparation entre les deux phases aqueuses.

c. Les procédés de transfert membranaire

Ces techniques mettent en œuvre un transfert liquide-liquide au travers d'une membrane. Moyennant certaines précautions, le métal accumulé dans la phase liquide réceptrice peut être recyclé, tel quel, en continu dans le procédé [63]. Les techniques d'échange membranaire sont relativement jeunes. Leur développement industriel est, cependant, très rapide sous l'essor pris par les technologies propres et l'amélioration constante de la qualité des membranes.

La membrane joue un rôle important car elle assure, à la fois, la séparation physique des deux phases liquides et le contrôle du transfert sélectif des métaux entre ces deux phases.

Les techniques d'échange membranaire se différencient par la nature et la sélectivité de la membrane mais aussi par la nature du potentiel moteur qui assure le transfert liquide-liquide [64] :

La filtration classique dont l'échelle caractéristique est comprise entre 10 μm et plusieurs centaines de μm (particules solides obtenus, par exemple, par coagulation-floculation) ;

La microfiltration dont l'échelle caractéristique est comprise entre 0,1 et 10 μm (particule colloïdales) ;

L'ultrafiltration dont l'échelle caractéristique est comprise entre 10^{-3} et 0,1 μm (molécules de poids moléculaire élevé) ;

La filtration à l'échelle moléculaire (osmose inverse, dialyse,...) dont les échelles caractéristiques se situent toutes en dessous de 10^{-3} μm (10 \AA) [65].

d. Les procédés biologiques

d.1. La bioremédiation

C'est une technique qui consiste à activer la capacité naturelle que possèdent de nombreux organismes, la plupart des temps microscopiques (bactéries, micro algues, champignons), à épurer les eaux chargées en métaux lourds. Parmi ces techniques, nous pouvons citer :

-*la phytoremédiation* : Elle est définie comme l'utilisation des plantes pour éliminer ou transformer les polluants en composés moins toxiques. Bien que les plantes soient utilisées depuis longtemps pour dépolluer les sols, les eaux, d'importantes découvertes scientifiques, réalisées au cours de ces dix dernières années, ont contribué à améliorer le processus et à étendre son champ d'application. Elle peut être utilisée aussi bien contre les polluants organiques que les polluants inorganiques présents dans les milieux solides (sols), liquides (eaux de surface et souterraines) et gazeux. La phytoremédiation regroupe :

- la phytoextraction : C'est l'utilisation des plantes pour extraire les polluants organiques et les métaux et les concentrer dans les organes de la plante destinés à la récolte,
- la rhizofiltration : Elle correspond à l'utilisation des racines pour absorber et accumuler les polluants (métaux) des eaux usées,
- la phytostabilisation : C'est l'utilisation des plantes pour limiter l'érosion et immobiliser les polluants dans les couches superficielles évitant en particulier leur migration vers les eaux de surface et souterraines,
- la phytovolatilisation où l'utilisation des plantes pour extraire les polluants et les transformer en composés volatils
- la phytodégradation où l'utilisation de l'association plantes/microorganismes pour dégrader les polluants organiques.

Plusieurs études [66] citent l'existence d'espaces végétales qualifiées d'hyper accumulatrices de métaux lourds. Celles-ci accumulent jusqu'à 100 fois les quantités présentes dans les espèces non accumulatrices.

d.2. La biosorption

Les méthodes biologiques de récupération des métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. En fait, l'examen de la littérature scientifique révèle que l'utilisation de biomasses a été testée pour la récupération de plusieurs métaux dont, Ag, Au, Cd, Co, Cu, Zn, Pb, Ni [67, 68, 69].

La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante ou morte et/ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands ou groupes fonctionnels situés sur la surface externe des cellules microbiennes. Les mécanismes pouvant être impliqués, en plus de l'adsorption en surface, sont :

- *L'accumulation intracellulaire* : elle se fait grâce au transport, à travers la paroi et la membrane plasmique, des métaux et métalloïdes non essentiels pour la bactérie vers le milieu intracellulaire où ils sont neutralisés en composés organométalliques par des ligands comme les métallothionéines [70].
- *La bio précipitation* : la précipitation des métaux en solution se fait à l'aide de métabolites anioniques produits par le métabolisme de certains microorganismes. Une bactérie du genre *Citrobacter sp.* est capable d'accumuler de grandes quantités d'uranium, de nickel et de zirconium par formation de phosphates métalliques [70].
- *L'interaction extracellulaire* : le microorganisme produit, à l'extérieur de la cellule, des substances polymériques extracellulaires (EPS) caractérisés par leurs hauts poids moléculaires et leurs charges négatives. Ces polymères poly anioniques possèdent une bonne affinité avec les métaux lourds tels que le plomb, le cadmium et le zinc permettant ainsi leurs fixations dans la matrice exo polymérique [70].

I.4 CONCLUSION

Nous constatons que les techniques employées pour récupérer les métaux lourds en solution sont diverses. Toutes les techniques ne conviennent pas à tous les cas et ne satisfont pas toutes les obligations réglementaires.

Malgré ces différences entre les performances des techniques, celles-ci sont toujours efficaces et donnent de bons rendements d'élimination qu'il faut associer au rendement économique et ce, pour une application industrielle.

- Pour rendre potables les eaux métallifères (souterraines par exemple), il convient d'utiliser des techniques pouvant réduire de faibles concentrations (50 mg/L et moins) à l'ordre du milligramme, à savoir, l'électrodialyse ou l'osmose inverse.

- Pour les eaux usées métallifères qui sont généralement trop chargées (80 à 1000mg/L), d'autres techniques telles que la précipitation, l'échange d'ions ou l'adsorption sont utilisées.

L'adsorption, en tant que technique d'épuration, occupe une bonne place parmi les techniques précitées et ce, grâce aux avantages suivants :

- une efficacité d'élimination pour les grandes ou les faibles concentrations,
- une possibilité d'utiliser des adsorbants à faible coût,
- une minimisation des boues générées par le procédé dans le cas, où l'adsorbant est réutilisable.

Chapitre II

Chapitre II : Les argiles

II.1. GENERALITES SUR LES ARGILES

Le mot argile vient du grec « Argilos » qui veut dire blanc ou du latin « argilla ». Elles comptent parmi les constituants les plus importants de la croûte terrestre. C'est une matière première utilisée par l'homme depuis la plus haute antiquité : poteries, statuettes, briques, crues furent façonnées par nos ancêtres [71]. Elles résultent de lents processus géologiques d'altération de minéraux primitifs comme les pyroxènes, les micas et les feldspaths.

En la considérant comme étant une matière première brute, l'argile est ainsi un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment complexe. L'importance accordée, ces dernières années, à l'étude des argiles, par les chercheurs, se justifie par leur abondance dans la nature, par la présence des charges électriques sur leurs surfaces mais aussi par l'échangeabilité des cations inter foliaires (compensateurs). Ces derniers sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Bien que la dimension particulaire soit un paramètre principal dans toutes les définitions d'argile, il n'y a aucune limite supérieure généralement admise. Quelques disciplines et professions, cependant, ont, par convention, placé une taille maximum des particules d'argile. En pédologie, par exemple, "clay fraction" se rapporte à une classe de matériaux dont les particules sont plus petites que 2 μm en diamètre sphérique équivalent (e.s.d.). Dans la géologie, la sédimentologie et la geoengineering, la taille limite est inférieure à 4 μm e.s.d. [72, 73,74] alors qu'en science colloïdale la valeur inférieure à 1 μm est généralement acceptée [74]. En effet, Weaver [73] a proposé que le terme d'argile ne devrait être employé que dans le sens de la texture afin d'indiquer que le matériau est plus fin que 4 μm .

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et ses applications augmentent sans cesse [75]. La figure II.1 donne quelques domaines d'applications illustrant le rôle des argiles :

- dans le transport des polluants organiques (pesticides, herbicides) dans les sols,
- dans le transport des éléments métalliques dans les sols,
- dans le transport des isotopes radioactifs (rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl),
- dans la conception de barrière d'étanchéité dans les décharges,
- dans la santé.

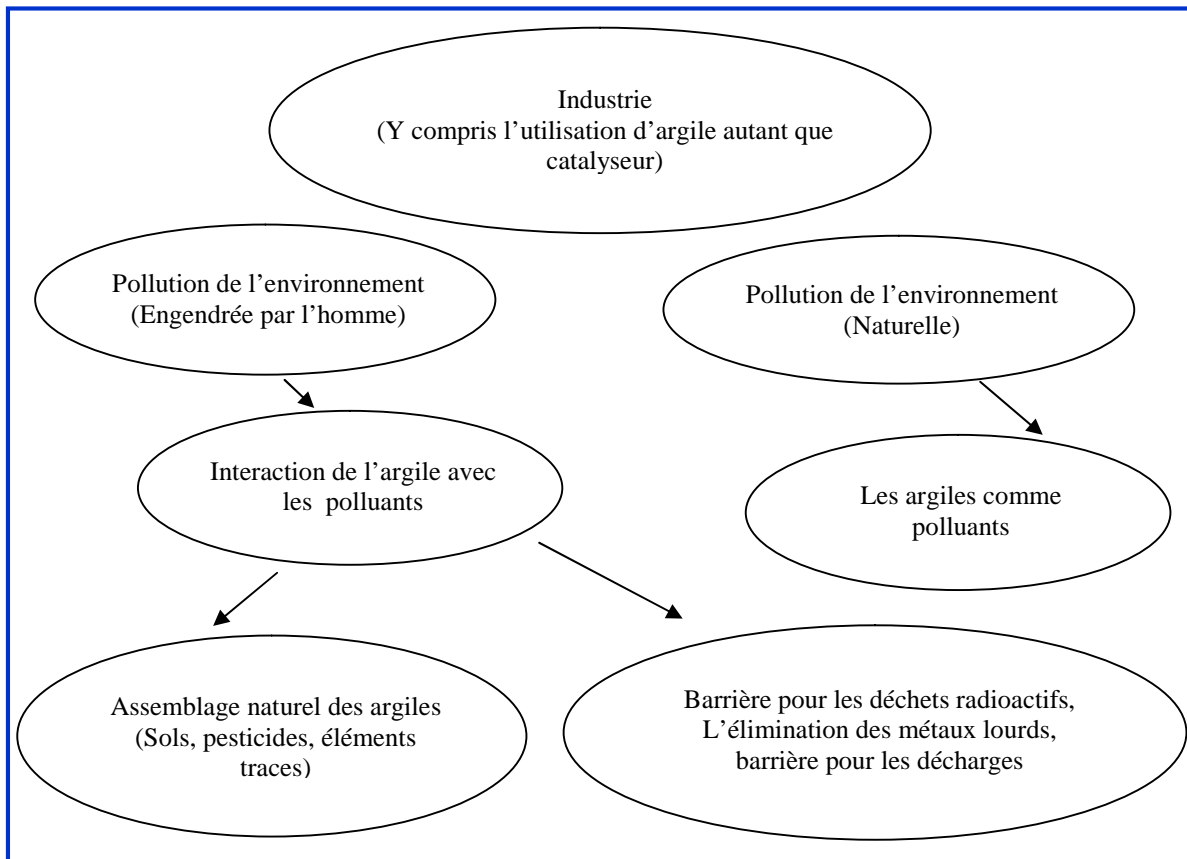


Figure II.1 : Rôle des argiles dans l'environnement.

II.2. MINERALOGIE ET CRISTALLOCHIMIE DES ARGILES

II.2.1. Définitions sur l'organisation texturale des matériaux argileux

Trois unités structurales composent la phase solide : le feuillet (15-25 Å), la particule (200-1500 Å), l'agrégat (1,5-16 µm) [75, 76].

a. 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.

b. La particule

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques (figure II.2) 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 inter feuillets constante) ou désordonnée (distance inter feuillets variable) [76,77].

C. 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, le nombre de particules et les distances entre celles-ci. Le dernier niveau d'organisation est constitué par les super-agrégats, où se regroupent les agrégats [78].

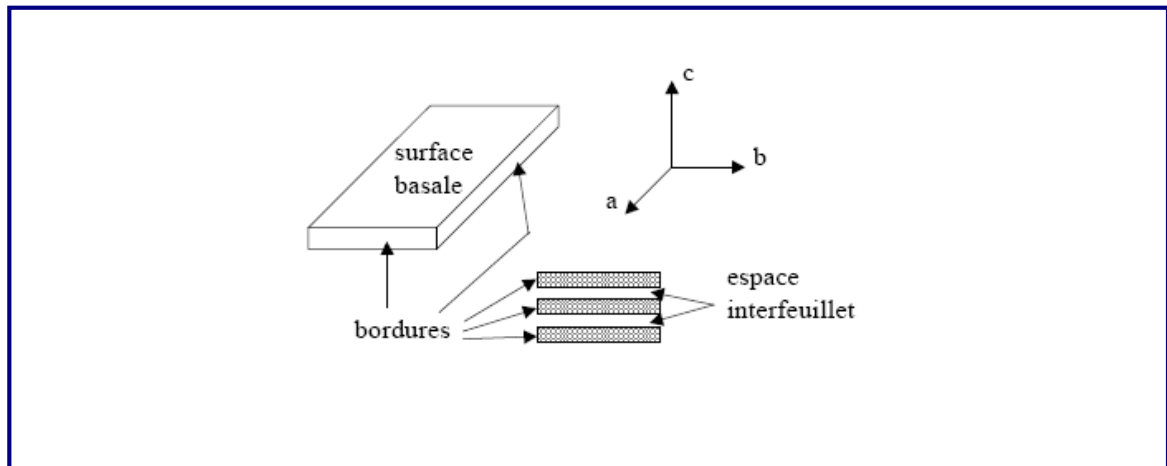


Figure II.2 : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile.

II.2.2. STRUCTURE DES ARGILES

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates ou silicates en feuillets. De manière générale, la structure cristalline des phyllosilicates est constituée par l'empilement de deux types de couches :

- des couches tétraédriques (couches T). Les tétraèdres sont généralement occupés par des ions Si^{4+} , mais ceux-ci peuvent parfois être substitués par des cations trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} par exemple).
- des couches octaédriques (couches O). Les couches octaédriques sont dites trioctaédriques lorsque tous les octaèdres sont occupés par des cations bivalents (Fe^{2+} , Mg^{2+} par exemple) et dioctaédriques lorsque les cations sont trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}).

Différents modes d'association des couches T et O forment des feuillets. Il existe 3 grands types de feuillet :

- le feuillet TO ou feuillet 1 : 1, où une couche T est liée à une couche O,
- le feuillet TOT ou feuillet 2 : 1, où une couche O est insérée entre 2 couches T,
- le feuillet TOTO ou feuillet 2 : 1 : 1, où une couche O est insérée entre 2 feuillets TOT.

Les feuillets se superposent enfin pour former des tactoïdes.

Les différents types de feuillet, associés à de nombreuses possibilités de substitutions des cations dans les tétraèdres et/ou les octaèdres, font qu'il existe de très nombreuses espèces de phyllosilicates.

Les trois familles les plus importantes des argiles sont les kaolinites, les smectites, et les illites.

▪ **La Kaolinite**

La kaolinite est un phyllosilicate à feuillet 1 :1, ou feuillet TO. Elle est donc formée par liaison d'une couche tétraédrique à une couche di-octaédrique essentiellement alumineuse (figure II.3). La formule structurale théorique de la demi maille de la kaolinite est $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

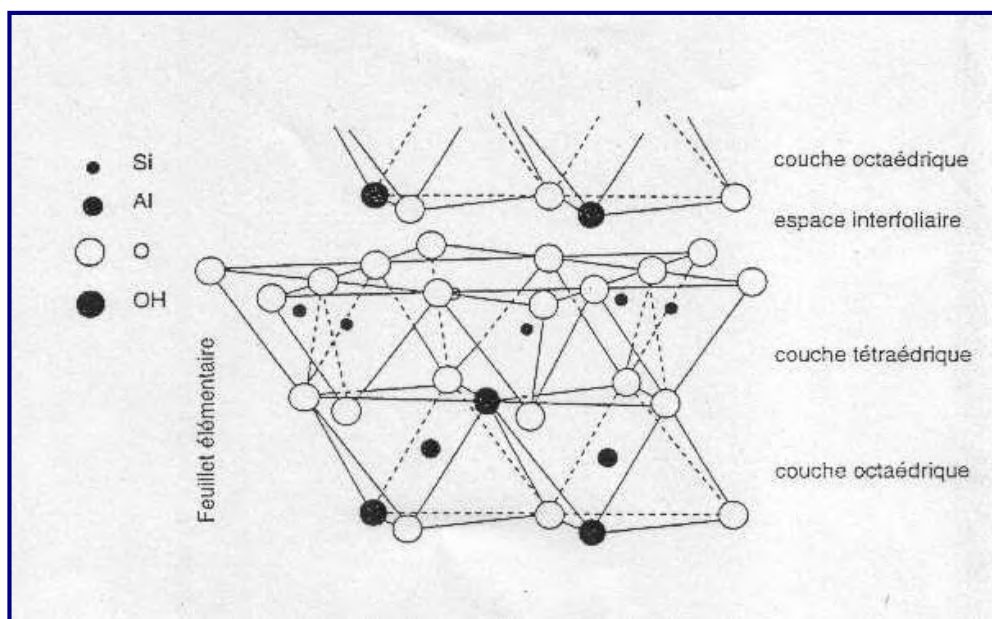


Figure II.3 : Représentation schématique de la structure d'une kaolinite.

Théoriquement, la kaolinite ne présente pas de charge structurale. Il s'avère néanmoins, qu'une CEC (capacité d'échange cationique) de l'ordre de 5 à 15 meq/100g [79] peut être mesurée avec ces minéraux. L'origine de cette CEC n'est pas encore très claire : il peut s'agir d'un faible taux de substitution [80], de défauts cristallins et/ou d'impuretés telles que la présence d'inter stratifiés illite/smectite.

▪ **Les smectites**

Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. Ce sont des phyllosilicates à feuillet 2 :1 ou feuillet TOT, dans lequel une couche di-octaédrique est insérée entre deux couches tétraédriques (figure II.4). Les smectites présentent des substitutions isomorphes de Si^{4+} par Al^{3+} dans les couches tétraédriques et de Al^{3+} par Fe^{3+} et/ou Fe^{2+} , Mg^{2+} ..., dans les couches octaédriques. Ces substitutions entraînent donc l'apparition d'une charge négative permanente au sein du réseau cristallin, qui est alors compensée par des cations compensateurs qui viennent se « fixer » sur les surfaces basales.

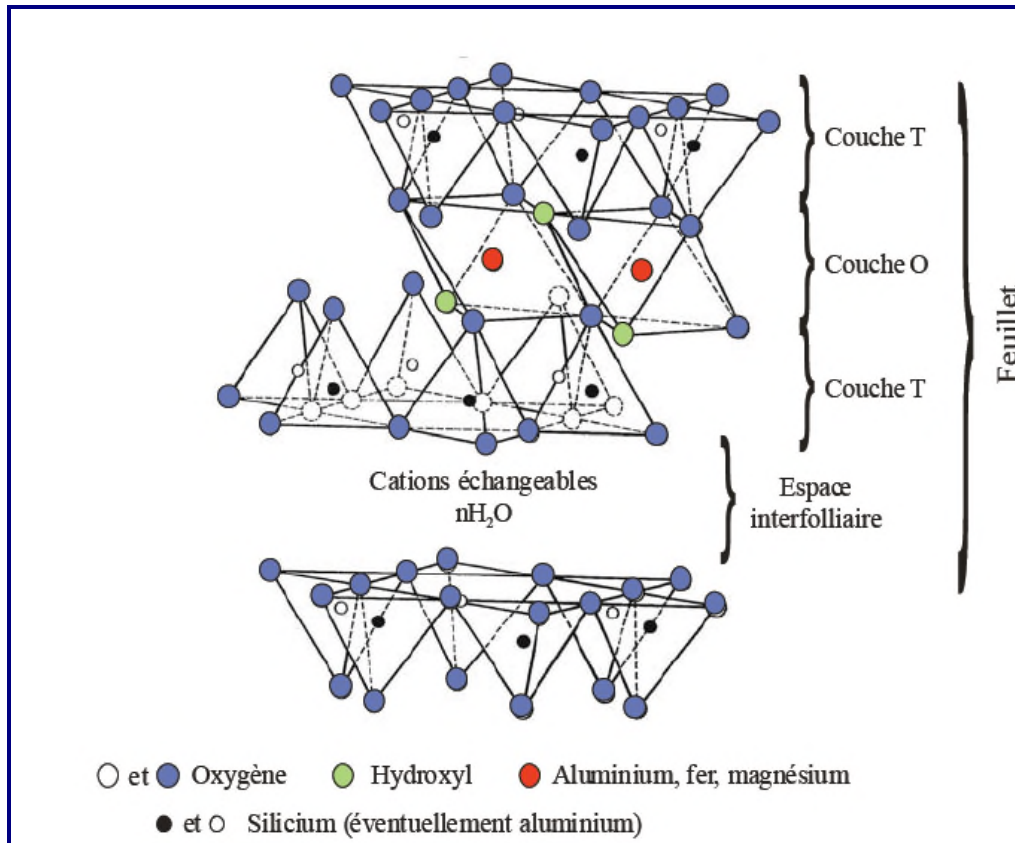


Figure II.4 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

Dans les montmorillonites (composants majoritaires de la bentonite), par exemple, les substitutions se localisent préférentiellement dans les couches octaédriques et à raison de 0,3 à 0,6 charge par demi maille. En conséquence, la charge n'est transmise que de façon diffuse aux surfaces basales. De ce fait, les cations compensateurs ne sont que faiblement liés et donc presque totalement échangeables avec les cations de la solution.

De façon générale, plus la charge du feuillet est faible, plus les cations sont échangeables. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique ou CEC exprimée en cmole charge/kg de solide ou en meq/100g de solide. La CEC des montmorillonites est comprise entre 80 et 120 meq/100g [81].

▪ L'illite

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. La Figure II.5 représente schématiquement la structure feuilletée des smectites et des illites.

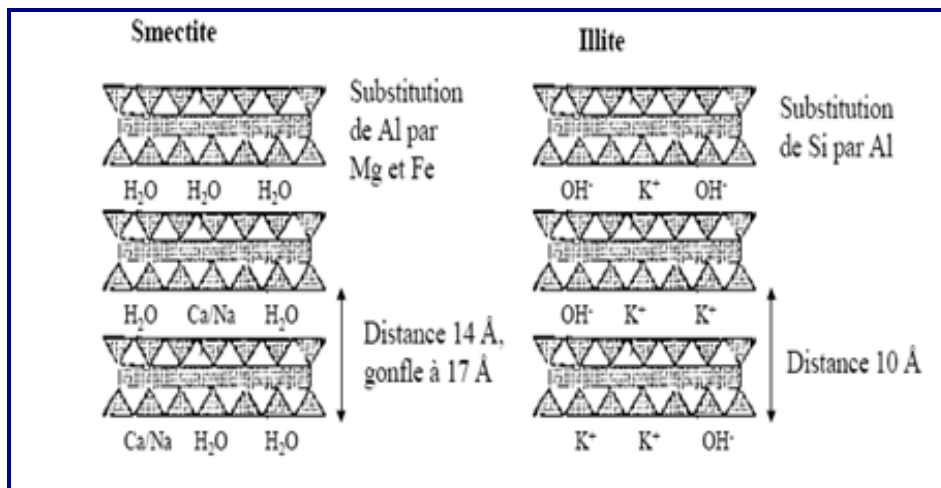


Figure II.5 : Représentation schématique de la structure feuilletée des smectites et des illites

II.3. PROPRIETES DES MINERAUX ARGILEUX

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales:

- la forme et la surface spécifique,
- la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement,
- la possibilité d'échanges ioniques.

II.3.1. Surface spécifique

Les argiles se présentent sous trois formes (figure II.6) [82].

- en flocons, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20ième de la longueur,
- en latte, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à 1/20ième de la longueur,
- en aiguilles, avec deux dimensions identiques et la troisième beaucoup plus grande (assez rare).

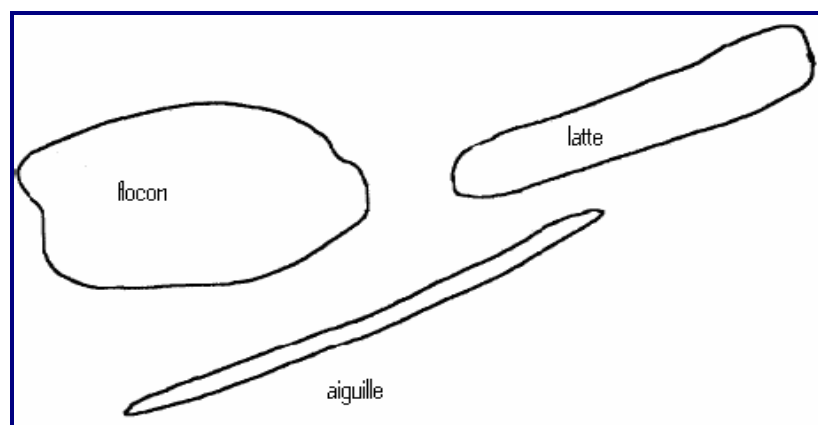


Figure II.6: Forme des particules argileuses

II.3.2. Capacité d'adsorption d'eau

Les minéraux argileux présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part, par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir une argile et d'autre part, par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. Ce phénomène d'ordre capillaire est naturellement très important pour l'ensemble des matériaux argileux en raison de leur granulométrie excessivement fine. La présence de charges à la surface des feuillets est un paramètre supplémentaire qui contribue à accentuer les interactions argile - eau.

La capacité d'adsorption d'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau (Figure II-7). Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes. Les minéraux gonflants ont une structure de base à 10 \AA . Selon l'hydratation, une couche d'eau de 2.5 ou 5.2 \AA d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95% [83].

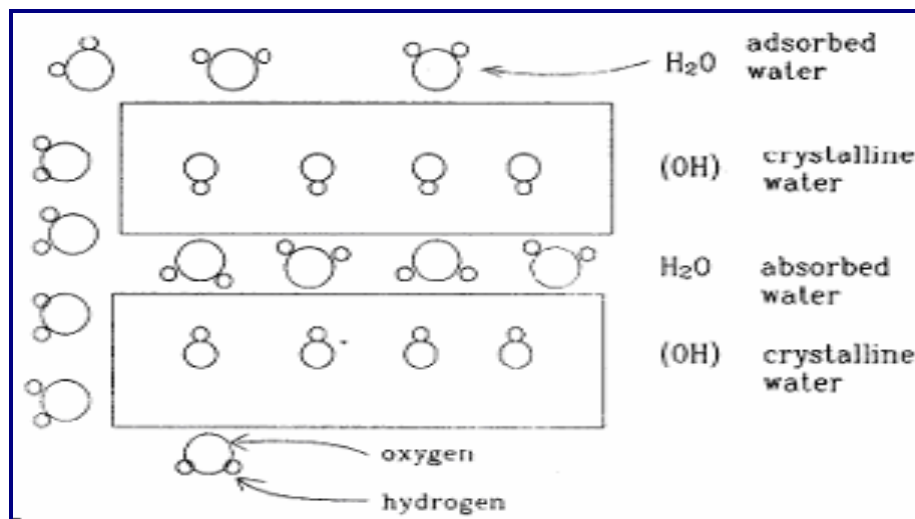


Figure II.7: Localisation de l'eau dans les particules argileuses

- Cas de la montmorillonite

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.

Dans le cas d'une Montmorillonite-Na, il existe aussi un gonflement osmotique qui résulte de la formation d'une couche diffuse. L'épaisseur de celle-ci, qui dépend de l'ion considéré et des caractéristiques de la solution, peut atteindre 100 nm. La raison du gonflement osmotique est la différence de concentration entre la solution interne (Na⁺ dans l'espace interfeuille) et externe, avec une concentration inférieure en Na⁺. Cause de la fixation électrostatique de Na⁺, cette différence ne peut être compensée que par une quantité supplémentaire d'eau entrant dans l'espace interfeuillets [82].

II.3.3. Charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge [82] :

- une charge permanente ou structurale liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans les couches tétraédriques, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans les couches octaédriques) de signe négatif;
- une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'absorption de surfactants, de signe positif ou signe négatif. La charge de surface est liée à l'hydrolyse des liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces.
- A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique: les ions H^+ se lient davantage par rapport aux ions OH^- , une charge positive se développe (figure II.8).
- A fort pH (figure II.9), une capacité d'échange cationique (CEC) se développe. Les ions OH^- se lient davantage que les ions H^+
- A l'équilibre, il n'existe pas de capacité d'échange (figure II-10).

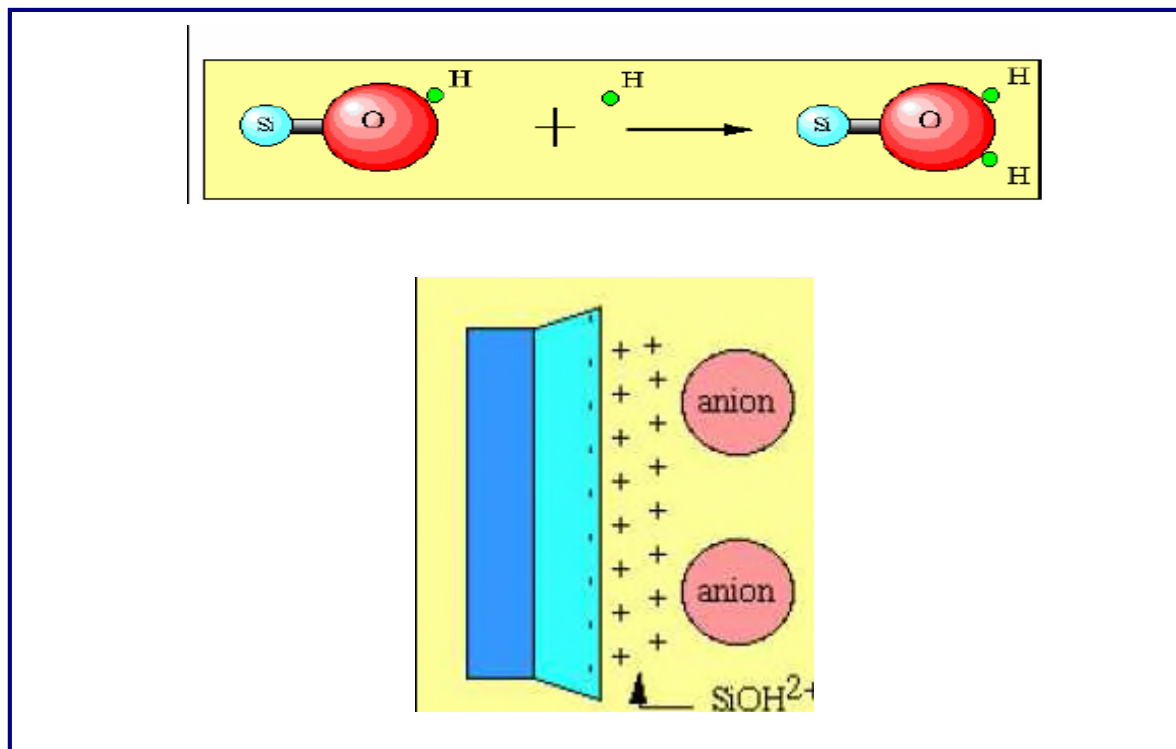


Figure II.8 : Charge de surface argileuse à pH faible

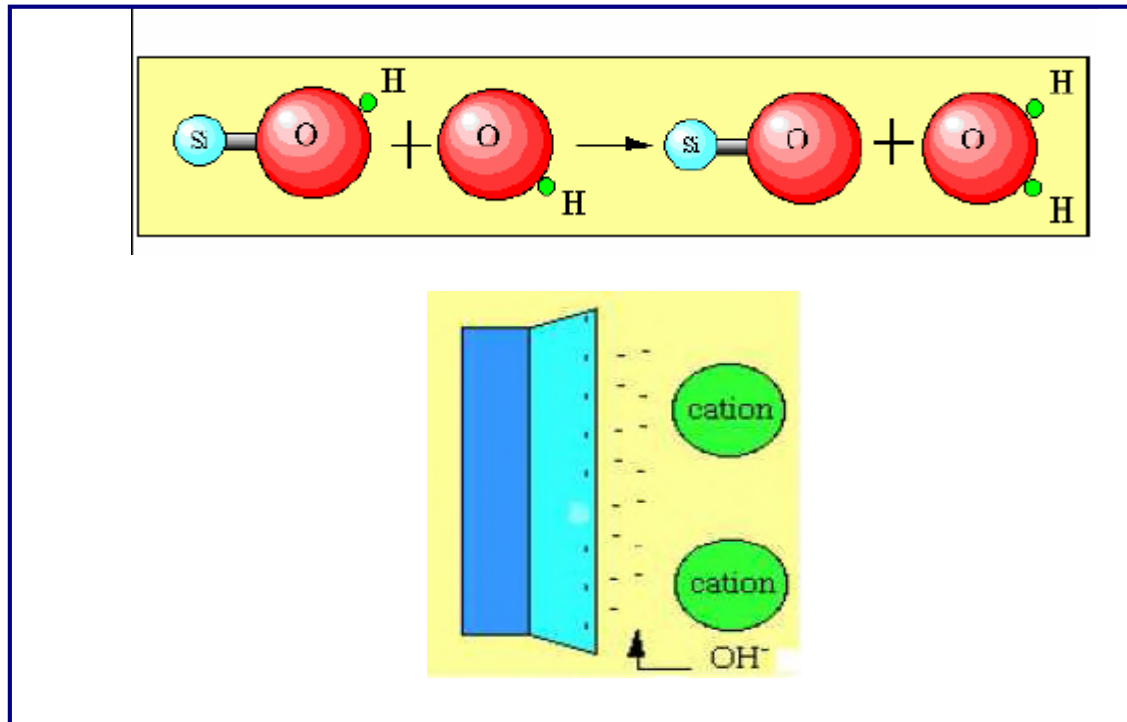


Figure II.9 : Charge de surface argileuse à pH fort

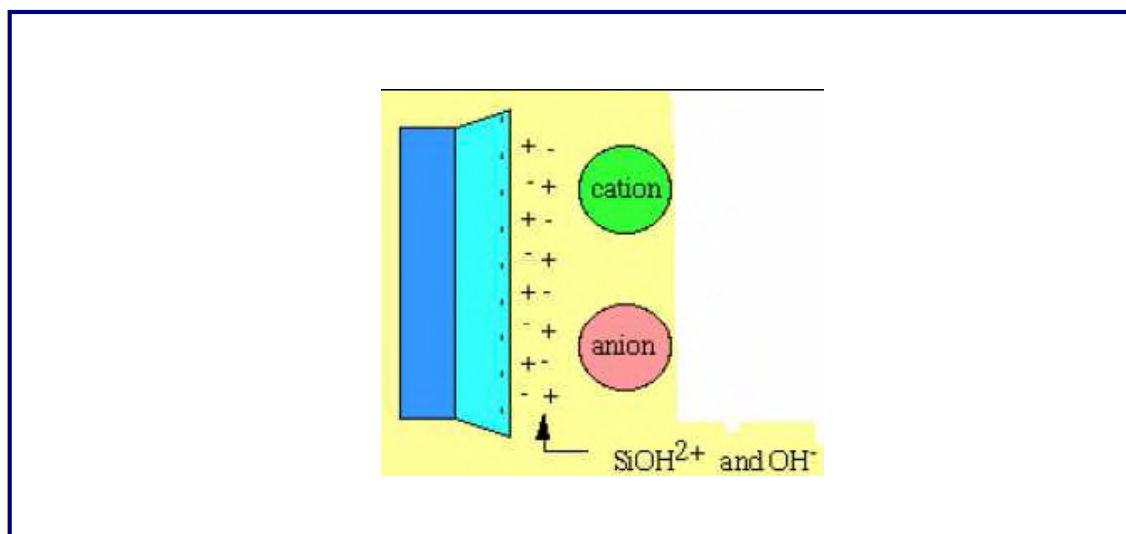


Figure II.10 : Charge de surface argileuse à pH neutre

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

II.4. LA BENTONITE

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres de tufs volcaniques entraînent la formation des minéraux argileux qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près du Fort Benton, dans le Wyoming, aux États-Unis. La bentonite contient plus de 75% de montmorillonite. Cette dernière a été découverte, en 1847, près de Montmorillon dans le département de la Vienne (France).

En Algérie, les principaux gisements se trouvent à l'Ouest du pays. Nous pouvons citer, par exemple, le gisement de Hammam Boughrara à Maghnia (1 million de tonnes de réserve), et celui de M'Zila à Mostaganem avec près de 2 millions de tonnes de réserves.

Les propriétés essentielles de la bentonite, argile que nous avons utilisée dans le cadre de ce travail, proviennent de la capacité d'échange de cations et de son aptitude au gonflement en présence de divers liquides notamment l'eau.

Les phyllosilicates de type montmorillonite présentent deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les cations présents en solution.

Le premier type correspond aux sites d'échange, présents sur les surfaces basales, (80 à 120 meq/100g pour la montmorillonite).

Le second type de sites est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxylés de type silanol ($\equiv \text{SiOH}$) et aluminol ($\equiv \text{AlOH}$). Pour la montmorillonite la densité de sites de bordure est généralement comprise entre 2 sites/nm² et 5 sites/nm² [83]. Signalons que pour les montmorillonites, les densités de sites de bordure sont environ 10 à 20 fois inférieures à celles des sites d'échange. La figure II.11 présente schématiquement les deux principaux types de sites d'adsorption présents à la surface d'un phyllosilicate présentant une charge structurale négative permanente (montmorillonite dans notre cas).

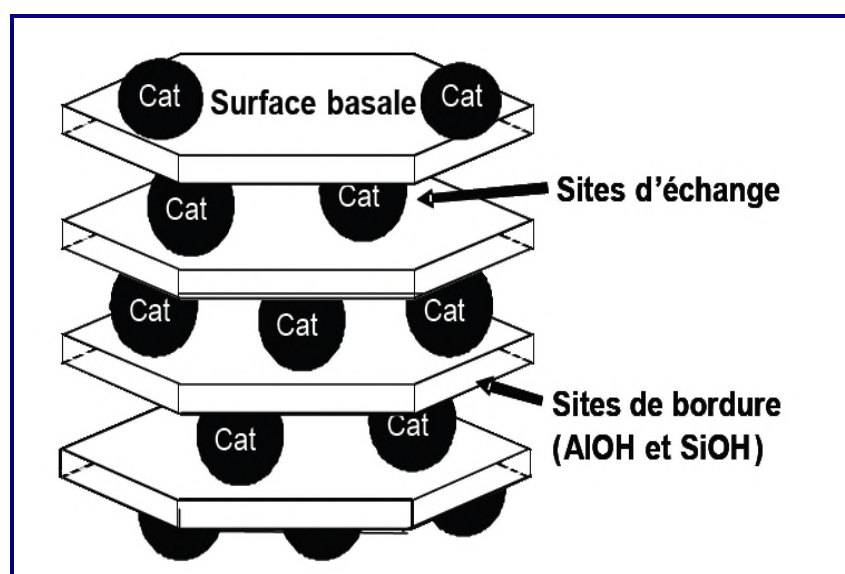


Figure II. 11 : Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.

La description et les propriétés de surface des argiles mettent en évidence la complexité et la très grande diversité des minéraux argileux. Les substitutions et l'état d'empilement des feuillets sont susceptibles d'influencer les propriétés de surface des argiles et de la bentonite notamment. La plus importante de ces propriétés est la capacité à adsorber les substances minérales et organiques avec lesquelles les matériaux argileux sont mis en contact. Cette adsorption peut être de type moléculaire (complexation de surface, fortement dépendante du pH, qui correspond à une adsorption spécifique en bordures des feuillets) ou de type macroscopique (l'échange d'ions qui correspond à une compétition entre le cation considéré et le cation de l'électrolyte sur les sites d'échange). Quelque soit le modèle utilisé pour interpréter les mécanismes d'adsorption des espèces chimiques en solution sur l'argile, il semblerait que les surfaces basales et latérales interviennent à la fois.

II.5. ADSORPTION A L'INTERFACE SOLIDE - LIQUIDE

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous vers celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption [84].

Par ailleurs, la description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales [84] :

- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique,
- Les quantités adsorbées à l'équilibre formalisées par les isothermes d'adsorption,
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution (désorption).

II.5.1. La cinétique d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette vitesse dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposé au transfert). On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui impose la vitesse globale d'adsorption. Cette vitesse globale est régie par:

- les conditions de transfert de matière liée à la turbulence;
- La concentration du soluté;
- La surface offerte et qui est liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.

a. Modèle réversible du premier ordre

Il a été supposé, dans ce modèle, que :

- la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à l'instant t ,
- l'adsorption est réversible [85].

Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (II.1)$$

Avec :

k_1 : la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}),

q_e et q_t : les capacités d'adsorption respectivement à l'équilibre et au temps t (mg/g).

L'intégration de l'équation (II.1) donne:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad (II.2)$$

b. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Selon Ho et McKay [86], ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption. Il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois de la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et de la fixation lente sur les sites d'énergie faible. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (II.3)$$

L'intégration de l'équation(II.3) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (II.4)$$

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption ($\text{g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$),

q_e et q_t : les capacités d'adsorption respectivement à l'équilibre et au temps t (mg/g)

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t .

II.5.2. Notion et types d'isothermes d'adsorption

Au bout d'un équilibre d'adsorption, les espèces du soluté qui reste en solution (non adsorbé) sont en équilibre avec les espèces adsorbées à la surface du solide. La représentation de ces points d'équilibre avec les espèces, à température constante, peut être faite grâce aux isothermes d'adsorption.

Dans une isotherme d'adsorption, on représente les quantités adsorbées sur le solide, à l'équilibre, en fonction des concentrations résiduelles du soluté. Il en résulte différents type d'isothermes, de forme caractéristique du système adsorbant - adsorbat. Ces différents types selon la classification de UAPC (International Union for Pur Applied Chemistry), sont au nombre de cinq et sont représentés par la figure II.12.

- **L'isotherme de type I**, appelée aussi isotherme de Langmuir, (couverture monocouche), caractérise souvent l'adsorption sur les matériaux microporeux,
- **L'isotherme de type II** caractérise l'adsorption du nitrogène sur plusieurs solides. Elle est souvent exploitée pour la déduction de la surface spécifique d'un solide par la méthode de B.E.T. L'adsorption peut être en monocouche ou multicouches.
- **L'isotherme de type III** est caractéristique de l'adsorption de l'eau sur le charbon actif, qui n'est pas favorable à faible pression, à cause de la nature hydrophobe de la surface du charbon. À des pressions suffisamment élevées, l'adsorption peut se faire par condensation capillaire au niveau des mésopores.
- **Les isothermes de type IV et V** décrivent le comportement de certains matériaux mésoporeux, montrant une condensation capillaire de l'adsorbat. Certains auteurs rapportent l'existence d'un sixième type d'isotherme (isotherme de type VI) où l'adsorption se fait sur plusieurs couches, qui deviennent plus marquées à de faibles températures. Un exemple est l'adsorption du butanol sur le silicate d'aluminium [87].

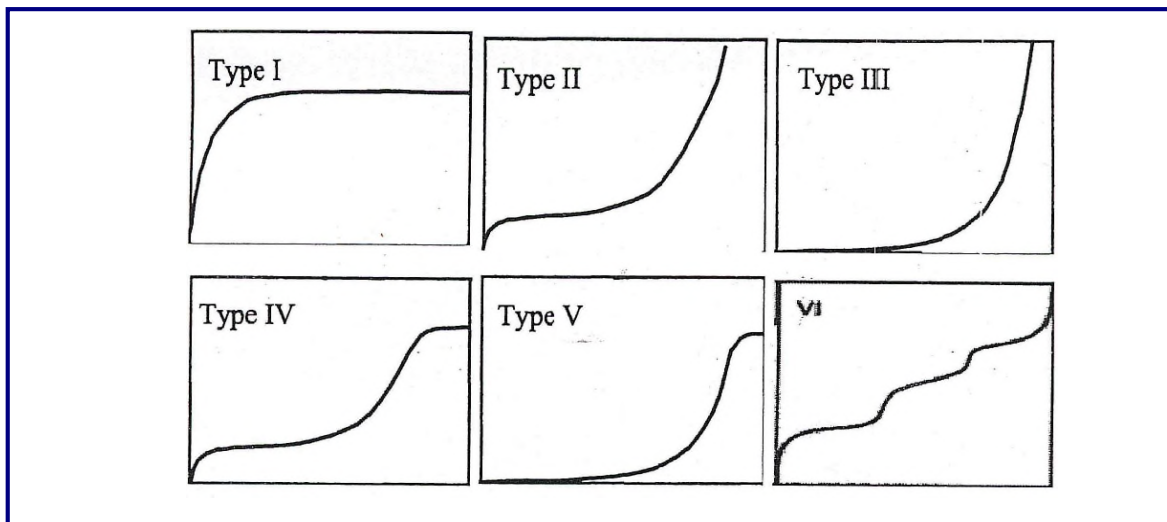


Figure II.12: Les différentes formes d'isothermes d'adsorption

II.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

a. Modèle de Langmuir

Selon Langmuir [88], à l'équilibre, l'isotherme est décrite par l'équation suivante :

$$q_e = q_m \frac{k_L}{1 + k_L C_e} \quad (\text{II.5})$$

Où,

q_e est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g),

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

Les paramètres q_m (mg/g ou mmol/g) et K_L (L.mg⁻¹ ou L.mmol⁻¹) représentent, respectivement, la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

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 linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par la relation (II.5) permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de dissociation $K_D = 1/ K_L$ (équation II.6).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (\text{II.6})$$

b. Modèle de Freundlich

Le modèle est empirique, basé sur la relation entre la quantité adsorbée q_e et la concentration résiduelle du soluté C_e , selon la relation suivante [89]

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad (\text{II.7})$$

K_f (L.g⁻¹) et $1/n_f$ (sans dimension) étant deux constantes ($1/n_f < 1$).

K_f est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale et $1/n_f$ est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

Ce modèle a été très utilisé pour décrire l'adsorption des métaux traces et des pesticides.

Les coefficients K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme (équation II.8).

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_f + \frac{1}{nf} \text{Log}C_e \quad (\text{II.8})$$

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.

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 sur toute la gamme de concentration.

C. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation [90].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation II.9.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0} \right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \left[1 + (K_B - 1) \frac{C}{C_0} \right]} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

C : la concentration au temps t (mg/L),

C_0 : la concentration initiale (mg/L),

q_m : la capacité de rétention monomoléculaire (mg/g),

q_t : la capacité adsorbée au temps t en (mg/g),

k_B : la constante de B.E.T,

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (II.9) en $C/q_e(C_0 - C)$ en fonction de C/C_0 permettent de déterminer K_B et q_m (équation II.10).

$$\frac{C}{q_e(C_0 - C)} = \frac{1}{q_m K_B} + \frac{K_B - 1}{q_m K_B} \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (\text{II.10})$$

Chapitre III

Chapitre III : Matériau d'étude : la bentonite

III.1. INTRODUCTION

La première phase du travail expérimental a consisté en la caractérisation de l'échantillon d'argile en notre possession. La bentonite choisie provient de la région de SIG à l'ouest de l'Algérie. Cette argile se présente sous la forme d'une poudre douce au toucher et de coloration blanche.

Le choix de cette argile nous a été fixé essentiellement par sa disponibilité en Algérie, par son pouvoir sorptionnel remarquable et par son faible coût de revient.

III.2. ETUDE PHYSIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ARGILE

Pour l'étude physico-chimique de ce matériau, nous avons fait appel à diverses techniques d'analyse. Nous pouvons citer notamment :

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

III.2.1. La granulométrie

L'analyse granulométrique de notre échantillon s'est faite par sédimentométrie qui est une méthode dynamique permettant la séparation des fractions de diamètre inférieur à 50 μ m. Son principe est basé sur la dispersion puis sur la précipitation des particules argileuses au sein d'un fluide. La méthode utilisée est la méthode de la pipette dite de ROBINSON (figure III.1). Cette dernière entraîne par aspiration les particules se trouvant au voisinage du plan des orifices. Elle permet de prélever un volume quelconque de suspension à la profondeur désirée sans mettre en mouvement les tranches situées à d'autres profondeurs et qui auraient pu être entraînées par turbulence dans le cas d'une pipette normale.

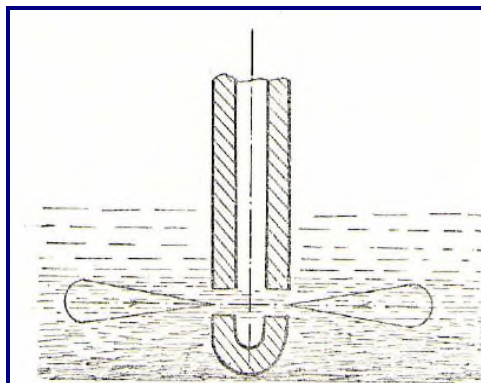


Figure III.1 : Pipette de ROBINSON

L'analyse commence par la dispersion par agitation de 10 g d'argile tamisée à 1 mm dans 150 ml d'eau distillée et 11 ml d'un défloculant qui est le pyrophosphate de sodium à 4%. La suspension obtenue est alors portée à ébullition. Après refroidissement, 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 correspondants [91].

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

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

Avec :

M : Masse de l'échantillon (g),

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

V : Volume prélevé (ml),

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

V₀ : Volume de la suspension dans le cylindre (ml).

Le tableau III.1 et la figure III.2 mettent en évidence les résultats obtenus.

Tableau III.1 : Composition granulométrique de l'échantillon d'argile

Fraction	1	2	3	4	5
Dimensions (mm)	<10 ⁻³	10 ⁻³ - 5 10 ⁻³	5 10 ⁻³ - 10 ⁻²	10 ⁻² - 6 10 ⁻²	6 10 ⁻²
Répartition (%)	49.10	28.72	9.93	11.74	0.51

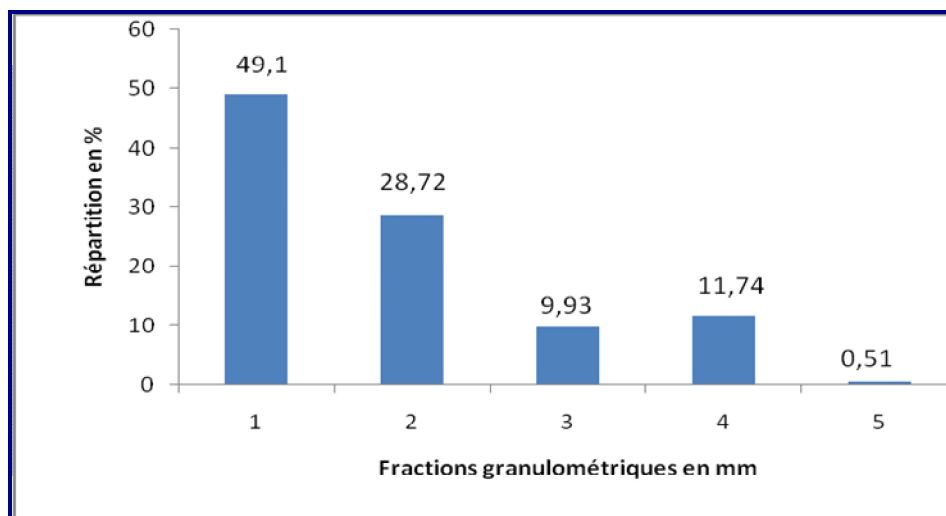


Figure III.2 : Composition granulométrique de l'échantillon d'argile.

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 l'argile. Les liaisons entre les couches ou groupes de couches peuvent être facilement modifiés tempérament par certains facteurs comme l'absorption d'eau, 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 termes de granulométrie.

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

$$d_p = \frac{\sum X_i}{\sum \frac{X_i}{d_i}} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

X_i , la fraction massique de produit recueilli entre deux tamis consécutifs,
 d_i , le diamètre égal à la moyenne arithmétique de deux diamètres d_a consécutifs,

Le résultat obtenu est :

$$d_p = 1.79 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$$

III.2.2. La masse volumique

La masse volumique a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre, de volume V_T , dans lequel, nous avons introduit une masse m_B de bentonite broyée et séchée à 105- 110°C jusqu'à poids constant. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, le benzène, de masse volumique 0.8814g/cm³ au moment de l'expérience à $T = 19^\circ\text{C}$. Nous avons opéré sous vide et ce, pour permettre au benzène d'occuper tout le volume offert. Le dégazage se poursuit jusqu'à non apparition de bulles d'air dans le benzène. Cependant, il faut veiller à ce que le dégazage soit lent afin d'éviter la cristallisation du benzène.

La masse volumique est déterminée par la formule suivante :

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

Avec :

m_B , masse de bentonite (g),

m_L , masse de benzène (g),

ρ_L , masse volumique du benzène à la température d'expérience (g/cm³),

V_T , volume du pycnomètre (ml).

La valeur obtenue est :

$$\rho_b=2.094\text{g/cm}^3$$

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.2.3. Le pH

Le pH de la suspension argileuse a été mesuré par la méthode potentiométrique utilisant une électrode combinée verre, Ag, AgCl. Le pH trouvé est de 8.

$$\text{pH}=8$$

L'argile donne une suspension basique. Cette basicité peut être due aux sels solubles basiques notamment des carbonates, bicarbonates alcalins ou les silicates, qui entrent généralement dans la composition des bentonites [92].

III.2.4. La surface spécifique

a. Choix de la méthode

La détermination de la surface spécifique de l'échantillon utilisé a été réalisée par la méthode B.E.T (Brunauer-Emmet- Teller) à l'aide d'un appareil, l'analyseur microméritics, modèle TRISTAR 3000.

b. Principe de la méthode

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote. Les surfaces mesurées par adsorption d'azote correspondent aux surfaces externes car l'azote n'a pas accès aux espaces interfoliaires. La surface accessible à l'azote va dépendre de la texture et de la taille des particules des matériaux. Cette technique consiste à injecter un volume V_1 d'azote gazeux, jusqu'à une pression P_0 , dans une enceinte maintenue à -196°C et contenant l'échantillon de poudre à étudier. Comme la température du milieu est proche de la température de condensation de l'azote, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface de la poudre. La pression d'azote dans l'enceinte va alors diminuer jusqu'à une pression d'équilibre P_1 . Une fois cet équilibre atteint, on injecte dans l'enceinte un volume V_2 d'azote, jusqu'à obtenir de nouveau la pression P_0 . Lorsque l'équilibre en pression est atteint, après adsorption du gaz sur l'échantillon, on a la pression P_2 . On poursuit sur ce principe jusqu'à ce que la pression d'équilibre après adsorption soit égale à la

pression P elle-même. La courbe représentant les rapports $P_1/P_0, P_2/P_0 \dots$ en fonction des volumes d'azote injectés $V_1, V_2 \dots$ permet, par son exploitation à l'aide de la théorie BET, de déterminer, entre autres, la surface spécifique.

C. Résultats expérimentaux

Une quantité de 0.74 g d'échantillon a été dégazée à 200°C pendant 24 heures sous un vide poussé. Une isotherme a été alors obtenue à la température de l'azote liquide (77.3K) (figure III.3). La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode BET, dans le domaine $0.02 \leq P/P_0 \leq 0.35$.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement (figure III.3) ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé (dans notre cas de l'azote) en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

La surface spécifique est calculée d'après l'équation BET ci-dessous [93] :

$$\frac{1}{Q\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C-1}{Q_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (III.4)$$

Avec :

Q : la quantité adsorbée (mmol/g),

Q_m : la quantité d'une monocouche (mmol/g),

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

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

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

l'origine $\frac{1}{Q_m C}$, conduit à la détermination de Q_m et de C (figure III.4).

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

$$S_{BET} = Q_m N_a \delta \quad (III.5)$$

Avec :

Q_m : la quantité d'une monocouche (mmol/g),

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

δ : L'aire de la section transversale occupée par chaque molécule de gaz adsorbé, (azote). La molécule d'azote est caractérisée par une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$.

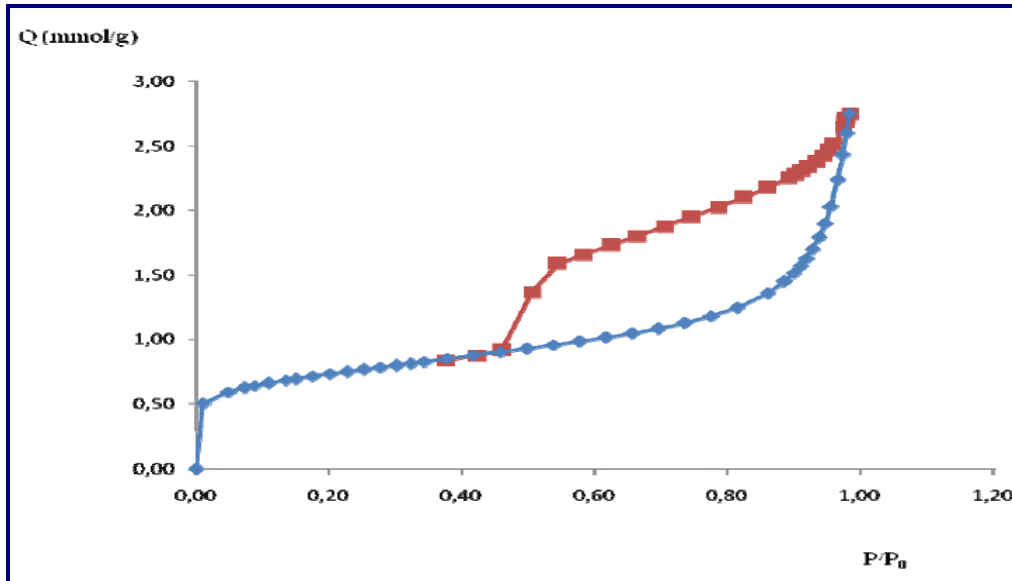


Figure III.3 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite

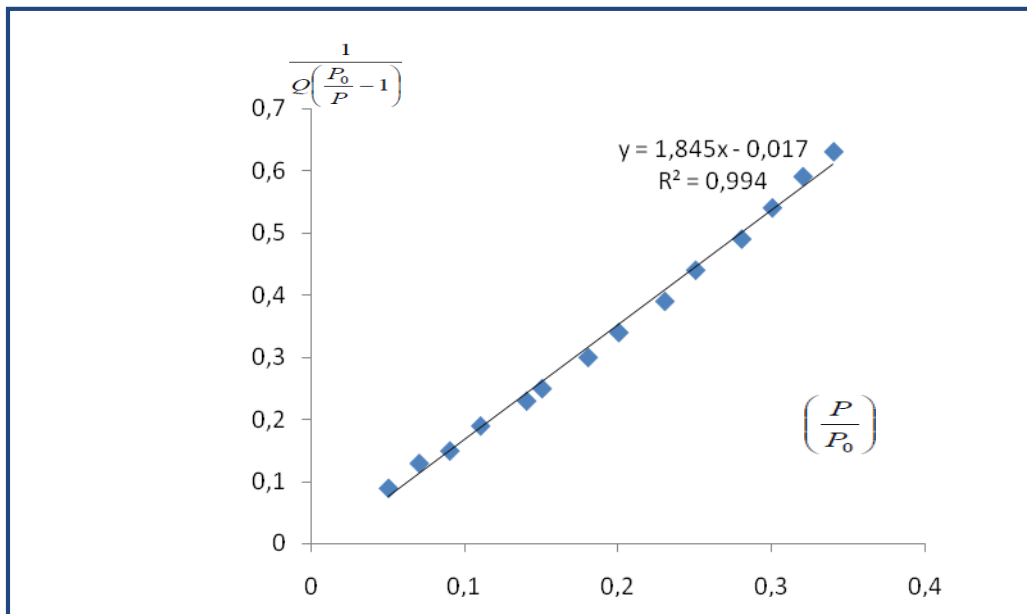


Figure III.4 : transformé de BET

L'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot C$ nous donne une valeur de -0.017. La détermination de la pente de cette droite donne une valeur $(C-1)/Q_m \cdot C$ égale à 1,845. Nous obtenons alors $C = -107,53$ et $Q_m = 0.547 \text{ mmol/g}$.

La surface spécifique, calculée par l'équation III.5, est égale à :

$$S_{BET} = 53,36 \text{ m}^2/\text{g}$$

III.2.5. 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.

L'argile est caractérisée par deux grandeurs essentielles :

- La capacité d'échange total (T),
- La 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.

a. Principe de la méthode

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 [94]. 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 III.5.

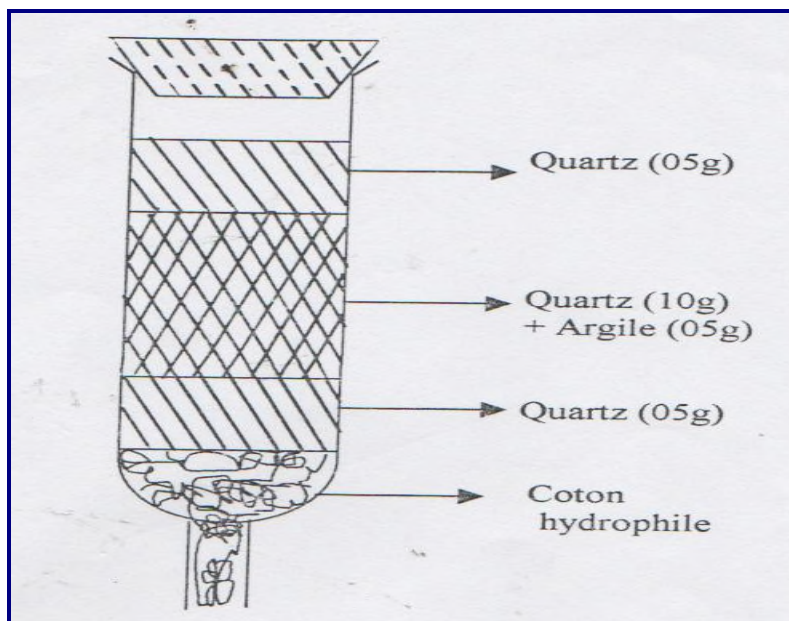


Figure III.5 : Colonne de percolation

Les éléments décelés lors de la première percolation sur l'échantillon de bentonite sont: Ca^{+2} , Mg^{+2} , 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.

b. Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.2.

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

Eléments	Capacité d'échange (meq/100gde produit sec)
Na^+	34.08
K^+	4.90
Ca^{++}	69.12
Mg^{++}	26.30
S	134.40
T	136.20

Le calcium est l'élément échangeable prépondérant dans la bentonite étudiée (Ca^{+2} =69.12 meq/100g de produit sec). Cette quantité est de 2.63 fois plus grande que celle du Mg^{+2} (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.

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 .

III.3. ETUDE CHIMIQUE ET STRUCTURALE DE L'ARGILE

III.3.1. Analyse chimique

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

- 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 le 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 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 obtenus sont reportés dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Composition chimique de la bentonite à l'état naturel

Composition chimique (%)	
SiO_2	67.07
Al_2O_3	12.81
Fe_2O_3	1.43
CaO	2.64
MgO	2.01
K_2O	0.56
Na_2O	1.37
P_2O_5	0.07
TiO_2	0.20
SO_3	0.10
PAF	11.47
TOTAL	99.73

Il ressort de l'examen des résultats regroupés dans le tableau III.3 que :

L'échantillon d'argile est un silicate à tendance alumino-calcique. La valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la bentonite est élevée (5.23). Cela peut s'expliquer par la forte teneur en SiO_2 (silice libre). Ce rapport est présenté comme étant l'indice caractéristique de la Montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5.5. La perte à feu de notre échantillon de bentonite est relativement faible et ce, comparativement à celles d'autres bentonites

III.3.2. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie Infra-Rouge peut fournir des renseignements très précieux sur les substitutions susceptibles d'exister dans notre échantillon.

a. Principe

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

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

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

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

b. Technique expérimentale

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

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

c. Résultats expérimentaux

La figure III.6 présente le spectre infrarouge de l'échantillon de bentonite étudiée.

Nous remarquons la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

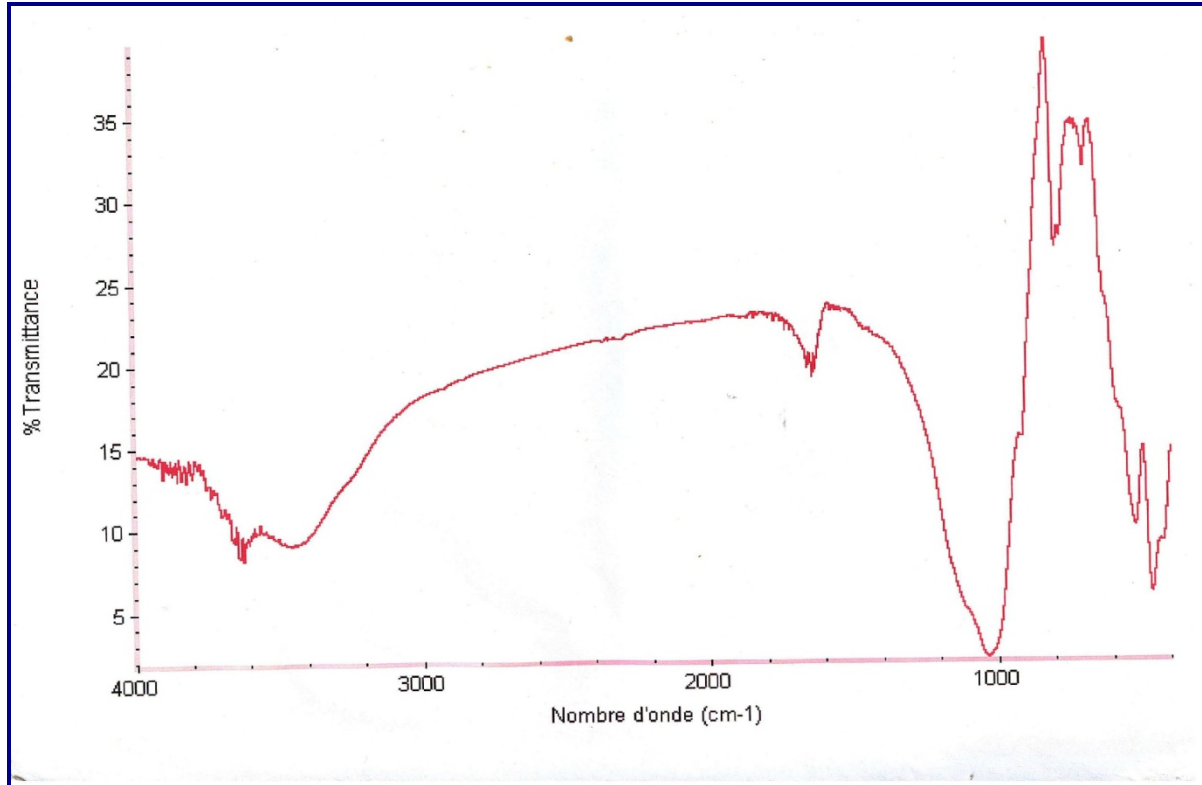


Figure III.6 : Spectre FTIR de la bentonite

▪ **Bandes caractéristiques de la phase argileuse**

✓ **Les groupements OH⁻**

Ils sont caractérisés par deux bandes d'absorption entre 3800-3400 cm⁻¹ et 1700-1600 cm⁻¹. La bande qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

La bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm⁻¹, avec un pic intense et des épaulements à 3620 et 3415 cm⁻¹ caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH⁻ de la couche octaédrique.

Les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande 3415 cm⁻¹

La bande centrée vers 1630 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets.

✓ **Liaisons Si-O**

Le spectre de notre échantillon présente une bande d'absorption intense entre 900 et 1200 cm^{-1} . La largeur de cette bande, qui peut varier d'un échantillon d'argile à un autre, est caractéristique des silicates en feuillets [95]. Dans la montmorillonite, cette bande est généralement centrée à 1100 cm^{-1} .

Pour notre argile, cette bande apparaît à environ 1010 cm^{-1} . Le déplacement vers les basses fréquences est dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents substitués au silicium et à la présence d'ions ferriques, dans les sites octaédriques, qui perturbent les vibrations Si-O [96].

✓ **Liaisons Si-O-M^{VI} (M : Al, Mg, Fe, Li. M^{VI}: métal en position octaédrique)**

Les vibrations de déformation de Si-O-Al^{VI} se manifestent pour les montmorillonites par un pic à 550 cm^{-1} . Dans notre argile, le pic apparaît à 520 cm^{-1} . En outre, nous observons un pic à environ 470 cm^{-1} qui serait dû à la présence de Mg en sites octaédriques. Deux autres pics à 420 cm^{-1} et 1430 cm^{-1} confirment la présence du Fe et Ca respectivement en site octaédrique.

✓ **Liaisons M^{VI}-O-H (M : Al, Mg, Fe)**

La région de 950 cm^{-1} à 600 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de M^{VI}-O-H. La position de cette bande est fortement influencée par la nature du cation auquel est lié le groupement hydroxyle. Dans le cas des montmorillonites, les vibrations Al-O-H se manifestent par un pic à 915 cm^{-1} . Dans notre cas, ce pic apparaît à 915 cm^{-1} .

▪ **Bandes caractéristiques des impuretés cristallines**

Les bandes spécifiques des calcites, caractérisées par les vibrations de valence et de déformation des carbonates CO_3^{2-} , apparaissent sous forme de pics à 2980, 2875, 2520, 1800, 875, et 730 cm^{-1} [97]. Cette dernière apparaît, sur le spectre de l'argile naturelle, à 730 cm^{-1} .

L'échantillon contient également de la silice libre cristallisée (quartz) dont la bande d'adsorption la plus intense se situe à 1080 cm^{-1} . Elle est difficilement mise en évidence puisque masquée par la bande de liaison Si-O (aux environs de 1000 cm^{-1}).

III.4. CONCLUSION

Cette étude a permis notamment :

- de confirmer l'appartenance de cette argile à la famille des montmorillonites.
- de mettre en évidence une capacité d'échange cationique élevée (136.20 meq/100g),
- de détecter le cation échangeable de manière prépondérante à savoir le calcium.

Chapitre IV

Chapitre IV : Fixation du zinc sur la bentonite

IV.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous examinerons l'effet de différents paramètres (temps de contact, pH, vitesse d'agitation, quantité d'adsorbant, concentration initiale en zinc et température) sur l'adsorption du zinc par la bentonite naturelle.

Nous exploiterons les résultats expérimentaux obtenus pour la détermination :

- de l'ordre de la réaction,
- de la constante de vitesse,
- des coefficients de diffusion externe et interne,
- des grandeurs thermodynamiques.

Nous essayerons, par la suite, de modéliser l'adsorption par l'application des équations décrivant les isothermes de type Langmuir et de type Freundlich.

IV.2. GENERALITES SUR LE ZINC

Le rayon atomique du Zinc est de 1.35 \AA , sa densité de 7.14 et son 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^{+2} 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. En présence d'eau, il donne naissance à trois hydrates stables :

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (orthorombique); $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et à trois hydrates instables: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (monoclinique), $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

IV.3. INFLUENCE DES PARAMETRES D'ADSORPTION

IV.3.1. Protocole expérimental

Toutes les expériences ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de SIG. Cette argile a été préalablement broyée, tamisée à $100 \mu\text{m}$ et séchée à $105-110 \text{ }^\circ\text{C}$. Tous les essais ont été réalisés suivant un même protocole expérimental : une quantité d'argile, préalablement broyée et séchée, est mélangée, dans des erlenmeyer fermées, avec une solution de Zinc (II), de volume donné, préparée à partir d'une solution de ZnCl_2 .

Les expériences ont été effectuées à température donnée et sous agitation continue. Après des temps d'expériences fixés et après filtration, les dosages des cations bivalents, dans les solutions, sont effectués par Spectrométrie d'Absorption Atomique (annexe1) à flamme air/acétylène à une longueur d'onde de $213,9 \text{ nm}$. Les

concentrations en éléments sont déterminées à partir de courbes d'étalonnage réalisées à partir d'une solution standard.

Le calcul de la quantité de Zinc fixée sur la bentonite (mg/g) et du taux d'élimination (%) s'est fait sur la base, respectivement, des équations suivantes:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{IV.1})$$

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \quad (\text{IV.2})$$

Avec

C_t : la concentration en Zn^{+2} de la solution à l'instant t (mg/g),

C_0 : la concentration initiale en Zn^{+2} (mg/L),

V : le volume de la solution (L),

m : la quantité de bentonite utilisée (g).

IV.3.2. Influence du temps de contact

A ce niveau, notre objectif est limité à la détermination du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre solide/liquide.

Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes :

- $V_{\text{solution de zinc}}$: 200 ml,
- $T_{\text{expérience}}$: 19°C,
- $M_{\text{bentonite}}$: 1g,
- Vitesse d'agitation : 250 tours/min.
- pH_i : 7.6
- Concentration initiale en Zn^{2+} : 100 mg/l.

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement par la courbe de la figure IV.1.

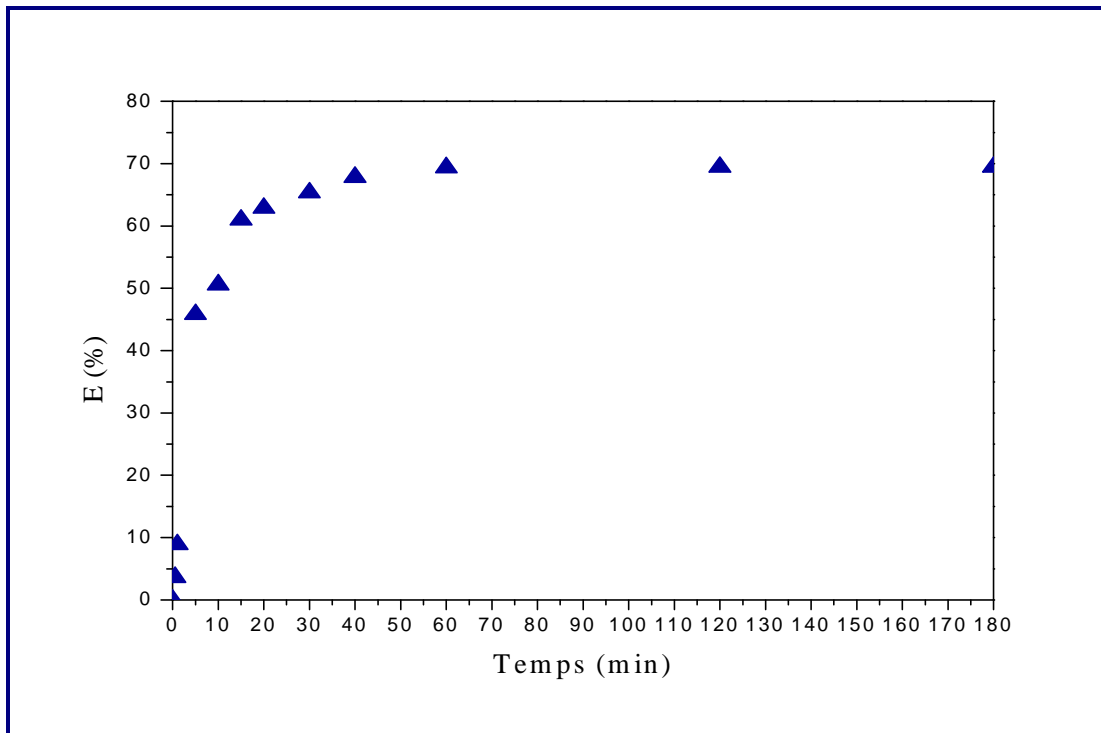


Figure IV.1 : Evolution du taux d'élimination de zinc en fonction du temps de contact

L'allure de cette courbe permet de mettre en évidence trois phases :

- la première phase, très courte, est caractérisée par un taux d'élimination très important. En effet, au bout de seulement 5 minutes de contact, la bentonite a retenu près de 50% de zinc.
- dans la deuxième phase qui s'étale de $t=5mn$ à $t=40mn$, nous remarquons, que pour un temps de contact plus long, la quantité de zinc fixée sur l'argile 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.
- Au-delà de $t=40mn$, la dernière phase de la courbe est représentée par un palier. 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 échangée est nulle par suite d'une fixation d'ions Zn^{+2} équilibrée par un passage en solution.

Cette cinétique d'échange rapide peut s'expliquer par la diffusion relativement bonne du cation Zn^{+2} :

- de la solution vers la couche de liquide entourant la particule argileuse.
- de la couche limite vers le grain échangeur,
- dans le grain échangeur.

Les dimensions du cation Zn^{+2} sous forme hydratée (près de $4A^\circ$) favorisent la pénétration de telles molécules dans la zone entre les feuillets de la montmorillonite dont la distance peut varier de $5 A^\circ$ (état anhydre) à $20 A^\circ$ (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^{+2} .

L'échange entre les cations Zn^{+2} 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^{+2} et Ca^{+2} sont presque équivalents, on peut donc s'attendre, si l'on ne tient pas compte de la concentration en Zn^{+2} , à un échange entre-eux plus difficile. Zn^{+2} peut aussi s'échanger avec d'autres cations tels que Mg^{+2} , K^+ , Al^{3+} .

Pour tous les essais d'adsorption suivants, un temps de contact de 03 heures est choisi comme temps pour lequel l'équilibre est supposé déjà atteint.

IV.3.3. Influence du pH

Il est rapporté, dans la littérature [98,99], que l'adsorption des ions métalliques est un phénomène qui est fortement influencé par le pH de la solution du fait, de l'implication de mécanismes, qui sont à leur tour, très dépendants du pH tels que l'échange d'ions, la complexation ou encore la rétention par des forces électrostatiques.

Cette étude a été réalisée avec des solutions de zinc à 100mg/L ajustées à des pH variant entre 2 et 9 avec de l'acide chlorhydrique 0.1M et de l'hydroxyde de sodium 0.1 M et ce, avant addition de l'argile.

Les conditions expérimentales choisies ont été les suivantes :

- $V_{\text{solution de Zinc}}$: 200 ml,
- $T_{\text{expérience}}$: 19°C,
- $M_{\text{bentonite}}$: 1g,
- Vitesse d'agitation : 250 tours/min,
- Concentration initiale en Zn^{2+} de la solution C_0 : 100 mg/l,
- pH_i variant de 2 à 9,
- Temps de contact : 3 heures,

L'adsorption de l'ion métallique Zn^{+2} sur la bentonite, à différents pH, est mise en évidence par la figure IV.2.

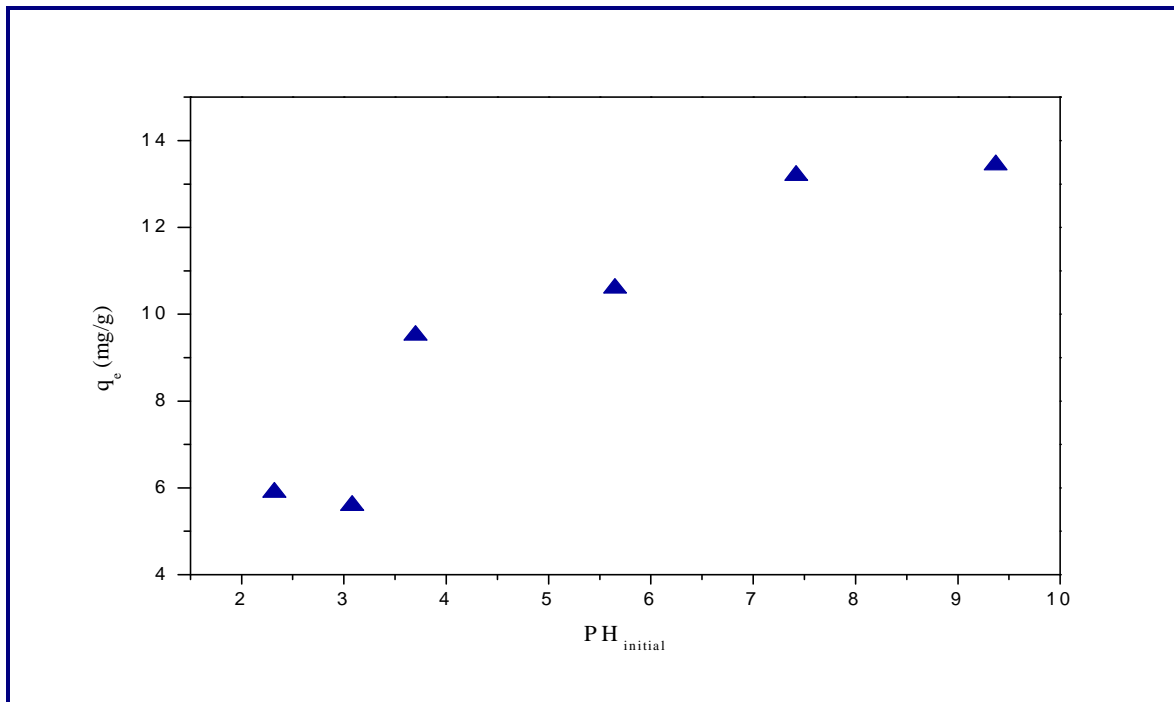


Figure IV.2: Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH

D'après cette figure, nous remarquons que la capacité d'adsorption de ce matériau augmente d'autant plus que le pH augmente. Ainsi, nous constatons qu'à un pH acide se situant entre 2.32 et 3.10, l'élimination des cations Zn^{+2} par la bentonite est insignifiante. En effet, à des pH acides, les ions métalliques sont en compétition avec les ions H^+ présents, en grande concentration, dans la solution. Ces ions H^+ sont donc plus adsorbés que les ions métalliques vu leur grande mobilité [99]. A partir de $pH = 3.10$ jusqu'à $pH = 4$, la capacité de sorption de l'argile est prononcée. L'effet compétitif des ions H^+ diminue d'autant plus que le pH augmente ce qui explique l'adsorption de ce métal dans cette gamme de pH. L'élimination est due en grande partie à l'adsorption proprement dite par échange d'ions qui se fait entre les ions métalliques en question et les métaux alcalins et alcalino-terreux Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ de la bentonite [100].

Du $pH = 4$ à $pH = 6$, un certain ralentissement dans la rétention du Zinc est constaté. Pour les $pH > 7$, donc en zone basique, 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. Le taux d'élimination du Zinc le plus important (67.22%) est obtenu quand le pH atteint la valeur 8.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans des travaux antérieurs pour divers supports adsorbants [100, 101, 102].

En résumé, la bentonite peut adsorber le zinc par l'intermédiaire des différents mécanismes suivants :

- Concurrence entre les ions de H^+ et Zn^{+2} ($2,32 < pH < 3,1$)
- Adsorption par échange cationique ($3,1 < pH < 7,6$)
- Participation des ions Zn^{+2} à l'adsorption et à la précipitation des hydroxydes sur la structure de la bentonite (pH supérieur à 7,6)

En conséquence, afin d'éviter le phénomène de précipitation, la valeur pH = 7 est prise en compte pour les prochaines expériences.

IV.3.4. Influence de la vitesse d'agitation

L'agitation joue un rôle important dans le processus d'adsorption solide-liquide, elle répond aux objectifs suivants :

- l'obtention d'une suspension uniforme des particules dans le liquide,
- la réduction de la résistance diffusionnelle externe autour des particules solides.

Afin d'étudier l'effet de ce paramètre, nous avons considéré une gamme de vitesse allant de 50 à 500 tr/min, les autres paramètres étant maintenus constants. Les conditions opératoires choisies sont :

- $V_{\text{solution de Zinc}}$: 200 ml,
- $T_{\text{expérience}}$: 19°C,
- $M_{\text{bentonite}}$: 1g,
- Concentration initiale en Zn^{2+} : 100 mg/L,
- Temps de contact : 3 heures,
- pH_i : 7,
- Vitesse d'agitation variant de 50 à 500 tr/mn.

Les résultats de nos essais sont représentés graphiquement par la courbe de la figure IV.3.

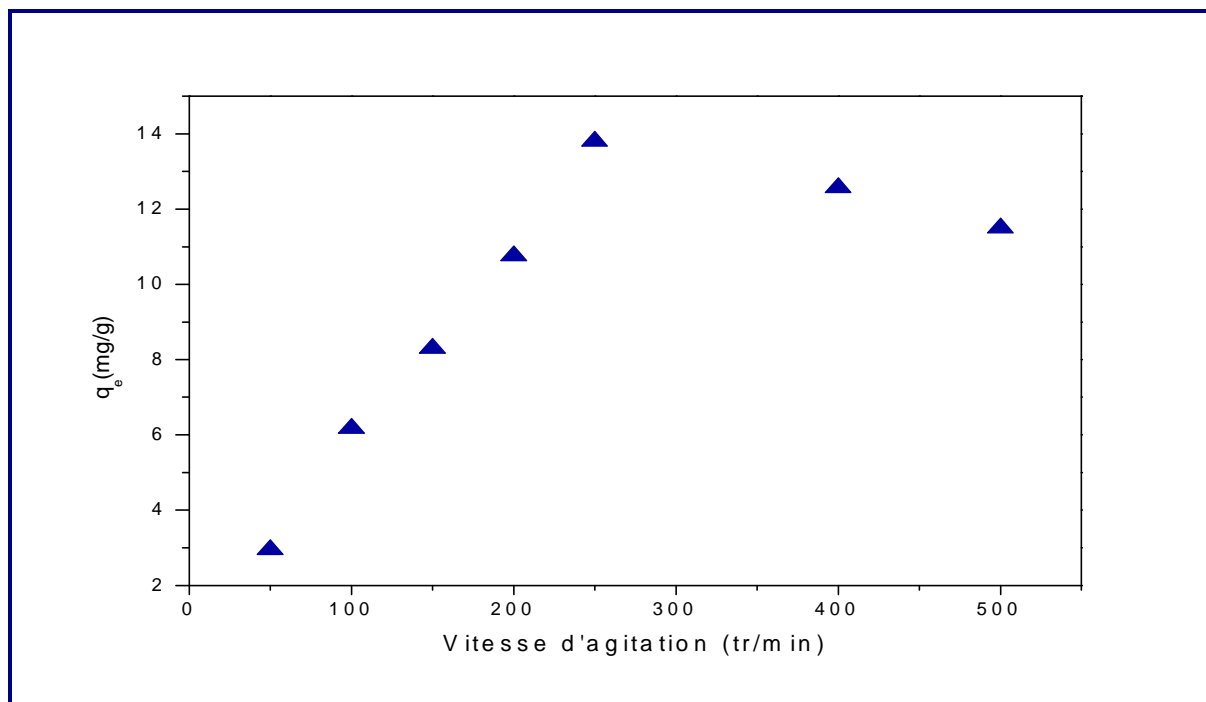


Figure IV.3: Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation

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. Cela pourrait s'expliquer par l'amélioration du transfert global de la masse des ions métalliques vers l'argile.

Au-delà de 250 tours/min, l'argile accuse une perte en capacité sorptionnelle, Ce phénomène peut être attribué à l'apparition du phénomène de vortex.

IV.3.5. Influence de la masse d'adsorbant

Afin de mettre en évidence l'effet de ce paramètre, nous avons fait varier les masses d'adsorbant de 0,1 à 10 g.

Les expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- $V_{\text{solution de Zinc}} : 200 \text{ ml}$,
- $T_{\text{expérience}} : 20^{\circ}\text{C}$,
- Concentration initiale en $\text{Zn}^{2+} : 100 \text{ mg/L}$,
- Temps de contact : 3 heures,
- $\text{pH}_i = 7$,
- Vitesse d'agitation : 250 tours/min,
- $M_{\text{bentonite}}$ variant de 0.1 g à 10 g.

Les résultats de nos essais, sont représentés graphiquement par la courbe de la figure IV.4

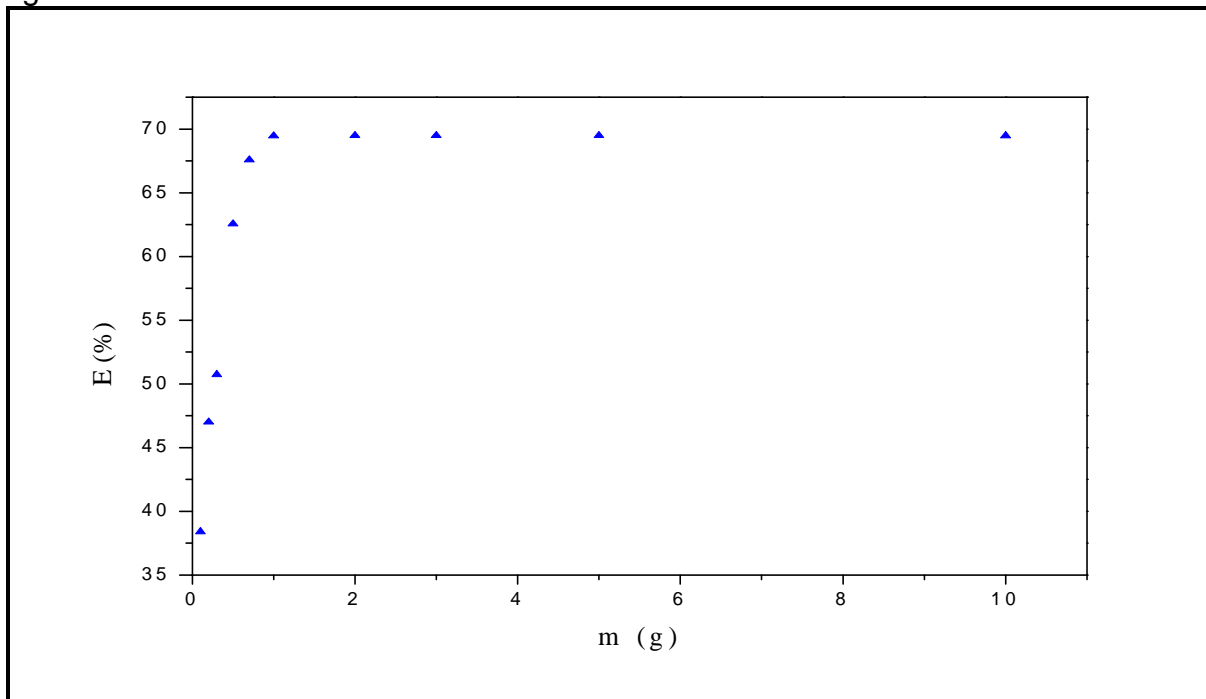


Figure IV.4: Evolution du taux d'élimination de zinc en fonction de la masse de la bentonite

La figure IV.4 montre que le pourcentage d'élimination du zinc augmente avec la masse de l'argile. Au-delà de 1g de bentonite, nous assistons à l'établissement d'un palier qui indique la saturation des sites d'adsorption. Avec 1gramme de bentonite, près de 70% de zinc ont été éliminés.

L'augmentation de la masse d'argile en solution accroît la surface de transfert et par conséquent l'accroissement des sites actifs. Cependant, le diamètre des particules solides étant constant, l'aire d'échange sera directement proportionnelle à la masse d'argile en solution, à la suite de la saturation de la surface d'adsorption, les ions ne peuvent plus être adsorbés.

Ce comportement a été clairement démontré par plusieurs travaux sur l'adsorption des ions métalliques [103, 104].

Dans ce contexte, nous avons procédé à l'étude de l'influence de la concentration en bentonite sur sa capacité sorptionnelle. Pour ce faire, nous avons fait varier la concentration de bentonite de 0,5 g/l à 50 g/l toujours en gardant les conditions opératoires précédentes.

Les résultats obtenus sont schématisés par la figure N°IV.7.

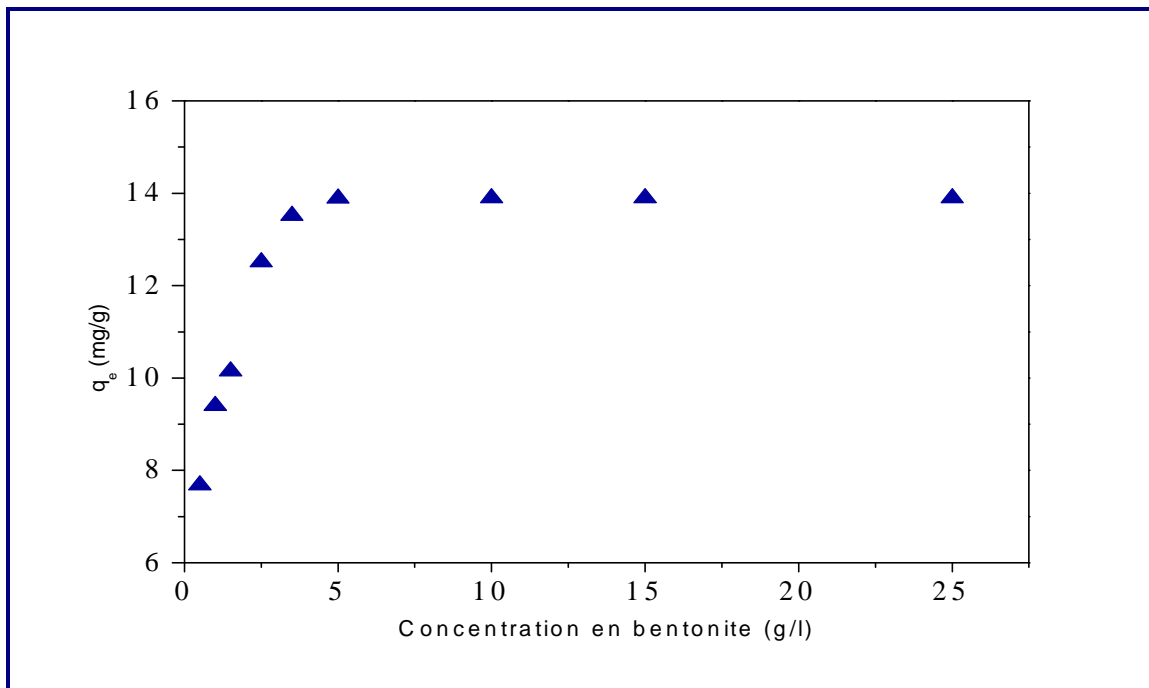


Figure IV.5: Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration en bentonite

L'examen de la figure IV.5, illustrant les résultats obtenus, montre que l'augmentation de la concentration en bentonite influe positivement sur le taux d'élimination des ions Zn^{+2} 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^{+2} . Cela pourrait être dû à la formation d'agrégats par floculation des particules avec l'augmentation de la concentration de la suspension.

IV.3.6. Influence de la concentration initiale en cations Zn^{+2}

Cette investigation permettra de déduire l'efficacité du présent système d'adsorption en présence d'effluents métallifères de concentration variable et d'étudier le mécanisme mis en jeu à travers les différentes isothermes d'adsorption. Pour le paramètre étudié, les valeurs choisies des concentrations s'échelonnent entre 10 et 300 mg/l. Nous avons d'abord préparé une solution-mère de concentration donnée et par dilutions successives, nous avons obtenu une série de solutions de concentrations bien déterminées

Les résultats, mis en relief par la figure IV.8, sont obtenus après avoir adopté les conditions opératoires suivantes :

- $V_{\text{solution de Zinc}}$: 200 ml,
- $T_{\text{expérience}}$: 20°C,
- Concentration initiale en Zn^{2+} variant de 10 mg/L à 300mg/L
- Temps de contact : 3 heures,
- pH = 7,
- Vitesse d'agitation : 250 tours/min,
- $M_{\text{bentonite}}$: 1 g .

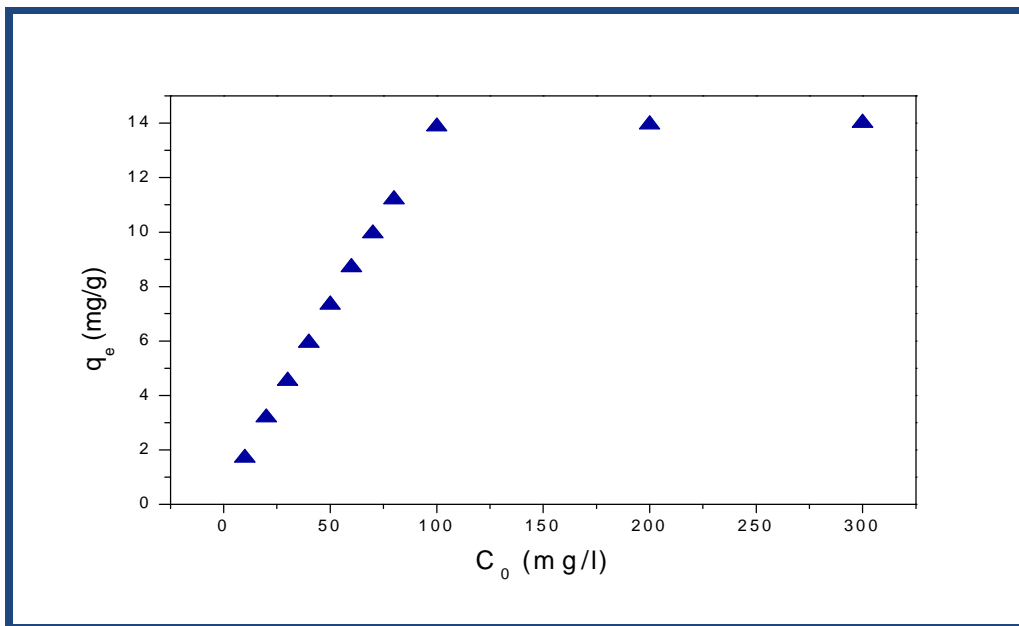


Figure IV.6: Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration de la solution de zinc

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 ($C_B = 5g/l$), aucun changement dans la capacité sorptionnelle n'est enregistré ce qui indique l'indisponibilité des sites d'adsorption sur la bentonite. Il faudrait, peut être, augmenter alors la quantité de sorbant pour modifier l'allure de la courbe.

De tels comportements, obéissant à la loi de Lechatelier, ont été signalés par plusieurs auteurs [100,104, 105].

IV.3.7. Influence de la Température

Pour déceler l'impact de ce paramètre sur la cinétique d'adsorption, nous avons retenu trois valeurs de température 20°C, 40°C et 60°C en maintenant les autres paramètres constants. Les conditions opératoires ont été les suivantes :

- $V_{\text{solution de Zinc}}$: 200 ml,
- $T_{\text{expérience}}$: 20°C,
- Temps de contact : 3 heures,
- pH : 7,
- Vitesse d'agitation : 250 tours/min,
- $M_{\text{bentonite}}$: 1 g,
- Concentration initiale en Zn^{2+} : 100 mg/L.

La figure IV.7 représente l'évolution des taux d'élimination du zinc en fonction du temps et à différentes températures.

Nous remarquons, que pour les différentes températures, l'allure des courbes cinétiques est la même. Cependant, nous constatons qu'il n'y a pas d'amélioration conséquente dans la rétention du zinc avec l'augmentation de la température de 20 à 60°C.

Nous pouvons expliquer cela par la structure phylliteuse des argiles. Aux températures élevées, l'espace interfoliaire des bentonites a tendance à diminuer ce qui empêcherait l'insertion du zinc entre les feuillets du minéral.

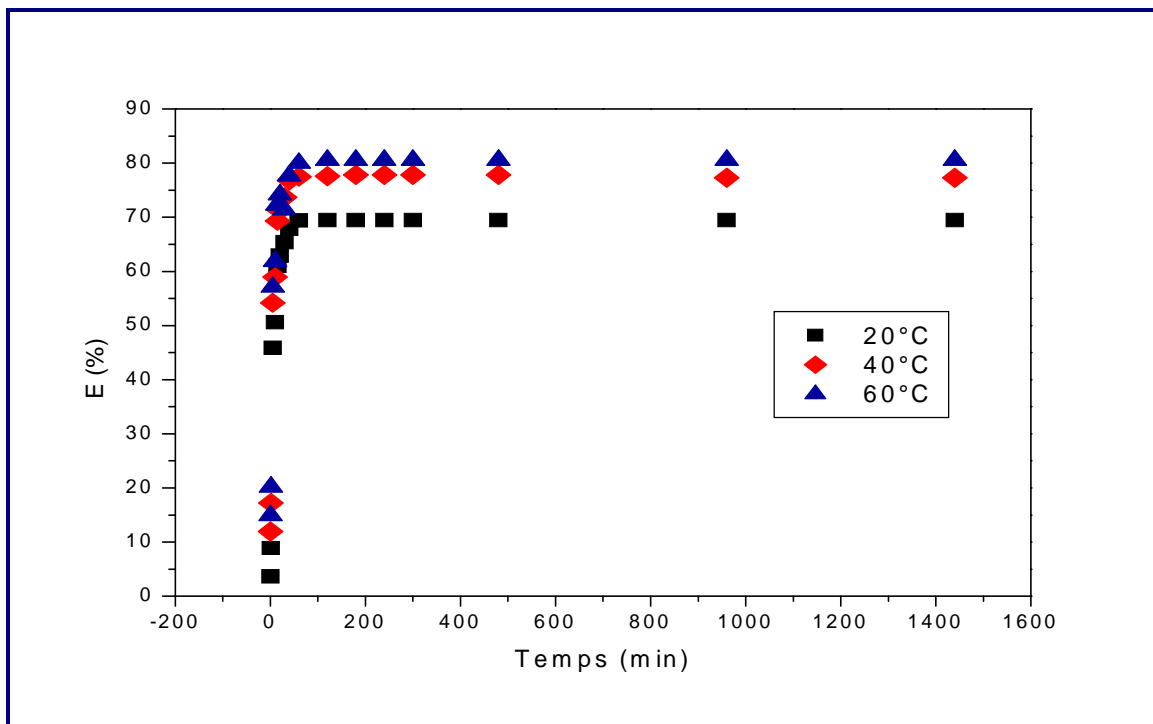


Figure IV.7: Evolution du taux d'élimination de zinc en fonction de la température

IV.4. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE L'ADSORPTION

Pour déterminer les constantes de vitesse d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant deux modèles cinétiques.

IV.4.1. Modèle cinétique de pseudo 1^{er} ordre

La cinétique de pseudo 1^{er} ordre, proposée par Lagergreen [106] et Ho [107], obéit à l'équation suivante :

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

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 l'équation IV.4.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{k_1}{2,3} t \tag{IV.4}$$

Par le tracé de la droite $\log (q_e - q_t) = f(t)$, nous obtenons la courbe de la figure IV.8.

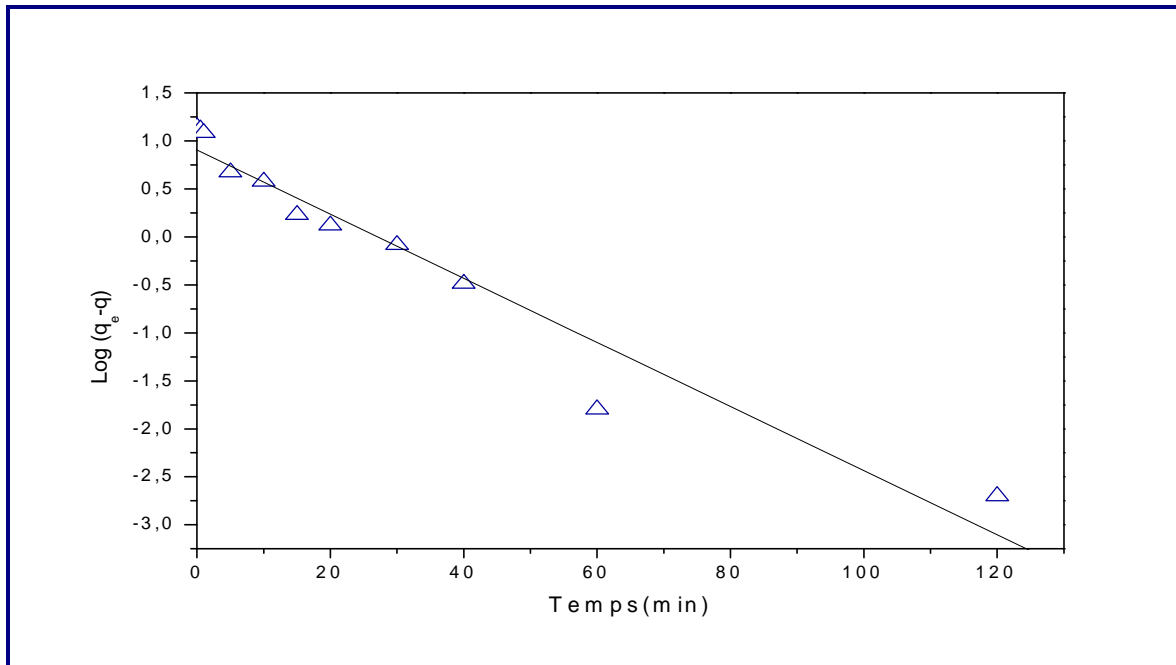


Figure IV.8 : Représentation graphique de l'équation du pseudo 1^{er} ordre

IV.4.2. Modèle cinétique de pseudo 2^{ème} ordre

Les résultats expérimentaux peuvent être aussi modélisés par l'équation représentant une cinétique de 2^{ème} ordre proposé par Ho et Mc Kay [108] (équation IV.5).

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

En Intégrant l'équation ci-dessus, nous obtenons l'équation IV.6.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (IV.6)$$

Le tracé de $\frac{t}{q_t} = f(t)$ (figure VI.9) permet d'accéder à la valeur de K_2 .

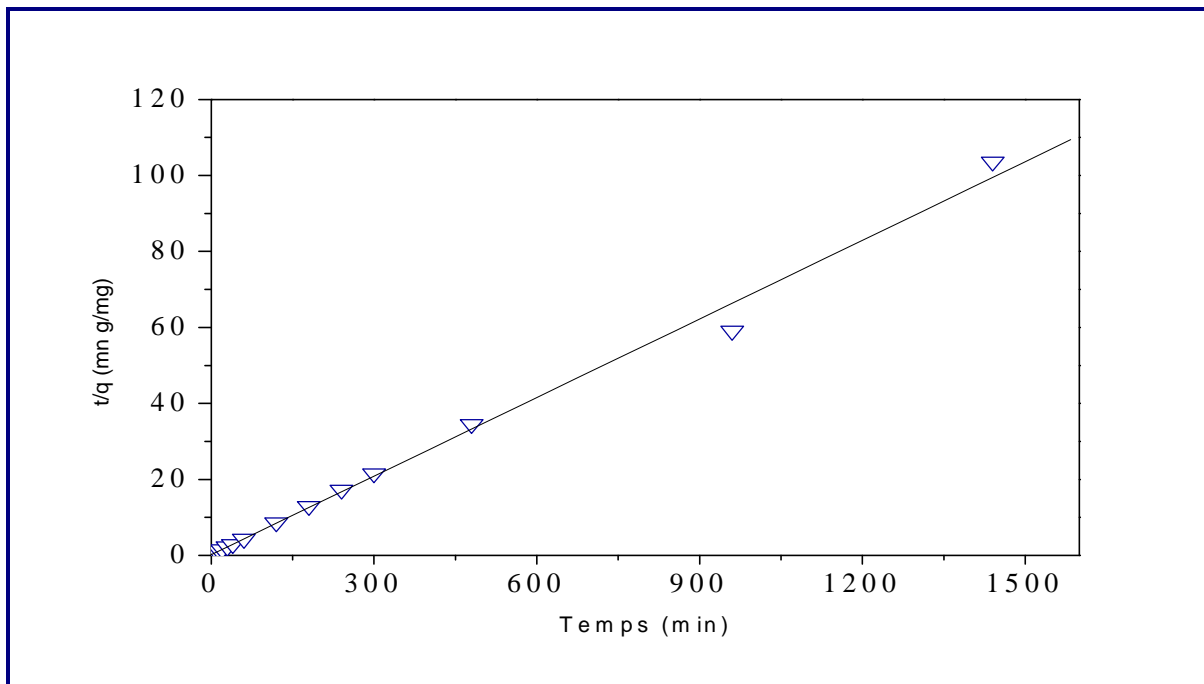


Figure IV.9 : Représentation graphique de l'équation du pseudo 2^{ème} ordre

Compte tenu de ces deux allures de courbe, la cinétique du système (Zn-bentonite) est bien décrite par l'équation relative à l'ordre 2 ($R^2 = 0,9997$).

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs des constantes de vitesse trouvées.

Tableau IV.1 : Valeurs des constantes de vitesse

Réaction du 1 ^{er} ordre		Réaction du second ordre	
K_1 (mn ⁻¹)	R^2	K_2 (g mg ⁻¹ mn ⁻¹)	R^2
0.076	0.9659	0,029	0.9997

IV.5. DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT

Dans cette partie, nous avons étudié le transfert de matière selon les deux modèles de résistance interne et externe.

IV.5.1. Le coefficient de transfert de matière externe

La concentration à la surface du matériau dépendra de la diffusion à travers la couche limite. Le modèle proposé par Weber et Morris [109] et Mc Kay & Poots [110] a été choisi. Ce modèle suppose que la concentration du métal à la surface est négligeable à $t=0$, et par conséquent la diffusion intra particulaire est négligeable. Le coefficient de transfert de matière est alors défini par la relation IV.7.

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

Avec :

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

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

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

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

A : La surface spécifique par unité de masse de bentonite (m². g⁻¹) donnée par l'équation IV.8.

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

Avec :

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

d_p : Le diamètre de la particule (m).

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

En dérivant l'équation (IV.7) et en utilisant l'équation (IV.1), nous aboutissons à :

$$\frac{dC_t}{dt} = -\beta S (C_t - C_s) \quad (IV.9)$$

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 :

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

Où :

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

à $t \rightarrow 0, C_s \rightarrow 0$ et $C_t = C_0$, l'équation (IV.9) devient :

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

Le terme $\beta.S$ est déterminé à partir de la pente de la courbe $\text{Ln}(C_t/C_0) = f(t)$ (figure IV.10).

$$\text{Ln} \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = -\beta S t \quad (IV.12)$$

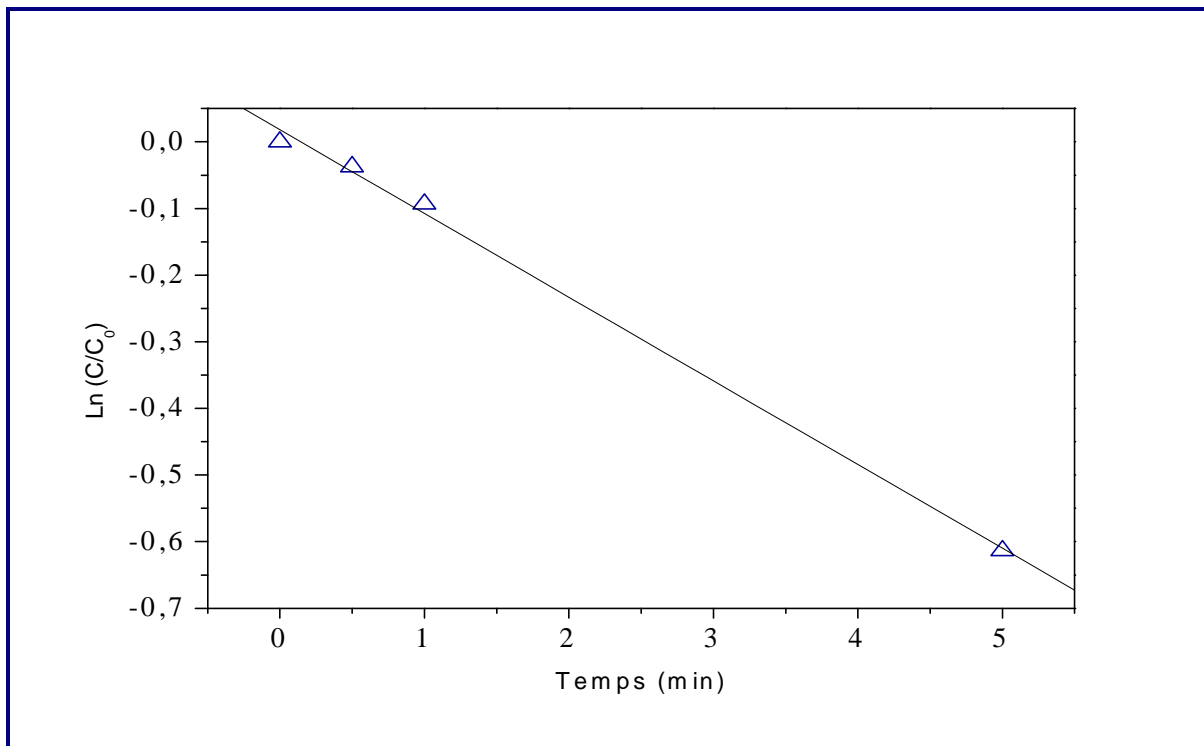


Figure IV.10 : Courbe de linéarisation

Le tableau IV.2 regroupe les caractéristiques de la bentonite ainsi que les valeurs de la surface spécifique et du coefficient de diffusion externe.

Tableau IV.2 : Caractéristiques de la bentonite et valeurs de la surface spécifique et du coefficient de diffusion externe.

Masse volumique (g/cm ³)	d _p (m)	S (m ⁻¹)	β (cm.s ⁻¹)	R ²
2.094	1.79 10 ⁻⁴	80	3.7 10 ⁻⁴	0.97

IV.5.2. Le coefficient de transfert de matière intraparticulaire

Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption des ions par un solide est considérée comme une réaction de phase solide-liquide avec une diffusion des ions de la solution vers la surface du solide [111, 112].

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.

a. Modèle de K. Urano et H. Tachikawa

En raison de la nature poreuse de l'adsorbant, la diffusion intraparticulaire est prévue pour être l'étape limitante. Urano et Tachikawa [113] ont proposé un modèle pour le calcul du coefficient de diffusion intraparticulaire pour les temps longs. Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse globale de sorption.

Ce coefficient est calculé à partir de la pente de la courbe de la figure en passant à la forme linéaire de la deuxième loi de Fick. Il est donné par l'équation IV.11.

$$-\text{Log}_{10} \left[1 - \left(\frac{q}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{4\pi^2 D_u t}{2.3 d_p^2} \quad (\text{IV.13})$$

Avec :

q_t : la quantité de métal adsorbé à l'instant t (mg.g⁻¹),

q_e : la quantité de métal adsorbé à l'équilibre q_e = 13,88 mg.g⁻¹

D : le coefficient de diffusion dans le solide (m².s⁻¹)

d_p : le diamètre de la particule solide d = 179 10⁻³ mm

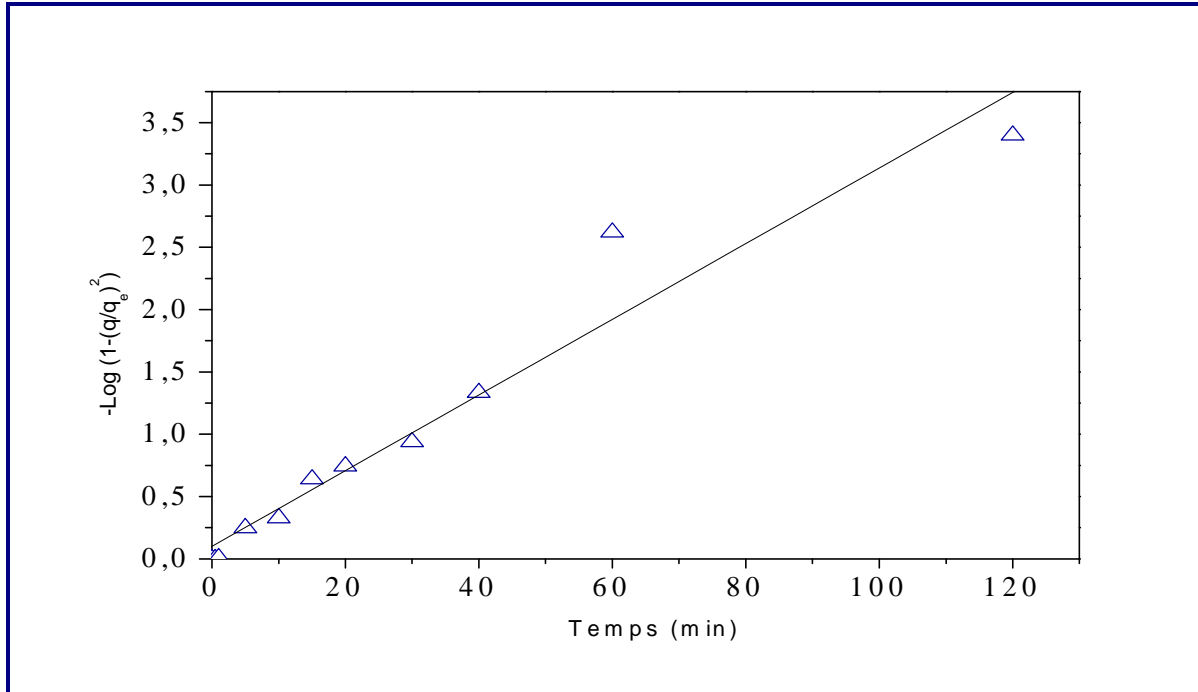


Figure IV.11 : Evolution de $-\log_{10} [1-(q/q_e)^2]$ en fonction du temps

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

$$D_u = 9.34 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

b. Modèle de Weber et Morris

A partir du modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [114], le coefficient de diffusion intraparticulaire est calculé pour les temps courts, à partir de l'équation suivante :

$$q = K_w t^{0.5} \tag{IV.14}$$

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 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$) défini par l'équation IV.15.

$$K_w = \left(\frac{12q_e}{d_p} \right) \left(\frac{D_w}{\pi} \right)^{0.5} \tag{IV.15}$$

Avec :

D_w : Coefficient de diffusion intraparticulaire ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

Le coefficient de diffusion intraparticulaire D_w a été déterminé en traçant (q/q_e) en fonction de $t^{1/2}$. La figure IV.12 illustre les résultats obtenus.

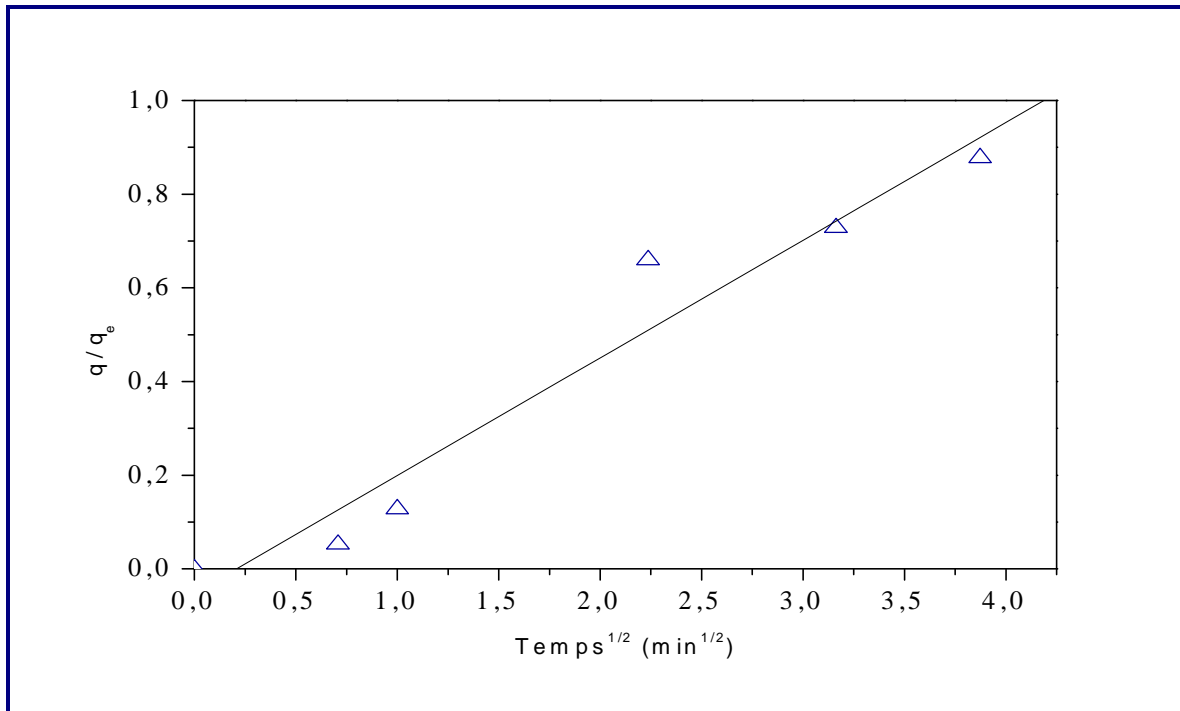


Figure IV.12 : Evolution de q/q_e en fonction de \sqrt{t}

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

$$D_w = 7.27 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Le tableau IV.3 regroupe les valeurs des coefficients de diffusion trouvés.

Tableau IV.3 : Valeurs des coefficients de diffusion

Coefficient de diffusion externe	Coefficient de diffusion interne	
	Weber et Morris D_w (cm 2 s $^{-1}$)	Urano et Tachikawa D_u (cm 2 s $^{-1}$)
β (m.s $^{-1}$)		
$3.7 \cdot 10^{-4}$	$7.27 \cdot 10^{-9}$	$9.34 \cdot 10^{-9}$

La cinétique d'adsorption du zinc par l'argile naturelle est régie par le phénomène de diffusion intraparticulaire. Ces résultats sont en accord avec les travaux effectués sur une bentonite de Mostaganem [115] et sur la bentonite de Maghnia [116].

IV.6. MODELISATION 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^{+2} à l'équilibre (q_e) en fonction de leur concentration à l'équilibre C_e (Figure IV.13). Les résultats présentés sur cette figure montrent que l'isotherme obtenue est de type I.

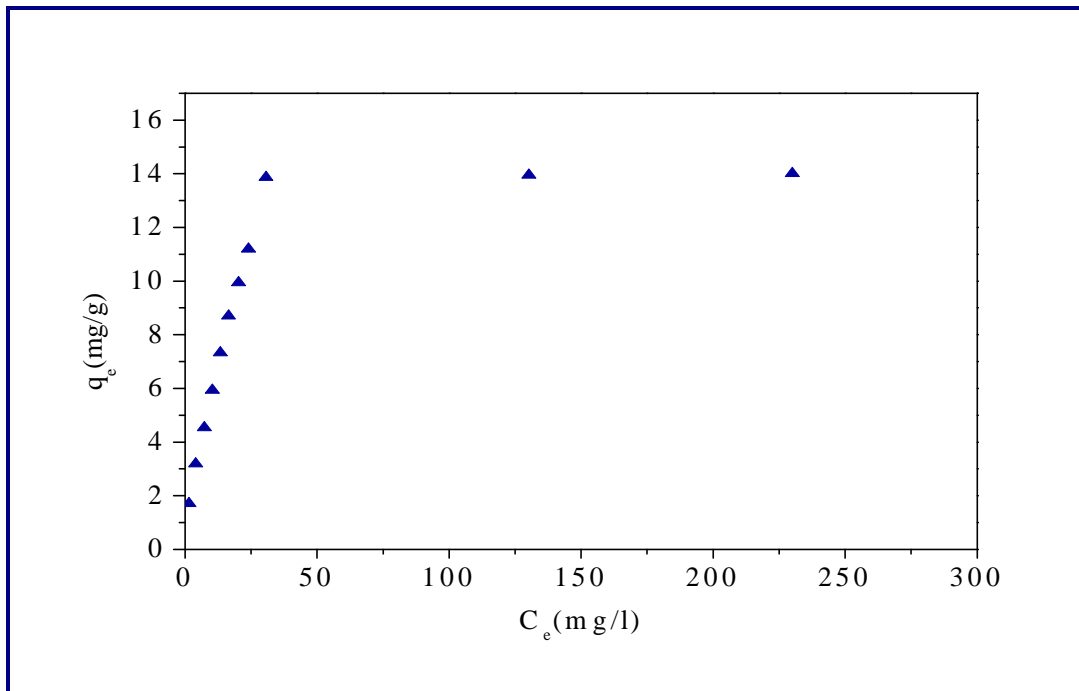


Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption du zinc sur la bentonite

Compte tenu de cette allure, la modélisation par les équations de Langmuir et Freundlich semblerait pertinente. Ces équations sont généralement utilisées pour décrire l'adsorption des métaux lourds sur des supports d'origine minérale [117, 118].

IV.6.1. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption. Sa facilité d'application a contribué à en faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption.

Les résultats de l'application de la forme linéaire (équation IV.16) sont schématisés par la courbe de la figure IV.14.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (IV.16)$$

Avec :

q_e : Quantité d'ions métalliques adsorbés par gramme de bentonite à l'équilibre (mg.g^{-1}),

q_m : Quantité maximale d'ions métalliques adsorbés par unité de masse de bentonite (mg.g^{-1}),

C_e : Concentration d'adsorption à l'équilibre (mg.L^{-1}),

b : Constante relative à l'affinité des sites d'adsorption (L.mg^{-1}).

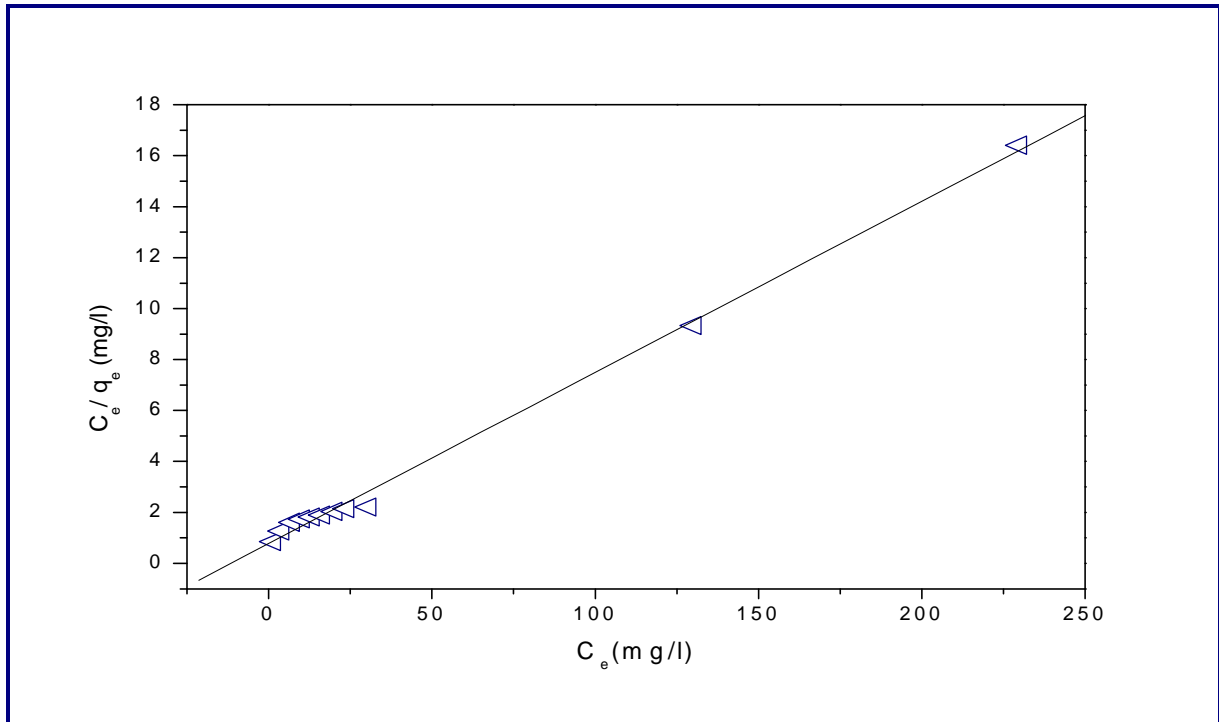


Figure IV.14 : Courbe de linéarisation de l'équation de Langmuir

IV.6.2. Le modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est une isotherme semi-empirique qui, contrairement à l'isotherme de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites

L'équation linéaire de ce modèle (équation IV.16) prend la forme suivante :

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_f + \frac{1}{n_f} \text{Log}C_e \quad (\text{IV.17})$$

Avec :

K_f : Paramètre lié essentiellement à la capacité maximale et $1/n_f$ paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

Cette équation est schématisée par la courbe de la figure IV.15.

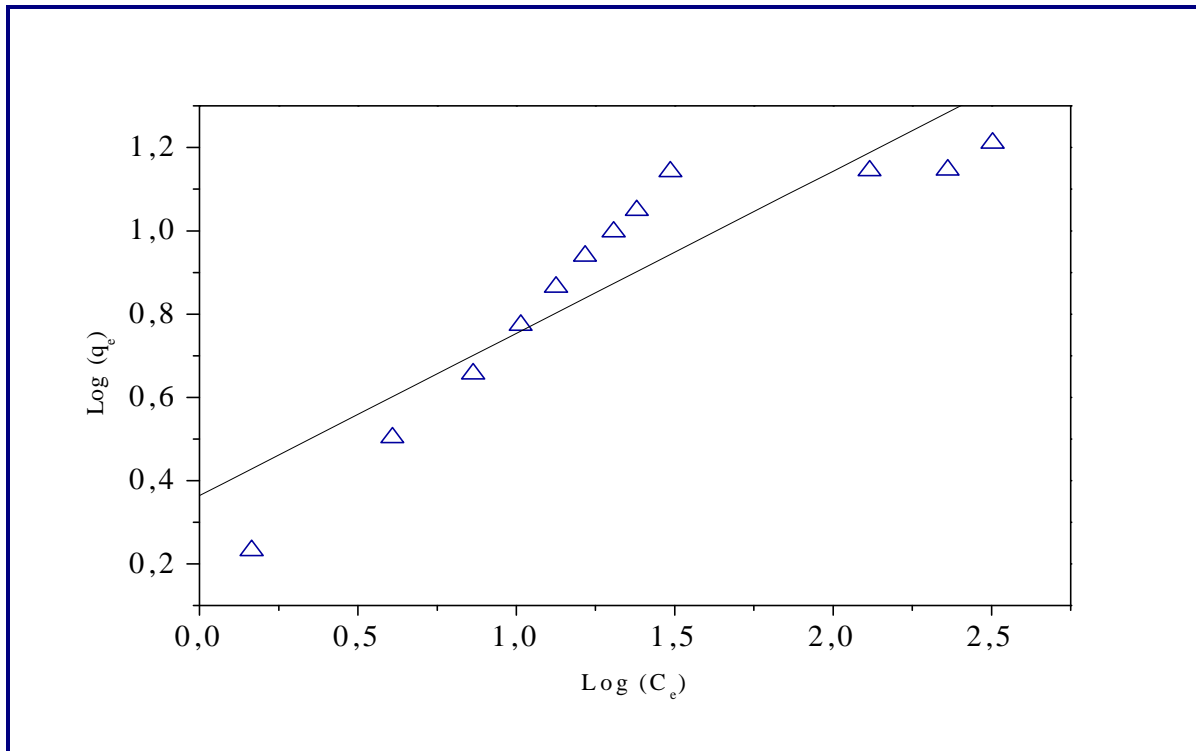


Figure IV.15 : Courbe de linéarisation de l'équation de Freundlich

Les paramètres caractérisant ces deux modèles sont rassemblés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Paramètres d'adsorption déduits des modèles de Langmuir et Freundlich et paramètres de corrélation

Langmuir		Freundlich	
q_m (mg/g)	14.92	K_F	2.29
b	0.086	n	2.56
R^2	0.99	R^2	0.91

IV.6.3. Simulation des isothermes d'adsorption

La figure IV.16 situe la simulation par les deux modèles choisis par rapport aux points expérimentaux.

Nous remarquons, que pour cette argile, le modèle de Langmuir s'applique bien aux données expérimentales.

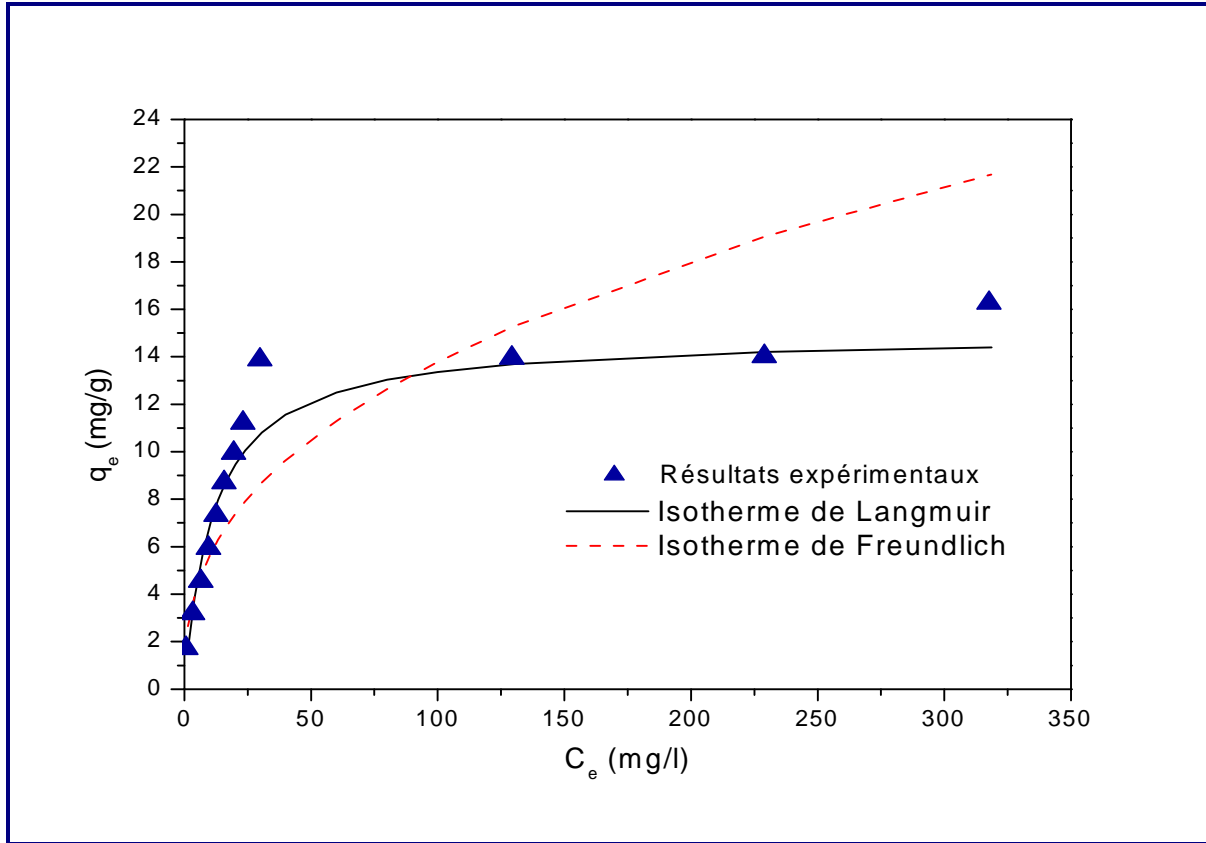


Figure IV.16 : Simulation de l'adsorption des ions Zn⁺²

IV.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [119] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La variation de l'enthalpie de Gibbs a été calculée en utilisant l'expression suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (IV.18)$$

Ce paramètre se rattache à la constante d'équilibre K par la relation

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (IV.19)$$

Dans le cas de la réaction d'adsorption, la constante d'équilibre peut être assimilée au coefficient de distribution K_d du soluté entre les deux phases solide (adsorbant) et liquide (solution). On pourra donc écrire :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (IV.20)$$

Avec :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_t) V}{C_t m} \quad (IV.21)$$

La variation de l'enthalpie ΔH° et la variation de l'entropie ΔS° ont été calculées en utilisant l'équation de VAN'T HOFFF suivante :

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (IV.22)$$

L'enthalpie et l'entropie standard sont déduites, respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant $\text{Ln} K_d$ en fonction de $(1/T)$ (figure IV.17). Les valeurs obtenues sont données dans le tableau IV.5.

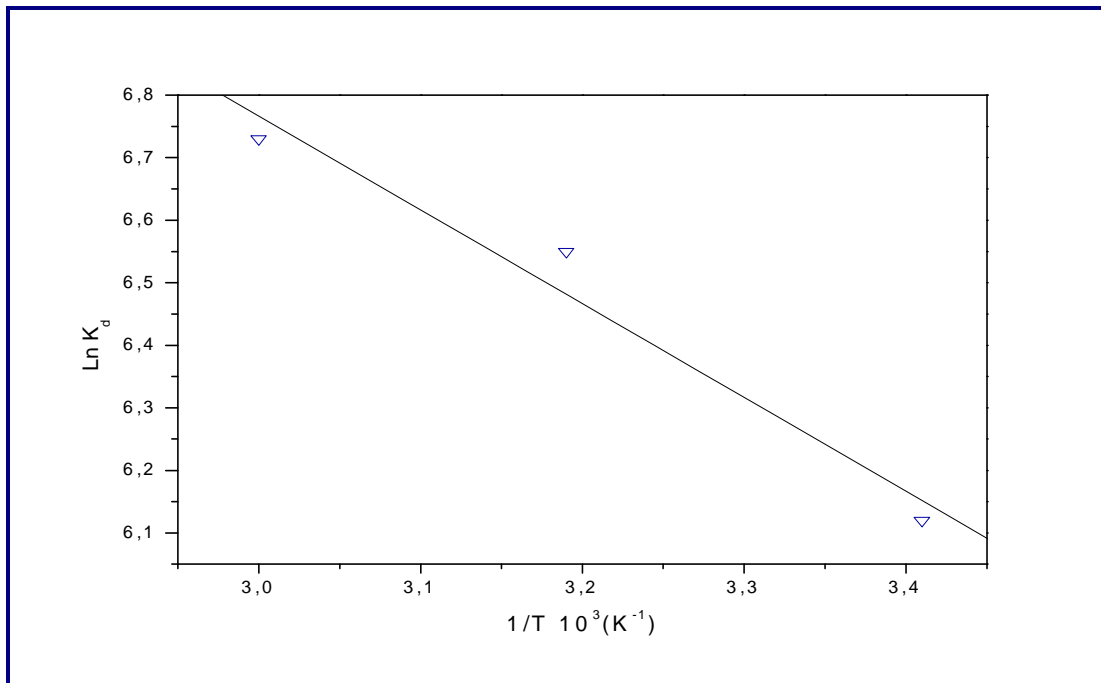


Figure IV.17 : Variation de $\text{Ln} K_d$ en fonction de $1/T$

Tableau IV.5 : Grandeurs thermodynamiques

ΔS° (J/mole K)	ΔH° (kJ/mole)	ΔG° (kJ/mole)		
		293 K	313 K	333 K
$C_0 = 100$ mg/l	$C_0 = 100$ mg/l	293 K	313 K	333 K
101,33	14,80	- 14,9	-16,9	-18,94

La valeur positive de ΔH° signifie que la réaction de la fixation du zinc sur la bentonite est endothermique.

Une explication possible de l'endothermicité de la réaction de l'adsorption est que les ions hydratés se trouvant en solution aqueuse doivent au cours de l'adsorption se débarrasser d'une partie de leur gain d'hydratation. Ce processus de déshydratation des ions nécessite de l'énergie. Cette énergie de déshydratation remplace l'exothermie des ions attachés à la surface.

En résumé, nous pouvons dire que l'élimination de l'eau des ions est essentiellement un processus endothermique et que l'endothermicité du processus de déshydratation est supérieure à celle de la réaction d'adsorption dans une mesure considérable. [120].

La valeur positive de ΔS° d'adsorption révèle l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide durant l'adsorption, et par conséquent, l'affinité des adsorbants envers les ions de Zn (II) [121].

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG° signifient que l'adsorption du zinc sur la bentonite est spontanée.

IV.8. CONCLUSION

L'étude paramétrique de l'adsorption du Zinc par la bentonite de SIG à l'état naturel a permis de mettre en évidence la dépendance de la capacité sorptionnelle de la bentonite vis-à-vis des paramètres opératoires (pH, vitesse d'agitation, concentration de la bentonite, concentration initiale, température).

L'étude cinétique (d'ordre 2) a montré la rapidité du processus d'élimination des ions de Zinc par la bentonite, l'équilibre est atteint au bout de 120 min.

L'étude de l'influence du pH initial du milieu sur l'adsorption du Zinc indique une fixation maximale pour un pH de 7.

Par ailleurs, nous notons qu'une vitesse d'agitation de 250 tr.mn^{-1} est suffisante pour assurer une meilleure diffusion du zinc dans la bentonite. Un rapport argile-solution de 5 g/l donne les meilleurs résultats en termes de capacité sorptionnelle.

L'analyse de l'équilibre d'adsorption du Zinc par la bentonite est fondée sur le modèle de Langmuir.

L'application de modèle cinétique, basé sur la loi de Fick, nous a permis d'évaluer les coefficients de diffusion.

L'analyse thermodynamique montre que la fixation des ions de Zn^{+2} sur la bentonite est une réaction spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) et endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). Elle révèle une intensification du désordre à l'interface solide-liquide durant l'adsorption ($\Delta S^\circ > 0$) ; ce qui explique l'affinité des supports adsorbants pour les ions Zn^{+2} .

Chapitre V

Chapitre V : Modélisation et optimisation de l'adsorption

V.1. INTRODUCTION

La méthode des plans d'expériences préconisée par Goupy [122] est utile à toutes les personnes qui entreprennent des recherches scientifiques ou des études industrielles. Elle est applicable à toutes les disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, Y, et des variables, X_i , qui peuvent modifier la valeur de Y.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

Les plans d'expériences servent à optimiser l'organisation des essais expérimentaux pour obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences et la meilleure précision possible sur les réponses calculées avec le modèle.

Dans cette partie de notre travail, nous allons modéliser l'adsorption du zinc par la bentonite en utilisant un plan d'expériences. Cela a conduit à l'étude de l'influence de quelques paramètres opératoires (la masse de la bentonite, le temps de contact, pH, la concentration de la solution, la vitesse d'agitation, la température) sur le rendement d'élimination du zinc par adsorption et ce, afin de mieux comprendre la variation du rendement en fonction de ces paramètres, de connaître les facteurs les plus influents et de détecter les éventuelles interactions qui existent entre ces variables, et nous déterminons enfin les conditions optimales

V.2. PRESENTATION DES PLANS D'EXPERIENCES

Le terme « plan d'expérience » vient de l'anglais Design of experiments qui se traduit par « conception des expériences ». En fait, la méthode englobe aussi bien la définition de la séquence d'essais à réaliser pour étudier un problème donné que l'analyse, algébrique et statistique, des résultats de ces essais.

Les plans d'expériences constituent « un essai technologique d'utilisation maximale de données ». L'efficacité d'un plan d'expériences en termes d'informations acquises et de fiabilité de ces informations est supérieure à celle de toute autre séquence d'essais non structurée de même volume.

V.2.1. Aperçu historique

Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Les premiers scientifiques à être confrontés au problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient, en effet, beaucoup de paramètres à étudier et n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences. De plus, la durée des expériences constituait une contrainte supplémentaire forte.

C'est Fisher [123] qui, pour la première fois en 1925, proposa une méthode avec laquelle on pouvait étudier plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais.

Les grandes entreprises se sont ensuite intéressées à cette méthodologie dans le cadre de l'approche qualité à la suite des travaux du Docteur Genichi Taguchi [124]. Il a fortement contribué à l'expansion de l'utilisation des plans d'expériences en milieu industriel, au Japon,. Au cours de ces dernières années, cette méthodologie, du fait de la pertinence des informations apportées, s'est développée dans la plupart des secteurs d'activités.

V.2.2. Le principe des plans d'expériences

Avant d'aborder le principe des plans d'expériences, il est important de préciser le vocabulaire utilisé.

Les phénomènes étudiés sont mis sous la forme mathématique $Y = f(X_{ij})$

Avec:

Y : la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur qui est appelée réponse,

X_{ij} : les variables qui influencent un phénomène et qui sont appelées facteurs,

f : une fonction mathématique qui prédit les variations de la réponse selon les différentes valeurs données au X_{ij}

Lorsque l'on étudie un facteur X_{ij} , on définit toujours, en fonction des besoins de l'étude, une valeur inférieure et une valeur supérieure. Les variations du facteur sont donc limitées par deux bornes qui sont appelées niveau bas et niveau haut. On désigne le niveau bas (codé -1) par le signe moins (-) et le niveau haut (codé+1) par le signe (+).

Le principe consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse.

Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- ✓ les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- ✓ les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

V.2.3. La démarche méthodologique

L'idée essentielle qui doit mener la démarche expérimentale de l'expérimentateur est que l'on met en œuvre un plan d'expériences afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées. Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie :

- ✓ définitions des objectifs et critères,
- ✓ définition des facteurs étudiés et du domaine expérimental,
- ✓ construction du plan d'expériences,
- ✓ expérimentation,
- ✓ analyse des résultats,
- ✓ conduite éventuelle d'essais supplémentaires,
- ✓ validation des résultats,
- ✓ conclusion de l'étude.

V.2.4. Les plans Factoriels

- Plans factoriels complets 2^k

Ce sont les plus utilisés car ils sont les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Dans un plan factoriel complet, la totalité des expériences doit être réalisée, comme dans la méthodologie standard. Pour un plan factoriel complet optimal à k facteurs, il va donc falloir mener 2^k expériences. Le principe consiste alors à répartir de façon optimale les essais dans le domaine expérimental.

- Plans factoriels fractionnaire 2^{k-p}

Le principe consiste à réduire le nombre d'essais en utilisant un plan complet d'ordre inférieur au nombre de facteurs à étudier et en se servant des interactions entre les facteurs de ce plan complet pour étudier les facteurs supplémentaires. De tels plans factoriels fractionnaires à deux niveaux seront noté 2^{k-p} où k représente le nombre de facteurs étudiés et p la différence entre le nombre de facteurs étudiés et le nombre de facteurs du plan complet utilisé.

V.3. LA METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Dans le but de diversifier et d'enrichir nos méthodes de travail dans le domaine de l'expérimentation, nous avons appliqué la méthode des plans d'expériences à l'étude paramétrique de l'adsorption du zinc par la bentonite.

Les plans factoriels sont largement utilisés dans la modélisation statistique pour obtenir des modèles linéaires entre les facteurs et la réponse du processus [125]. A cet égard, les expériences ont été conçues pour estimer les effets principaux ainsi que les effets d'interactions en utilisant la conception factorielle 2^n où chaque variable est étudiée à deux niveaux, haut et bas. Comme le nombre de facteurs n augmente, le nombre d'expérience augmente rapidement et dans ce cas, les effets principaux et les effets d'interactions peuvent être estimés par un plan factoriel fractionnaire en supposant que l'ordre élevé d'interaction est négligeable.

L'objectif principal recherché est d'élaborer un modèle mathématique fiable décrivant l'influence des différents paramètres sur le rendement d'adsorption du zinc à partir d'une phase aqueuse et de déterminer les conditions optimales.

V.3.1. Domaine expérimental

Avant toute étude, il faut définir le domaine dans lequel on doit travailler, c'est-à-dire les limites entre lesquelles chaque facteur expérimental va varier. A partir de l'espace où peuvent varier ces facteurs, on déterminera le domaine expérimental possible.

Nous avons considéré l'influence de la masse de la bentonite, du temps de contact, du pH, de la concentration initiale de la solution de zinc, de la vitesse d'agitation et de la température.

Les domaines d'étude des ces six paramètres sont regroupés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Valeurs des paramètres

FACTEUR	NOTATION	NIVEAU (-1)	NIVEAU (+1)
Masse de la bentonite (g)	x_1	0,1	1
Temps de contact (min)	x_2	20	120
pH	x_3	2	7
Concentration en Zn^{+2} (mg/l)	x_4	100	300
Vitesse d'agitation (tr/min)	x_5	250	500
Température (C°)	x_6	20	60

V.3.2. Le modèle utilisé

L'objectif de notre étude est d'obtenir un modèle prévisionnel de la réponse étudiée, ainsi que les conditions optimales, et ce, avec un minimum d'essais et un maximum de crédibilité.

La stratégie de planification expérimentale adoptée repose sur une modélisation par plan factoriel fractionnaire 2^{6-1} tenant compte de toutes les interactions doubles entre les facteurs. Cette modélisation s'exprime sous la forme générale suivante :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_5 + a_6X_6 + a_{12} X_1X_2 + a_{13} X_1X_3 + a_{14} X_1X_4 + a_{15} X_1X_5 + a_{16} X_1X_6 + a_{23} X_2X_3 + a_{24} X_2X_4 + a_{25} X_2X_5 + a_{26} X_2X_6 + a_{34} X_3X_4 + a_{35} X_3X_5 + a_{36} X_3X_6 + a_{45} X_4X_5 + a_{46} X_4X_6 + a_{56} X_5X_6$$

Y représente le rendement d'adsorption du zinc

Le logiciel (MODDE 6.0) a été utilisé pendant toute l'étude statistique afin d'obtenir les coefficients, l'erreur type de chaque coefficient, les effets et d'autre paramètres statistique d'ajustement du modèle.

Le calcul des paramètres de modèle linéaire de 1^{er} ordre s'effectue par la méthode de régression multilinéaire (MLR).

La matrice contient 35 essais avec 3 répétitions au centre des différents domaines de variation des facteurs et ce, pour minimiser l'erreur type.

Les résultats obtenus concernant le rendement d'adsorption et les différents Facteurs X_{ij} du modèle sont regroupés dans les tableaux V.2 et V.3 et la figure V.1.

Tableau V.2: Matrice du plan d'expériences

N°	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	Rendement (%)
1	+	+	+	+	+	+	73,76
2	+	+	+	+	+	-	76,65
3	+	+	+	+	-	+	76,60
4	+	+	+	-	+	+	80,76
5	+	+	-	+	+	+	22,48
6	+	-	+	+	+	+	77,12
7	-1	+	+	+	+	+	61,94
8	+	+	+	+	-	-	56,00
9	+	+	+	-	-	+	79,93
10	+	+	-	-	+	+	65,71
11	+	-	-	+	+	+	23,73
12	-	-	+	+	+	+	43,92
13	-	+	+	+	+	-	28,78
14	+	+	+	-	-	-	80,28
15	+	+	-	-	-	+	75,34
16	+	-	-	-	+	+	59,48
17	-	-	-	+	+	+	10,85
18	-	-	+	+	+	-	32,61
19	-	+	+	+	-	-	26,83
20	+	+	-	-	-	-	29,51
21	+	-	-	-	-	+	72,39
22	-	-	-	-	+	+	57,79
23	-	-	-	+	+	-	14,30
24	-	-	+	+	-	-	27,47
25	-	+	+	-	-	-	38,4
26	+	-	-	-	-	-	54,89
27	-	-	-	-	-	+	65,80
28	-	-	-	-	+	-	52,74
29	-	-	-	+	-	-	10,00
30	-	-	+	-	-	-	68,81
31	-	+	-	-	-	-	52,87
32	-	-	-	-	-	-	53,76
33	0	0	0	0	0	0	53,60
34	0	0	0	0	0	0	53,00
35	0	0	0	0	0	0	53,92

Tableau V.3 : Les différentes valeurs des facteurs du modèle établi

Effet X_{ij}	Valeurs des X_{ij}	Erreur type
Constante	53,25	3,07541
X_1	5,97	1,62213
X_2	0,52	1,62213
X_3	12,51	1,62213
X_4	-16,26	1,62213
X_5	-1,56	1,62213
X_6	6,12	1,62213
X_1X_2	-1,70	2,43133
X_1X_3	2,44	2,69099
X_1X_4	3,95	2,70741
X_1X_5	-0,92	2,69099
X_1X_6	-1,23	2,43133
X_2X_3	0,10	2,43133
X_2X_4	-1,33	2,69098
X_2X_5	0,011	2,70741
X_2X_6	2,17	2,69099
X_3X_4	4,73	2,43133
X_3X_5	1,43	2,69099
X_3X_6	0,19	2,70741
X_4X_5	0,11	2,43133
X_4X_6	1,57	2,69099
X_5X_6	-1,22	2,43133

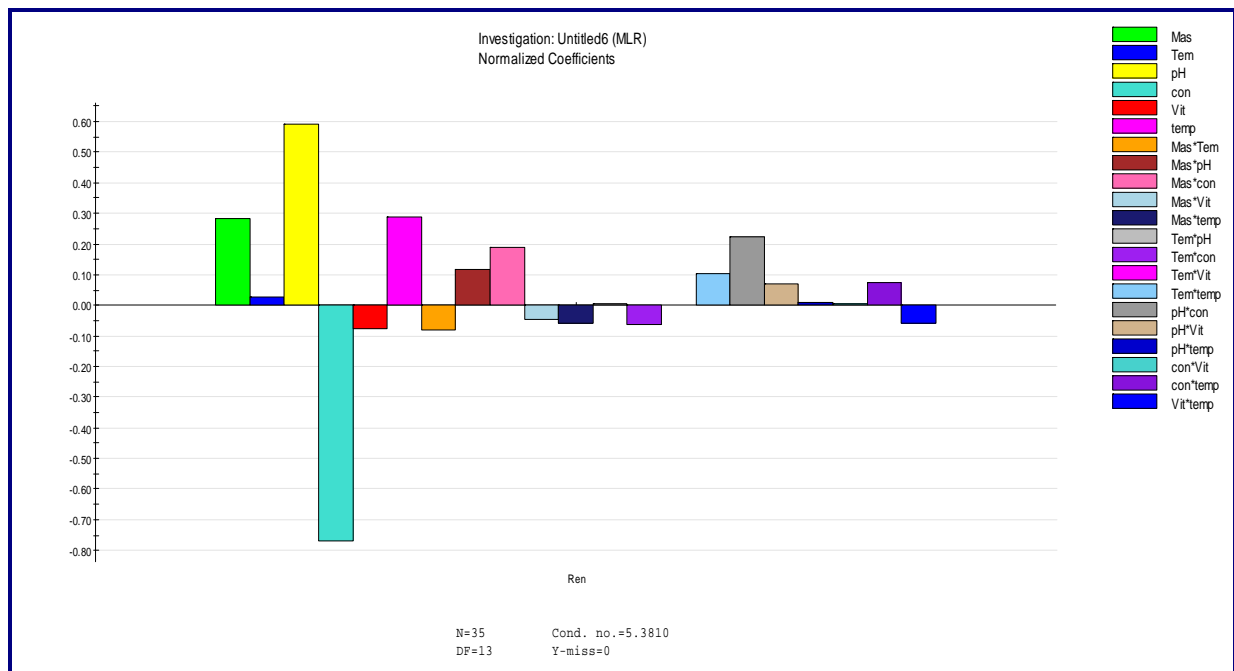


Figure V.1 : Histogramme des facteurs du modèle

En tenant compte des valeurs des différents facteurs (tableau V.3), le modèle correspondant au système étudié s'écrit :

$$R_{\text{d'adsorption}} = 53,26 + 5,97m_b + 0,53 t + 12,51 \text{ pH} - 16,26 C_0 - 1,57 v + 6,13 v - 1,70 m_b.t + 2,44 m_b.\text{pH} + 3,96 m_b.C_0 - 0,93 m_b.v - 1,29 m_b.T + 0,1 t.\text{pH} - 1,33 t.C_0 + 0,011 t.V + 2,17 t.T + 4,74 \text{ pH}.C_0 + 1,44 \text{ pH}.v + 0,19 \text{ pH}.T + 0,11 C_0.v + 1,58 C_0.T - 1,23 v.T$$

Ces résultats nous orientent vers le choix d'un modèle dont les facteurs doivent être supérieurs ou égaux à l'erreur type. En tenant compte de cette considération, le modèle sera :

$$R_{\text{d'adsorption}} = 53,26 + 5,97 m_b + 12,51 \text{ pH} - 16,26 C_0 - 1,57 v + 6,13 T + 2,44 m_b.\text{pH} + 3,96 m_b.C_0 + 2,17 t.T + 4,73 \text{ pH}.C_0$$

V.4.EVALUATION DE LA QUALITE DU MODELE

V.4.1. Tests statistiques

Le coefficient de détermination R^2 fournit le pourcentage du pouvoir explicatif du modèle statistique des résultats de la réponse mesurée. Il varie entre 0 et 1. S'il est proche de 1, c'est que le modèle explique bien le phénomène étudié. Dans notre étude, la valeur de R^2 vaut 0,95 (figure V.2) ce qui signifie que le modèle linéaire explique bien les résultats expérimentaux.

Le coefficient Q^2 indique la puissance prédictive du modèle. Entre 0,5 et 0,8, le modèle présente un bon pouvoir prédictif. Dans notre cas sa valeur est de 0,5 (figure V.2), le modèle présente un bon pouvoir prédictif.

La reproductibilité est la variation des réponses dans les mêmes conditions comparée à la variation totale des réponses.

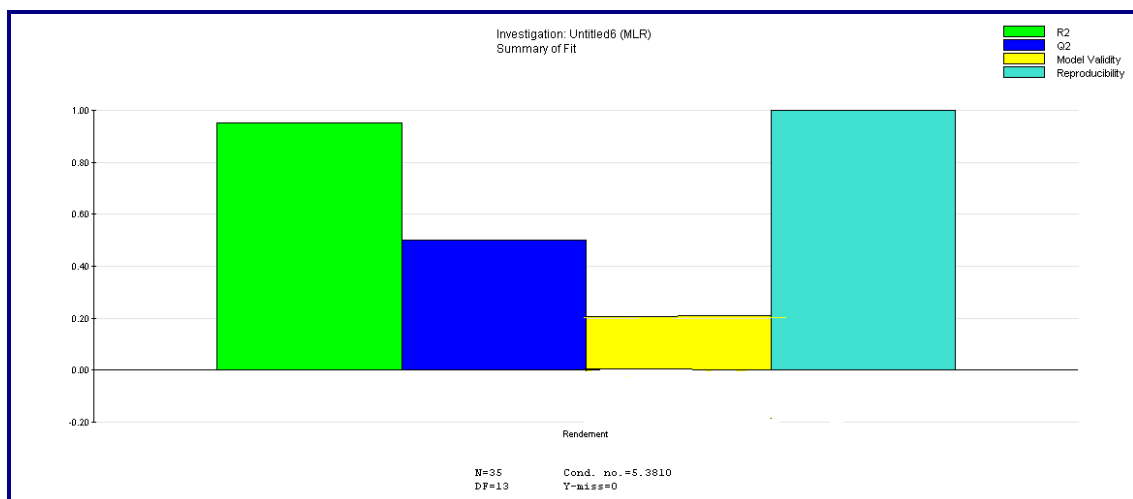


Figure V.2 : Histogramme des réponses étudiées

V.4.2. Examen des résidus

Les valeurs expérimentales de la réponse y sont comparées aux valeurs de y calculées par le modèle et leur différence est appelée résidu. Ces résidus permettent de vérifier la qualité du modèle. Ils sont présentés sur la figure V.3.

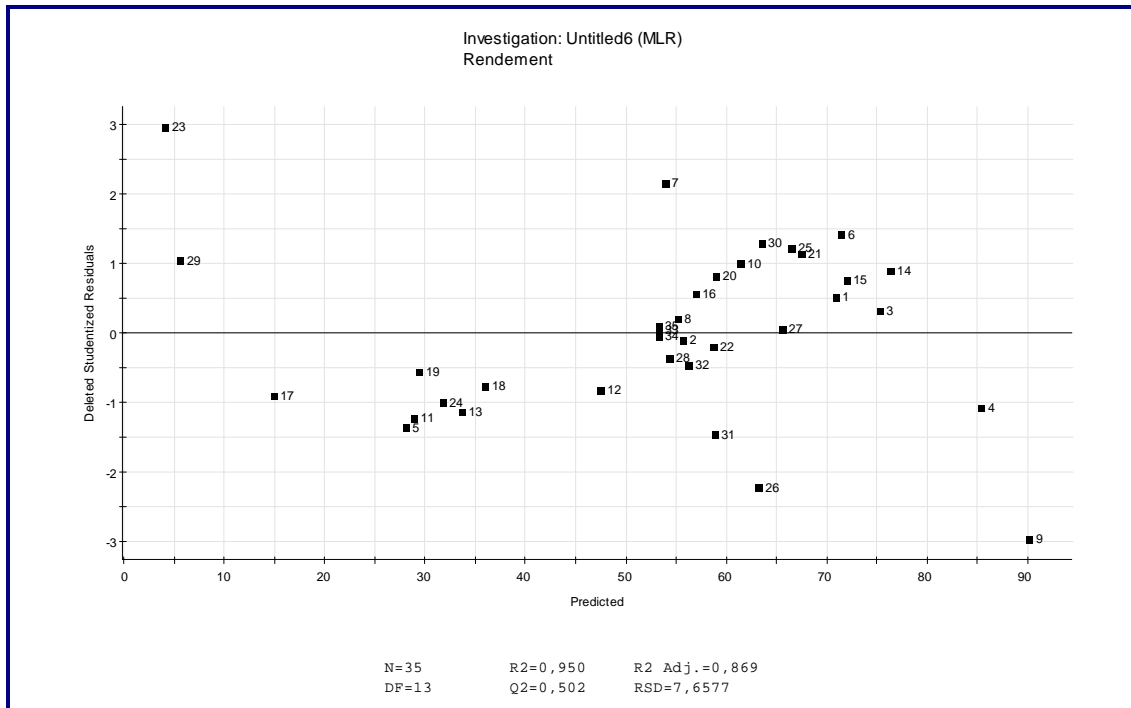


Figure V.3 : Représentation graphique des résidus

Les résultats obtenus pour le modèle sont en bon accord avec les valeurs mesurées. Cela explique que le modèle linéaire explique bien les résultats expérimentaux. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.4

Tableau V.4 : Résultats du rendement de l'adsorption calculés par le modèle

N° essai	Rendement Mesuré (%)	Rendement Prédit(%)	Résidu (%)
1	73,76	70,88	2,87
2	55,23	55,66	-0,43
3	76,60	75,20	1,39
4	80,76	85,31	-4,55
5	22,48	28,02	-5,54
6	77,12	71,34	5,77
7	61,94	57,86	4,08
8	56,00	55,08	0,91
9	79,93	74,85	-5,08
10	65,71	61,40	4,30
11	23,73	28,89	-5,16
12	43,92	47,51	-3,59
13	28,78	33,68	-4,90
14	80,28	76,28	3,99
15	75,34	71,92	3,41
16	59,48	56,92	2,55
17	10,85	14,84	-3,99
18	32,61	36,02	-3,41
19	26,83	29,39	-2,55
20	62,51	58,91	3,59
21	72,39	67,48	4,90
22	57,79	58,70	-0,91
23	14,3	10,15	4,15
24	27,47	31,77	-4,30
25	71,59	66,42	5,16
26	54,89	58,89	-4,00
27	65,80	65,55	0,24
28	52,74	54,32	-1,58
29	10,00	05,63	4,36
30	68,81	63,45	5,35
31	52,87	58,82	-5,95
32	53,76	56,26	-2,50
33	53,60	53,25	0,34
34	53,00	53,25	-0,25
35	53,92	53,25	0,66

La différence entre les réponses expérimentales et calculées (Résidus) ne dépasse pas 6%, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'erreur des résultats expérimentaux due à la manipulation. De plus, ces résidus sont équitablement répartis dans l'espace. Les modèles peuvent donc être considérés comme acceptables.

V.5. ETUDE DE L'EFFET DES FACTEURS SUR LES REPONSES

L'effet de chaque facteur sur la réponse est représenté sur les figures V.4, V.5, V.6, V.7, V.8 et V.9.

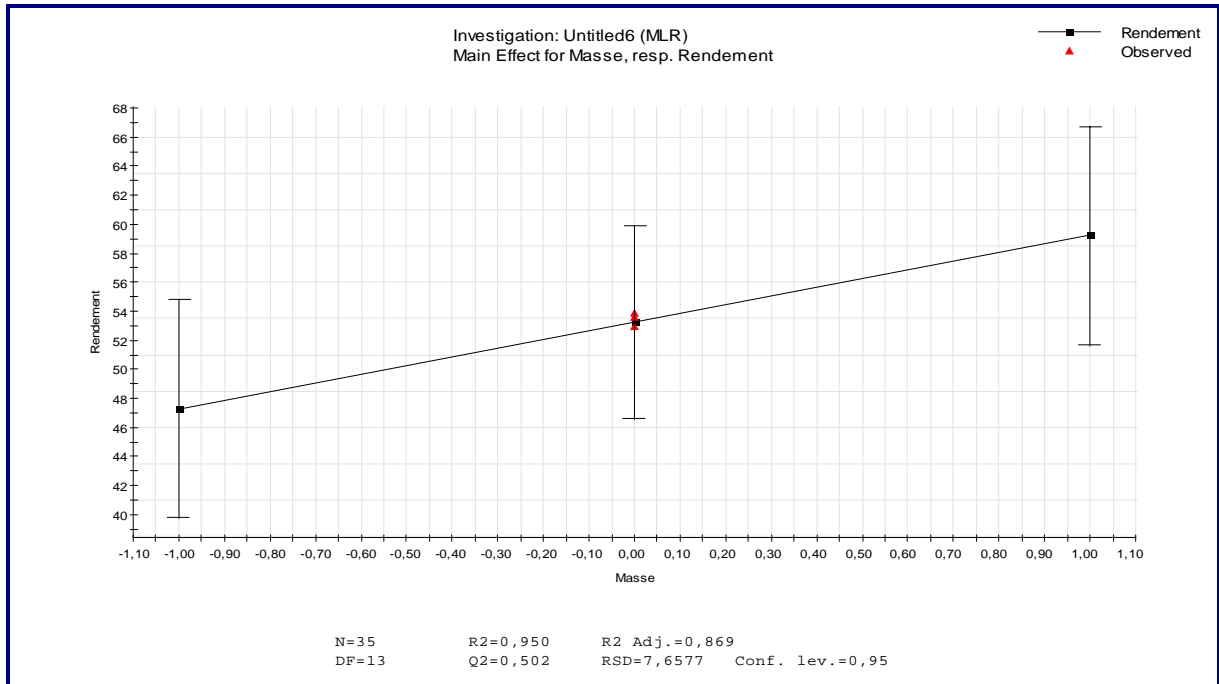


Figure V.4 : Courbe d'influence de la masse de la bentonite sur le rendement d'adsorption

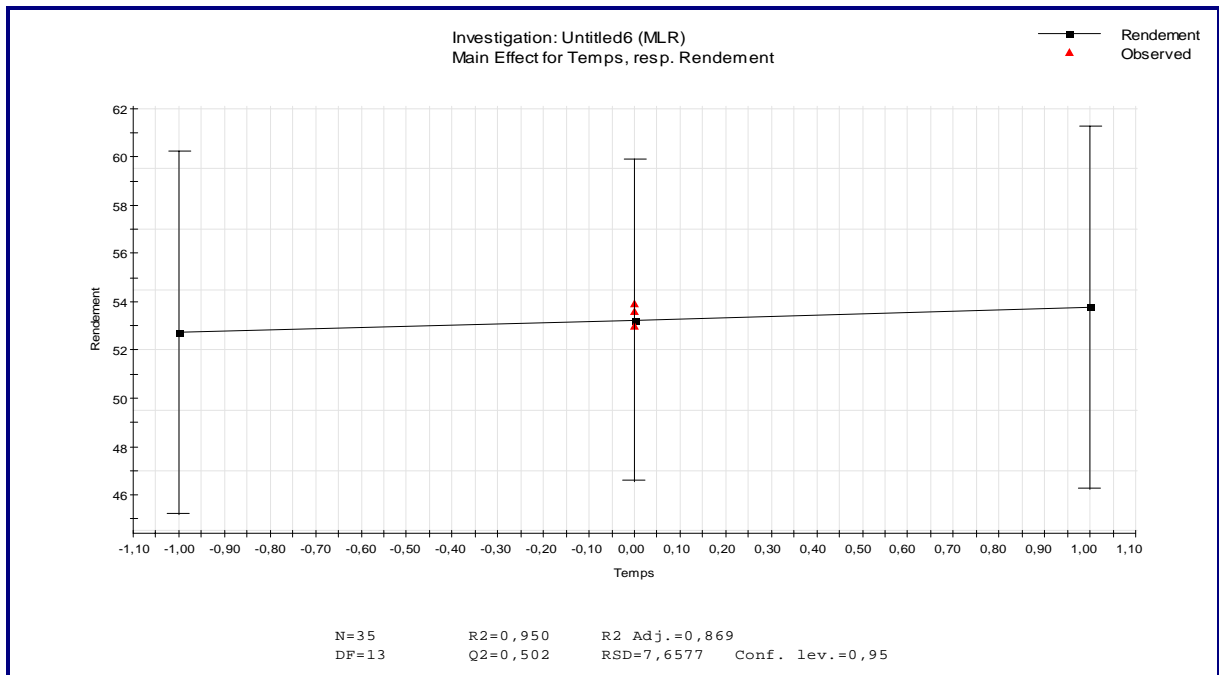


Figure V.5 : Courbe d'influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption.

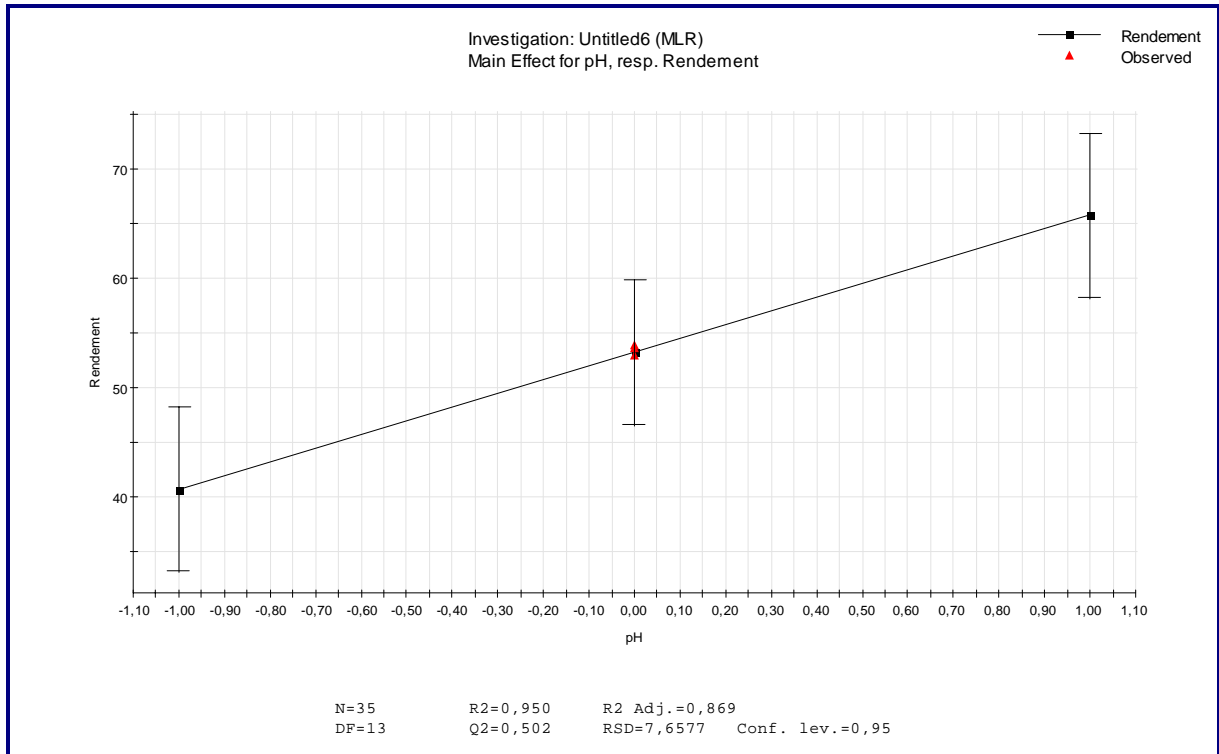


Figure V.6 : Courbe d'influence du pH sur le rendement d'adsorption

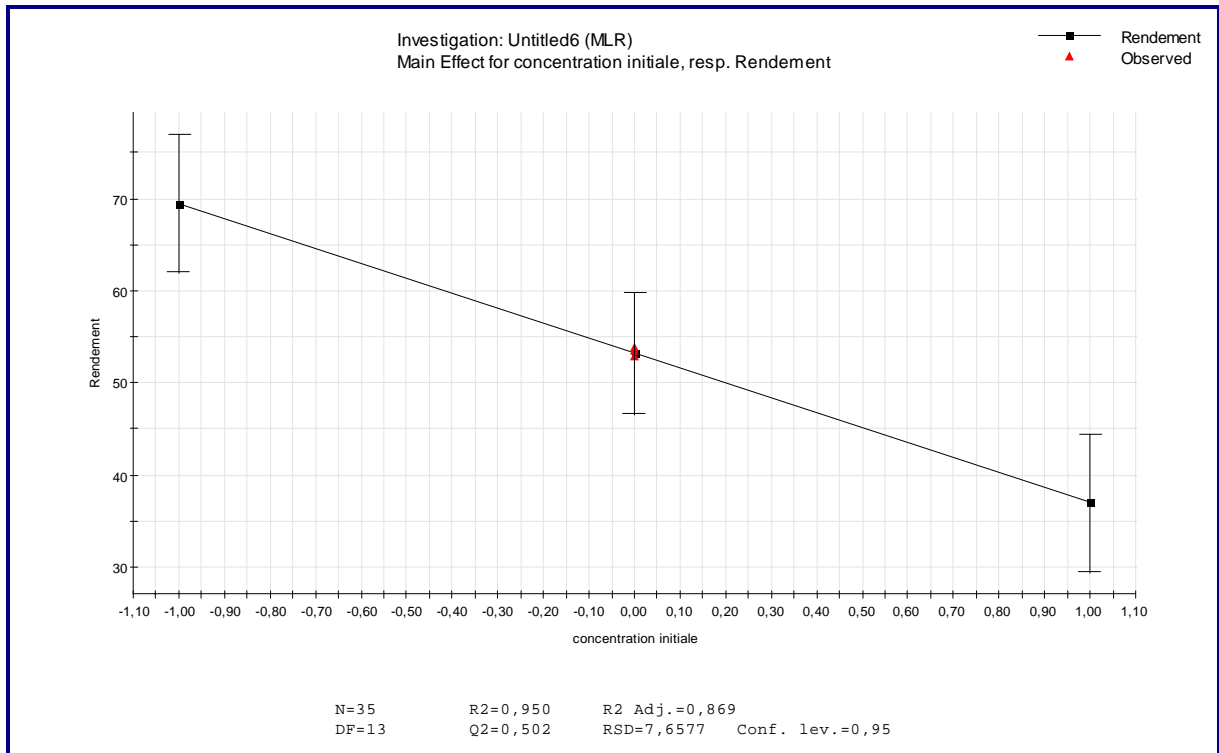


Figure V.7 : Courbe d'influence de la concentration en Zn(II) sur le rendement d'adsorption

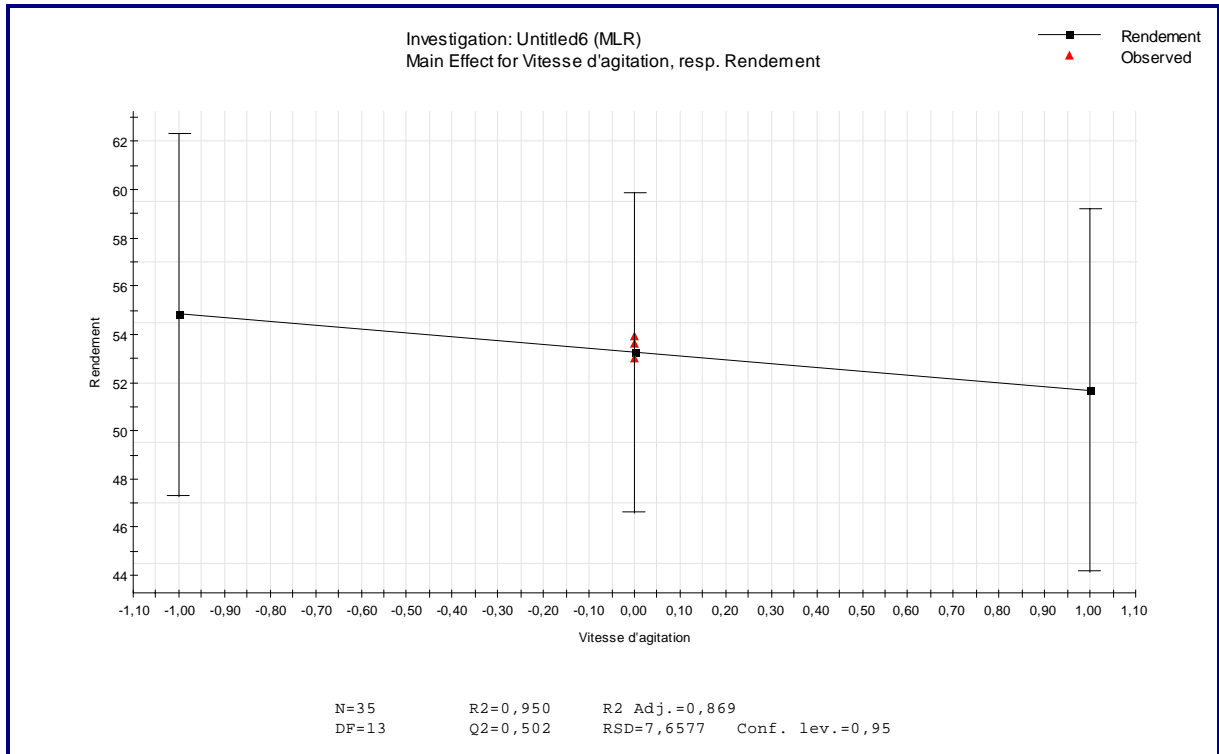


Figure V.8 : Courbe d'influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption

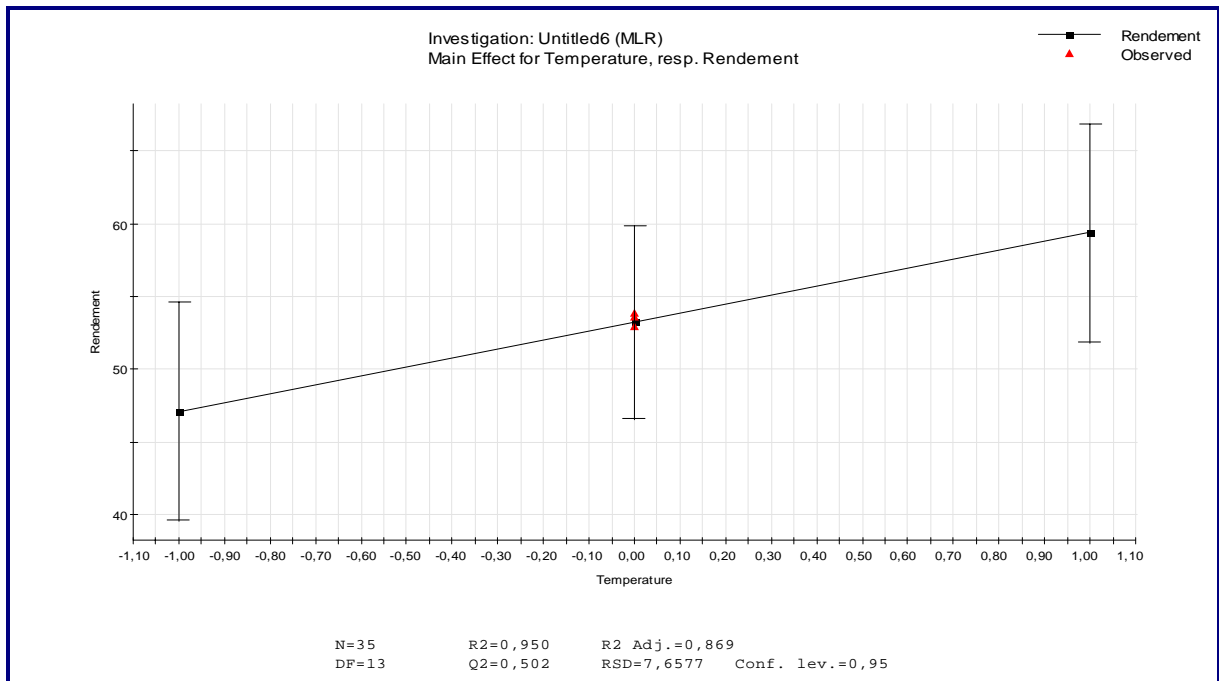


Figure V.9 : Courbe d'influence de la température sur le rendement d'adsorption

Le classement de l'importance de chaque facteur et les interactions entre ces facteurs dans le processus d'adsorption du zinc dépendra de la valeur numérique du coefficient de chaque facteur ou de son interaction en valeur absolue. L'examen graphique des courbes obtenues et les valeurs du tableau V.3 montre que :

La concentration initiale de Zn^{+2} [X_4] est le facteur le plus important, la valeur négative de son coefficient montre que l'augmentation de la concentration de 100 à 300 mg/l, provoque une diminution de la réponse, donc l'adsorption de zinc a été favorisée à une concentration de 100mg/l.

Le deuxième facteur important dans le processus d'adsorption est le pH [X_3]. La valeur positive de son coefficient signifie que l'adsorption du Zn (II) a été favorisée à un pH égal à 7 en tenant compte que les ions pourraient précipiter à un pH supérieur à 7.

Les troisième facteurs importants est la température [X_6] et la masse de la bentonite [X_1]. Ces coefficients positifs présentent un même ordre de grandeur. L'augmentation de la température de 20 à 60 °C et l'augmentation de la masse de la bentonite de 0.1 à 1g, améliorent l'adsorption.

Le quatrième facteur important est l'interaction entre C_0 et le pH [X_3X_4]. Ce facteur est le plus important dans le processus d'adsorption que certains facteurs seuls (vitesse d'agitation, temps). La valeur positive du coefficient de cette interaction signifie que l'augmentation du pH, associée à l'augmentation du C_0 , conduit à une augmentation de la réponse.

Le cinquième facteur important est l'interaction entre C_0 et la masse [X_1X_4]. La valeur positive de son coefficient signifie que l'augmentation de la masse, associée à l'augmentation du C_0 , conduira à une augmentation de la quantité d'ion adsorbée.

La dernière contribution importante pour l'optimisation du processus d'adsorption est l'interaction entre le pH et la masse [X_1X_3]. La valeur positive du coefficient de cette interaction signifie que l'augmentation du masse associée à l'augmentation du pH entraîne une augmentation de la réponse.

La variation des temps de contact [X_2] de 20 à 120 min ne produit pas d'effet significatif sur la réponse. Cela pourrait être expliqué par la faible variation de l'adsorption dans cet intervalle et que peut être l'équilibre est déjà atteint dans la plage de variable choisie.

L'influence de la vitesse d'agitation est pratiquement faible. Il serait plus commode de travailler à des vitesses modérées pour éviter la formation des vortex

L'ordre décroissant de classement d'importance des facteurs pour l'optimisation du système d'adsorption de zinc choisi serait :

$C_0 > pH > T > m > pH \cdot C_0 > m \cdot C_0 > m \cdot pH > t \cdot T$

V.6. DETERMINATION DE L'OPTIMUM

Des présentations schématiques des réponses en fonction des facteurs, sous forme de courbes isoréponse, en surface, obtenues à partir de modèle sont données en figures V.10, V.11, V.12 et V.13. Les autres courbes isoréponses sont données en Annexe 2

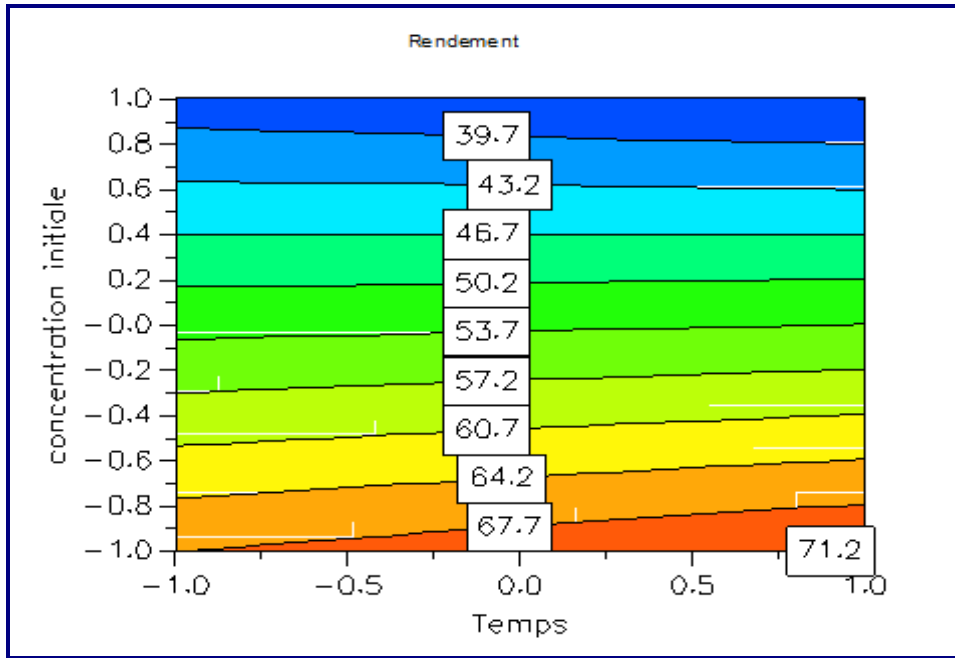


Figure V.10 : Courbe iso réponses en surface du rendement en fonction de la concentration initiale et du temps

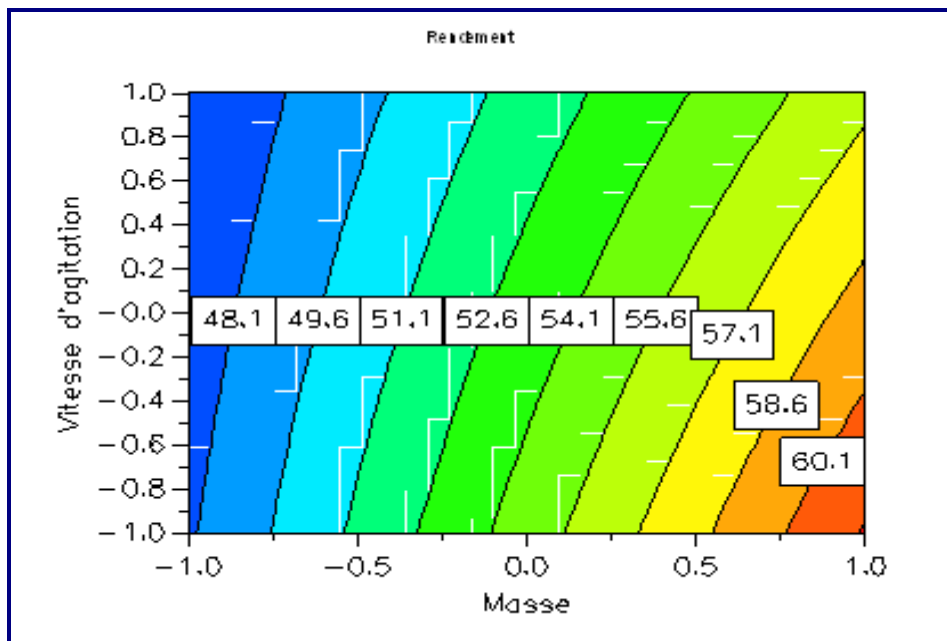


Figure V.11 : Courbe iso réponses en surface du rendement en fonction de la vitesse d'agitation et de la masse

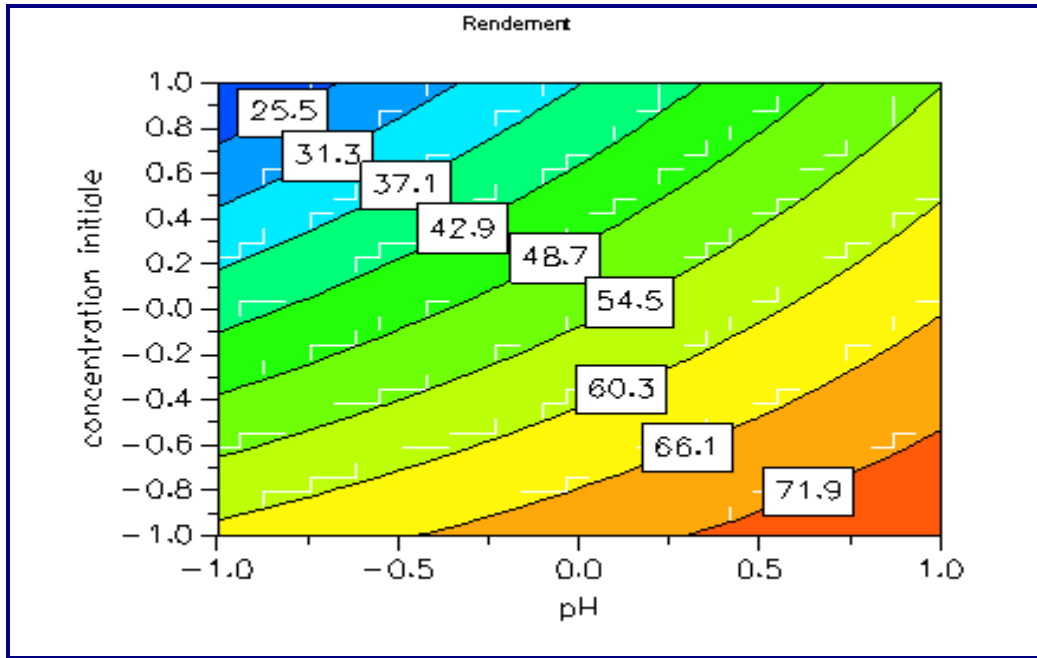


Figure V.12 : Courbe iso réponses en surface du rendement en fonction de la concentration initiale et du pH

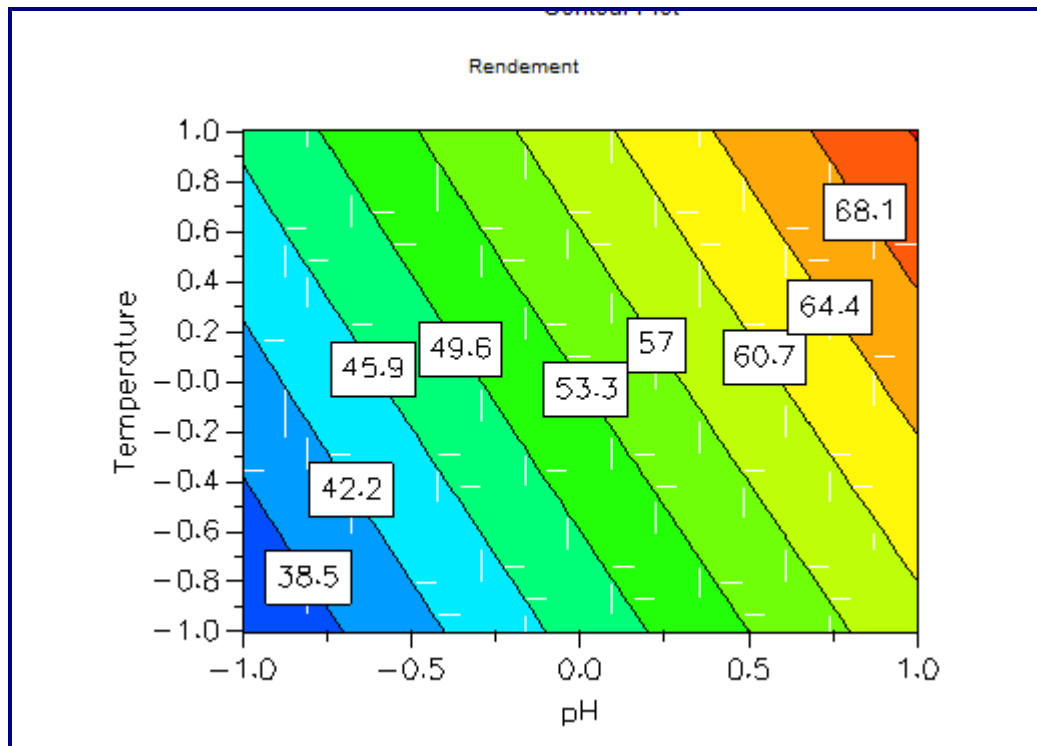


Figure V.13 : Courbe iso réponses en surface du rendement en fonction du pH et de la température

A partir des représentations graphiques, ci-dessus, nous pouvons conclure que les conditions optimales qui conduisent à une capacité d'adsorption maximale pour les ions Zn^{+2} sont :

Tableau V.5 : Les conditions optimales

Facteurs	Conditions optimales
Masse de la bentonite (g)	1
Temps de contact (mn)	120
pH	7
Concentration en zinc (mg/l)	100
Vitesse d'agitation (tr/mn)	250
Température	60

L'analyse statistique semble confirmer les résultats expérimentaux obtenus.

V.7. CONCLUSION

La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser le rendement d'élimination du zinc par adsorption en fonction des paramètres opératoires selon un modèle linéaire de 1^{er} ordre. Ce modèle quantifie d'une part, l'influence de chaque paramètre sur le rendement et d'autre part, montre l'interaction entre ces paramètres. Il permet de prévoir le rendement d'élimination sans avoir recours à l'expérimentation.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

En choisissant de travailler avec la bentonite, produit Algérien disponible et peu coûteux, nous avons voulu apporter notre contribution à l'extension de son emploi dans le domaine du traitement des effluents liquides chargés en métaux lourds. Cette étude nous a permis de donner des informations sur :

- Les comportements physique et chimique d'un matériau local qu'est la bentonite de SIG,
- La sorption des cations Zn^{+2} 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 que les éléments échangeables prépondérants sont le calcium (Ca^{+2}) et le sodium (Na^{+}).

L'argile qui présente une certaine basicité ($pH = 8$) pourrait être riche 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 dû 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 seulement 5 minutes, l'argile retient près de 50% en Zinc. En effet, l'argile fixe les cations Zn^{+2} dans un temps relativement très 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, 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 une concentration en adsorbant de 0.5 %.

La fixation de ce cation, à l'état dissous, se fait à un pH de 7.

L'isotherme d'adsorption obtenue est de type I. Le modèle de Langmuir est applicable au système considéré.

Une vitesse d'agitation de 250 tours/min est suffisante pour assurer le meilleur contact argile-solution.

L'analyse thermodynamique montre que la fixation des ions de Zn^{+2} sur la bentonite est une réaction spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) et endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). Elle révèle une intensification du désordre à l'interface solide-liquide durant l'adsorption ($\Delta S^\circ > 0$) ; ce qui explique l'affinité des supports adsorbants pour les ions de zinc.

Nous avons également utilisé la méthode des plans d'expériences pour modéliser le rendement d'élimination du zinc par adsorption en fonction des paramètres opératoires au moyen de plans factoriels fractionnaires qui sont faciles à construire. Leurs mises en œuvre sont d'autant plus aisées qu'il existe de nombreux logiciels donnant un accès simple pour un non spécialiste. Le modèle élaboré quantifie d'une part, l'influence de chaque paramètre sur le rendement et d'autre part, montre l'interaction entre ces paramètres. Il permet de prévoir le rendement d'élimination sans avoir recours à l'expérimentation et de décider les conditions optimales.

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. Penser à régénérer la bentonite chargée ainsi en substances polluantes est un axe de recherche sérieux afin que le problème de pollution de notre environnement par les métaux lourds trouve solution pérenne. Il ne s'agit en aucune manière de déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. Voilà encore une perspective de travail dans le domaine de l'adsorption.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G., Crini et P.M., Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche Comté, Université de Franche Comté, (2007), 356p.
- [2] M., NiKlinsKa, M., ChodaK, et R., LasKowsKi, Applied Soil Ecology, 32, (2006), 265-272.
- [3] J., Wang, C., Chen, Biotechnologie Advances, 24 (2006), 427-451.
- [4] M.J. Hsu, K. Selvaraj et G. Agoramoorthy, Environmental Pollution, 143, (2006), 327-334.
- [5] J., Scheirs, I., Vandevyvere, K., Wllaert, R., Blust, et L., De Bruyn, Environmental Pollution, 143, (2006), 138-145.
- [6] M.J., Hsu, K., Selvaraj and G., Agoramoorthy, Environmental Pollution, 143, (2006), 327-334.
- [7] A., Farmer, Managing environmental pollution, Ed. RoutledgeUK, (1997).
- [8] N., Alizadeh, S., Salimi, et A., Jabbari, Analytical Sciences, 18, (2002), 307-311.
- [9] B., Gupta, A., Deep et P., Malik, Hydrometallurgy, 61, (2001), 65-71.
- [10] M. C., Fournier-Salaum, C., Vauclair, Desalination, 144, (2002), 227-229.
- [11] L. A. V. Sarmiento, C.B. Spricigo, J.C.C. Petrus, L.H.C. Carlson, R.A.F. Machadoc, Journal of Membrane Science, 237, (2004), 71-76.
- [12] S., Yeop Lee et S., Jin Kim, Applied Clay Science, 22, (2002), 55– 63.
- [13] F., Barbier, G., Duc, M. petit-Ramel, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface, colloids surf. A, 166, (2000), 153-159.
- [14] R. Nasseem, S.S. Tahir, Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solution by using bentonite as an adsorbent, water res. 35, (16), (2001), 3982-3986.
- [15] A. Kappor, T. Viraghavan, use of immobilized bentonite in removal of heavy metals from wastewater, j. envir. Eng. 124, (10), (1998), 1020-1024.
- [16] E. Gonzales-paradas, M. villa franca-Sanchez, F. Canton-Cruz, M. Socias-Viciano, M. Fernandez-Perez, Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite, j.chem. Tech. Biotechnol. 59, (1994), 289-295.
- [17] A., Mellah, S., Chegrouche, The removal of zinc from aqueous solution by natural bentonite, water re. 31 (3), (1997), 621-629.
- [18] T., Viraraghvan, F. M., Alfaro, Adsorption of phenol from waste water by peat, fly ash and bentonite, J. hazard. Mater 57, (1989), 59-70.
- [19] S., Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, Adsorption of phenol using different types of activated bentonite, sep. Purify. Technol. 33, (2003), 1-10.
- [20] M. Gérard, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Sénateur, France, (2001).
- [21] E., Fourest, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier-Grenoble, France, (1993).
- [22] E., Nieboer and D.H.S, Richardson, The replacement of the non descript term « heavy metal » by a biologically and chemically significant classification of metal ions, Environ. Pollut, 1, (1980), (série B), 3-26.

- [23] P., Diard, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France, (1996).
- [24] Y., Andrés, C., Faur Brasquet, C., Gérente, & P., Le Cloirec, Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau. Techniques de l'Ingénieur (M 8000), (2007), pp. 1-14.
- [25] B., Claus, R., Perraud, Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets, Edition de Beck université de Boek et Larcier, (2001).
- [26] F., Fouillac and A. Criaud, Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: critical reevaluation of stability constants, *Geochemical Journal*, 18, (1984), 297- 303.
- [27] Ringbom, Les complexes en chimie analytique, Paris, (1967), 369p.
- [28] E., Tombacz, E., Illés, Majzika et Klumppe, The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles, *organic Geochemistry*, Vol. 35, (2004), pp. 257-267.
- [29] M. L., Lucan-Bouche, F., Habets, S., Biagianti-Risbourg and G., Vernet The simultaneous influence of pH and temperature on binding and mobilization of metals in sand: 2 - Lead. *Fresenius Environmental Bulletin*, N°6, (1997), 719-726.
- [30] W., Stumm, Chemistry of the solid-water interfaces; processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley and Sons, New York, United States, (1992), 428 pp.
- [31] B.J., Alloway, et D.C., Ayres, Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, London, (1997), 394 pp.
- [32] L., Freiberg, G.F., Nordberg, and B., Vouk, Handbook on the toxicology of metals. Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford, (1979).
- [33] M., Geldmacher-von Mallinckrodt Acute metal toxicity in humans, In: Metals and their compounds in the environment, Edit Merian E., VCH, Weinheim, Germany, (1991), 481-489.
- [34] Décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels, p.5.
- [35] A., Horowitz, A primer on Trace Metal Sediment Chemistry, United States Geological Survey, (1985).
- [36] J.O., Nriagu, Human influence on the global cycling of trace metals. In: J.D. Farmer (Ed.), Heavy Metals in the Environment. CEP Consultants, Edinburgh, (1991), pp. 1-5.
- [37] A. Gras et G. Arribet, Initiation à la chimie moderne. Edition Eugène Belin, (1966).
- [38] Anonyme, Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial Santiago Ltda., Lima, 2800 pp. APA, Actividad minera pone en peligro equilibrio ecológico de Milluni. Agencia de Prensa de El Alto, El Alto.
- [39] R.E., Black, Zinc deficiency, infectious disease and mortality in the developing world. *Journal of Nutrition*, 133, (5 SUPPL. 2), (2003).
- [40] A.C., Chang, T.C., Granato, and A.L., Page, A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. *Journal of Environmental Quality*, 21(4): (1992), 521-536.
- [41] H., Liu, A. Probst, and B., Liao, Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of The Total Environment*, 339,(1-3), (2005), 153-166.

- [42] J., Emsley, The elements. Oxford University Press-Clarendon Press, New York, (1991), 264 pp. Environmental Programme: Chemicals, U.N., 2002. Regionally based assessment of persistent toxic substances: North America regional report, United Nations Organization, Geneva.
- [43] S., Sukandar, K., Yasuda, M., Tanaka, and I., Aoyama, Metals leachability from medical waste incinerator fly ash: A case study on particle size comparison. *Environmental Pollution*, 144, (3), (2006), 726-735.
- [44] M., Leblanc, J.A., Morales, J., Borrego and F., Elbaz-Poulichet, 4,500 Years-old mining pollution in the Southwestern Spain, Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*, 95,(3), (2000), 655-662.
- [45] P., Diard, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France, (1996).
- [46] L. D., Benefield, & J. M., Morgan, Chemical precipitation. Dans R.D. Letterman (Ed.), *Water quality and treatment A Handbook of Community water Supplies* (Ed. 5th Edition, pp. 10.1-10.60). Mc GRAW-HILL, INC, (1999).
- [47] B., Levasseur, J.F. Blais et G., Mercier. Study of the metal precipitation from decontamination leachates of municipal wastes fly ash incinerators, *Environ. Technol.* 26(4), (2005), 421-431.
- [48] K. A., Baltpurvins, R.C., Burns et G.A., Lawrence Heavy metals in wastewater: modeling the hydroxide precipitation of copper (II) from wastewater using lime as the precipitation, *Waste Manag.* 16, (8), (1996), 717-725.
- [49] Y., Ku & C. H., Chen, Removal of chelated copper from wastewaters by iron cementation, *Ind. Eng. Res.* 31,(4), (1992), 1111-1115.
- [50] A., Dabrowski, Z., Hubicki, P., Podkoscielny et E., Robens, Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere* 56, (2004), 91-106.
- [51] B.C., Mondal et A.K., Das, Functionalized chelating resins for selective sorption of metal ions: an overview, *J. Indian Chem. Soc.*, 81,(2), (2004), 95-110.
- [52] S.L., Lin Lai and H.G., Leu, Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process, *J. Hazard. Mater.*, 76, (2000), 139-153.
- [53] V., Schmidt, E., Flasschel & A., Renken, The use of chelating resin for the separation and recovery of heavy metals industrial wastewater. *Advances in Recovery and Recycling, Concepts and Technology Vol. III* (1993), 217-224, Genève.
- [54] B.C., Mondal et A.K., Das, Functionalized chelating resins for selective sorption of metal ions: an overview, *J. Indian Chem. Soc.*, 81,(2), (2004), 95-110.
- [55] C., Wingenfelder Hansen, G., Furrer et R., Schulin, Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites, *Environ. Sci. Technol.*, 39, (2005), 4606-4613.
- [56] V., Inglezakis, & H., Grigoropoulou, Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors, *Journal of Hazardous Materials* , B112, (2004), pp. 37-43.
- [57] V., Laforest, J., Bourgois, & R., Hausler, Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides, *Techniques de l'Ingénieur* (J 3965), (2010), pp. 1-20.
- [58] N., Meunier, P., Drogui, C., Gourvenec, G., Mercier, R., Hausler et J.F., Blais, Removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology, *Environ. Technol.*, 25, (2), (2004), 235-245.
- [59] G., Crini, E., Guibal, M., Morcellet, G., Torri, & P.-M., Badot, Chitine et chitosane. Préparation, propriétés et principales applications, Dans G. Crini, P.-M. Badot, & E.

Guibal (Ed.), Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application, Presses universitaires de Franche-Comté, (2009), pp.19-54.

[60] J., Roussy, M.V, Vooren, B.A, Dempsey, E.,Guibal, Influence of Chitosan characteristics on the Coagulation and the Flocculation of Bentonite suspensions, *Water Research* ,39, (2005), 3247-3258.

[61] H. B., Bradl, Heavy metals in the environment, *Interface science and technology*, (Vol. 6), ELSEVIER, (2005).

[62] J., Draxler, R., Marr & M., Prötsch, Commercial-scale extraction of zinc by emulsion liquid membranes, *Separation Technology, Proc.Of the Engng. Found. Conf.* 204-214. Éd. Li N. N. et Strathmann H. Pub. Aiche, New York, (1987).

[63] N.E., Belkhouche, M.A., Didi et D., Villemin, Separation of nickel and copper by solvent extraction using Di-2 ethylhexylphosphoric acide-based synergistic mixture, *Solvent Extraction Ion Exchange.* 23,(5), (2005), 677-693.

[64] N., Ben Frarès, S., Taha et G., Dorange, Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration, *Desalination*, 185,(2005), 245-253.

[65] Memento technique de l'eau. Neuvième édition Tome I, (1989).

[66] J.C, Goudeau, Valorisation énergétique de la biomasse, traitements thermiques perspectives et limites, 2ème Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 Novembre, (1985), Recueil des séminaires.

[67] G.M., Gadd, Fungi and yeasts for metal accumulation, *Microbial metal recovery*, pp. 249-275, 1990.

[68] B., Volesky, Biosorption of heavy metals, CRC Press, Boca Raton, Floride, (1990).

[69] K.W., Kim, and S.Y., Kang, Bacterial biosorption of trace elements, Dans *Trace Elements in the Environment*, CRC Press, (2005).

[70] A., Pal, & A.K., Paul, Microbial extra cellular polymeric substances: central elements in heavy metal bioremediation, *Indian J. Microbiol.* (48), (2008), pp.49-64.

[71] S., Caillere. S., Henin, M., Rautureau, *Minéralogie des argiles*, 2ème Ed. Masson, (1982).

[72] D.M., Moore, R.C., Reynolds, *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd edition. Oxford University Press, Oxford, (1997).

[73] C.E., Weaver, «Clays, Muds, and Shales». Elsevier, Amsterdam, (1989).

[74] F., Bergaya, B.K.G. Teng, G. Legaly., « hand book of clay science », volume 1 developments in clay science, Elsevier science, (2006).

[75] O., Touret, C. H., Pons, D., Tessier, Y., Tardy, Etude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau, *Clay Minerals*, 25, 217-233, (1990).

[76] V. A., Drits, C.,Tchoubar, X-ray diffraction by disordered lamellar structures, *Theory and application to microdivided silicates and carbons*, Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, (1990), 371p.

[77] D., Tessier, 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 3ème cycle, (1975), 231p.

[78] A., Bouchet, A., Meunier and P., Sardini, Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction X. *Bull. Centre Rech. Elf Explor. Prod.*, Mem. 23,(2000), 136p. Pau.

[79] M.D.A., Bolland, A.M., Posner, and J.P., Quirk, Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. *Australia Journal of Soil Research*, 14: (1976), 197-216.

[80] Velde, *Origin and meralogy of clays*, Ed. Springer, (1995).

- [81] T. A., Egloffstein, 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, (2001), p. 427-444
- [82] A.M.L., Kraepiel, K., Keller et F.M.M., Morel, On the acid-base chemistry of permanently charged minerals, *Environ. Sci. Technol.*, 32, (1998), 2829-2838.
- [83] E., Tombacz and M., Szekeres, Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science* 27, (2004), 75-94.
- [84] V.,Inglezakis, H., Grigoropoulou, Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors, *Journal of Hazardous Materials*, B112,(2004), pp.37- 43.
- [85] C.C.,Travis, E.L., Etnier, A survey of sorption relationships for reactive solutes, *Journal of Environmental Quality*, 10, (1981), 3-17.
- [86] Y.S., Ho and G., MacKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Journal Environment sciences, Health Part B, Process Safety Environment Protect*, 76, (1998), 267-312.
- [87] J. U., Keller & R., Staudt, Gas adsorption equilibrium, *Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, Springer, (2005).
- [88] L., Langmuir, The adsorption of gas, mica and platinum, *J Am. Chem Soc*, (1918), 40: 1361.
- [89] G., Limousin, J.-P. Gaudet, L., Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa, Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, vol. 22, (2007), pp.294-275.
- [90] S. E, Chitour, *Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse*». Edition OPU, Alger, (1981).
- [91] G., Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique, analyse quantitative*, Masson, Paris, (1966).
- [92] I. Voinovitch et coll., *L'analyse des silicates*. Editions Scientifiques Hermann, (1962).
- [93] S. E. Chitour, *Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*” Tome 2, 2ème édition, (2004), OPU, Alger.
- [94] P., Pelloux, *Méthodes de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange dans les sols*, Bulkorston, Paris, (1971).
- [95] V., Farmer, J. Roussel, *Spectrochemica acta*, 20, (1964), pp. 1149-1173.
- [96] J., Madejova, J. Bujdak, M. Janek et P. Komadel, *Spectrochemica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 54, (1998), 1397-1406
- [97] J. M., Hunt, M. P., Wisherd et L. C., Bonham, *Anal Chemical* 22, (1950), 1478-1483.
- [98] C. K., Jain, D., Ram, Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river kali ,water re, (31), (1), (1997), 154-162.
- [99] O., Abollino, M., Aceto, M.,Malandrino, C., Sarzanini, E., Mentasli, Adsorption of heavy metals on Na-Montmorillonite. Effect of pH and organic substance, *Water research*, 37, (2003), 1619-1627.
- [100] A., Kaya et A.H., Ören , Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, B125, (2005), pp. 183-189.
- [101] S. Veli, B. Pekey, Removal of copper from aqueous solutions by ion exchange resins, *Fresenius Environ. Bull.* 13, (2004), 244–250.
- [102] A. Altin, O.H. Ozbelge, T. Dogu, Effect of pH, flow rate and concentration on the sorption of Pb and Cd on montmorillonite. I. Experimental, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, (1999), 1131–1138.

- [103] R. y., Steafonova, Metal removal b- thermally activated clay marl, J. Environ. Sci. Health, 36, (3), (2001), 293-306.
- [104] S.S., Tahir, R., Nasseem, Removal of Cr (III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay, Separation and Purification Technology, (2006).
- [105] S., Veli *, B., Alyuz, Adsorption of copper and zinc from aqueous solution by using natural clay, Journal of Hazardous Materials 149, (2007), 226–233.
- [106] S., Lagergreen, About the Kinetic of So Called Adsorption of Soluble Substances, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl, (1898).
- [107] Y.S., Ho, Citation review of Lagergreen kinetic rate equation on adsorption reaction, Scientometrics 59, (2004), 171–177.
- [108] Y.S., Ho, G., McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, J. Chem. Eng. 70, (1998), 115–124.
- [109] W.J., Weber , J.C., Morris., Advances in water pollution research, ind. Proc.Int.Conf. On water pollution Symp, 2, (1992), 231-266,162.
- [110] G., Mac Kay., V.JP., Poots., Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 30, (1980), 279-292.
- [111] S. P., Mishra, G., R., Chaudhry, Kinetics of Zn(II) adsorption by Penicillium SP, hydrometallurgy, 40, (1996), 11-23.
- [112] T.N., Mandar, M. D., Purshottan, Liquid-liquid extraction of gallium (III) from acidic nitrate media with bis (2-ethylexyl) phosphoric acid in toluene, Solvent exchange, 17, (5), (1999), 1295-1308.
- [113] K., Urano, H., Tachikawa, Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 1. Preparation method and adsorption capability of a new adsorbent. Ind Eng Chem Res, 30, (1991), 1897-1899.
- [114] W.J., Weber, J.C., Morris, Advances in water pollution research: removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption. In: Proceedings of International Conference on Water Pollution Symposium, vol. 2. Pergamon Press, Oxford, (1962), pp. 231-266
- [115] D., Hamane , Adsorption des ions pb⁺² en solution aqueuse par la bentonite et la sciure de bois, (2005), Thèse de Magister ,USTHB.
- [116] N., Iddir, Traitement et caractérisation des argiles : application à la rétention du cadmium présent dans les effluents aqueux, (2006), Thèse de Magister, USTHB.
- [117] O., Lacin, B., Bayrak, O., Krokut, E., Sayan, Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium and zinc on local bentonite, Journal of Colloid and Interface Science 292, (2005), 330–335.
- [118] C., G., Passos, S. Ribaski, N., M., Simon, Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10-amine-4- azaheptylsilica for Cu (II), Pb (II), and Fe (III) adsorption, Journal of Colloid and Interface Science 302, (2006), 396-407.
- [119] G., Rytwo, E., Ruiz-Hitzky, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 71, (2003), 751.
- [120] R., Donat, A., Akdogan, E., Erdem, H., Cetisli. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions . Journal of Colloid and Interface Science 286, (2005), 43-52.
- [121] A., Bentouami, M.S. Ouali, Cadmium removal from aqueous solutions by hydroxy-8 quinoleine intercalated bentonite, Journal of Colloid and Interface Science 293, (2006), 270-277.
- [122] J., Goupy,, La Méthode des Plans d'Expériences. Optimisation du choix des essais & de l'interprétation des résultats, Ed. Dunod, (1988).

- [123] R.A., Fisher, Statistical methods for research workers , Oliver and Boyd, Ed. Edinburgh, (1925).
- [124] G., Taguchi, S., Konishi, Taguchi methods, Orthogonal arrays and linear graphs, tools for quality”, ASI Press, Ed. Allen Park, (1987).
- [125] A. R, Cestari, E. F.S., Vieira, L. A., de Oliveira, R. E., Bruns, The removal of Cu (II) and Co (II) from aqueous solutions using cross-linked chitosan-Evaluation by the factorial design methodology, Journal of Hazardous Materials, 143, (2007), 8-16.

Annexe

ANNEXE I

ANALYSE DES SOLUTIONS

Spectrophotométrie d'absorption et d'émission atomiques

La spectrométrie par absorption atomique permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons des atomes à l'état fondamental. On utilise à cet effet, en général, des solutions sauf dans le cas des hydrures. La méthode est quantitative, relative (faire une courbe d'étalonnage) et présente de nombreux avantages :

- elle est très sélective,
- il n'y a pas d'interférences spectrales,
- les concentrations doivent être à l'échelle de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer Lambert, car sa dynamique est limitée.

■ Principe de la méthode

Le principe d'analyse est basé sur la loi d'absorption de la lumière de Beer Lambert. L'utilisation du principe d'absorption atomique à des fins analytiques nécessite, en plus du dispositif permettant l'analyse par émission, une source lumineuse émettant le rayonnement caractéristique de l'élément à doser.

Ce rayonnement traverse la chambre d'atomisation et une mesure, à une longueur d'onde donnée, de l'intensité du faisceau incident et du faisceau transmis permet de déduire la concentration en élément présent dans la chambre, selon la relation de Beer Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \ell C$$

Avec

A : l'absorption

I_0 : le rayonnement incident

I : le rayonnement transmis

ε : le coefficient d'absorption

ℓ : la longueur du trajet optique

C : la concentration

La méthode d'analyse usuelle se fait par comparaison entre l'absorbance observée pour un échantillon inconnu et l'absorbance observée pour un étalon de composition et concentration connues. L'élément à doser présent en solution sous forme de composé chimique est vaporisé dans une flamme produite par combustion d'un combustible (acétylène), et d'un carburant (air). Le principe de l'analyse par absorption atomique est basé sur l'absorption d'une radiation par les atomes

présents dans la flamme, caractéristiques de l'élément à doser et se présente sous forme de raies d'émission. La quantité de radiation absorbée est proportionnelle au nombre d'atome de l'élément étudié se trouvant devant le faisceau.

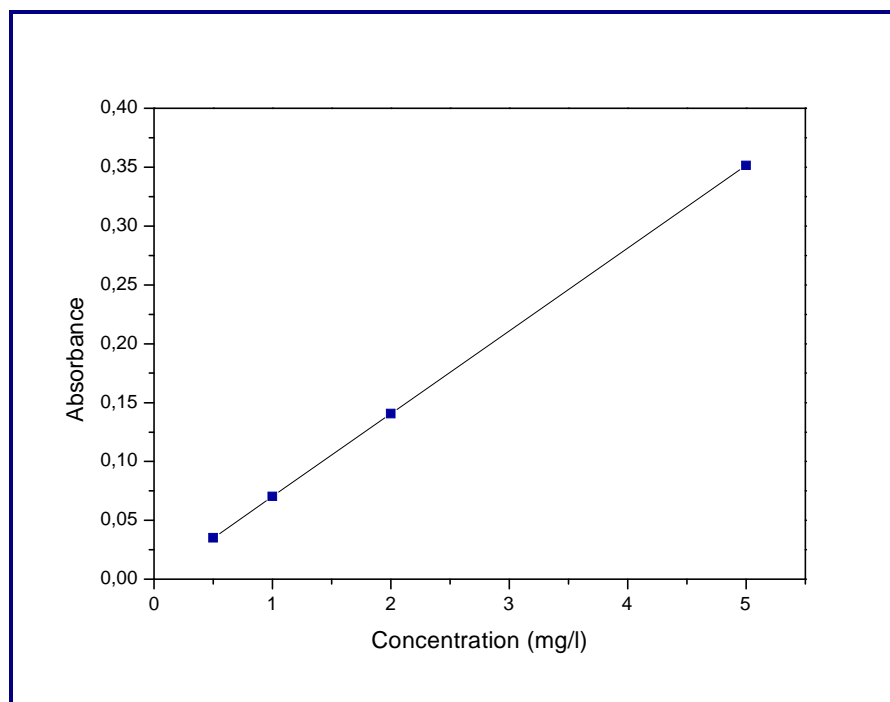
▪ Dosage du zinc

Le dosage du zinc, a été effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme de type Shimadzu AA 6800. Le tableau ci-dessous indique les conditions d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique du zinc

Les concentrations choisies pour les solutions étalons sont : 0,5, 1, 2,5 mg/l, la courbe d'étalonnage du zinc est représentée par la figure ci dessous

Conditions d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique du Zinc

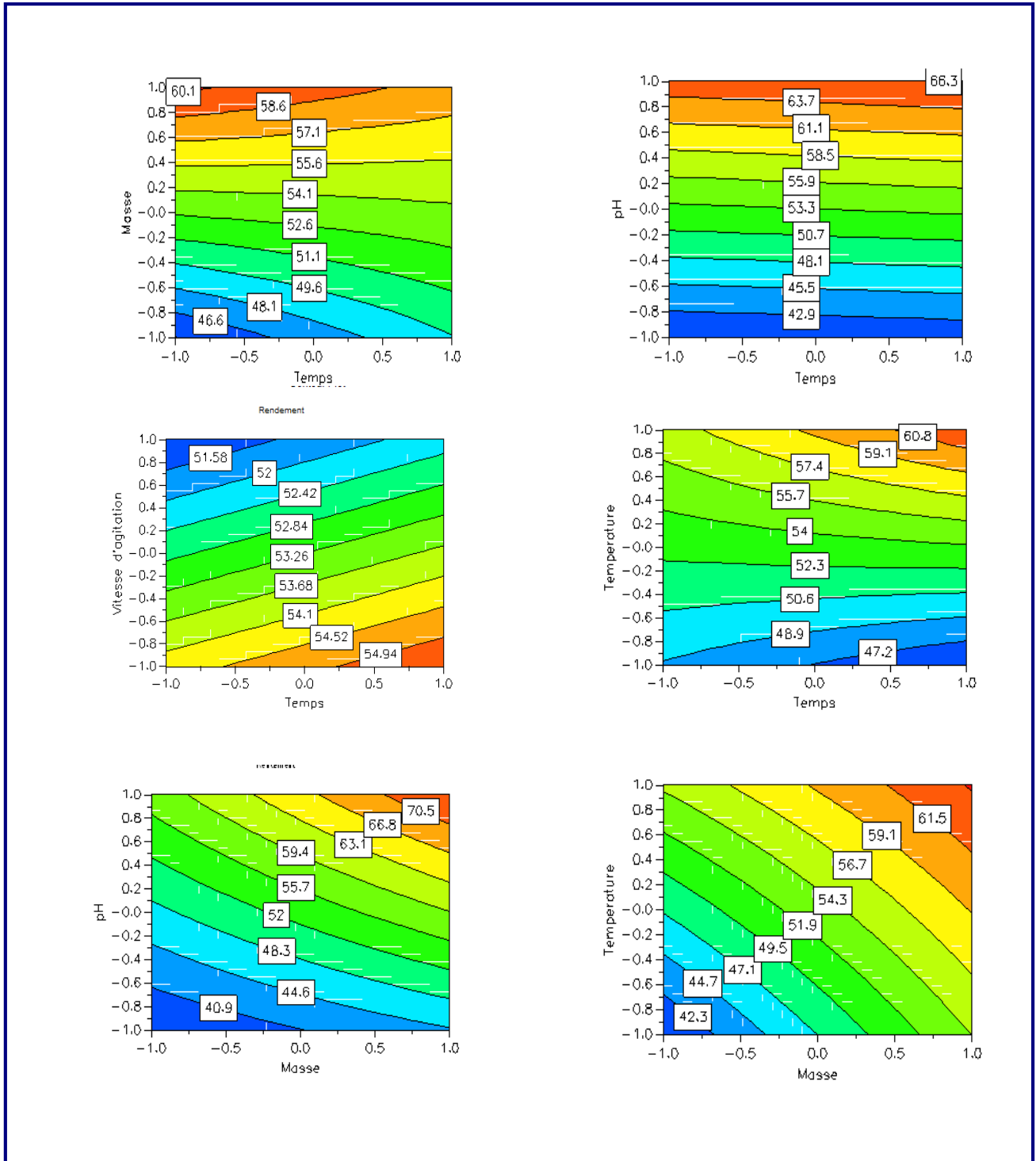
Elément	Type de flamme	Longueur d'onde (nm)
Zn	Air-Acétylène	213,9

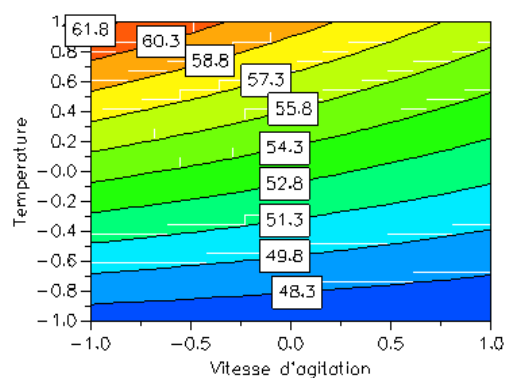
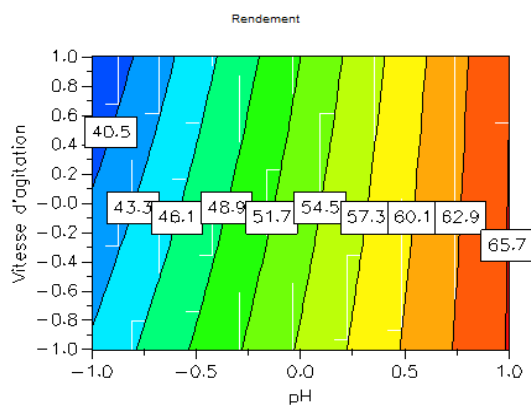
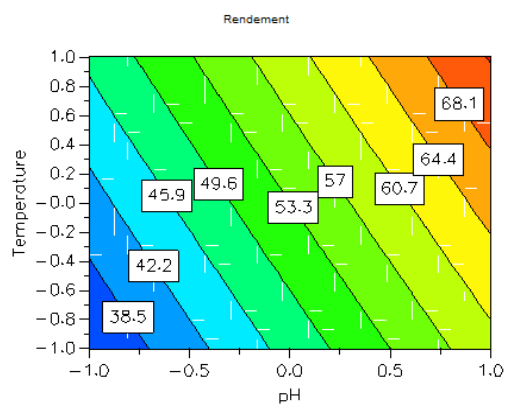
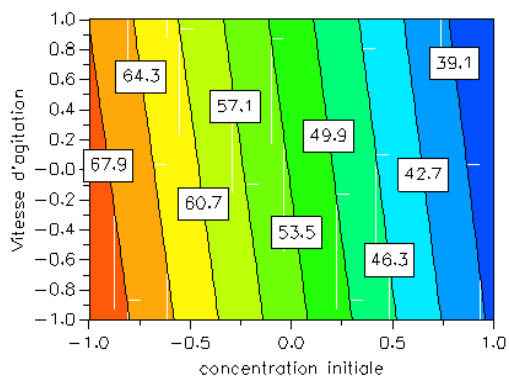
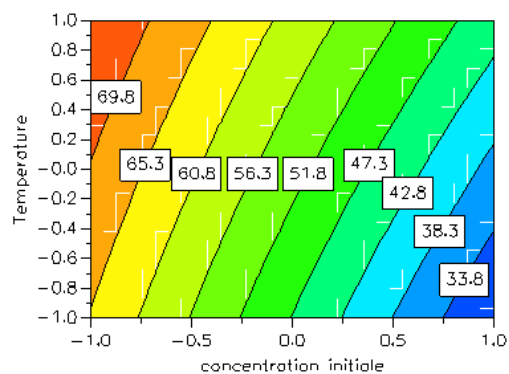
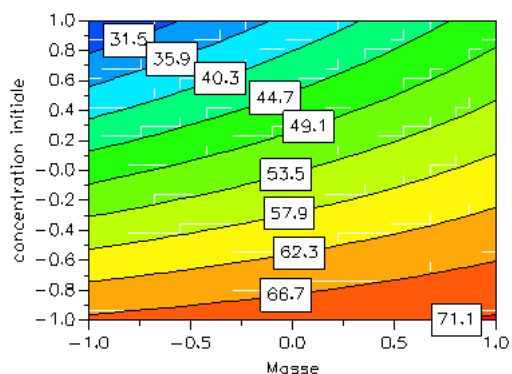


Courbe d'étalonnage du zinc

ANNEXE II

Les courbes iso réponses





COMMUNICATIONS

F. MOHELLEBI, F. LAKEL, « Adsorption des ions Zn^{+2} en solution aqueuse par une bentonite algérienne », 2èmes Journées de chimie, Ecole Militaire Polytechnique - Alger, 26-27 mars 2007.

F. MOHELLEBI, F. LAKEL, « Adsorption des ions Zn^{+2} en solution aqueuse par une bentonite Algérienne », Conférence Internationale sur le Génie des Procédés, Université Abderrahmane Mira - BEJAIA, du 28 au 30 octobre 2007.

F. MOHELLEBI, F. LAKEL, A. TAAZIB, « Fixation du cation Zn (II) sur une bentonite algérienne », Semaine Mondiale de l'Environnement (Biodiversité et lutte contre la Désertification), Ecole Nationale Polytechnique - Alger, du 31 mai au 06 juin 2006.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة و وضع نماذج حركية لحذف عنصر الزنك بواسطة البنتونيت في وسط مائي. الدراسة الحركية أظهرت سرعة حركية التبادل، و أن قدرة الإدمصاص تتأثر بشكل كبير من قبل عوامل مخبرية (كتلة البنتونيت، زمن الإتصال، درجة الحموضة، تركيز المحلول، سرعة الخلط، درجة الحرارة)، حركية الإدمصاص تتبع حركية من الدرجة الثانية و هذه الحركية تمر بمرحلتين، يتم من خلالهما الإنتشار على سطح الطبقة الداخلية ، كما يتبين لنا أن نظام الإدمصاص يخضع لنموذج لقمير. طريقة النماذج التجريبية تسمح بإظهار نموذج مردود الإزالة بدلالة عدة عوامل حيث نموذج خطي يسمح بتحديد درجة تأثير كل عامل على درجة حذف المادة مع إمكانية تأثير هذه العوامل على بعضها البعض

الكلمات الأساسية : الزنك، البنتونيت، الإدمصاص، النموذج التجريبي

Résumé

Ce travail a eu pour objet d'étudier et de modéliser le rendement d'élimination du zinc par une bentonite naturelle de SIG en milieu aqueux. L'étude cinétique d'adsorption du zinc a montré que cette cinétique d'échange est rapide et que la capacité d'adsorption est considérablement affectée par les paramètres opératoires (masse de bentonite, temps de contact, pH, concentration de la solution, vitesse d'agitation et température). La cinétique d'adsorption suit un modèle du 2^{ème} ordre et l'étape s limitant cette cinétique est la diffusion intra-particulaire. L'isotherme d'adsorption peut être modélisée de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir dans la gamme de concentrations étudiées. La méthode des plans d'expériences a permis de modéliser le rendement d'élimination du Zinc par la bentonite en fonction de certains paramètres opératoires selon un modèle linéaire permettant ainsi de quantifier l'influence de chaque paramètre sur le taux d'élimination du substrat et de révéler les interactions possibles entre ces paramètres.

Mots clés : Zinc, bentonite, Adsorption, Modélisation, Plan d'expériences

Abstract

The aim of this work has been focused on the study and modelling of removal efficiency of the Zinc by natural bentonite in aqueous medium. The kinetic study of adsorption of Zinc showed that the exchange kinetics is fast and the capacity of adsorption is affected considerably by the operational parameters (mass bentonite, contact time, pH, concentration of the solution, stirring rate, temperature). The kinetic of adsorption follow a second order kinetic model and the stage limiting this kinetic is the intra-particulate diffusion. The isotherm of adsorption can be modeled satisfactorily by the Langmuir model

The method of the experimental design has allowed to modelling removal efficiency of adsorption in term of certain operational parameters according to linear model permitting thus to quantify the influence of each parameter on the rate of elimination of substrate and to reveal consequently the possible interactions between these parameters.

Key words: Zinc, Bentonite, Adsorption, Modeling, Experimental design.

