

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية التكنولوجيا
FACULTE DE TECHNOLOGIE
قسم هندسة الطرائق
DEPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences et Technologies
Filière : Génies des procédés
Option : Génie Chimique

Par :

KHOULED khaoula et SLIMANI zana

THEME

**Etude paramétrique sur le phénomène
d'adsorption d'un métal lourd par une argile
locale.**

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

Mr. F. CHABIRA	Pr.	Président
Mr. M. SAOUDEL	M.A.A	Examineur
Mr. F. KRIKA	M.C.B	Examineur
Mr. D. BOUTASSOUNA	M.A.A	Rapporteur
Mr. A. BENMESSAoud	M.A.A	Co-rapporteur

Année Universitaire 2013/2014

Remerciements

*Tout d'abord, nous remercions **ALLAH**, le tout puissant, de nous avoir donné le courage et la bonne santé pour accomplir notre travail, et de nous avoir guidé vers le bon chemin le long de ce mémoire.*

*Nous exprimons nos remerciements les plus distingués à notre encadreur Monsieur **D. BOUTASSOUNA**, maitre assistant A au département de génie des procédés de l'université de Laghouat, pour ces conseils judicieux qui nous ont été d'un grand soutien moral et qui nous ont amené à réaliser ce travail.*

*Nous tenons aussi à remercier notre Co-encadreur, Monsieur **A. BENMESSAOUD** maitre assistant A au département de génie mécanique de l'université de Laghouat pour tous les efforts qu'il a fourni tout au long de l'élaboration de ce travail.*

*Nous remercions vivement Monsieur **F.CHABIRA**, professeur au département de génie des procédés de l'université de Laghouat pour avoir bien accepté de présider le jury de cette soutenance.*

*Nous remercions aussi Monsieur **A.M.SAOUDEL**, Maître assistant A et **F. KRIKA** maitre de conférences B au département de génie des procédés de l'université de Laghouat pour avoir accepté de faire partie du jury et juger ce travail.*

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à toutes les personnes ayant aidé de près ou de loin à l'achèvement de ce travail, et plus particulièrement:

*Messieurs : **M. TAOUTI, A .CHAHBOUB et M. DJEDID.***

Nos remerciements vont également à toute personne ayant contribué à notre formation.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à:

À L'être qui m'est le plus Chère au monde

A celle sui m'a tout donnée

Pour que je sois ce que je suis : ma mère fatima zohra

À Mes frères : bilel, yakoub, allaoua et mohamed.

À Mes belles sœurs : sarah, ahlem, kamar, chames,
katkouta amira.

A la bougie qui éclairé ma vie : Azdine.

Et pour toute ma famille chacun a son nom

Pour tous mes amis :

DJIHAD,
DHAIBA,MANEL,SARAH,SOUMIA,RANDA,TAW2AM,HAMZ
A, ILYAS

SACI DJAMEL, YESLEM SALAH, TANDJAOUI AHMED,
SLIMANI ZANA, FEROUJ AICHA, RAYEN

HAFIDA, HAMMED RANDA, CHAIFA ZOULIKHA, TIJINI
NABIL, HAYODOUDOU MOHAMED,

BENDEIB DJAMAA,BEDOUI IMEN

dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma chère mère et mon cher père pour les efforts considérables fournis pour mon éducation et ma réussite.

*A tous mes frères et toutes mes sœurs
A toute ma famille.*

A l'ensemble de Mes Amis ,et tous ceux que je connais de près ou de loin.

A tous mes collègues de la promotion master de département de génie des procédés de l'université de Laghouat.

Zana

ABREVIATION

Abs : absorbance

Arg-Na : argile homoionique sodique.

T-O: Tétraédrique- octaédrique

T-O-T : Tétraédrique- octaédrique- Tétraédrique

T-O-T-O : Tétraédrique- octaédrique- Tétraédrique- octaédrique

BET : Brunauer Emmett et Teller.

Ni²⁺ : ion de Nickel

SiO₂ : Oxyde de silicone

t : Temps (s)

Q₀ : la quantité d'adsorption maximale

Q_{ads} : quantité adsorbée

S/L : solide/liquide

V : Volume de l'adsorbat

Cr : concentration résiduelle à l'équilibre.

C₀ : concentration initiale.

CEC : capacité d'échange cationique.

DRX : diffraction des rayons X.

K_F : coefficient de Freundlich

1/n : paramètre de Freundlich.

R² : coefficient de corrélation.

θ : Angle entre le faisceau incident de rayon X et le réseau de plans appelé angle de Bragg.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1	Eléments structuraux : les tétraédrique et les octaédriques	4
Figure I.2	représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2:1	4

Chapitre II

Figure II.1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	16
Figure II.2	Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption Classification IUPAC.	21

Chapitre III

Figure III.1	Table périodique des éléments. Le fond grisé correspond aux 41 métaux de masse volumique supérieure à 5 g.cm^{-3} et les éléments en gras indiquent les éléments cités comme toxiques pour l'homme et l'environnement	28
---------------------	---	----

Chapitre IV

Figure IV.1	Spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme	42
Figure IV.2	Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique.	43
Figure IV.3	Principe de la loi de Wulff-Bragg.	47
Figure IV.4	Schéma de Diffraction des rayons X.	47
Figure IV.5	Appareille de l'infrarouge	48

Chapitre V

Figure V.1	Variation de la conductivité en fonction du volume de la suspension de l'argile locale.	50
Figure V.2	l'évolution de la masse d'argile en fonction du temps.	52

Figure V.3	Courbe d'étalonnage du nickel	53
Figure V.4	l'effet du temps de contact	54
Figure V.5	l'effet de la variation de pH sur l'adsorption de Nickel sur l'argile	55
Figure V.6	diagramme de potentiel de pH du Ni^{2+}	55
Figure V.7	Effet de Rapport solide/liquide sur l'adsorption du Ni sur l'argile	57
Figure V.8	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Nickel Ni^{2+} sur l'argile	58
Figure V.9	Variation de la quantité du Ni^{2+} adsorbée par l'argile en fonction de la concentration initiale.	60
Figure V.10	Le Modèle de Langmuir du Nickel	61
Figure V.11	le modèle de freundlich du Nickel	62
Figure V.12	Spectre IRTF de l'argile brute.	63
Figure V.13	Spectre IRTF de l'argile sodique.	64
Figure V.14	Diffractogramme de l'analyse qualitative de l'argile brute.	65
Figure V.15	Diffractogramme de l'analyse qualitative de l'argile brute.	66

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Classification des phyllosilicates	07
Tableau I.2	Comparaison entre les différentes argiles	08
Tableau I.3	Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux	11
Tableau II.1	Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption	18
Tableau III.1	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	29
Tableau III.2	les propriétés chimiques du Nickel	31
Tableau III.3	traitement approprié à chaque métal	35
Tableau III.4	Toxicité des métaux lourds	35
Tableau V.1	Evolution de la conductivité de notre argile en fonction du volume.	49
Tableau V.2	Evolution de la masse d'argile locale en fonction du temps	51
Tableau V.3	Etalonnage pour du nickel	53
Tableau V.4	l'effet du temps de contact	54
Tableau V.5	l'effet de variation pH sur l'adsorption de Ni sur l'argile	55

Tableau V.6	Effet de Rapport solide/liquide sur l'adsorption du Ni sur l'argile	56
Tableau V.7	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Ni sur l'argile	58
Tableau V.8	résultats d'adsorption du Ni^{2+} sur l'argile	59
Tableau V.9	résultats du modèle Langmuir	61
Tableau V.10	résultats du modèle freundlich	62

SOMMAIRE

bréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 01

Partie théorique

Chapitre I : LES ARGILES

I.1	Généralités	03
I.2	Structure et classification des minéraux argileux	03
I.2.1	Structures des minéraux argileux	03
I.2.2	Classification des argiles	05
I.2.2.1	Classification par l'épaisseur et la structure	05
I.2.2.2	Classification par couleur	05
I.2.2.3	Autres classifications d'argiles	06
I.3	Les Familles des Argiles	09
I.3.1	La kaolinite (1/1, d=7Å°)	09
I.3.2	Les smectites	09
I.3.3	Illite	09
I.4	Les Propriétés caractéristiques des argiles	10
I.4.1	Les Propriétés de gonflement	10
I.4.2	Rôles des cations compensateurs	10
I.4.3	Les Propriétés Colloïdales	10
I.4.4	Capacité d'échange cationique (CEC)	10
I.4.5	Degré d'hydratation	11
I.4.6	Surface spécifique	11
I.5	Les propriétés physico-chimiques des argiles	12
I.6	Domaine d'application de l'argile	12

I.6.1	L'industrie du papier	13
I.6.2	L'industrie de la céramique	13
I.6.3	L'industrie du bâtiment	13
I.6.4	L'industrie minière	13
I.6.5	L'industrie pétrolière	13
I.6.6	L'élevage et l'industrie agricole	14

Chapitre II

Le phénomène d'adsorption

II.1	Définition	16
II.2	Nature de l'adsorption	17
II.2.1	L'adsorption chimique	17
II.2.2	L'adsorption physique	17
II.2.3	Différence entre la physisorption et la chimisorption	18
II.3	Les paramètres influençant l'adsorption	19
II.4	Les critères de choix d'adsorbants industriels	19
II.5	Les différents types d'adsorbants	20
II.5.1	Les argiles activées	20
II.5.2	Les zéolithes	20
II.5.3	Les alumines activées	20
II.5.4	Les gels de silice	20
II.5.5	Les charbons actifs	21
II.6	Utilisation industrielle de l'adsorption	21
II.6.1	Séparations gazeuses	21
II.6.2	Séparations liquides	21
II.7	Isothermes d'adsorption	21
II.7.1	Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I	22
II.7.2	Isothermes d'équilibre d'adsorption de types II et III	22
II.7.3	Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV	22
II.7.4	Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V	22
II.8	Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	23

II.8.1	Modèle de Langmuir	23
II.8.2	Modèle de Freundlich	23
II.8.3	Isotherme BET (Brunauer, Emmett, et Teller)	25

Chapitre III

Les métaux lourds

III-1	Définition	27
III.2	Origines des métaux lourds dans l'environnement	28
III.3	Métaux lourds comme polluants	29
III.4	LE Nickel (Ni)	30
III.4.1	Propriétés chimiques du Nickel	30
III.4.2	Importance industrielle et économique	31
III.4.3	Importance biologique	32
III.4.4	Impact sur l'environnement	32
III.4.5	Impact sur la santé	33
III.5	La toxicité par les métaux lourds	34

Partie pratique

Chapitre IV : Méthodologies Expérimentales

IV.1	Produits et matériels utilisés	37
IV.1.1	Produits	37
IV.1.2	Matériel	37
IV.2	Méthode expérimentale	38
IV.2.1	broyage, Tamisage	38
IV.2.2	Mesure du pH	38
IV.2.3	Mesure de la conductivité	38
IV.2.4	Détermination de la teneur d'eau	38
IV.2.5	Préparation des argiles	39
IV.2.5.1	Le traitement préliminaire	39
IV.2.5.2	Argile-Na	39
IV.2.4.3	fractionnement de la suspension d'argile	39
IV.3	Techniques de caractérisation	40
IV.3.1	Spectroscopie d'absorption atomique	40

IV.3.2	Principe de la méthode	41
IV.3.3	Appareillage	42
IV.3.4	Isothermes d'adsorption du métal analysé	42
IV.3.5	Calcul des quantités adsorbées	44
IV.4	Diffraction des rayons X	44
IV.5	Spectroscopie Infrarouge	47

Chapitre V

Résultats et discussions

V.1	Mesure du pH	49
V.2	Mesure de la conductivité de l'argile	49
V.3	étude paramétrique	50
V.3.1	la courbe d'étalonnage	50
V.3.2	Le temps de contact	51
V.3.3	Influence du pH	52
V.3.4	Effet du Rapport (solide/liquide)	53
V.3.5	Influence de la concentration	54
V.4	Etude des isothermes d'adsorption du Nickel sur l'argile-Na	54
V.4.1	Calcul des quantités adsorbées	56
V.4.2	Modèle d'adsorption	57
V.4.2.1	Modèle de Langmuir	57
V.4.2.2	Modèle de Freundlich	59
V.5	Etude caractéristique	61
V.5.1	Analyse par spectroscopie IRTF	61
V.5.2	Diffraction des rayons X	63
V.5.2.1	Analyse chimique qualitative	63
	Conclusion générale	66
	Bibliographie	
	Annexes	

De nos jours, la pollution des eaux, des airs et des sols, fortuitement ou volontairement par produits chimiques d'origine industrielle incontestable (métaux, produits organiques,...) ou agrarienne (pesticides, engrais,...) constitue une source de dommage de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les principales sources de pollution sont : les eaux résiduaire des industries qui sont chargées de nombreux micropolluants organiques et inorganique (colorants, produits phénoliques,...). Les eaux issues de la pluviométrie constituant le principal vecteur de contamination des sols, les eaux de surface et des nappes d'eaux souterraines (métaux lourds, oxydes d'azotes et les oxydes de soufre...).

L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances nationale et internationale chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes [1].

L'objectif de notre travail, est d'étudier les potentialités d'élimination d'un type de polluant, métallique : **le Nickel**, par l'adsorption sur une argile locale traitée par pontage métallique.

Ce mémoire est présenté sous forme de deux parties principales : l'une théorique et l'autre expérimentale.

- La première partie recouvre des aspects détaillés sur les argiles, l'adsorption et les pollutions chimiques, notamment le nickel.
- Dans la deuxième partie, nous exposons les procédures pratiques suivies dans notre travail: les différents traitements réalisés sur l'argile brute pour la préparation de nos matériaux adsorbants (les argiles) et les méthodes de caractérisations et d'analyses effectuées (DRX, infrarouge, absorption atomique...). La deuxième partie est prévue pour l'exposition de nos résultats et de leurs discussions. : L'exploitation des résultats de l'adsorption, à savoir, les cinétiques des réactions et les isothermes d'absorption nous conduisent à déterminer les capacités d'élimination des ces polluants. A la débouchée de cette étude, une conclusion générale est présentée à la fin de ce mémoire, et qui exhibe quelques recommandations pour des améliorations hypothétiques de ce travail.

CHAPITRE I

Les argiles

I Les argiles

I.1 Généralités

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom.

A l'état de fines particules, les minéraux argileux sont les constituants de nombreuses formations géologiques et des sols particulièrement recherchés pour certains types de cultures.

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale $AL_2O_3, XSiO_2, YH_2O$ [2].

Les impuretés sont constituées de:

- Oxyde et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrières : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- Carbonates : la calcite $CaCO_3$, la dolomite $Ca Mg (CO_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : la gibbsite $Al(OH)_3$.
- Matières organiques.

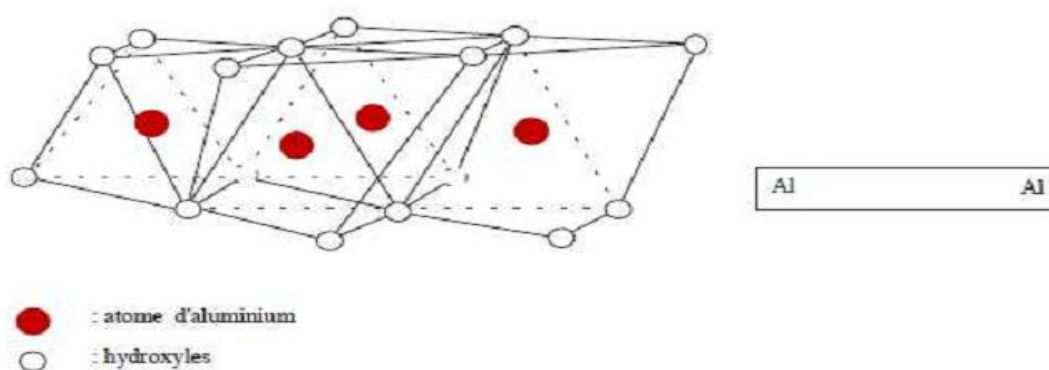
I.2 structure et classification des minéraux argileux

I.2.1 structures des minéraux argileux

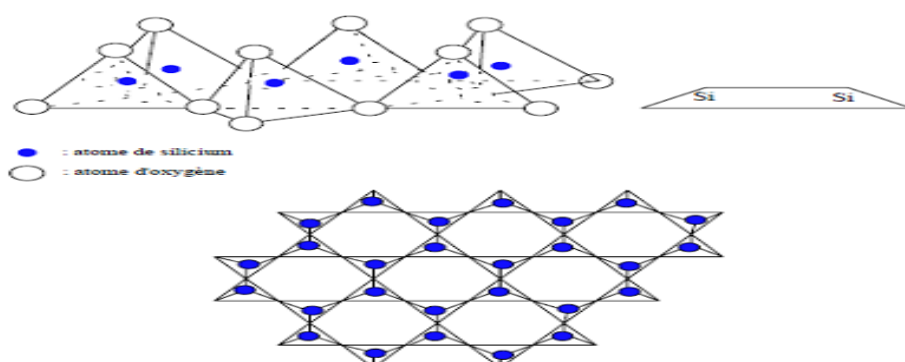
Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates ; empilements de feuillets bidimensionnels silicatés. Les feuillets qui constituent le motif de base de ces minéraux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de **Tétraèdres** siliceux SiO_4 et d'une couche d'**Octaèdres** alumineux ferrières ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1) (figure I.1).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédrique O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique [3].

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédrique et tétraédrique dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèle s'appelle espace inter foliaire (figure I.2).



1. Couche octaédrique



2. Couche tétraédrique

Figure I.1 : Eléments structuraux : les tétraédrique et les octaédriques

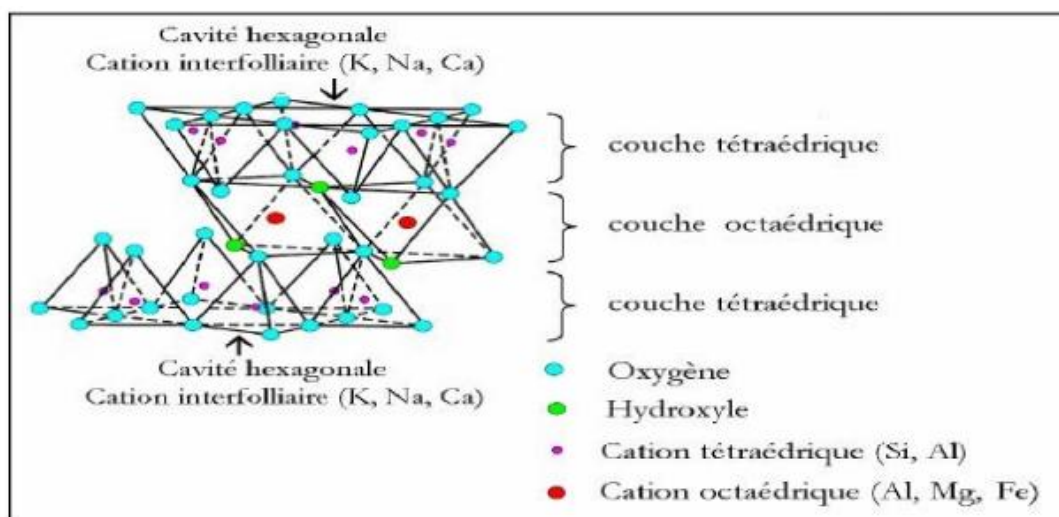


Figure I.2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2:1.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents la structure s'appelle trioctaédrique.

I.2.2. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. Les plus classiques sont basées sur :

- L'épaisseur et la structure du feuillet.
- Le couleur. [3]

I.2.2.1. Classification par l'épaisseur et la structure

- **Les minéraux de type 1:1 (ou T-O) :** à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. A ce type correspond le groupe de **la kaolinite**.
- **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) :** à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui **des micas**.
- **Les minéraux de type 2:1:1(ou T-O-T-O) :** à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres, l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe du **chlorite**.
- **Minéraux interstratifiés:** L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. [4]

I.2.2.2. Classification par couleur

- **L'argile verte :** très performante, L'argile verte est la plus polyvalente. Agent absorbant d'impuretés, L'argile verte est reminéralisante, régénérant des zones fragilisées et revitalisante.
- **L'argile blanche :** riche en silice notamment, elle est reminéralisante et favorise l'élimination des toxines.
- **L'argile rouge :** elle doit sa coloration aux oxydes de fer. Riche en oligo-éléments, elle est ré-équilibrante et redonne de la luminosité à la peau. Elle est également reconnue pour améliorer la circulation sanguine.
- **L'argile jaune :** riche en minéraux, elle est stimulante, réoxygénante des cellules et tonifiante.

- **L'argile rose** : Riche en oligo-éléments, Elle est adoucissante et redonne de l'éclat à la peau fragile.
- **L'argile bleue** : l'argile bleue à des propriétés oxygénantes. Eliminant les impuretés, elle apporte éclat et luminosité au teint.

I.2.2.3. Autres Classifications des argiles

Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates.

La première classification, établie par le comité international de classification et de nomenclature des minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique.

La deuxième, établie par Mering et Pedro (1969), prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type des cations compensateurs.

Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite. **Le tableau I.1** présente une classification déduite des travaux de Brindley (1966) et Mc Kenzie (1975) qui donne la valeur de la charge permanente du feuillet qui a servi comme critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (famille qui nous intéresse dans la présente étude). Et On compare les différentes argiles entre elles sur **le tableau I.2** selon différents critères.

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates.

Feuillet	Charge par maile	Dioctaédrique	Trioctaédrique
1:1	0	Kaolinite. $(\text{Si}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Antigorite. $(\text{Si}_4)(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	0		Berthierines $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-x}^{2+})\text{O}_{10}(\text{OH})_4$
	0	Pyrophyllite $(\text{Si}_8)(\text{Al}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_4$	Tarc $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_8$
2:1	0.1 à 1.2	smectites monotrmmorillonite $(\text{Si}_8)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_y^+$ Biedellite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_x^+$	Hectorite $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_y^+$ Saponite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_x^+$
	1.2 à 1.8	Illite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{M}_y^{+2})\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{K}_{x+y}^+$	Vermiculites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{M}_y^{3+})\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{K}_{x-y}^+$
	2	Micas	
		Muscovite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{K}_2^+$	phlogopite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{K}_2^+$
	4	Margarite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{Ca}_2^{+2}$	Clintonite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{Ca}_2^{+2}$

Tableau I.2. Comparaison entre les différentes argiles.

Minéral	Couches	Epaisseur du feuillet A	Nombre de feuillets par cristal primaire (ordre de grandeur)	Cations absorbés en compensation	Capacité d'échange cationique (centimole(+)/kg)	Expansion à l'humidité	Surface spécifique (m ² /g)	Charge des couches/par formule
Kadinite	TO	7	Quelques Centaines	Sans	3-15	Faible	5-20	Neutre
Smectite	TOT	10-21	Une Dizaine	Ca ²⁺ , Na ⁺ hydratés entre feuillets et externes	80-150	Elevée	700-800	Négative, Faible charge (0.2 à 0.6)
Illite T	TOT	10	Quelques Dizaines	K ⁺ secs entre feuillets et externes	10-40	Faible	100-200	Négative, Forte charge (0.8 à 0.9)
Chlorite	TOT	14,1	-	Mg ²⁺ -externe	10-40	Faible	5-20	Positive

I.3 Les Familles des Argiles

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes. On peut distinguer quatre grandes familles :

I.3.1 La kaolinite (1/1, $d=7\text{\AA}$)

De formule de base : $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la plus pauvre en silice à deux couches. Dans le feuillet élémentaire, une couche de $\text{Al}(\text{OH})_6$ Octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique. Donc les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al_2O_3) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité. Les feuillets sont à peu près fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles; les possibilités de gonflement, le pouvoir absorbant des bases sont donc réduits. Les kaolinites sont donc très résistantes à la chaleur. Pas de substitution dans les couches, le feuillet est neutre. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ces cristaux sont souvent grands (jusqu'à $15\text{ }\mu\text{m}$) [5].

I.3.2 Les smectites

Les minéraux les plus importants de cette famille sont les montmorillonites, la beidellite, l'hectorite et la saponite. Ce type de phyllosilicates est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. L'épaisseur totale du feuillet et de l'épaisseur interfeuillet associé est d'environ $14\text{ \AA}$. A pH supérieur à 2 ou 3, les smectites portent une charge négative à la surface, Neutralisée par des cations dits compensateurs. La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques, Résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+}). Ces charges entre feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC).

I.3.3 Illite

Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par les 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 [6].

I.4 Les Propriétés caractéristiques des argiles

Les argiles possèdent de nombreuses propriétés qui peuvent être physiques ou chimiques. Les plus importantes sont :

I.4.1 Les Propriétés de gonflement

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer des molécules d'eau ou de cations volumineux dans leur structure en modifiant la dimension de la couche et provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes, par exemple les smectites, les vermiculites et les minéraux interstratifiés. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer d'eau. C'est grâce à cette propriété particulière que les argiles pontées ont connue le jour.

I.4.2 Rôles des cations compensateurs

Le gonflement peut être qualifié d'idéal. Il est observé dans des conditions bien précises, dépendant du couple matériau-cation compensateur. Hendricks et al. Se sont intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Des études ont montrés l'existence de deux groupes de cations compensateurs:

- Les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximale pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosicates présentant des propriétés d'hydratation. Ces cations sont : Na^+ , Li^+ , K^+ , Ag^+ .
- Les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral) : Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} [7].

I.4.3 Les Propriétés Colloïdales

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

I.4.4 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphiques des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs .

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, Ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger

avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés « cations échangeables ». La capacité d'échange cationique est fonction du pH est généralement donnée pour un pH neutre (7).

I.4.5 Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes, les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses.

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau.

I.4.6. Surface spécifique

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets qui n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité, lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à l'usage et à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile [8].

Le tableau ci-dessous présente la surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux.

Tableau I.3 Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux.

Minéral	Surface interne (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface totale (m^2/g)	C.E.C (m éq/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

I.5 Les propriétés physico-chimiques des argiles

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes:

- Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement.
- Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.
- Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques.
- Elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte.

Les argiles à structure fibreuse ont un pouvoir absorbant élevé. Elles peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide. Elles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les impuretés ou d'éliminer les mauvaises odeurs. Les argiles à structure en feuillets ont un pouvoir adsorbant élevé (ce qui ne les dispense pas dans certains cas d'un pouvoir absorbant efficace). Grâce à ce pouvoir d'adsorption, elles désintoxiquent en captant les virus, les bactéries et les pesticides et autres molécules indésirables.

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale [9].

I.6. Domaines d'application de l'argile

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les montmorillonites ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) énumérons quelques utilisations. Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions: Alkylation de phénols dimérisation et oligomérisation d'alcènes synthèse d'aldéhydes formation d'ester [10].

Utilisées comme source de silice et d'alumine les Montmorillonites forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. L'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc. Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses.

L'argile joue également un grand rôle dans différents secteurs de l'industrie à savoir :

I.6.1 L'industrie du papier

Le papier est fabriqué à partir de fibres de bois réduites en pâte, de poudre, de pigments et d'additifs. Des charges (ou poudres) telles que l'argile ou la craie sont ajoutées pour rendre le papier opaque.

I.6.2 L'industrie de la céramique

Par sa remarquable plasticité, l'argile est employée depuis toujours pour les poteries, les porcelaines. Sa technologie est en évolution constante.

I.6.3 L'industrie du bâtiment

Argile est aussi un excellent minéral et mélangé à d'autres matériaux comme le calcaire, par exemple, il permet d'obtenir du ciment. Briques et tuiles peuvent en effet être fabriquées à partir d'un mélange d'argile et d'eau moulé sous pression, et cuit à une température suffisamment élevée (1200°C).

I.6.4 L'industrie minière

Dans le cadre de l'épuration des eaux usées, l'argile peut être employée comme dépolluant, en raison de son grand pouvoir d'adsorption. En effet, elle donne d'excellents résultats en ce qui concerne l'adsorption des métaux lourds tel que le zinc contenu dans les eaux usées et polluées. Son utilisation pour l'épuration des eaux chargées en métaux lourds provenant de l'industrie minière est en train d'être étudiée.

I.6.5 L'industrie pétrolière

L'argile est fréquemment utilisée dans ce secteur comme boue de forage mais intervient également comme catalyseur dans le raffinage du pétrole.

I.6.6 L'élevage et l'industrie agricole

Dans l'élevage des bovins, l'argile bentonite (argile colloïdale) est utilisée pour soigner et guérir les animaux souffrant de graves maladies comme l'infestation de parasites internes et toute autre forme d'intoxication importante.

L'argile, grâce à son exceptionnel pouvoir absorbant, permet de retenir l'eau dans la terre et sert ainsi, tout naturellement, de réservoir d'eau et d'engrais aux plantes. Certes, l'argile a aussi un pouvoir adsorbant (retenant les ions positifs) et constitue un véritable réservoir d'éléments nutritifs car il échange en permanence des ions avec la solution du sol environnante.

La présence de ces ions échangeables entre les feuillets d'argile est importante car elle permet la nutrition des plantes. Elle cède en effet les cations retenus et les végétaux peuvent donc puiser l'eau contenue dans les pores (voir 1. composition chimique). De plus, les processus d'échange ionique permettent de réaliser la fixation d'ions indésirables tels que des pesticides ou des déchets toxiques ou radioactifs [11].

Prothèses dentaires, moteurs, outils de coupe, hauts-fourneaux, composants électroniques, filtres, buses d'arrosages, assiettes ou plats, l'argile n'a pas fini de nous étonner quant à ses possibilités illimitées d'applications dans le futur.

Par ailleurs, l'argile s'associe parfaitement à de nombreux autres produits naturels comme les huiles essentielles, le citron, le vinaigre, les plantes médicinales, le sel, les huiles végétales, ... Il faut être vigilant et exigeant sur la quantité de l'argile achetée et privilégier la mention "argile naturelle" la marque étant bien souvent un critère de qualité. L'argile se conserve bien à l'abri de la lumière et surtout à l'abri de l'humidité. Il suffit le plus souvent de la laisser dans son emballage d'origine adapté à la conservation de celle-ci. Une bonne argile doit être bien grasse.

Il existe dans le commerce de l'argile en tube prête à l'emploi, idéale pour des applications locales, rapides, répétitives et peu étendues. On la trouve aussi dans le rayon des cosmétiques de la plupart des grandes surfaces et des magasins spécialisés dans les produits naturels car l'argile s'applique aussi sur la peau et le cuir chevelu, grâce à ses propriétés que nous développerons dans la partie suivante.

CHAPITRE II

Le phénomène d'adsorption :

Une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants tels que les métaux lourds [12].

II.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption, phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [13].

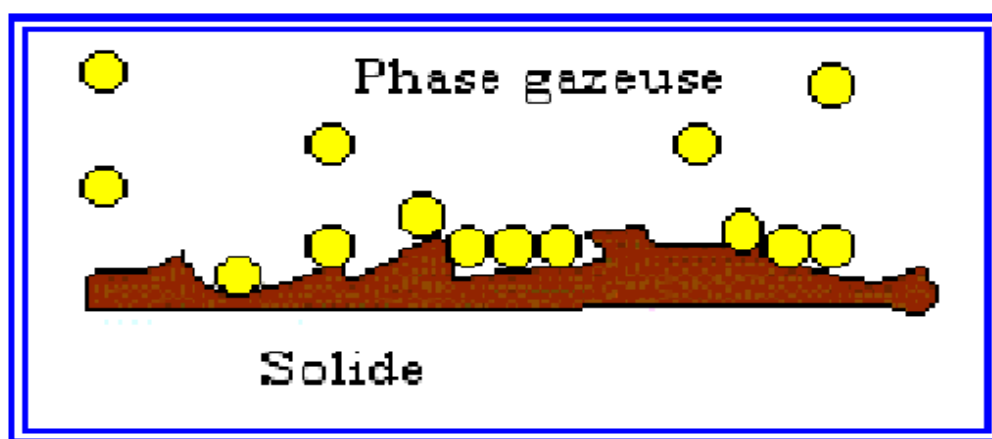


Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques,...etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Se sont soit de nature

organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice, alumine et tamis moléculaire.

II.2. Nature de l'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

II.2.1. L'adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/ mol. D'après WEBER, L'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon [14].

II.2.2. L'adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, Ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [15].

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption Physique est complètement réversible. Le temps de résidence est de 1 ns à température 293°K.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

II.2.3. Différence entre la physisorption et la chimisorption

Dans le Tableau suivant nous avons regroupé les principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

Tableau II.1 : Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

Propriété	Adsorption chimique	Adsorption physique
Liaison	Liaisons fortes, Chimique, ionique, covalente	Liaisons faibles, Physique, Van Der Waals
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique	Plus ou moins homogène
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50 kJ/mol	De 100 à 1000 kJ/mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Désorption	Difficile	Facile
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Température du processus	Plus élevée	Relativement basse
Formation de couche	Monocouche	Monocouche ou multicouche possible
Influence de l'élévation De la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température
Energie d'activation	Activation nécessaire	Adsorption rapide sans activation

II.3. Les paramètres influençant l'adsorption

Les paramètres les plus importants qui peuvent influencer l'adsorption sont les suivants :

- **Concentration** : le taux d'adsorption suit généralement la loi de Freundlich avec l'augmentation de la concentration, pour des faibles concentrations de la solution l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négatif.
- **Structure d'adsorbat** : l'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger : surface, volume, groupement fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité.
- **Température** : la capacité d'adsorption est influée par la température du milieu, soit par l'accélération de la vitesse d'adsorption, soit par la diminution de cette dernière.
- **pH** : dans le cas d'applications en phase liquide, le pH de la solution agit sur les performances d'adsorption [16].
- **Surface spécifique des adsorbats** : la surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbat accessible aux molécules. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbat, toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise.

II.4. Les critères de choix d'adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont plus importants sont [17] :

- Haute capacité d'adsorption.
- Grande efficacité.
- Sélectivité élevée.
- Résistance physique.
- Inertie chimique.
- Aptitude à être régénéré facilement.
- Prix peu élevé.

II.5. Les différents types d'adsorbants

Les adsorbats industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. les adsorbats industriels les plus courants sont :

II.5.1. Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.

II.5.2. Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 1010 V.m⁻¹, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

II.5.3 Les alumine activées

Les aluminés activés sont obtenus par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ qui conduit à un produit de composition approximative Al₂O₃, 0.5 H₂O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les aluminés activés sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles.

II.5.4. Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)₄ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

II.5.5. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement [18].

II.6. Utilisation industrielle de l'adsorption

II.6.1. Séparations gazeuses

La principale opération de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de Solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

II.6.2. Séparations liquides

Dans ce type d'opération entrent l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures [19].

II.7. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

L'allure de la courbe isotherme varie selon la courbe adsorbat- adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par GILES et AL(1960). Ces types d'isothermes se rencontrent aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.

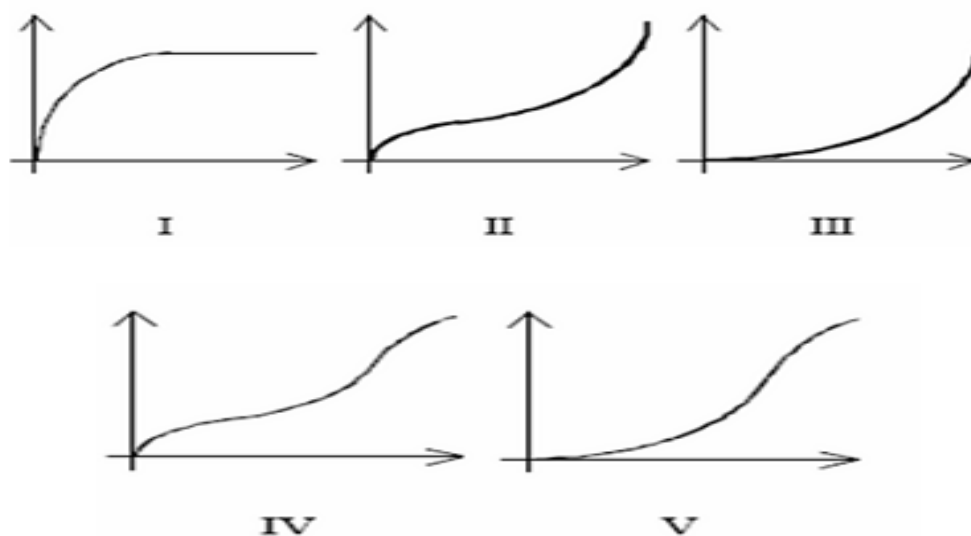


Figure II.2 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption Classification IUPAC.

II.7.1. Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus tard et dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

II.7.2. Isothermes d'équilibre d'adsorption de types II et III

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

II.7.3. Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface

du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles es molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée

II.7.4. Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant [20].

II.8. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés [21].

II.8.1. Modèle de Langmuir

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

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- l'adsorption se fait en monocouche.
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation suivante [22].

$$Q_e = Q_0 \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots (1)$$

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

Q_0 : Capacité maximum d'adsorption (mg/g) .

K_L : Constante d'adsorption à l'équilibre (constante de Langmuir (L/mg) .

C_e : Concentration n phase liquide à l'équilibre (mg/L) .

Q_0 : est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

La linéarisation de l'équation (1) conduit :

$$C_e/Q_e = C_e/Q_0 + 1/KQ_0 \dots\dots\dots (2)$$

Où :

$$1/Q_e = 1/Q_0 + 1/bQ_0C_e \dots\dots\dots (3)$$

Les paramètres de Langmuir sont utilisés afin de voir l'affinité entre le matériau et la molécule adsorbée en utilisant le facteur RL (facteur qui représente la séparation dimensionnelle) [20].

$$RL = 1/(1 + bC_0) \dots\dots\dots (4)$$

II.8.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'Équation 5 [23].

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots (5)$$

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

K_F : Constance de Freundlich (mg/g)

n : Coefficient de Freundlich

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

La forme logarithmique donne une équation linéaire :

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \dots\dots\dots (6)$$

II.8.3. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, et Teller)

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett, et Teller dont les initiales des noms conduisent à l'abréviation BET. Elle envisage l'adsorption en multicouches et rend compte de type II et III des isothermes d'adsorption. On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés. Chaque site peut recevoir une molécule. Une fois la molécule adsorbée, cette molécule peut elle-même devenir un site qui peut recueillir une autre molécule et ainsi de suite. Les sites sont indépendants les uns des autres [24].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{a C X_0}{(C_s - C) [1 + (a - 1) C/C_s]} \dots\dots\dots (7)$$

Avec :

X_0 : masse adsorbée par la première couche, par unité de solide.

C_s : concentration de saturation.

a : constante déterminée empiriquement.

CHAPITRE III

Les métaux lourds

III. Les métaux lourds

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte.

La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent [25].

III.1. Définition

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, nickel, zinc, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes (Figure III.1).

Cependant, l'appellation « métaux lourds » est une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique. Aussi, ce terme est le plus souvent utilisé dans le langage courant pour caractériser les éléments ayant une toxicité avérée pour l'Homme.

Certains de ces métaux lourds sont des oligo-éléments qui, à faibles doses sont bénéfiques mais qui ont des caractères toxiques à doses trop élevées ; c'est le cas du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du manganèse (23) et du sélénium (Se), (24) etc. En revanche, le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le titane (Ti) et l'étain (Sn) sont toxiques au-delà d'une certaine dose dans l'organisme et n'ont pas de caractère indispensable pour le bon fonctionnement de l'organisme (24,25) [26].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Uun	Uun	Uub						

Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure III.1 : Table périodique des éléments. Le fond grisé correspond aux 41 métaux de masse volumique supérieure à 5 g.cm^{-3} et les éléments en gras indiquent les éléments cités comme toxiques pour l'homme et l'environnement

III.2. Origines des métaux lourds dans l'environnement

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques.

Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères.

Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [27].

Tableau III.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement

Métaux	Utilisation
Cd , Hg, Pb, Zn, Mn, Ni	Batteries et autres appareils électriques
Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, Cu, Fe	Pigments et peintures
Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu	Alliage et soudures
As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn	Biocides (pesticides, herbicides)
Ni, Hg	Agents de catalyse
As, Sn, Mn	Verre
Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn	Engrais
Cd, Sn, Pb	Matières plastiques
Sn, Hg	Produits dentaires et cosmétiques
Cr, Fe, Al	Textiles
Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn	Raffineries
Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd	Carburants

III.3. Métaux lourds comme polluants

Dans le domaine de l'environnement, les métaux lourds présentent des polluants à fort impact toxicologique et qui sont produits par l'activité humaine.

Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut indiquer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils possèdent des effets néfastes sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme [28].

III.4. Le Nickel (Ni)

Elément Nickel Ni ($Z = 28$) :

➤ **Structure électronique, configuration de l'état fondamental**

Le nickel a pour structure électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^8(4s)^2$.

➤ **Place dans la classification périodique**

Le nickel appartient à la 4^{ème} ligne et à la 10^{ème} colonne de la classification périodique, soit encore la première ligne des éléments de transition et la 8^{ème} colonne du bloc d.

➤ **Abondance dans la nature**

Dans la croûte terrestre, le nickel est le 7^{ème} métal de transition le plus abondant et le 22^{ème} élément : 80 ppm [29].

III.4.1. Propriétés chimiques du Nickel

La structure électronique des derniers niveaux d'énergie de l'atome de nickel $(3d)^8(4s)^2$ permet la formation d'ions Ni^{2+} par perte des deux électrons $(4s)^2$ et de 2 liaisons iono-covalentes (NiO).

Le nickel métal est peu réactif car il s'oxyde facilement et l'oxyde le protège de réactions ultérieures. On peut donc s'en servir comme pièce de monnaie d'usage courant.

Il est utilisé comme catalyseur de réactions d'hydrogénation (Nickel de Raney).

L'ion le plus répandu est l'ion Ni^{2+} de couleur verte. Le tableau suivant présente les propriétés chimiques du Nickel [30].

Tableau III.2 : Les propriétés chimiques du Nickel

Numéro atomique	28
Masse atomique	58,71 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1453°C
Température d' ébullition	2732 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,124 nm
Rayon ionique	0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3)
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Potentiel standard	- 0,25 V
Découverte	Découverte par Cronstedt en 1751. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites.

III.4.2. Importance industrielle et économique

Dur, malléable et ductile, ses propriétés mécaniques sont proches de celles du fer et permettent la préparation de nombreux alliages. L'utilisation la plus importante concerne les aciers inoxydables, 58% de la production. Le reste de la production se répartit en alliages à base de nickel 14%, aciers alliés (<4% de nickel) 9%, nickelage 9%, batteries 4 % et monnaies 2%.

Les pièces de un et deux euros comportent des alliages de nickel bien que l'on connaisse les propriétés allergènes du nickel.

Le recyclage fournit 50 % du nickel destiné à la production des aciers inoxydables (le nickel contenu dans les aciers inoxydables est réutilisé lors du recyclage des aciers) et 20 % des autres utilisations.

Les principaux producteurs sont la Russie, l'Indonésie, le Canada, l'Australie et la Nouvelle Calédonie pour une production annuelle totale de 1,4 millions de tonnes [31].

III.4.3. importance biologique

Le nickel et ses dérivés sont toxiques. La poussière de nickel est cancérogène. Le nickel est par ailleurs source de nombreuses allergies. Il est rangé parmi les oligo-éléments essentiels à faible risque de carence chez l'homme. L'excès est éliminé par la bile.

III.4.4. Impact sur l'environnement

Le nickel est relâché dans l'air par les centrales et les incinérateurs de déchets. Ensuite, il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie. Il faut en général un certain temps pour éliminer le nickel de l'air. Le nickel peut aussi finir dans les eaux de surfaces quand il est présent dans les eaux usées.

La part la plus importante du nickel relâché dans l'environnement est adsorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile.

Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines.

Il n'y a pas beaucoup d'informations disponibles sur les effets du nickel sur les organismes autres qu'humains. On sait que de hautes concentrations en nickel dans des sols sablonneux peuvent endommager les plantes et, de hautes concentrations en nickel dans les eaux de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues.

Les micro-organismes peuvent aussi souffrir d'une diminution de croissance due à la présence de nickel mais, en général, après un certain temps, il développe une résistance au nickel. Pour les animaux.

Le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais il peut être dangereux lorsqu'on dépasse les quantités maximales tolérées.

Il peut provoquer alors différents types de cancer à différents endroits du corps, et ce principalement chez les animaux vivant près des raffineries [32].

III.4.5. Impact sur la santé

Le nickel est un composé qui est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles. L'homme utilise le nickel pour différentes applications, la plus commune est l'utilisation du nickel comme composants de l'acier ou d'autres produits métalliques.

On peut le trouver dans des produits à base de métaux comme les bijoux. Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel.

Le chocolat et les graisses sont connus pour en contenir des quantités importantes. Notre consommation de nickel augmente lorsqu'on mange de grandes quantités de légumes provenant de sols contaminés. En effet, on sait que les plantes assimilent le nickel. Les fumeurs ont des poumons qui voient passer plus de nickel que les non fumeurs. Enfin, on peut trouver le nickel dans les détergents. L'homme peut être exposé au nickel en respirant, en buvant de l'eau, en consommant des aliments ou en fumant des cigarettes. Le contact de la peau avec des sols ou de l'eau contaminés par du nickel peut être une forme d'exposition au nickel. En petites quantités, le nickel est essentiel mais, quand l'absorption est trop importante il peut présenter un risque pour la santé. L'absorption de quantités trop importantes de Nickel peut avoir les conséquences suivantes [33] :

- Plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate.
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz.
- Embolies pulmonaires.
- Echec respiratoire .
- Echec de naissance.
- Asthme et bronchite chronique.
- Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux).
- Problèmes cardiaques.

III.5. La toxicité par les métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés :

Emissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc.

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité.

- Dans les sols acides et pauvres en humus, les métaux lourds ne s'accumulent pas.

Ils sont transférés vers les nappes phréatiques ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.

- Les sols basiques riches en humus piègent les métaux lourds, il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être libérés quand l'environnement est modifié (acidification du sol sous l'effet des changements de température, d'humidité, etc.).

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité du nickel est par exemple connue depuis l'Antiquité. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérogènes. Pour chaque métal le type de traitement approprié est donné dans le tableau ci-dessous [34].

Tableau III.3 : Traitement approprié à chaque métal.

	Mg	Ag	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Co	Va
Pré chloration	Améliore l'élimination de tous les métaux									
Coagulation	*	***	***	***	**	**	-		-	*
Filtre à sable	***	***	***	***	***		-	***	-	
Echangeur d'ions	**	**	***	**	**		***	***	**	**
Charbon actif	***	***	**	**	**	**	**	**	**	**

Tableau III.4 : Toxicité des métaux lourds.

Particules	Toxicité
Plomb	Trouble du système nerveux, affection du foie et des reins
Cadmium	Affections respiratoires, troubles rénaux
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
Chrome	Cancers, troubles dermatologiques, anémie

Chapitre IV :

procédures expérimentales

Chapitre IV : méthodologies expérimentales

Dans ce travail nous avons essayé de valoriser une argile locale provenant de la région de Tadjemout au nord ouest de la wilaya de Laghouat. Cette argile possède les caractéristiques Suivantes :

- Couleur verte.
- Forme d'une poudre douce au toucher.

Pour l'étude de cette argile, nous disposons des moyens d'investigation suivants :

- L'analyse granulométrique.
- Le pH mètre.
- La conductivité.
- Spectroscopie d'absorption atomique.
- L'analyse infrarouge IRTF.
- L'analyse DRX.

IV.1. Produits et matériels utilisés :

IV.1.1 Produits :

- Argile verte locale.
- L'hydroxyde de sodium (98%).
- Chlorure de sodium cristallisé très pur (99%, Fluka).
- Acide nitrique.
- nitrate de Nickel, $6\text{H}_2\text{O}$.
- Eau distillée.

IV.1.2 Matériel :

- Tamiseur électrique (au département de génie civil).
- Agitateur magnétique.
- PH-mètre et conductimètre.
- Etuve.
- Balance analytique de précision.
- Diffractomètre de rayon X PHILIPS (au département de physique).

- Spectromètre IRTF (ATR platinumDiamond 1 Ref) a laboratoires de recherche scientifique université de Laghouat.
- Spectrophotomètre d'absorption atomique (ANALYTIK JENA AGGERMANY AAS NOVAA 350).

IV.2. Méthode expérimentale :

IV.2.1. broyage, Tamisage :

L'échantillon prélevé a subit les opérations unitaires suivantes :

- Broyage des morceaux d'argile dans un broyeur.
- Tamisage de la poudre d'argile (Tamis de 75 μ m).

IV.2.2. Mesure du pH :

Une pesée de 40 gammes d'argile brute est mise dans un bécher (250 ml), on ajoute 160 ml d'eau distillée. La suspension est bien agiter sur un agitateur magnétique pendant 30 min, puis on utilise un PH-mètre étalonné pour mesurer la valeur du pH.

IV.2.3. Mesure de la conductivité :

On a utilisé la méthode la plus facile, on mettre dans un bécher, on ajoute 5ml d'eau distillée à un échantillon de 0,2g d'argile brute et on agite pendant 2 à 3 min, et après, on mesure la conductivité de la suspension.

Une deuxième fois on ajoute 5 ml d'eau distillée et on procède de la même manière comme la 1ère mesure et cela jusqu'à un volume égal à 50 ml.

Ensuite, on trace la courbe qui représente la conductivité en fonction du volume de l'eau distillée.

IV.2.4. Teneur en eau

En contact permanent avec l'air ou par leurs stockages, les solides se chargent par une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau dans la structure et sur la surface du solide. L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative sur l'hydrophile de ce solide.

- **Mode opératoire**

On met 7g de l'argile dans un creuset, on pèse, puis on met l'échantillon dans une étuve à 105°C pendant une nuit. Puis, on le repèse. La relation ci-dessous permet d'obtenir le taux d'humidité relatif pour notre adsorbant.

$$H \% = [(P1 - P2 / P1] 100 \quad (8)$$

P1: Le poids du creuset rempli, avant séchage, en grammes.

P2 : Le poids du creuset rempli, après séchage, en grammes.

IV.2.5. Préparation des argiles :

IV.2.5.1. Le traitement préliminaire :

Le traitement préliminaire de l'argile naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques.

Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres, qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique.

Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par argile-Na.

IV.2.5.2. Argile-Na :

Les échantillons de l'argile verte sont rendus homoioniques sodiques (argile-Na) grâce à trois traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

Par cette méthode, nous récupérons uniquement l'argile sodique qui constitue la couche gonflante sus-jacente du solide. Nous la symboliserons dans la suite de cette étude par argile-Na.

IV.2.5.3. fractionnement de la suspension d'argile :

Pour récupérer la fraction d'argile de dimension inférieure à 2 µm, la suspension est mise dans une grande éprouvette graduée de 2litres à température ambiante (le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction). Par un

calcul simple, basé sur la loi de Stocks, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à 2 μm se trouvent au-dessous de 10cm de profondeur.

La fraction d'argile-Na dont la taille des particules est inférieure à 2 μm est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette. La loi de Stocks est :

$$t = \frac{18.\eta.h}{(\rho - \rho_0).g.d^2} \quad (9)$$

Avec :

η : viscosité de l'eau, égale à 0,8904. $10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 250C

ρ : densité de la particule, égale à 2800 kg.m^{-3} .

ρ_0 : densité de l'eau, égale à 997,05 kg.m^{-3}

g : pesanteur, égale à 9,81 m.s^{-2}

d : diamètre de la particule inférieur ou égal à 2 μm .

h : distance parcourue par les particules en mètre [35].

IV.3. Spectroscopie d'absorption atomique :

L'absorption atomique permet de doser environ 70 éléments à des concentrations faibles. Son champ d'application est donc considérable et son utilité est d'autant plus grande que cette méthode accepte des échantillons se présentant sous des formes très variées, elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques.

La simplicité de la méthode conduit surtout pour des analyses de séries, à des prix de revient particulièrement intéressants. [36]



Figure IV.1 : Spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme

IV.3.1 Techniques de caractérisation :

Plusieurs techniques ont été utilisées pour une bonne caractérisation. Une courte description de chacune de ces techniques est donnée ci-dessous ainsi que les conditions d'utilisation

IV.3.2. Principe de la méthode :

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état excité et à l'état fondamental, et à balayer ce plasma par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celle émise par les atomes excités.

L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental et la quantité d'énergie absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes présents.

On peut donc faire une détermination quantitative de la présence d'un élément en mesurant la quantité de lumière absorbée. L'absorption de la lumière est caractérisée par le terme « absorbance » A , liée à la concentration par une relation linéaire selon la loi de **Beer-Lambert**. [37]

$$A = \log(I/I_0) = K.L.C \quad (10)$$

Avec :

K : coefficient d'absorption, constante caractéristique pour les espèces absorbantes

L : la longueur du trajet lumineux

C : la concentration des atomes absorbants dans la flamme.

L'absorbance est donc, d'après cette équation, proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes pour des conditions données de l'instrument.

IV.3.3. Appareillage

Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique comportent quatre parties principales:

Le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la chambre d'absorption (flamme ou four) (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4) (Figure IV.2).

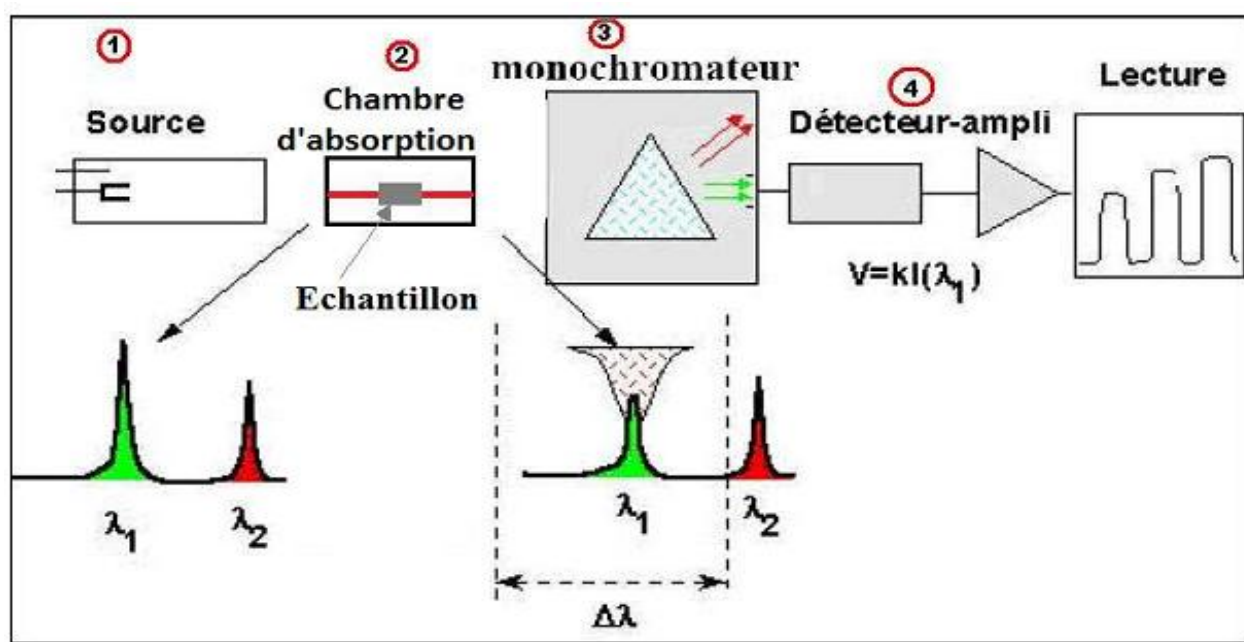


Figure IV.2 : Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique.

IV.3.4. Isothermes d'adsorption du métal analysé:

Cette étude consiste à établir les isothermes d'adsorption de Ni par l'argile sodique. Nous présentons les protocoles expérimentaux utilisés, puis nous étudions l'influence de quelques

paramètres sur l'adsorption : le temps de contact, le pH de la solution, le rapport solide/liquide, la concentration.

➤ **Protocole expérimental**

• **Préparation la solution aqueuse mère de Ni :**

La solution aqueuse mère de Ni sont préparée dans le but de le utiliser dans les dilutions successives nécessaires pour établir la courbe d'étalonnage et pour la préparation des solutions utilisées dans les essais de l'adsorption.

La solution aqueuse mère de Nickel est de concentration massique de 4,95 g/l. elle est obtenue en faisant dissoudre dans un 1 litre d'eau distillée 4,95 g de nitrate de nickel $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

De masse molaire $M=290,7\text{g/mol}$, et 98% massique de pureté.

• **Détermination du temps de contact :**

On s'intéresse à l'adsorption des ions métalliques Ni par l'argile, nous introduisons les mêmes volumes (50 ml) des solutions en Nickel de temps, variant entre 5min jusqu'à 120min. (L'eau utilisée pour la préparation des solutions a un pH de 6,80)

Ces dernières ont été préparées par dissolution d'une masse de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auxquelles nous ajoutons une même masse d'adsorbant (0,2 g).

Les flacons de 100ml sont placés sur une table d'agitation pendant les intervalles de temps précédant, sachant que le mélange est agité à 350 tr/min. D'après l'agitation et la filtration des ces échantillons on prend les filtrats pour faire l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique.

Les solutions étalons du Nickel sont préparées respectivement à partir d'une solution mère pure de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

• **L'effet de concentration :**

D'après la revue bibliographique la concentration a une influence importante, Dans le but d'étudier son effet nous avons considéré les solutions suivantes : 50, 100, 150, 200, et 250 mg/l de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, dans le temps de contacte nécessaire.

- **L'effet de pH :**

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption. Ce paramètre agit. A la fois sur la solubilité et sur l'état d'ionisation de l'adsorption .

En ajuste le pH par l'acide nitrique HNO₃ (1M) et par l'oxyde de potassium KOH (1M).

Pour avoir les valeurs de pH de (1 jusqu'à 11). Dans les conditions : le temps de contacte nécessaire et la vitesse 350 tr / min et la masse d'argile de 0,2g

- **L'effet de rapport solide/liquide :**

Les conditions opératoires fixées pour l'étude de l'influence du rapport S/L sur l'adsorption de Nickel sur notre argile sont : La concentration de Ni(NO₃)₂ est de 50mg/l, La vitesse d'agitation est 350 tr /min, Les masses d'argile utilisées sont : 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, et 0,5g

IV.3.5. Calcul des quantités adsorbées :

La quantité du produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_r). V/m \quad (11)$$

Où :

Q_{ads} : quantité adsorbée du Ni par unité de masse de solide adsorbant (en mg.g-ou mmol/g).

C_0 : concentration initiale (mg.l⁻¹ ou mmol/l).

C_r : concentration résiduelle à l'équilibre (mg.l⁻¹ ou mmol/l).

V : volume de l'adsorbat (l).

m : masse de l'adsorbant (g).

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe :

$$Q_{ads} = f(C_0) \text{ ou } Q_{ads} = f(C_r). \quad (12)$$

IV.4. Diffraction des rayons X

Les argiles sont formées d'empilements de feuillets eux-mêmes constitués de séries de couches de cristaux. La distance entre les feuillets et le nombre de couches formant ceux-ci est caractéristique de chaque minéral.

Chaque minéral est caractérisé par une série de pics en des places bien déterminées du diffractogramme. Le diffractogramme d'un échantillon est la somme des diffractogrammes de chacun de ses constituants. La diffractométrie est applicable à la détermination de n'importe quel composant cristallin. Les applications majeures sont l'étude des argiles.

La détermination des différents composants d'une argile peut permettre de résoudre le problème de la provenance du sédiment.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0,1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux. Le rayonnement pénètre le cristal, où il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions.

Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots(13)$$

Où n: nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé(m)

d : inter-réticulaire (synonyme: atomique, ou espace basal), en angströms(Å)

θ : angle de diffraction, en degré

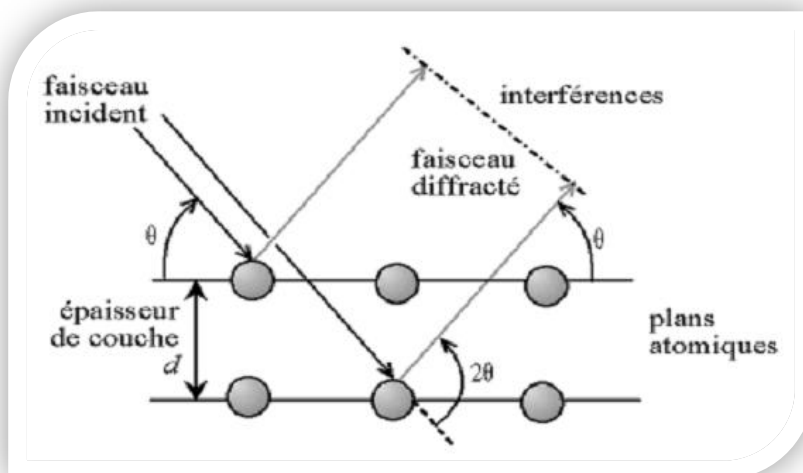


Figure IV.3 : Principe de la loi de Wulff-Bragg.



Figure IV.4: Schéma de Diffractomètre des rayons X.

IV.5. Spectroscopie Infrarouge :

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou

solide). Elle s'utilise principalement pour l'analyse quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région de spectre IR s'étend de 0.75 à 300 μ m soit en nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} . [38]

Cette étude est utilisée pour l'étude de structure (vibration des liaisons dans la structure) des matériaux solides microporeux

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux vibrations des bandes d'absorption de différentes liaisons atomiques existantes dans une structure d'un matériau. L'étude des spectres infrarouge des zéolites et d'argile permet de confirmer la présence ou non des bandes caractéristiques de groupement tels que Si-O-Al, Si-O-Si, Al – OH, - OH. Les spectres d'adsorption infrarouge ont été enregistrés entre 4000 et 200 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre infrarouge.



Figure IV.5 : Appareille de l'infrarouge.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V. Résultat et discussion :

Le but de notre travail est d'étudier l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de notre métal (Ni) par l'argile-Na. Ces paramètres sont :

- ➔ le pH,
- ➔ la concentration,
- ➔ le rapport S/L,
- ➔ la température.

On retrouve les résultats dans cette partie.

V.1. Mesure du pH :

À $T = 25,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, le PH de l'argile a été mesuré, nous avons trouvé : $C_{\text{Ni}}=50\text{mg/l}$

$$\text{pH} = 8,02$$

La suspension de notre argile verte et de caractère relativement basique.

V.2. Mesure de la conductivité de l'argile :

La variation de la conductivité de notre argile en fonction du volume de la suspension est donnée dans le tableau suivant :

Tableau V.1: Evolution de la conductivité de notre argile en fonction du volume.

Volume (ml)	5	10	15	20	30
Conductivité δ ($\mu\text{s} / \text{cm}$)	1057	1080	1134	1121	1146

Les valeurs du tableau V.1 sont utilisées pour voir la variation de la conductivité du matériau en suspension, figure (V.1).

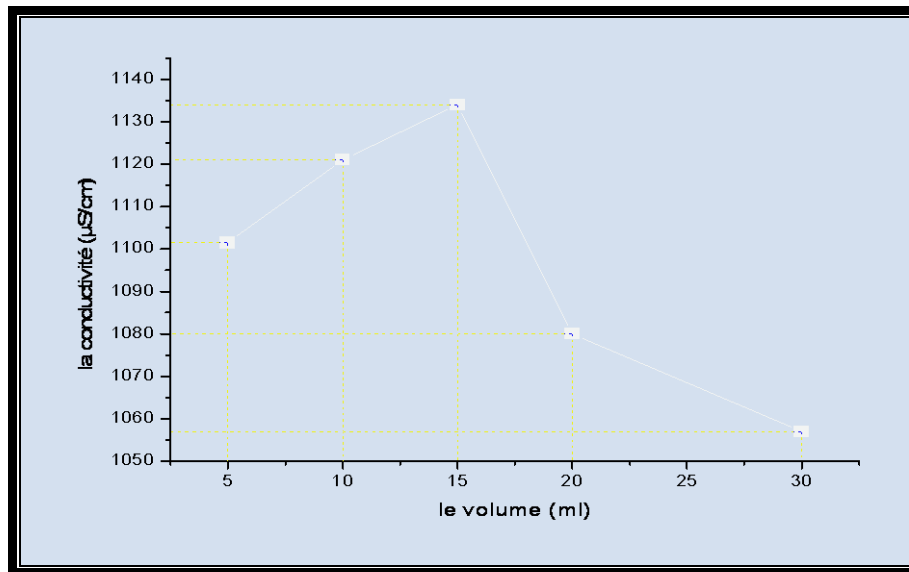


Figure V.1 : Variation de la conductivité en fonction du volume de la suspension de l'argile locale.

Nous observons que la valeur de la conductivité augmente jusqu'à une valeur maximale égale à $1134 \mu\text{S} / \text{cm}$ qui correspond à un volume égale à 15 ml puis on a une diminution progressive jusqu'à $\delta = 1057 \mu\text{S}/\text{cm}$ (à $V = 30 \text{ ml}$).

V.3. Teneur en eau

Les résultats du test de la **teneur en eau** sont rassemblés dans le tableau V.2 suivant :

Tableau V.2: Evolution de la masse d'argile locale en fonction du temps.

Temps (heures)	0	1	2	4	6	10
Masse (g)	30	27,26	25,7	25,13	24,96	24,95

Ces résultats sont utilisés pour détenir le changement de la masse d'argile en fonction du temps figure V.2

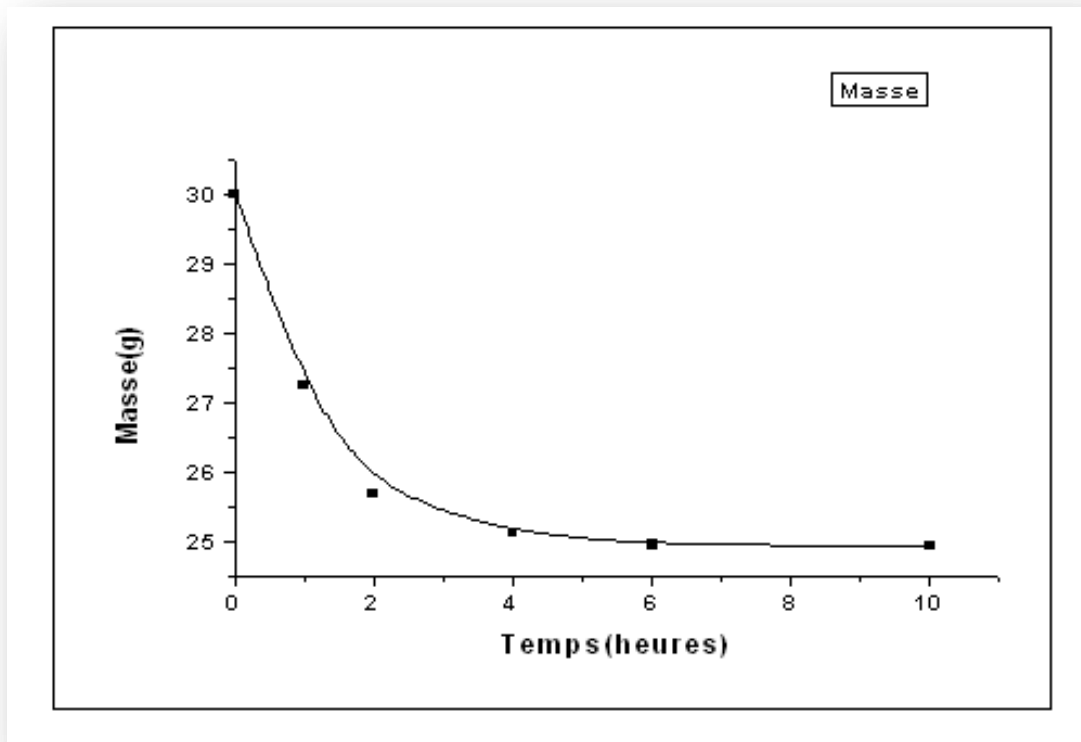


Figure V.2 : l'évolution de la masse d'argile en fonction du temps.

A partir de la figure V.2 on remarque que la masse d'argile diminue d'une façon régulière jusqu'à atteindre une valeur invariante et cela après un temps de 8 heures.

Calcul du taux d'humidité (teneur en eau):

$$\% \text{ Humidité} = \frac{30 - 24.95}{30} = 17 \% \quad (14)$$

Nous pouvons dire que cette argile est moyennement humide et peut être utilisée surtout pour les applications agraires.

V.4. Etude paramétrique d'adsorption

V.4.1. la courbe d'étalonnage :

Les résultats concernant les valeurs de l'absorbance A obtenus pour l'argile en fonction des différentes concentrations des étalons sont représentés dans le tableau V.2

RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau V.3 : Etalonnage pour du Nickel

Q ads (mmol/l)	0,0261	0,1065	0,1629	0,2472	0,3316	0,4683
C (mg/l)	0,1	0,3	0,5	0,7	1	1,5

La courbe d'étalonnage est représentée sur la figure suivante :

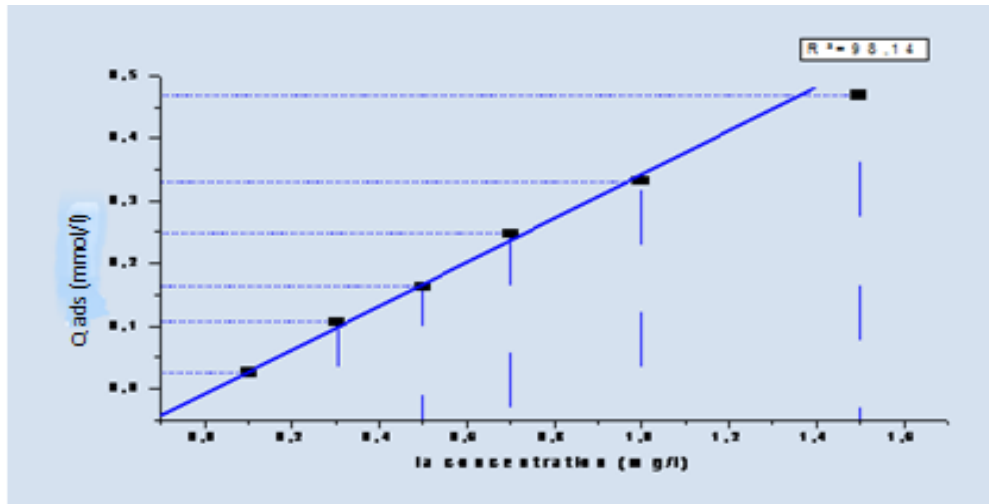


Figure V.3 : Courbe d'étalonnage du Nickel

On trouve que le coefficient de corrélation $R^2=0.9814$

V.4.2 Le temps de contact :

Pour étudier le temps de contact, on va fixer les conditions opératoires suivantes :

- la concentration initiale est de 50mg/l,
- la masse d'argile de 0,2 g,
- la vitesse d'agitation 350 tr/min,
- on varie le temps.

Les résultats obtenus sont dans le tableau suivant :

RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau V.4 : l'effet du temps de contact

Q_{ads} (mmol/l)	43,1102	47,2369	49,1314	52,9063	54,8008	56,3475	56,6812	56,6528
Temps (min)	5	10	15	30	45	60	90	120

A partir des résultats précédents, on peut tracer la courbe d'absorbance en fonction du temps.

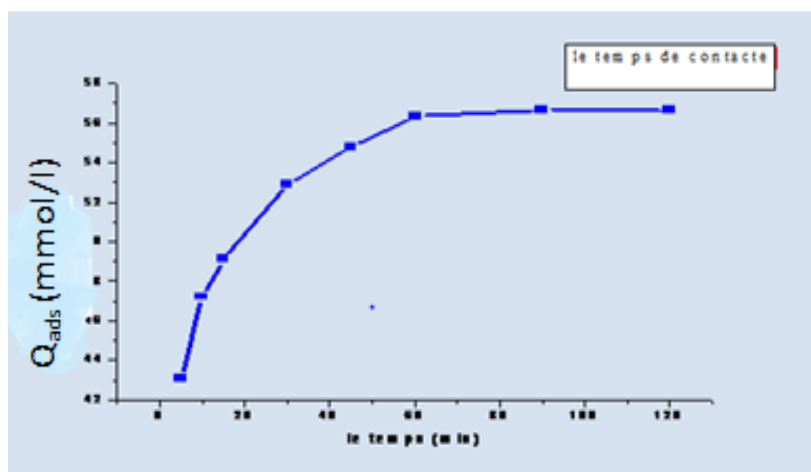


Figure V.4 : temps de contact

Le temps de contact est le point quand l'absorbance se stabilise, donc on observe que le temps de contact est de 60 min.

V.4.3 Influence du pH

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption, on va fixer les paramètres suivants :

- la concentration de 50mg/l,
- la masse d'argile est 0,2 g,

le pH a été ajusté par le HNO_3 (1M), et le KOH (1M). Au temps d'équilibre, des prélèvements sont effectués puis analysés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau V.5 : variation du pH lors de l'adsorption de Ni sur l'argile

Qads(mmol/l)	1,632	1,942	2,459	2,769	3,156	2,894	2,237	1,372	0,916	0,621
Ph	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11

À la suite de ces résultats on va tracer la courbe de l'effet de pH. La courbe obtenue est représentée sur la figure suivante :

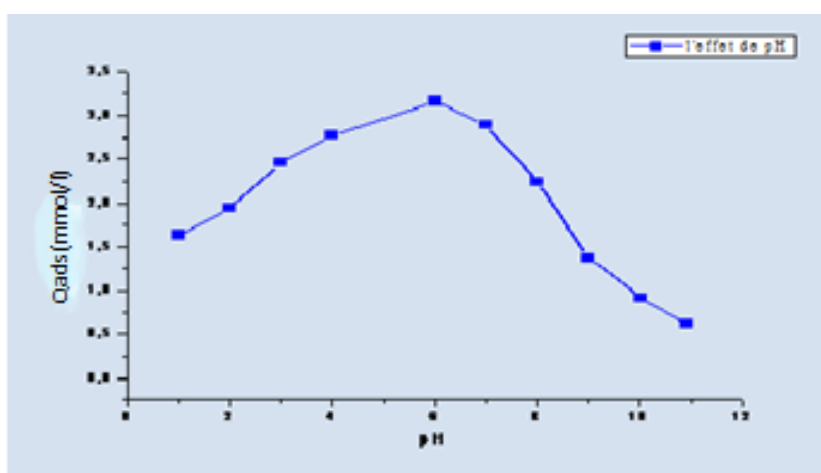


Figure V.5: l'effet de la variation de pH sur l'adsorption de Nickel sur l'argile

Le diagramme potentiel - pH du Ni^{2+} est le suivant :

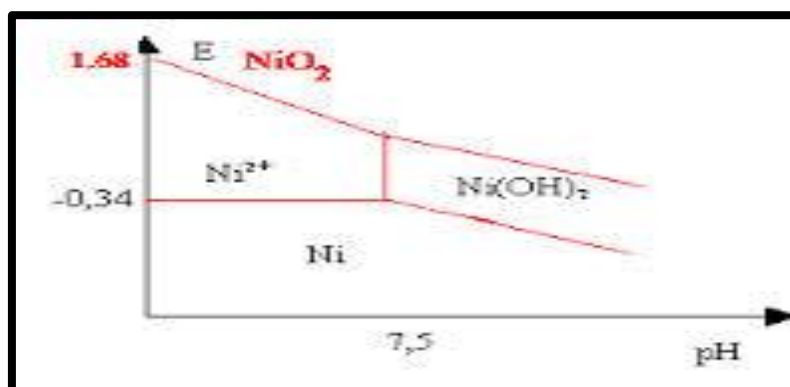


Figure V.6 : diagramme de spéciation

➤ Discussion

Les résultats obtenus et illustrés par la figure V.4 montrent que l'adsorption de Ni par l'argile augmente avec l'augmentation du pH de 1 à 6, donc, la quantité adsorbée est élevée.

L'adsorption atteint un maximum à pH = 6, Puis l'absorbance diminue avec escompte du pH de 7 à 11, cette diminution est peut être due à la réduction de la quantité adsorbée à la surface de L'argile.

V.4.4 Effet du Rapport (solide/liquide)

Pour connaître la quantité d'argile nécessaire pour éliminer le maximum de Nickel Ni^{2+} , on utilise les conditions opératoires suivantes :

- la concentration de Ni est de 50 mg/l,
- L'agitation se déroule à 350 tr/min,
- le volume de la solution est 100ml.

Au temps de contact, on ajoute des quantités croissantes de l'argile de 0,1 à 0,5g. Après l'équilibre, des prélèvements sont effectués, et enfin analysés. Les résultats sont donnés dans le tableau V.6 et illustrés sur la figure V.7.

Tableau V.6 : Effet de Rapport solide/liquide sur l'adsorption du Ni sur l'argile

Qads (mmol/l)	1,53576	1,9265	2,44224	2,71336	3,211
Le rapport	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

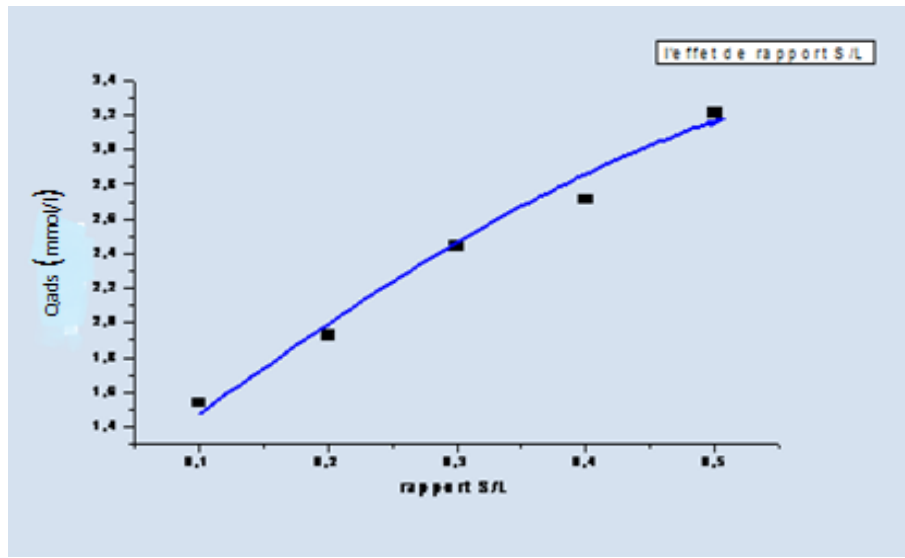


Figure V.7 : Effet de Rapport solide/liquide sur l'adsorption du Ni sur l'argile.

➤ Discussion

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption pour notre adsorbant augmente avec le rapport solide/ liquide. Donc, la quantité de Ni adsorbée par la quantité de l'argile est élevée.

V.4.5 Influence de la concentration

Pour étudier l'influence de la concentration sur l'adsorption du Ni sur notre argile, nous faisons quelques expériences sachant que :

- la vitesse d'agitation est de 350 tr/min,
- la quantité d'adsorbant est de 0,2g,
- dans le temps d'équilibre nécessaire, nous avons varié la concentration de 50 à 250 mg/l.

Les résultats obtenus dans le tableau V.7 et d'après les valeurs de ce tableau , on va tracer la courbe correspondante , figure V.8

RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau V.7 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Ni sur l'argile.

Le temps (min)	Qads à 50mg/l	Qads à 100mg/l	Qads à 150mg/l	Qads à 200mg/l	Qads à 250mg/l
0	0	0	0	0	0
5	2,17149	2,84	7,255	8,846	8,846
10	2,72242	3,84283	8,213	9,283	9,688
15	3,42969	4,31013	9,324	10,566	10,566
20	3,71513	4,71513	10,16	11,219	11,219
30	4,06034	5,44681	11,82	12,224	12,334
45	4,347	5,9405	11,3	12,417	12,997
60	4,6521	6,14005	12,42	13,043	13,346
90	4,56553	5,861	12,794	13,112	13,322
120	4,53466	5,9405	12,074	12,758	13,491

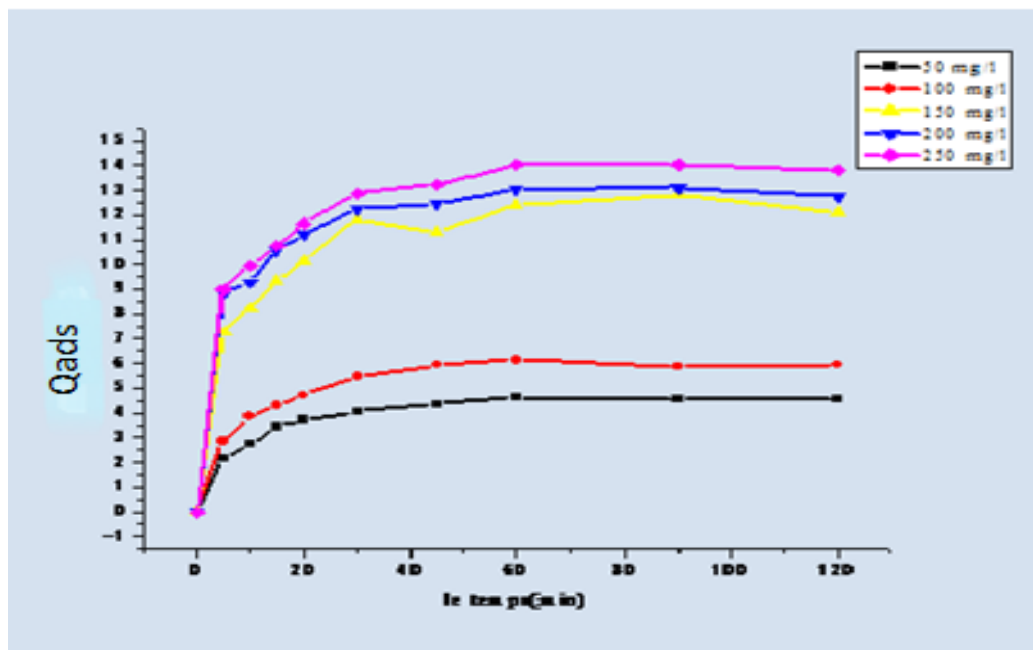


Figure V.8: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Nickel N+ sur l'argile

➤ Discussion

D'après les courbes des concentrations on observe que la quantité adsorbée de Ni augmente avec l'augmentation de la concentration.

V.5 Etude des isothermes d'adsorption du Nickel sur l'argile-Na

V.5.1 Calcul des quantités adsorbées :

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités du produit fixé. La quantité du produit adsorbé exprimée en mmol / g ou mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C_r) \cdot V/m \quad (15)$$

Où :

Q : Quantité par unité de masse de l'argile (en mmol/g).

C₀ : Concentration initiale (mmol/L ou mg/L)

C_r : Concentration résiduelle à l'équilibre (mmol/L, µg/L ou mg/L)

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe:

$$Q = f(C_0) \quad (16)$$

Les résultats de ces tests sont présentés dans le tableau V.8

Tableau V. 8 : résultats d'adsorption du Ni²⁺ sur l'argile.

C ₀ (mg/l)	50	100	150	200	250
Q (mmol/l)	4,6521	6,14005	12,42	13,043	13,346

Les résultats précédents sont illustrés dans la figure V.9

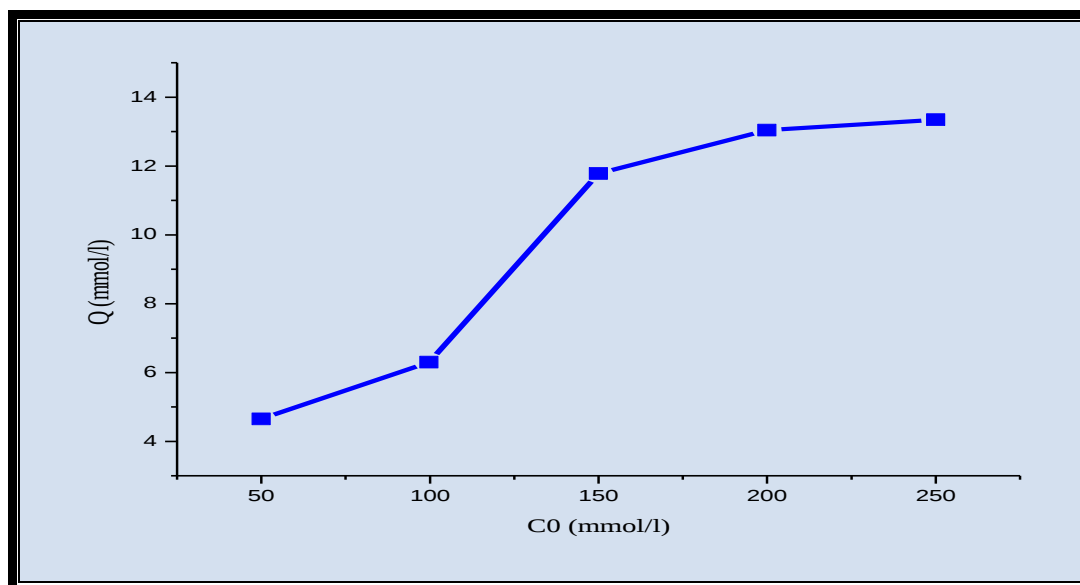


Figure V.9 : Variation de la quantité du Ni²⁺ adsorbée par l'argile en fonction de la concentration initiale.

On remarque que la quantité adsorbée du Ni²⁺ augmente avec l'augmentation de concentration initiale.

V.5.2 Modèle d'adsorption :

La linéarisation des modèles d'adsorption a été réalisée en appliquant deux modèles d'adsorption, les courbes obtenues sont des droites de la forme:

$$Y = AX + B$$

Tracé: pour le modèle de **Langmuir**, par

$$\frac{C_0}{q_e} = \frac{C_0}{Q_0 b} + \frac{1}{Q_0}$$

et par $\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$ pour le modèle de **Freundlich**.

V.5.2.1 Modèle de Langmuir :

La figure V.10 montre la variation du C_0/q en fonction de C_0 .

La régression linéaire des points expérimentaux permet la détermination de la quantité d'adsorption maximale Q_0 à l'aide de l'ordonnée à l'origine, et du coefficient de Langmuir b en combinant pente et ordonnée à l'origine.

La figure V.10 est une droite de forme $Y = AX + B$, où:

RESULTATS ET DISCUSSION

- $R^2 = 0,9992$ (le coefficient de corrélation)
- $A = 0,0665$
- $B = 2,0713$.

Sachant que:

Donc: $1/Q_0 = 0,0665 \Rightarrow Q_0 = 15,0376 \text{ mg/g}$

$1/b.Q_0 = 2,0713 \Rightarrow b = 0,032$

Tableau V.9 : résultats du modèle Langmuir

	$Q_0 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$b \text{ (l.mg}^{-1}\text{)}$	R^2
Valeur	15,0376	0,032	0,9992

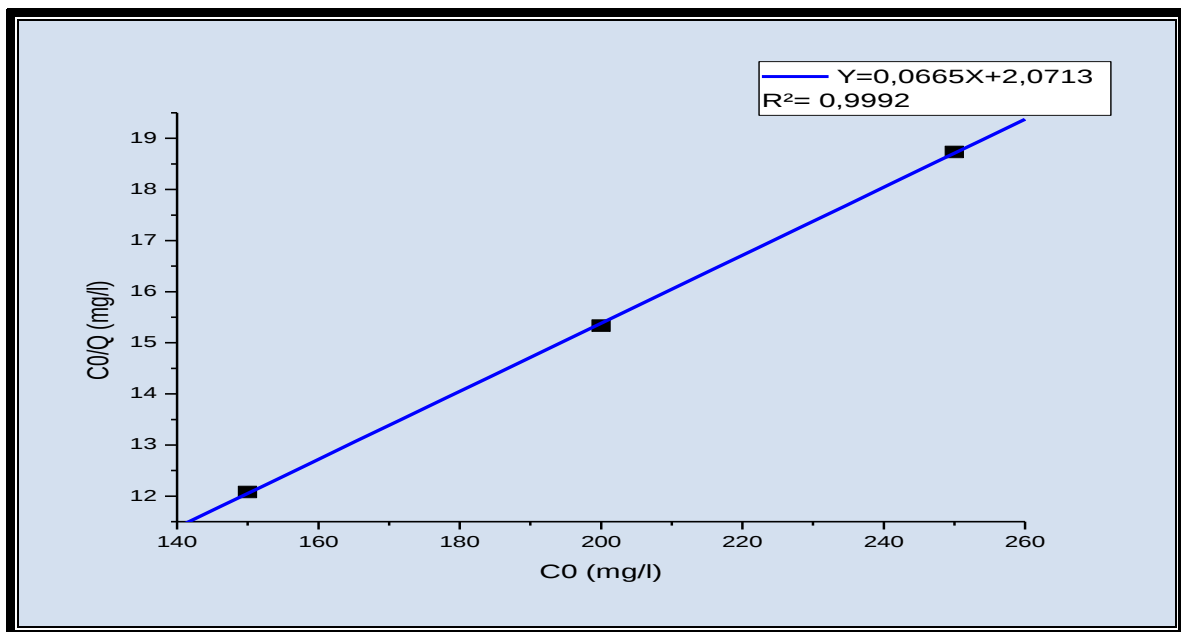


Figure V.10 : Le Modèle de Langmuir pour l'adsorption du Nickel.

V.5.2.2 Modèle de Freundlich :

La figure V.11 représente une droite de la forme $Y = AX + B$, de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_f$. Avec:

- $R^2 = 0,97229$ (coefficient de corrélation)
- $A = 2,16291$

RESULTATS ET DISCUSSION

▪ $B = 0,91666$

Et sachant que :

$$Y = 2,16291X + 0,91666$$

$$\ln Q_0 = 1/n \cdot \ln C_0 + \ln K_f$$

Donc: $\ln K_f = 0,9166$ $\Rightarrow$ $K_f = 2,5007$

$1/n = 2,16219$ $\Rightarrow$ $n = 0,4625$

Tableau V.10 : résultats du modèle Freundlich

	$K_f \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	N	R^2
Valeur	2,5007	0,4625	0,97229

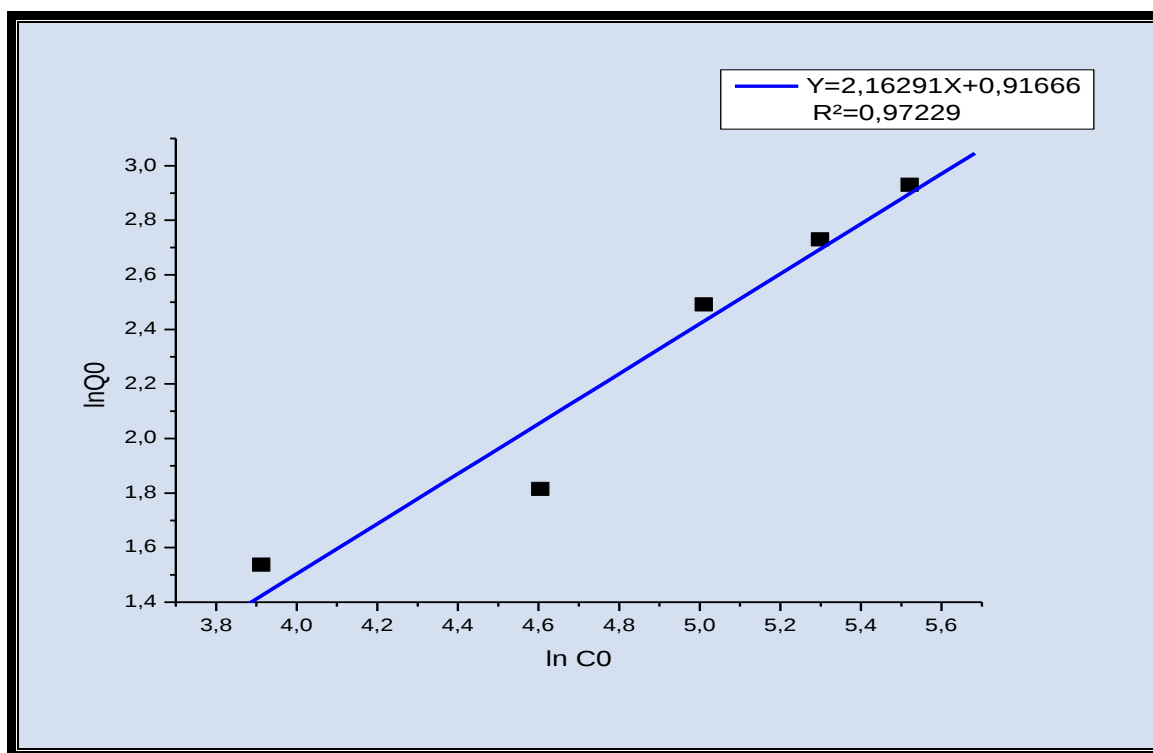


Figure V.11 : le modèle de Freundlich Langmuir pour l'adsorption du Nickel.

Remarques

- ➔ Certains auteurs utilisent également un paramètre adimensionnel $R_1 = 1 / (1 + bC_0)$ et caractérisant l'aptitude d'un substrat à l'adsorption.
- ➔ Si C_0 est la concentration initiale du substrat, $R > 1$ impliquera une adsorption défavorable et $0 < R \leq 1$ une adsorption favorable.
- ➔ Compte tenu des valeurs de R obtenues pour notre métal Ni, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur l'argile.
- ➔ D'après le modèle on a montré que cette adsorption est de type I.

De plus, les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle de Langmuir et les coefficients de corrélations R^2 dépassent 0,99. L'obtention des valeurs négatives concernant le coefficient du modèle de Freundlich, suggère une adsorption chimique.

V.6. Etude caractéristique :

V.6.1. Analyse par spectroscopie IRTF :

Cette technique vise l'étude des caractéristiques de notre échantillon précurseur d'argile (brute, sodique). Les analyses de nos argiles ont donné des spectres IR suivants :

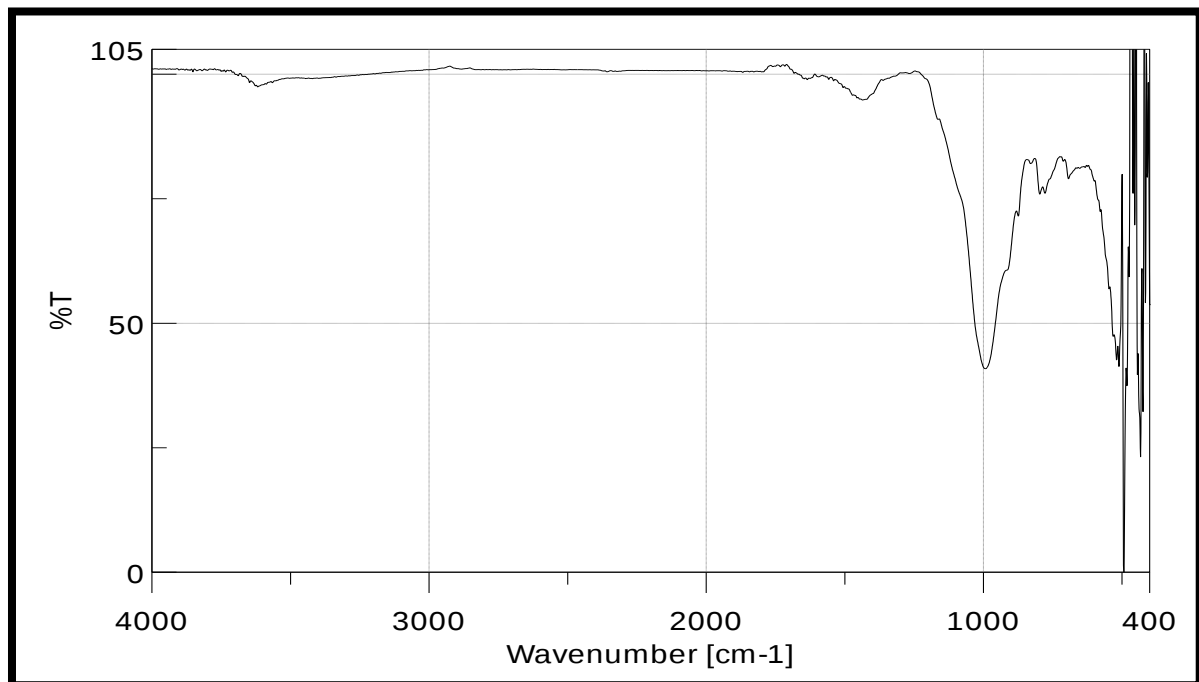


Figure V.12 : Spectre IRTF de l'argile brute.

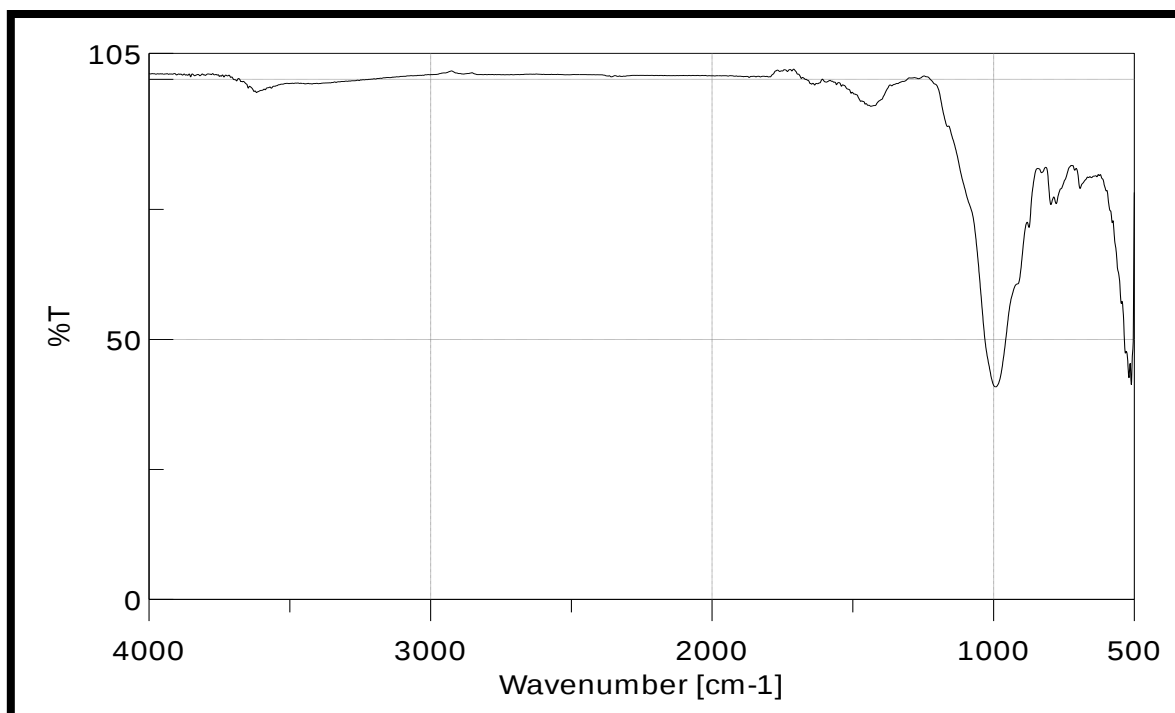


Figure V.13: Spectre IRTF de l'argile sodique.

➤ Groupelement OH :

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

- la bande qui s'étale entre 1600 et 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 et 3800 cm^{-1} , avec un pic intense et des épaulements à 3600 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1} dans notre cas) de type 2 : 1, indique que nos échantillons d'argiles sont **dioctaédrique**.
- la bande centrée vers 1640 cm^{-1} pour l'argile locale est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées.

➤ Liaisons Si-O :

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

RESULTATS ET DISCUSSION

- la bande très intense située entre 900 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} et centrée vers 988,68 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O, et qui caractérise les aluminosilicates. Dans l'argile locale sodique elle est située vers 982,76 cm^{-1}
- la bande située à 516,32 cm^{-1} est attribuée une vibration de déformation des liaisons Si-O-MgVI, Si-O-AlVI, Si-O-Fe ou Si-O-Si pour l'argile locale.

➤ . Liaisons [M -OH] (M = Al, Mg, Fe) :

- Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations de Al-OH vers les basses fréquences aux environs 794,71 cm^{-1} .
- Le sommet à 689,0 cm^{-1} pour l'argile locale est caractéristique des liaisons Al-OH et Si-O.

Conclusion :

Les résultats de la spectroscopie IR montre que l'argile étudiée est une illite (minéraux à 10Å°) contenant des impuretés (quartz, calcite, kaolinite, etc....).

V.6.2. Diffractométrie des rayons X :

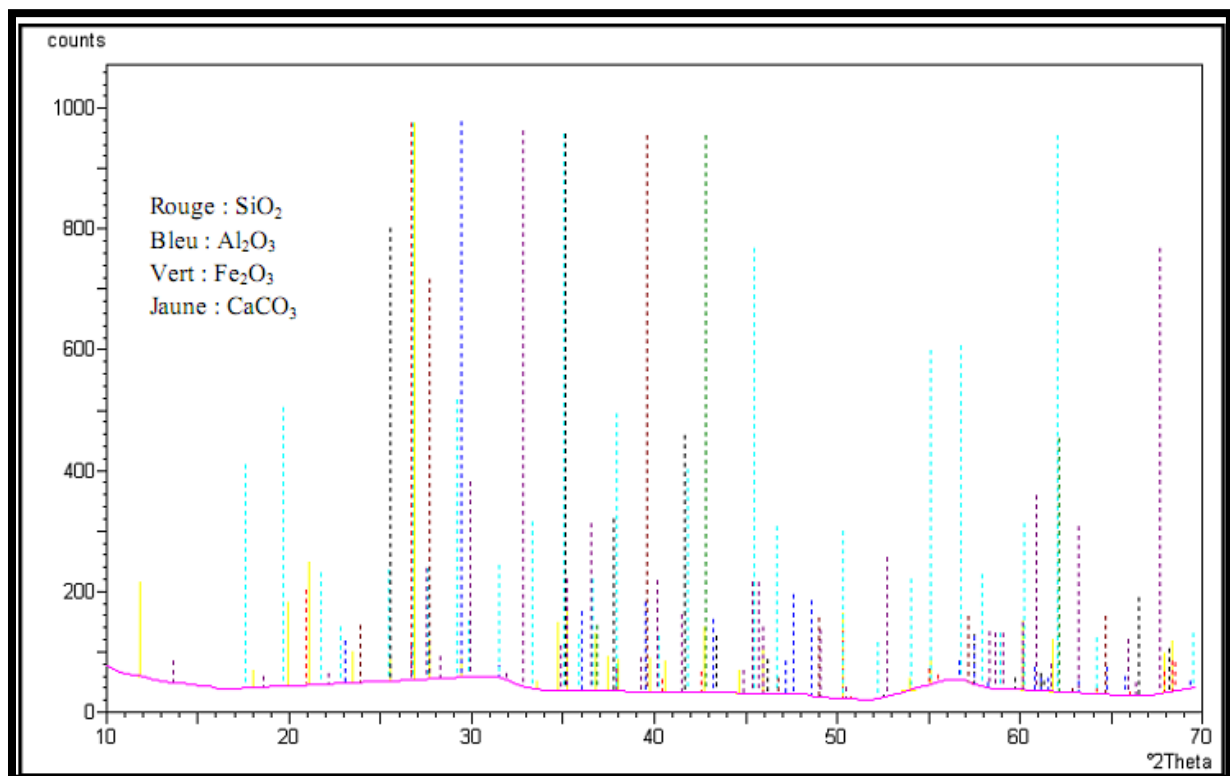


Figure V.14: Diffractogramme de l'analyse qualitative de l'argile brute.

V.6.2.1 Analyse chimique qualitative :

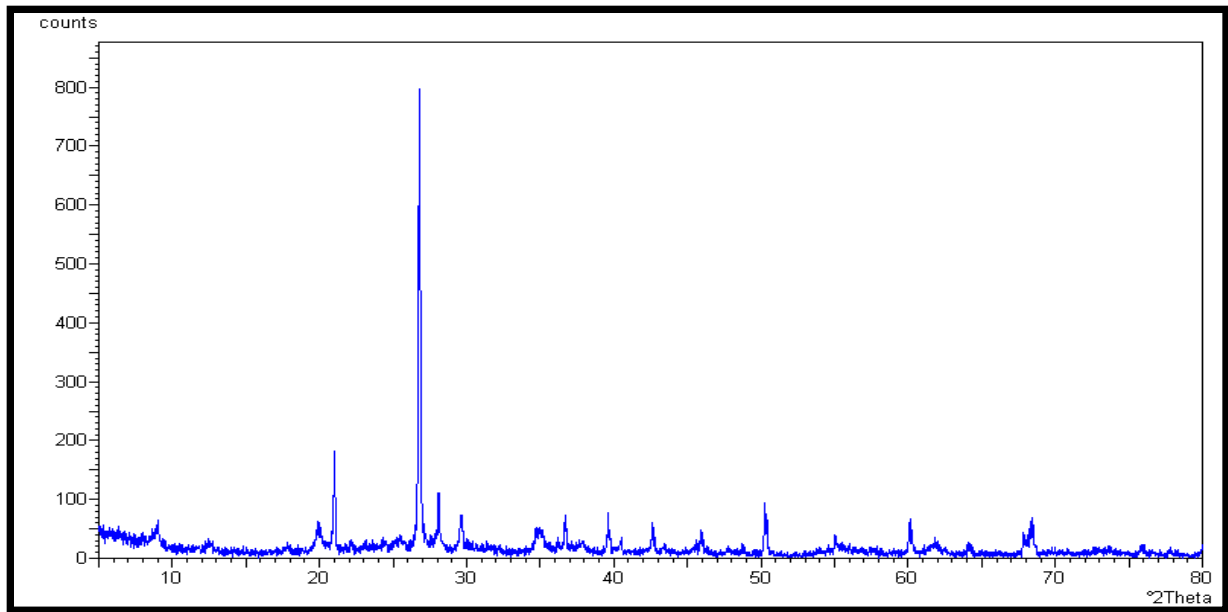


Figure V.15: Diffractogramme de l'analyse qualitative d'un l'argile brute.

D'après le spectre caractéristique on observe :

- Un grand taux (bleu clair) —→ l'alumine (Al_2O_3)
- Deuxième grand taux (jaune) —→ la calcite CaCO_3
- Une quantité suffisante, de (rouge) —→ La silice (SiO_2)
- Quelques traces (mauve) —→ L'oxyde de fer (III) Fe_2O_3
- Bleu foncée en forme d'impureté se trouve en quantité moyenne.

On peut alors dire que notre argile est une illite qui présente une tendance calcique. Les diffractogrammes des argiles précurseurs (brute présentés sur les spectres précédents) révèlent la présence des minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de tectosilicates (quartz, ...).

Conclusion générale

L'air, les eaux et les sols deviennent de plus en plus chargées de nombreux micropolluants organiques et métalliques. Aujourd'hui, la protection des milieux naturels est devenue une nécessité alarmante. Les procédés utilisant l'adsorption ont constitué alors continuellement une technique de choix.

Dans ce travail, nous avons utilisé une argile locale, et l'étude de cette argile s'est concentrée sur l'adsorption d'un métal lourd : le Nickel.

Nous avons pu modifier la structure de cette argile par le traitement physico-chimique, notre argile possède un grand taux d'illite, et les résultats obtenus dans ce travail ont montré une performance physico-chimique approuvable de l'argile traitée.

Après la perception des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de cette argile, nos essais sur l'adsorption ont montré que la rétention de nickel augmente avec la masse d'argile, jusqu'à apparition d'un palier correspondant à un maximum à partir environ de 0,2g/100 ml d'argile. Les résultats obtenus montrent que les possibilités de rétention sont de loin meilleures.

Les résultats expérimentaux concordent parfaitement avec la forme linéaire du modèle de Langmuir, ce qui explique l'utilisation étendue de l'isotherme de Langmuir pour l'étude de l'adsorption sur cette argile.

Pour ce qui est pour le Nickel, choisi comme métal lourd polluant, Les isothermes pour notre argile présentent un palier indiquant la saturation et donc formation d'une monocouche adsorbée éventuelle. La quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration

Cette étude nous a permis, en premier lieu d'attirer une vision exceptionnelle, du point de vue de l'exploitation des argiles locales qui se sont avérées de bons matériaux pour d'éventuelles études dans le domaine de la chimie et le génie chimique et qui sont profusément rentable de point de vue économique comparés à d'autres types d'adsorbants comme les zéolithes et le charbon activé.

En ce qui concerne l'exploitation de cette étude dans le futur, nous citons que les argiles font de bons matériaux pour d'éventuelles études visant le domaine du génie des procédés.

Références

- [1] Dentirache.D, benmssaoud.F « étude et caractérisation de l'adsorption du phénol et du zinc par une argile locale traitée et intercalée par AlI3» Mémoire de master de l'université de laghouat, (2012).
- [2] Nguemtchouin mbouga, «Formulation d " insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de Xylopiiaethiopica et de Ocimumgratissimum sur des argiles camerounaises modifiées» .Thèse de doctorat de l " université de ngaoundere
- [3] Amirouche leila, «Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l " effet des irradiations micro-ondes», mémoire de magister de l " université de mouloud mammeri de tizi-ouzou. (2011).
- [4] N. Jozja, «étude de matériaux argileux albanais : Caractérisation multi-échelle d " unebentonite magnésienne. Impact de l " interaction avec le nitrate de plomb sur laperméabilité». Thèse de doctorat de l " université d " Orléans (2003).
- [5] Zabbat N, «Etude de l " adsorption de composes organiques aromatiques sur des alumino-silicates naturelles traitées», Thèse de magister, Annaba, (2000).
- [6] A.BOUBEUKEUR, « Etude de L'Adsorption d'Entités Chimiques sur Zéolithe et Argile Locale Pontée », mémoire de master de l'université de laghouat(2013)
- [7] K. Faisandier, C.H. Pons, F. Thomas., *Clays and Clay Miner*, 46 (1998) 636
- [8] A. Ruellan, J. Deletang, « Les phénomènes d " échange de cations et d " anions dans les sols», Orstorm, Paris (1997).
- [9] A. Ruellan, J. Deletang, « Les phénomènes d " échange de cations et d " anions dans les sols», Orstorm, Paris (1997).
- [10] Bergaoui et al, «Argiles pontées-vieillissement et stabilité en présence de métaux lourds », U.M.P.C-Paris (1988).
- [11] Harrat.M, « Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt », Mémoire de magister, université de Ouargla(2007)
- [12] C. E. Chitour, *Chimie des Surfaces*, OPU, (1983).

- [13] BOUGDAH N, « *ETUDE DE L'ADSORPTION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES SUR LA BENTONITE* », Mémoire de Magister, Université 20 Août 55, Skikda(2007)
- [14] Julien. Reungoat, «*Etude d " un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d " effluents aqueux industriels*» thèse de Doctorat Toulouse(2007).
- [15] A. Ruellan, J. Deletang, « *Les phénomènes d " échange de cations et d " anions dans les sols*», Orstom, Paris (1997).
- [16] Zaoui. M « *Etude et caractérisation physique d " une argile locale destinés a l " adsorption des métaux lourds – traitement structurale par intercalation avec des polycations métallique*»;
Mémoire de magister de l'université de laghouat, (2012).
- [17] BENDADA K, BOULAKRADECHE M, «*Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds* », Mémoire de Master, université houari boumediene (U.S.T.H.B) (2011)
- [18] BOULKRAH H, « *étude comparative de l'adsorption des ions de plomb sur différents adsorbants*», Mémoire de Magister, université du 20 août 1955 SKIKDA (2008)
- [19] E.ERRAIS, « *Réactivité de surface d'argile naturelles étude de l'adsorption de colorants anionique* », thèse de doctorat, université de Strasbourg (2011).
- [20] Zabbat N, «*Etude de l " adsorption de composes organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturelles traitées*», Thèse de magister, Annaba, (2000).
- [21] H.Ghobarkar, O.Schaf, U.Guth, Prog Solid St. Chem., 1996, 27, 29.
- [22] J.Caro, F.Marlow, M.Wubbenhorst, Adv. Mater., 1994, 6 (5), 413.
- [23] BOUGDAH nabil« *Eude de l " adsorption de micropolluants Organiques sur la bentonite*».Memoire de magister de l " université deSkikda (2007).
- [24] ARRIS S, « *Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales*», Thèse de doctorat, Université de Constantine(2008)
- [25] M . Dupeux , Aide Mémoire Science Des Matériaux , Ed Dunod , France (2004).
- [26] J.Caro, F.Marlow, M.Wubbenhorst, Adv. Mater., 1994, 6 (5), 413
- [27] Miquel, M. Rapport sur« *les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques*». N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat. (2001).
- [28] H.Ghobarkar, O.Schaf, U.Guth, Prog Solid St. Chem., 1996, 27, 29.

- [29] Lemlikchi wahiba « *elimination de pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation*» Thèse de doctorat de l' université de mouloud mammeri de tizi-ouzou. (2012).
- [30] F.Bergaya, B.K.G.theng and G.Lagaly, *handbook of Clay Science*, « *Developments in clay Science*, Vol.1 », published by Elsevier (2006).
- [31] BENSABA Sofiane« *la de contamination des eaux usées sur un support naturel*» *Memoire de magister de l'université d'Aboubekr Belkaid Tlemcen*. (2010).
- [32] J. MERING., *Bull. Gr. Fr. Argile*, 14, 115-123, 1963.
- [33] Abdelouahab C., Ait Amar H., *Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques*
- [34] Marchal R., Barret J, Maujean A., *Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption*, *Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin*, 1995, 29,1,27-40.
- [35] G. PEDRO., *Ann. Agrom. Hors Série 1*, 16. 1-108, 1965.
- [36] HAYES W.J., 1991. *Dosage and other factors influencing toxicity*. In W.J. Hayes & E.R. Laws: *Handbook of Pesticide Toxicology*. Academic Press, San Diego, CA, USA, 39-105.
- [37] G. EMSCHWILLER., *chimie physique (II)* [press universitaire de France 1961]
- [38] A.D. Cross , « *Introduction Pratique de la Spectroscopie Infrarouge* » , Ed Azouly , Paris 1967