

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique



Université Dr Moulay Tahar de Saïda

Faculté des sciences

Département de : Chimie

Mémoire de Fin d'études MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

Thème

Etude expérimentale de l'extraction liquide-solide du Nickel (II) par une argile activée

Présenté par : MOUSSAOUI Kheira
BOUDALI Soumia

Soutenu le : 26 / 06 / 2014

Devant le jury composé de :

| | | | |
|----------------|--------------|----------------------------|-------------|
| Mme F. ZAOUI | Présidente | Maitre de conférence « B » | Univ. Saïda |
| Mme O.KOURAT | Examinatrice | Maitre assistant « A » | Univ. Saïda |
| Mr M. ADJDIR | Examineur | Maitre de conférence « B » | Univ. Saïda |
| Mr B. MEDJAHED | Encadreur | Maitre de conférence « B » | Univ. Saïda |

Année universitaire : 2013 - 2014

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'université Dr Moulay Tahar de Saida.

Tout d'abord nous remercions Dieu tout Puissant de nous avoir donné la force, la volonté et le privilège d'étudier et de suivre le chemin de la science.

*En suite nous tenons à remercier notre encadreur **Mr Medjahed** pour son suivi et ses conseils judicieux qui nous ont été d'un grand soutien moral et qui nous ont amené à réaliser ce travail.*

Nos remerciements vont aussi à tous les membres de jury qui ont bien voulu donner de leur temps pour examiner notre travail.

Nous tenons également à remercier tous les enseignants du département de chimie de l'université du « Dr Moulay Tahar » et plus particulièrement l'équipe de formation spécialité Chimie Inorganique et Environnement

Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail





Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A Celle à qui mon cœur depuis sa naissance n'a pas pu éprouver qu'amour et reconnaissance, à celle qui a donné un sens à mon existence en m'offrant une éducation digne de confiance

A ma chère Mère.

A mon père, pour son amour et son soutien moral depuis mon enfance.

Père merci.

A Mes frères Mohamed, Ali, Azzeddine et mes sœurs Nour-Elhouda, Horia.

A Toute ma grande famille Moussaoui.

A mon directeur M^r.Snoussi.A, M^{elle}.Kourat Fatma.

A Tous mes amis en particulier Souad Louz, Aicha.K, Fathia.Z, ainsi tout ceux que je connais de près ou de loin.

A surtout Mon binôme Somia.

A Tous ceux qui sont chers.....

A Toute la promotion Master II année 2013/2014.

Moussaoui Kheira





Dédicace

A mes parents qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études. Sans eux, je n'aurais certainement pas fait d'études longues .ce mémoire représente donc l'aboutissement du soutien et des encouragements qu'ils m'ont prodigués tout au long de ma scolarité. Qu'ils en soient remerciés par cette trop modeste dédicace.

A mon chère Marie Fethi.

A mes chères frères et sœurs Amine, Brahim mon prince, et mes sœurs Meriem, Fatima.

A toute ma grande famille Boudali et Boukraa. Et surtout la petite Aya.

A ma 2^{ème} mère : maman fatma et mon 2^{ème} père : Kada, A mes nouveaux frères et sœurs : Krimo, Mohamed, Malika, Jahida et la princesse Zoubida. A toute la famille Ziane.

A Tous mes amis en particuliers Amina, Fatima.Z, Kourat Fatma ainsi tout ceux que je connais de près ou de loin.

A ma besson spirituel mon binôme Kheira.

A Tous ceux qui me sont chers....

A Toute la promotion Master II année 2013/2014

Je dédie ce mémoire.

Boudali Somia



SOMMAIRE

| | |
|-----------------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
|-----------------------------|---|

Partie théorique

Chapitre I : Aperçu sur l'extraction liquide-solide

| | |
|--|---|
| I.1. Introduction..... | 3 |
| I.2. L'extraction liquide solide..... | 3 |
| I.3. Technique de séparation par adsorption..... | 4 |
| I.3.1. Définition del'adsorption..... | 4 |
| I.3.2. Adsorption physique..... | 4 |
| I.3.3. Adsorption chimique..... | 5 |
| I.3.4. Isotherme d'adsorption | 5 |
| I.3.5. Modélisation des isothermes | 5 |
| I.3.5.1. Modèle de Freundlich..... | 5 |
| I.3.5.2. Modèle de Langmuir..... | 7 |
| I.4. Facteurs influençant l'adsorption..... | 8 |

Chapitre II : Généralités sur les argiles

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction | 9 |
| II.2. Les argiles..... | 9 |
| II.2.1. Généralités..... | 9 |
| II.2.2. Définition..... | 9 |
| II.2.3. Structures des argiles | 12 |
| II.3. Les principaux adsorbants argileux..... | 13 |
| • La montmorillonite | 13 |
| • La kaolinite | 14 |
| • L'illite | 14 |
| • La bentonite | 14 |
| II.4. Propriétés et rôle des minéraux argileux | 15 |
| II.5. Barrières argileuses | 17 |

Chapitre III : Aspect théorique sur le nickel

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction | 19 |
| III.2. Définition | 19 |
| III.3. Propriétés physico-chimiques | 21 |

| | |
|--|----|
| III.4. Principes de production | 22 |
| III.5. Utilisation | 23 |
| III.5.1. Les alliages fer-nickel | 23 |
| III.5.2. Les alliages cuivre-nickel (cupronickels) | 23 |
| III.5.3. Les super alliages | 23 |
| III.6. Toxicité..... | 24 |
| III.7. Comportement du nickel | 24 |
| III.7.1. Dans les sols | 24 |
| III.7.2. Dans l'air | 25 |

Partie expérimentale

| | |
|---|----|
| Introduction | 26 |
| I. Réactifs utilisés | 26 |
| I.1. Réactifs | 26 |
| I.2. Appareils et instruments utilisés | 27 |
| I.3. Méthode de dosage : Titrages complexométriques | 27 |
| I.3.1. Principe..... | 27 |
| I.3.2. Propriétés des dosages complexométriques | 27 |
| I.4. Méthode d'expérimentation | 28 |
| I.4.1. Standardisation de la solution D'EDTA | 28 |
| I.4.2. Courbe d'étalonnage | 28 |
| I.4.3. Procédure d'adsorption | 29 |
| I.4.4. Etude paramétrique d'adsorption du Ni(II) sur la bentonite | 29 |
| I.4.5. Optimisation des paramètres de la sorption du Ni(II) sur la bentonite par l'application de la méthodologie des plans d'expériences | 31 |

Résultats et Discussions

| | |
|---|----|
| I. Propriétés physico-chimique de la bentonite utilisée..... | 33 |
| I.1. Composition chimique | 33 |
| I.2. Mesure du pH | 33 |
| I.3. Taux de l'humidité | 34 |
| I.4. Indice de gonflement libre | 34 |
| I.5. Détermination de la surface spécifique d'adsorption (ou indice d'adsorption du bleu de méthylène) | 34 |
| | |
| I.6. La capacité d'échange cationique (CEC) | 35 |
| II. Etude paramétrique de l'extraction liquide-solide du Nickel(II)..... | 36 |
| Introduction..... | 36 |
| II.1. Courbe d'étalonnage..... | 37 |

| | |
|--|-----------|
| II.2. Etude de l'effet du temps d'agitation | 38 |
| II.3. Effet de la vitesse d'agitation du mélange des deux phases | 39 |
| II.4. Effet de la concentration initiale en nickel (II)..... | 40 |
| II.5. Effet de la masse d'argile | 44 |
| II.6. Effet du pH initial de la phase aqueuse | 45 |
| II.7. Calcul de la distribution initiale des espèces aqueuses de Ni(II) | 46 |
| II.8. Etude thermodynamique d'adsorption | 46 |
| II.8.1. Effet de la température | 47 |
| II.8.2. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption..... | 47 |
| II.9. Effet de l'ajout du sel Na ₂ SO ₄ | 49 |
| III. Application du logiciel CHEAQS | 50 |
| III.1. Suivi du taux des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse avant l'extraction à différentes concentrations de Na ₂ SO ₄ | 50 |
| III.2. Illustration graphique des résultats..... | 52 |
| IV. Méthodologie des plans d'expériences | 54 |
| IV.1. Introduction | 54 |
| IV.2. Application du plan factoriel 2 ³ | 55 |
| IV.3. Interprétation | 58 |
| Conclusion générale | 60 |
| Bibliographie. | |

LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|------------------------|--|
| [A]_l | La concentration du soluté A dans la phase liquide |
| [A]_s | La concentration du soluté A dans la phase solide |
| A_{BM} | Aire couverte par une molécule de bleu de méthylène |
| A_v | Nombre d'Avogadro |
| b | Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant |
| C₀ | Concentration initiale de l'ion métallique. |
| C_e | Concentration de l'ion métallique en solution à l'équilibre |
| C.E.C | Capacité d'Echange Cationique |
| CHEAQS | Chemical Equilibrium in Aquatic System |
| CIRC | Centre International de Recherche sur le Cancer |
| D | Le coefficient de distribution (partage) |
| EDTA | Acide éthylènediamin tétra acétique. |
| FC | Facteur de conversion |
| K_c | Constante d'équilibre. |
| M_{sol} | Masse sol sec de la prise d'essai. |
| m | La masse du matériau (argile). |
| m_{BM} | Teneur en bleu dans la solution de titrage. |
| pH_i | pH initiale de la phase aqueuse. |
| pH_f | pH finale de la phase aqueuse. |
| q_e | La variation de la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant |
| q_m | La capacité d'adsorption à saturation. |
| R | Rendement. |

| | |
|-----------------------|--|
| R | Constante des gaz parfaits. |
| T | Température. |
| tpm | Tours par minute. |
| V | Volume de la solution. |
| V_a | Vitesse d'agitation. |
| V_{BM} | Quantité de bleu de méthylène adsorbé. |
| ΔH° | Enthalpie d'adsorption. |
| ΔS° | Entropie d'adsorption. |
| ΔG° | Enthalpie libre d'adsorption. |

LISTE DES FIGURES

| Figures | Titre | Page |
|------------------|--|-------------|
| Figure 1 | Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich | 6 |
| Figure 2 | Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir | 8 |
| Figure 3 | Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium et de magnésium ainsi que leur agencement en couche | 10 |
| Figure 4 | Représentation schématique des minéraux argileux | 11 |
| Figure 5 | Structure des argiles | 12 |
| Figure 6 | Echange cationique sur les sites argileux | 17 |
| Figure 7 | Molécule de bleu de méthylène; a) Structure chimique b) Volume rectangulaire | 34 |
| Figure 8 | Courbe d'étalonnage | 38 |
| Figure 9 | Evolution du rendement d'extraction de Ni(II) par la bentonite en fonction du temps | 39 |
| Figure 10 | Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du Ni(II). | 40 |
| Figure 11 | Effet de la concentration initiale du Ni(II) sur le rendement d'adsorption | 41 |
| Figure 12 | Isotherme d'adsorption | 42 |
| Figure 13 | Ajustement à la loi de Freundlich | 43 |
| Figure 14 | Ajustement à la loi de Langmuir | 43 |
| Figure 15 | Effet de la masse d'argile sur le rendement d'adsorption du Nickel(II). | 44 |
| Figure 16 | Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du Ni(II). | 45 |
| Figure 17 | Distribution des espèces aqueuses de Nickel en fonction du pH _i en milieu sulfate | 46 |
| Figure 18 | Effet de la température sur le rendement d'adsorption du Ni(II) | 47 |
| Figure 19 | Variation de $\ln K_C$ en fonction de $1/T$ | 48 |
| Figure 20 | Effet de la force ionique sur le rendement d'adsorption du Ni(II) | 50 |
| Figure 21 | Taux des espèces en fonction de $[Na_2SO_4]$ | 52 |
| Figure 22 | Taux des espèces Ni^{2+} et $Ni(SO_4)$ en fonction de $[Na_2SO_4]$ | 53 |
| Figure 23 | Taux d'espèce de $[Ni(SO_4)_2]^{-2}$ en fonction de $[Na_2SO_4]$ | 53 |

LISTE DES TABLEAUX

| Tableau | Titre | Page |
|-------------------|--|-------------|
| Tableau 1 | Surface spécifique et Capacité d'Echange Cationique (C.E.C) de quelques minéraux argileux | 16 |
| Tableau 2 | Etats d'oxydation les plus courants du Nickel | 20 |
| Tableau 3 | Généralités sur le nickel | 21 |
| Tableau 4 | Propriétés physiques du nickel | 21 |
| Tableau 5 | Propriétés chimiques du nickel | 22 |
| Tableau 6 | Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation | 31 |
| Tableau 7 | Conditions opératoires étudiés au plan d'expériences dans la sorption du Ni (II) par la bentonite | 32 |
| Tableau 8 | Composition chimique de bentonite commerciale (Exprimée en % du poids des oxydes) | 33 |
| Tableau 9 | Propriétés de la bentonite sodique de Maghnia | 36 |
| Tableau 10 | Le volume d'EDTA en fonction de la concentration du nickel(II) | 37 |
| Tableau 11 | Résultats de la cinétique d'adsorption | 38 |
| Tableau 12 | Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement | 40 |
| Tableau 13 | Résultats de la fixation du Nickel(II) sur la bentonite | 41 |
| Tableau 14 | Paramètres expérimentaux des isothermes de Freundlich et de Langmuir | 44 |
| Tableau 15 | Résultats de l'effet de masse d'argile sur le rendement d'adsorption du Ni(II) | 44 |
| Tableau 16 | Effet du pH sur le rendement d'adsorption | 45 |
| Tableau 17 | Effet de la température sur le rendement d'adsorption | 47 |
| Tableau 18 | Constantes thermodynamiques (Extraction du Ni(II)). | 49 |
| Tableau 19 | Effet de l'ajout de Na ₂ SO ₄ sur le rendement d'adsorption | 49 |
| Tableau 20 | Taux des espèces libres Ni (II) en fonction du [Na ₂ SO ₄] et du rendement | 51 |
| Tableau 21 | Taux des espèces Ni(SO ₄) _{aq} en fonction du [Na ₂ SO ₄] et du rendement | 51 |
| Tableau 22 | Taux des espèces [Ni (SO ₄) ₂] ²⁻ en fonction du [Na ₂ SO ₄] et du rendement | 51 |
| Tableau 23 | Récapitulatif des paramètres du plan factoriel | 54 |
| Tableau 24 | Rendements en fonction des variables X ₁ , X ₂ et X ₃ pour les 8 expériences | 56 |
| Tableau 25 | Rendement d'équilibre dans les conditions de l'expérience du milieu répétée | 58 |

Introduction générale

Introduction générale

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité, c'est le résultat de l'urbanisation croissante, de l'explosion démographique et surtout du développement des nombreuses activités industrielles et agricoles qui se sont particulièrement accélérée au cours du XIXe siècle. Parmi les différents types de pollution (organique, minérale, radioactive, ...), le problème posé par la pollution due aux métaux lourds est principal.

La toxicité due aux métaux lourds résulte d'un ensemble de phénomènes complexes mettant en jeu des substances néfastes pour le développement normal des organismes vivants. Cette toxicité peut être générée par de nombreux métaux présents dans l'eau à très faibles concentrations (inférieure au mg/L). En effet, même à des doses très faibles, les métaux sont dangereux en raison de leur persistance, de leur toxicité et de leur bioaccumulation [1].

Actuellement, un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, sont utilisées. Elles diffèrent les unes des autres et incluent, par exemple, l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide ...etc.

Parmi ces techniques, l'extraction liquide-solide sur laquelle repose cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées contenant des métaux lourds comme le cadmium, le plomb et le nickel.

Les argiles pourrait être des matériaux adsorbants alternatifs à la fois économiques et moins polluants. Ce sont des phyllosilicates à grandes capacités d'adsorption dues à leur grande surface spécifique [2].

L'objectif principal de notre travail consiste à réaliser une étude expérimentale de l'extraction liquide-solide du Nickel (II) en milieu sulfate par la bentonite.

Une étude expérimentale paramétrique a été menée dans le but de déduire les conditions optimales d'adsorption, les principaux paramètres étudiés sont le pH initial de la solution aqueuse contenant l'ion métallique, la concentration initiale du sulfate du nickel, la masse d'argile utilisée comme adsorbant, la vitesse d'agitation, la force ionique et la température.

Une étude d'identification et de quantification des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse contenant l'ion métallique, dans le cas de l'étude de l'effet de la force ionique, a été réalisée dans le but de déterminer les espèces chimiques ayant une influence sur le rendement du processus extraction liquide-solide.

L'étude expérimentale a été suivie par l'application d'un modèle mathématique afin de trouver une relation entre le rendement d'extraction avec trois paramètres à savoir le pH initial, la concentration initiale de la solution aqueuse sulfate du nickel et la masse d'argile. L'équation mathématique nous permettra de prévoir le rendement du processus d'adsorption dans les domaines des valeurs des paramètres étudiés.

Notre travail est finalisé par une conclusion générale où les principaux résultats trouvés sont mis en évidence.

Chapitre I

Aperçu sur l'extraction liquide - solide

I.1. Introduction :

L'extraction liquide - solide est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en générale aqueuse) vers une phase solide. Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide - liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbées sur une phase solide argile, résines ou zéolithe. La technique d'extraction liquide - solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide [3].

I.2. L'extraction liquide-solide :

L'extraction liquide-solide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un liquide, un ou plusieurs composants (liquide ou solide) mélangés à un solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction [4].

La complexité de la structure et la variabilité des composés à extraire (différents poids moléculaires, polarité, lien avec la structure, . . .) ont conduit à l'apparition d'une grande variété de technologies d'extraction.

Les principaux avantages de l'extraction liquide-solide sont [3] :

- Rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation, des phases, s'effectue par simple filtration)
- Plus de sélectivité par le large choix des phases solides (résines), d'extractants et de solvant .
- Plus économique (faible consommation de solvants),
- Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat.

Le soluté (A) se partage entre deux phases liquide et solide et l'équilibre suivant s'établit [5]:



$[A]_l$ et $[A]_s$ représentent les concentrations du soluté A dans la phase liquide et solide respectivement.

Le coefficient de distribution (partage) D est défini par la relation suivante :

$$D = [A]_s / [A]_l \quad (2)$$

I.3. Techniques de séparation par adsorption :

I.3.1. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes ou les molécules d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance et elle peut être définie autrement comme étant le phénomène d'enlèvement des molécules (ou d'atomes) d'une espèce gazeuse ou liquide par la surface d'un solide.

Elle résulte de la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de la matière de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide.

Les phases dites adsorbants sont des supports dont la surface est active par nature (silice, alumine, charbon, polymères poreux) et les solutés y sont retenues essentiellement par adsorption. Actuellement, la silice est encore la phase (polaire) non greffée la plus utilisée.

On distingue deux types d'adsorption [6]:

I.3.2. Adsorption physique :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface.

I.3.3. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

I.3.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [7].

Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- de choisir l'adsorbant qui conviendra le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [8].

La méthode la plus couramment utilisée, pour représenter les données d'équilibre d'adsorption d'un soluté par un adsorbant donné est la mesure de l'isotherme d'adsorption qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbé (q_e) par unité de masse d'adsorbant en fonction de sa concentration à l'équilibre (C_e), et qui correspond au partage du soluté entre la phase liquide et la phase solide.

I.3.5. Modélisation des isothermes

De nombreuses modélisations sont utilisées pour décrire analytiquement les courbes d'isotherme d'adsorption, les plus utilisées sont celles des Freundlich et de Langmuir [9,10].

I.3.5.1. Modèle de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (figure 1). Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la

surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [11] :

$$q_e = K C_e^n \quad (3)$$

Où :

q_e : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

K et n : constantes.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (4) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K et n .

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \quad (4)$$

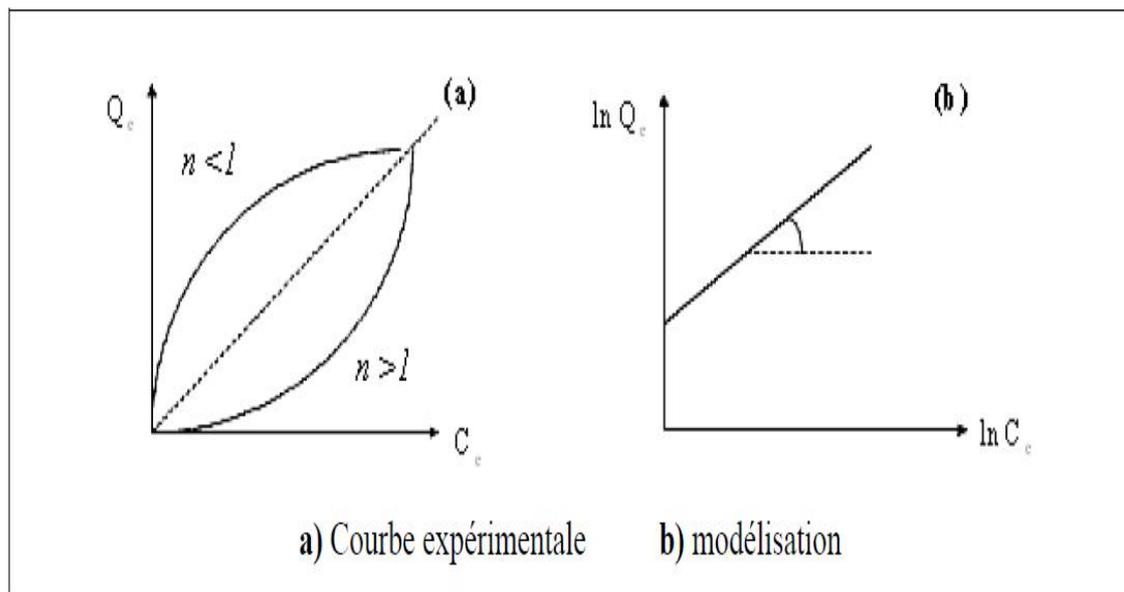


Figure 1: Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich

I.3.5.2. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes : [12]

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- l'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante : [13]

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (5)$$

Avec : q_m : la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), et b : constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (6) en $1/q_m$ en fonction de $1/C_e$ permettent de déterminer q_m et b .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{c_e} \quad (6)$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure 2). Les valeurs des constantes **a** et **b** peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (B) de cette figure.

La valeur de **a** peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par $q_e = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

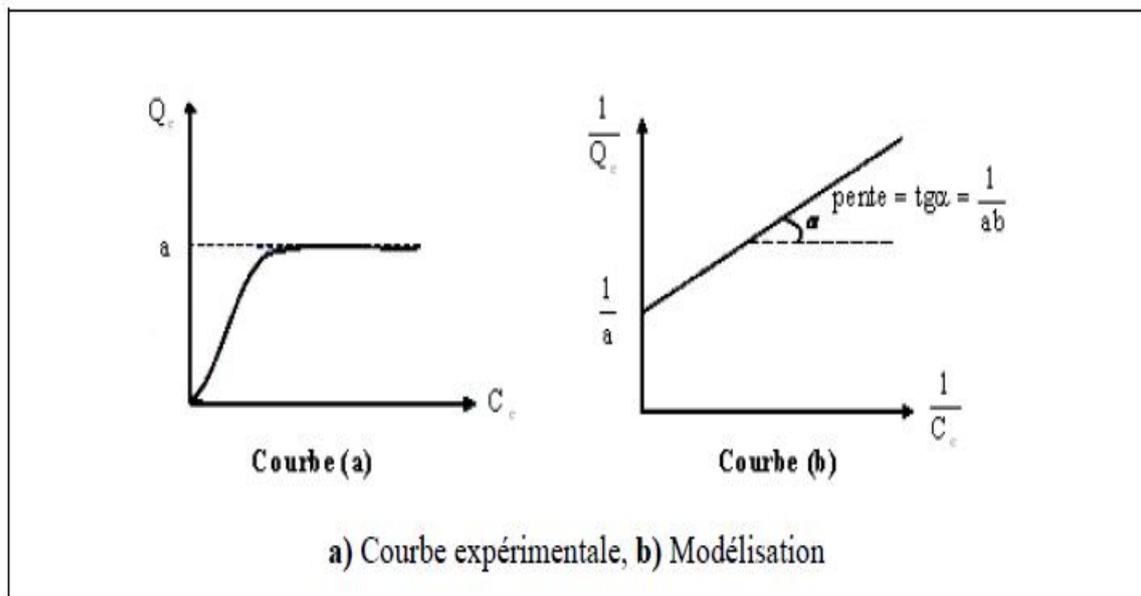


Figure 2 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

I.4. Facteurs influençant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ceci est dû à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficile à interpréter. Parmi les facteurs on cite [14] :

- la concentration
- la température
- pH
- la vitesse d'adsorption
- la nature de l'adsorbant
- la nature du solvant
- la nature de l'adsorbat

Chapitre II
Généralités sur les argiles

II.1. Introduction :

Les argiles présentent un intérêt croissant car leurs applications industrielles ne cessent de se diversifier. L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite", largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels. Sous sa forme pâteuse ou à l'état de poudre, ce type d'argile est employé dans la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels, ménagers (géomembranes bentonitiques) et radioactifs (barrières ouvragées, poudre compactées). La bentonite est utilisée également dans l'industrie agroalimentaire et dans la composition des produits cosmétiques et pharmaceutiques... [15].

II.2. Les Argiles**II.2.1. Généralités :**

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles.

II.2.2 Définition :

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique. Une argile peut être définie en fonction de critères minéralogiques et granulométriques :

a) Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silicoalumineuses, constituées de variétés de minéraux très fins. Les constituants fondamentaux de cette roche sont les phyllosilicates en plus de divers autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes, ... etc [16, 17].

Les éléments Si-O des argiles se disposent selon une géométrie hexagonale typique qui donne lieu à une séquence appelée tétraédrique (Te). Dans cette séquence, chaque tétraèdre partage trois

de ses sommets avec trois autres tétraèdres. De la même manière, les éléments Al-O forment d'autres séquences qui se disposent en forme de petits feuillets octaédriques (Oc) (Figure 01).

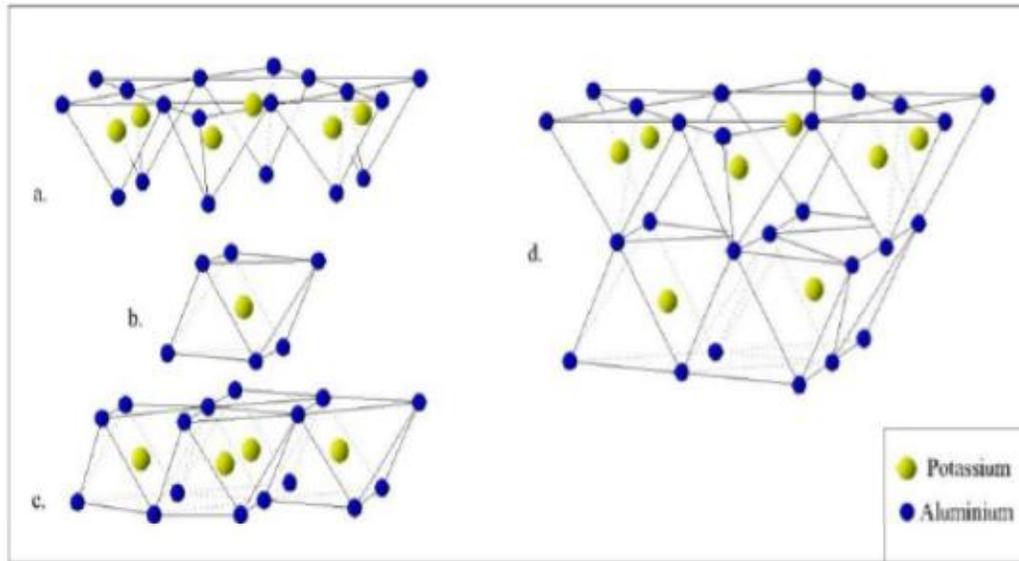


Figure 3 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium et de magnésium ainsi que leur agencement en couche

L'union de ces deux types de feuillets par des liaisons Si-O-Al conduit à la formation de structures complexes appelées couches [16, 17]. Ainsi, la structure des argiles est formée généralement d'un empilement de feuillets séparés les uns des autres par des espaces interfoliaires. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire forme l'unité structurale du minéral [16].

Selon la disposition des feuillets, deux types d'empilements peuvent être distingués (Figure 3). Le cas le plus simple est celui où la couche est formée de deux feuillets, l'un Te et l'autre Oc, c'est le type 1:1. L'autre cas est celui où les feuillets sont disposés de la manière suivant Te-Oc-Te, ce type est noté 2 :1 [16, 17].

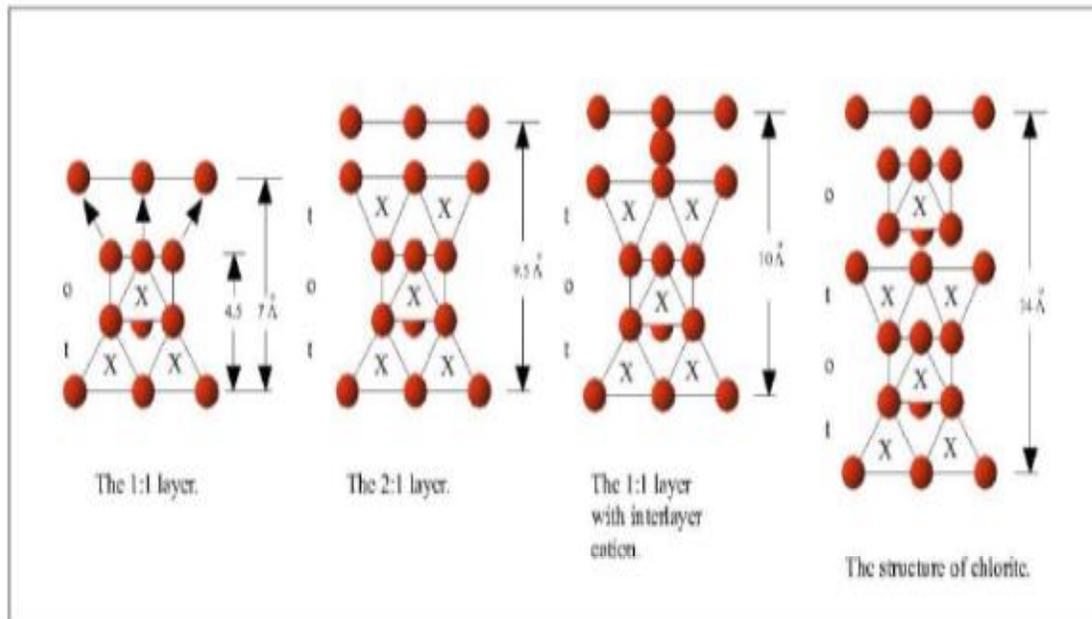


Figure 4 : Représentation schématique des minéraux argileux

b)- Du point de vue granulométrique, en pédologie et mécanique des sols, une argile (ou fraction argileuse d'un sol) est définie comme étant la fraction inférieure à 2 microns. Cependant, dans tout matériau argileux, les fractions granulométriques supérieures (de 2 à 20 microns) contiennent également des minéraux argileux (phyllosilicates : mica, chlorite, vermiculite).

Dans un minéral argileux, deux feuillets successifs sont séparés les uns des autres par un espace interfoliaire. Cet espace peut être vide (talc, pyrophyllite) ou être occupé par des cations secs (micas), par des cations plus ou moins hydratés (vermiculites et smectites) ou par une couche complémentaire (chlorite).

L'ensemble, feuillet plus espace interfoliaire, constitue l'unité structurale dont l'épaisseur est mesurée en Angstrom ; cette distance fondamentale est comprise entre 7 et 17 Å dans le cas des minéraux argileux simples. Dans le cas d'interstratifiés, la composition, l'organisation et le nombre de feuillets ainsi que l'épaisseur fondamentale sont variables.

Les liaisons existantes entre les feuillets sont considérées de type ionique et sont par conséquent très fortes, contrairement aux liaisons qui agissent entre les couches et qui sont assimilées à des liaisons hydrogénées ou de Van Der Waals [17].

Ces liaisons permettent de distinguer entre les différents types d'argiles et conditionnent leurs propriétés chimiques et physiques [16]. En effet, elles permettent de déterminer la distance de base (distance entre la base d'une couche et celle de la couche suivante). Ainsi, plus les forces unissant les couches sont faibles, plus l'argile ne tend à se cliver présentant l'aspect typique en « écailles » [17]. Aussi, ces liaisons influencent la tendance de la structure des argiles à se dilater en présence de certains liquides, notamment l'eau, qui par infiltration entre les couches, conduit au phénomène de gonflement, phénomène propre aux argiles [17].

On distingue deux classes d'argiles en fonction de leur capacité d'adsorption [16] :

- Les argiles gonflables : cette classe se scinde en deux groupes, les smectites (Montmorillonite, saponite, hectorite et beidillite) et la vermiculite.
- Les non gonflables : dans cette classe, on distingue trois types d'argiles qui sont l'illite, le chlorite et la kaolinite.

Les argiles gonflables présentent un grand pouvoir adsorbant et accueillent un volume d'eau beaucoup plus important lors de leur hydratation par comparaison aux argiles non gonflables [16].

II.2.3 Structures des Argiles :

Les argiles sont des charpentes aluminosilicate de structure en feuillets complexes superposés à trois couches: une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. La structure des argiles est donnée dans la figure 5.

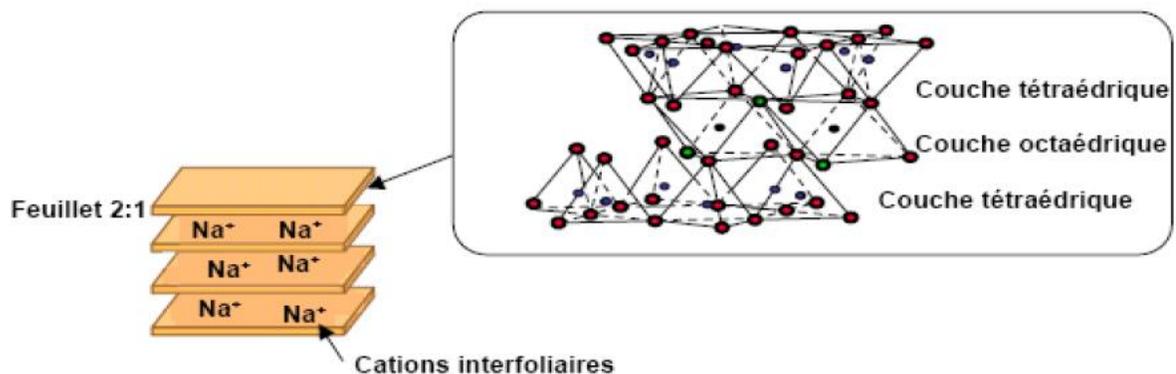


Figure 5 : Structure des argiles

L'écartement entre les feuillets d'argiles peut être modulé car les cations interfoliaires (généralement le sodium Na^+) peuvent être échangés par d'autres cations.

Parmi les applications industrielles des argiles, nous avons:

- La fabrication des briques, tuiles et poterie dans l'industrie céramique;
- L'utilisation en industrie pharmaceutique et cosmétique: comme antiseptiques, gommages et masques. Les argiles soulagent les douleurs et cicatrisent les blessures.
- La dépollution des eaux et des sols : par le piégeage des cations de métaux lourds (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , ...etc.);
- L'utilisation dans l'adsorption : les argiles peuvent être utilisées comme adsorbants en phase aqueuse pour l'élimination des matières organiques et des métaux lourds dans les eaux résiduaires des industries [18].

II.3 Les principaux adsorbants argileux :

Les argiles les plus fréquemment étudiés en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [16,17].

➤ La montmorillonite :

Argile de type (2:1) et de structure $(\text{M}(\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_{5/3}\text{Mg}_{1/3}\text{Na}_{1/3}(\text{OH})_2))$ avec «M = Na, K ou Ca », elle se caractérise par d'importants phénomènes de dilatations et de substitutions isomorphes et est très répandue dans les sols [19]. La montmorillonite est une smectite dioctraédrique où l'ion Na^+ joue le rôle de cation neutralisant de la charge induite par les phénomènes de substitution partielle soit du cation Al^{3+} octaédrique par Mg^{2+} ou Fe^{2+} soit du Si^{4+} tétraédrique par Al^{3+} [17, 20].

Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes [16]:

- ❖ Les cohésions entre les feuillets sont faibles. Le clivage est aisé et spontané dans l'eau et par conséquent, il se produit une grande dispersion.
- ❖ Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les uns des autres en causant le gonflement des argiles.
- ❖ La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à 800 m²/g, ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.
- ❖ La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion OH^- .

➤ **La kaolinite :**

C'est une argile de type (1:1) et de structure $(Al_2Si_2O_5)$. Le feuillet de kaolinite résulte de la liaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique, la liaison se faisant par les atomes d'oxygène. La particule de kaolinite est formée d'un empilement de ces feuillets, de l'ordre d'une centaine. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène relativement fortes qui empêchent le phénomène de dilatation et font de sorte que la distance de base ait une valeur faible de l'ordre de 7,2 Å. Par conséquent il en résulte que :

- L'empilement est difficile à dissocier
- Le minéral est stable et l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets ni provoquer un gonflement ou un retrait des particules.

Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide [17].

➤ **L'illite :**

Cette argile est une phyllosilicates de type (2:1). C'est un matériau de transition entre les micas muscovitiques et la montmorillonite. L'illite est une argile très répandue dans les sols et est un précurseur des minéraux tel que la vermiculite et les smectites. Elle se transforme dans la couche intermédiaire par substitution des cations non échangeables avec des cations hydratés échangeables [17].

➤ **La bentonite :**

C'est une argile en partie amorphe avec une composition variable. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite, mais d'autres minerais d'argile telles que l'illite et la kaolinite peuvent être présents, aussi bien qu'une quantité variable de minerais détritiques non-argileux. Bien que certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minerais non argileux est très rarement en dessous de dix pour cent. La cristobalite est fréquemment présente en bentonite. La composition de la montmorillonite elle-même change d'une bentonite à l'autre, dans son treillis ou en forme d'ions échangeables. En conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre [17].

Les bentonites ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable [21], la réaction d'échange étant stœchiométrique.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie).

Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc.) [22].

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [19].

Avant leurs applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques, les plus fréquentes, sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Les principaux pays producteurs sont les Etats-Unis (environ 4 millions de tonnes par an) la Grèce et l'Allemagne. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [23].

II.4. Propriétés et rôle des minéraux argileux :

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules (tableau 1). Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau- argile devient plastique puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait.

Tableau 1 : Surface spécifique et Capacité d'Echange Cationique (C.E.C) de quelques minéraux argileux [24]

| Minéral | Surface interne (m ² /g ⁻¹) | Surface externe (m ² /g ⁻¹) | Surface totale (m ² /g ⁻¹) | 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 | 0 | 100-175 | 100-175 | 10-40 |

D'après les données de ce tableau, la surface spécifique semble être un paramètre important dans la caractérisation précise d'une famille d'argiles. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevé.

Par ailleurs, les argiles confèrent au sol sa structure et ses propriétés mécaniques. Elles sont associées aux autres composants et constituent les complexes argilo-humiques (ou organo-minérales) ; leur teneur peut atteindre 50%. Elles sont généralement à l'état floclé par l'action des ions Ca²⁺ et H⁺ ce qui donne au sol ses qualités agronomiques d'où une bonne aération entre les agrégats, retrait modéré à la dessiccation et bonne perméabilité à l'air et l'eau.

En revanche, les sols dont les argiles sont dispersées et non floclées, présentent des caractères défavorables à la culture : mauvais état structural, mauvaise circulation de l'air et de l'eau, retrait important à la dessiccation, forte adhérence aux outils travaillant le sol.

Les inconvénients se trouvent dans les sols saturés par l'ion sodium, comme dans les polders; leur mise en culture exige au préalable un lessivage du sol par les eaux douces, de façon à éliminer le Na⁺ qui est remplacé par l'ion Ca²⁺ fourni sous forme de sulfate (gypse) [24,25].

Les minéraux argileux sont donc susceptibles de capter d'importantes quantités de cations présents dans une phase aqueuse mise en leur contact. Ce phénomène de rétention est appelé phénomène d'échange cationique [16].

Les cations échangeables les plus rencontrés sont Ca²⁺, Mg²⁺, H⁺, K⁺, NH₄⁺, Na⁺, Cu²⁺, ... Lors d'un phénomène d'échange cationique, ces cations se situent au niveau des espaces interfoliaires ainsi que sur les surfaces externes des argiles (Figure 6) [16].

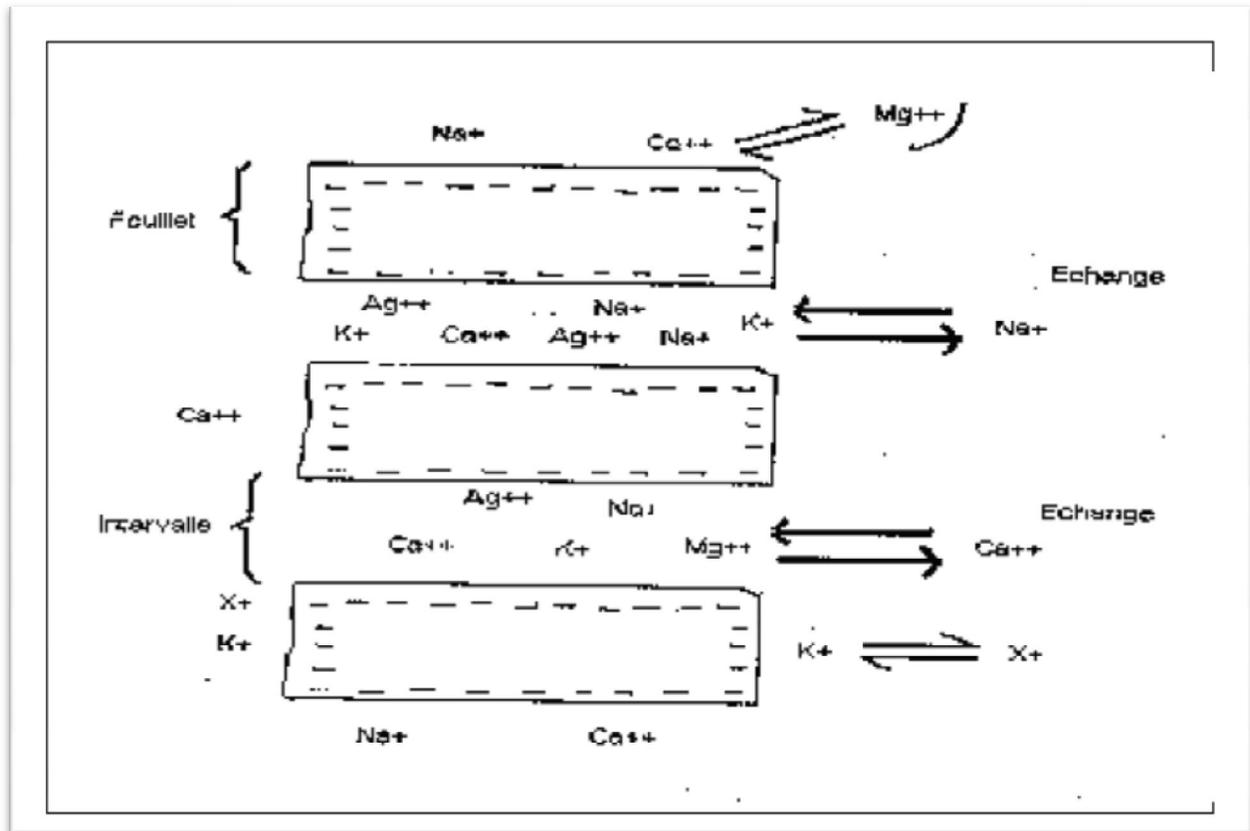


Figure 6 : Echange cationique sur les sites argileux

II.5. Barrières argileuses :

Les matériaux argileux naturels ou de substitution, améliorés ou non, destinés à être utilisés en barrières argileuses ouvragées, doivent présenter certaines caractéristiques leur permettant de remplir leurs fonctions dans des conditions satisfaisantes. Ces caractéristiques doivent être définies sur la base de ces fonctions.

- ❖ Les caractéristiques des matériaux pour barrières argileux ouvragées, concernent : la nature et les propriétés des matériaux argileux en particulier la capacité à développer des échanges d'ions et ainsi de constituer un environnement qui permet d'adsorber les polluants durant une période plus au moins longue ou même de les relarguer,
- ❖ la perméabilité dont la valeur dépend de l'usage en barrière étanche ou couverture;
- ❖ l'ouvrabilité, c'est-à-dire la capacité à être mis en œuvre correctement sans recours à des techniques exceptionnelles et dans les conditions météorologiques locales,
- ❖ la tenue mécanique (compressibilité, résistance,...), y compris la résistance à l'érosion,

- ❖ la stabilité dans le temps, en particulier la résistance aux actions des lixiviats et à celles des eaux sous-jacentes (dans le cas d'utilisation en couche d'isolation) ou des gaz (dans le cas d'utilisation en couche d'étanchéité) et, éventuellement, au séchage.

Ces caractéristiques sont fonction de [26] :

- ❖ la nature du matériau (granulométrie, composition minéralogique, CEC, cations échangeables, pH, composition chimique : Fe, Mn, S, matière organique),
- ❖ l'homogénéité à l'échelle de l'exploitation,
- ❖ la possibilité d'amélioration ou d'homogénéisation,
- ❖ l'état initial et la mise en œuvre (compactage, humidité,...),
- ❖ la nature des fluides susceptibles d'être mis en contact.

Chapitre III

Aspect théorique sur le nickel

III.1 Introduction :

L'utilisation du Nickel est très ancienne, et l'on peut le remonter jusqu'à 3500 av. J.-C. Des bronzes trouvés en Syrie possèdent une teneur en Nickel jusqu'à 2 %. Toutefois vu que le minerai de nickel était souvent confondu avec celui d'argent, sa connaissance et ses usages ne seront développés que bien plus tard. La niccolite, minerai de Nickel, était très appréciée pour sa capacité à colorer le verre en vert. En 1751, le Baron Axel Frederik Cronstedt essaya d'extraire du cuivre de ce Kupfernickel, « cuivre du diable », et obtint à la place un métal blanc qu'il appela Nickel [27].

C'est en 1751 que le chimiste Axel Frederick Cronstedt, élève de G. Brandt (découvreur du cobalt) isole et décrit le premier échantillon d'un nouveau métal auquel il attribue le nom de nickel. Dans les mines suédoises et allemandes, "nickel" désignait dans le jargon des mineurs des esprits malins sensés corrompre les minerais en leur donnant une couleur verte et l'apparence de dérivé du cuivre [28].

L'utilisation du Nickel dans les aciers utilisés pour les blindages lors de la Seconde Guerre mondiale a pu entraîner chez les divers belligérants des restrictions dans son utilisation dans les pièces de monnaie.

Signalons que le Nickel a fait la fortune de la Nouvelle-Calédonie, le territoire possédant à lui tout seul environ 30 % des réserves mondiales, découvertes par l'ingénieur Jules Garnier en 1864 [27].

Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français Garnier et Heurtaux découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie.

Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900, notamment le procédé Mond et le procédé INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés : les procédés hydrométallurgiques (lixiviations acides ou basiques) [28].

III.2 Définition :

Le nickel, de symbole Ni, est un élément métallique de numéro atomique 28. Associé au fer, il constitue le noyau de la terre. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfures.

Le nickel occupe le huitième groupe de transition avec le fer et le cobalt. Sa masse atomique est de 58,71. Il est représenté sur notre planète par 5 isotopes stables : ^{58}Ni (68,25 % des atomes), ^{60}Ni (26,10 %), ^{61}Ni (1,15 %), ^{62}Ni (3,60 %), ^{64}Ni (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés [29]. Le nickel est le 22^e élément le plus courant dans la croûte terrestre.

C'est un métal de couleur blanc argente, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome.

La chimie de coordination du nickel regroupe une grande variété de ligands mono et polydentate, susceptibles de former des complexes avec le métal oxyde.

Les états d'oxydation du nickel sont multiples et peuvent aller du degré 0 au degré IV. Il faut toutefois noter que les états d'oxydation I et II ont été cités dans la littérature. Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré II. C'est ce composé que nous étudierons par la suite. Le tableau 2, ci-dessous, résume les données concernant les états d'oxydation du nickel et présente quelques exemples de complexes.

Tableau 2 : Etats d'oxydation les plus courants du Nickel [30]. R est un groupement alkyl.

| Degré d'oxydation du nickel | Exemple de complexes |
|-----------------------------|--|
| 0 | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ |
| + 1 | $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ |
| + 2 | $[\text{Ni}(\text{Cl}_4)]^{2-}$ |
| + 3 | $[\text{NiS}_3(\text{PR}_3)_2]$ |
| + 4 | $[\text{NiF}_6]^{2-}$ |

L'état d'oxydation II correspond au degré pour lequel la couche d comporte 8 électrons (d^8). Pour cet état, les coordinences 4, 5 et plus particulièrement 6 sont fréquemment rencontrées.

La coordinence 4 est relativement courante avec une géométrie tétraédrique ou plan carré. Les complexes tétraédriques sont le plus souvent, fortement colorés, bleu ou vert. Pour des ligands halogènes tels que Cl^- , Br^- et I^- , les bandes d'absorption sont respectivement situées à 4090, 3790 et 3820 cm^{-1} .

Les complexes de géométrie plane carrée sont, quant à eux, généralement de couleur jaune, rouge ou marron.

La coordinence 5 se rencontre souvent avec des ligands de type donneur tel que N^- ou P^- , formant ainsi des polychélates.

La coordinence 6 est la plus commune des géométries pour le nickel à l'état d'oxydation II. La valeur de l'énergie, entre les orbitales t_{2g} et e_g , due à la dégénérescence des orbitales d varie en fonction du type de ligand associé. Pour $Ni(H_2O)_6^{2+}$ la fréquence correspondant à la transition d-d qui est de 8500 cm^{-1} et passe à 10750 cm^{-1} pour $Ni(NH_3)_6^{2+}$ [31].

III.3. Propriétés physico-chimiques :

Les propriétés physico-chimiques du nickel sont récapitulées dans le tableau suivant

Tableau 3 : Généralités sur le Nickel.

| | |
|---------------------|-------------------------------|
| Nom | Nickel |
| Symbole | Ni |
| Numéro atomique | 28 |
| Groupe | 8b - élément triadique du fer |
| Aspect | Argenté |
| Etat à 20°C | Solide |
| Molécule typique | NiO |
| Découvert par | Cronstedt |
| Année de découverte | 1751 |
| Racine du nom | Kopparnickel - faux cuivre |

Tableau 4: Propriétés physiques du Nickel.

| | |
|-------------------------------------|------|
| Point de fusion (°C) | 1453 |
| Point d'ébullition (°C) | 2732 |
| Masse volumique (g/cm^3) | 8.9 |
| Abondance (%) | 0.01 |

Tableau 5 : Propriétés chimiques du Nickel.

| | |
|---------------------------------------|--|
| Symbole | Ni |
| Valences | (+2), (+3) |
| Groupe | 8b - élément triadique du fer |
| Numéro atomique | 28 |
| Masse atomique (g.mol ⁻¹) | 58.71 |
| Molécule courante | NiO |
| Exemples de molécules | <ol style="list-style-type: none"> 1. NiO - oxyde de nickel 2. Ni₃S₂ - sulfite de nickel 3. NiSb - Nickel antimoine 4. NiAs - Nickel Arsenic |
| Electronégativité | 1.8 |

III.4 Principes de production :

Le nickel est obtenu principalement à partir de minerais de nickel sulfurés (pyrrhotite nickeliferreuse, pentlandite, chalcopyrite) dans lesquels sont également présents le fer et le cuivre. Le minerai est broyé, enrichi par flottation et séparation magnétique suivie d'un grillage et d'une fusion. La matte obtenue est ensuite traitée par un procédé pyrométallurgique (grillage de l'oxyde et réduction en métal) ou hydro métallurgique (formation d'une solution de sel de nickel et réduction en métal).

Le nickel brut obtenu peut ensuite être purifié par une méthode électrolytique ou par un procédé dans lequel le métal brut et l'oxyde de carbone réagissent pour former du nickel carbonyle qui se décompose sélectivement d'abord en nickel et monoxyde de carbone puis dans des délais plus longs en carbonyles des autres éléments présents. Ce procédé. Permet d'obtenir du nickel pur plus de 99,9 %. Le nickel carbonyle est formé par réaction du monoxyde de carbone avec de la poudre de nickel, L'acétate de nickel est produit par réaction de l'oxyde noir de nickel avec l'acide acétique. Le chlorure de nickel est formé par réaction de l'acide chlorhydrique avec le nickel. Le nitrate de nickel est obtenu par réaction entre l'acide nitrique fumant et le nitrate de nickel hexahydraté [27].

III.5 Utilisation:

Le nickel entre dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques. En dehors des aciers inoxydables (qui n'appartiennent pas à la famille des alliages de nickel mais à celle des aciers), les alliages de nickel peuvent être classés en trois catégories :

III.5.1 Les alliages fer-nickel :

Ils sont utilisés pour leurs propriétés physiques, parfois étonnantes. Par exemple, l'invar, alliage fer-nickel contenant 36 % de nickel (FeNi36), est quasiment non dilatable en dessous de 200 °C. Il y est utilisé en cryogénie (cuve des navires méthaniers), en physique des lasers (éléments de structure) ou dans les écrans de téléviseurs cathodiques ("shadow mask"). Les propriétés physiques des alliages fer-nickel mises à profit sont les propriétés magnétiques (alliages à forte perméabilité magnétique, alliages à bas point de Curie, alliages magnétostrictifs), élastiques (alliages à très faible coefficient thermoélastique), ainsi que leurs extraordinaires propriétés de dilatation (alliages non dilatables ou à dilatation contrôlée)

III.5.2 Les alliages cuivre-nickel (cupronickels) :

Ils présentent une très bonne résistance à la corrosion en milieu acide ou marin, ainsi qu'une bonne aptitude à la mise en forme et au soudage.

III.5.3 Les super alliages :

C'est ainsi qu'on appelle une famille d'alliages de composition complexe, à base de nickel (ou de cobalt), présentant une excellente résistance à la corrosion sèche à haute température et de très bonnes propriétés mécaniques (limite élastique élevée, résistance au fluage). Ce sont des matériaux de choix pour les turboréacteurs (aéronautique) et certaines chaudières. Le développement de ces alliages a accompagné celui des moteurs d'avion depuis le milieu du XXe siècle.

Les sels de nickel (hydrocarbonate, chlorure, sulfate...) sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique, la catalyse, la galvanoplastie.

Le nickel est aussi utilisé dans la cathode des piles alcalines nickel-dioxyde de manganèse, et des accumulateurs alcalins nickel-cadmium, nickel-métal hydrure et nickel-zinc.

Cordes de guitare électrique : le nickel est utilisé pour certains types de cordes.

Il est utilisé en bijouterie avec de l'or afin d'obtenir une meilleure tenue mécanique ainsi que des couleurs originales. Ainsi du cuivre, du nickel et de l'or donne de l'or jaune ou rosé et de l'or et nickel donne de l'or blanc [27].

III.6 Toxicité :

Le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) classe le nickel dans les substances possiblement cancérogènes pour l'homme. L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles [32,33].

Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. Plus de 12 % de la population y est allergique, dont une majorité de femmes. La réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquée par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires Vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc.). Pour cette raison, le nickel a été exclu de l'alliage utilisé pour les nouvelles pièces de monnaie européennes. Il y a des polémiques sur l'utilisation du nickel dans les amalgames dentaires [27].

III.7 Comportement du nickel :

III.7.1 Dans les sols:

Bien plus que la teneur totale, la spéciation et l'état physico-chimique du nickel sont des paramètres essentiels. Considérer afin d'évaluer son comportement dans l'environnement et en particulier sa biodisponibilité. Ainsi, le nickel incorporé. Dans certains réseaux minéraux peut se révéler inerte. Dans les sols, les principales formes du nickel, et en particulier Ni OH^+ , sont adsorbées. la surface d'oxydes amorphes de fer, d'aluminium ou de manganèse et dans une moindre mesure. La surface de minéraux argileux. La mobilité du nickel augmente aux pH faibles, alors que l'adsorption sur certains composés adsorbants du sol peut devenir irréversible en milieu alcalin. Si le pH est le paramètre influent le plus la mobilisation du nickel dans les sols, il faut également tenir compte de la concentration en sulfates (qui réduisent l'adsorption du nickel par complexation) et de la surface spécifique des oxydes de fer présents dans le sol. La présence de cations tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} entraînent également une diminution de l'adsorption du nickel sur les composés du sol, résultat de phénomènes de compétition [27].

III.7.2 Dans l'air :

Le nickel émis dans l'atmosphère par des sources anthropiques l'est principalement sous forme d'aérosols, ce qui couvre une très large gamme de taille de particules : 5,4 μm seraient le diamètre moyen des particules d'origine anthropique contenant du nickel.

Les émissions de centrales électriques sont associées. Des particules de plus petite taille que celles émises par des fonderies. Les particules contenant du nickel peuvent atteindre des demi-vies de l'ordre d'une semaine à un mois. Des données de terrain confirment que le nickel peut être transporté via le compartiment atmosphérique sur de très longues distances. La nature du nickel présent dans des particules d'origine anthropique varie selon l'origine de ces particules. Ainsi, les émissions de nickel issues de la combustion d'huiles se présentent principalement sous forme de sulfates. Les cendres volantes provenant de la combustion du charbon contiennent majoritairement du nickel sous forme d'oxydes complexes de fer. L'extraction minière et la fonte du minerai de latérite [27].

Partie expérimentale

Introduction :

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que des méthodes d'analyses utilisées.

Ce travail comporte deux parties :

- L'étude expérimentale de l'adsorption de Ni(II) à partir d'une solution aqueuse en milieu de sulfate par la bentonite commercialisée de Maghnia.
- L'optimisation des paramètres de la fixation du Ni(II) sur la bentonite par l'application de la méthodologie des plans d'expériences.

Une étude paramétrique a été menée afin de déduire l'effet de chaque paramètre sur le rendement d'adsorption du Ni(II) sur l'argile.

Les paramètres étudiés sont les suivants :

- Le temps d'agitation,
- La vitesse d'agitation,
- La concentration initiale de la phase aqueuse en Ni(II),
- La masse de l'argile,
- Le pH initial de la solution aqueuse de sulfate du nickel,
- La température,
- La force ionique,

La quantité de Ni(II) présente dans la phase aqueuse est quantifiée par dosage volumétrique.

I. Réactifs utilisés

I.1 Réactifs

Les réactifs et solvant utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont :

- Bentonite purifié.
- Sulfate de nickel ($\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$) ; (Aldrich).
- Solution tampon commercialisée (pH=10) ; (Riedel-Dehaen)
- Ethylène-Diamine-Tétra-Acétique (EDTA).
- Indicateur coloré murexide.
- Acide sulfurique (H_2SO_4).Merck
- Sodium (NaOH).
- Sulfate de Sodium (Na_2SO_4).

I.2 Appareils et instruments utilisés

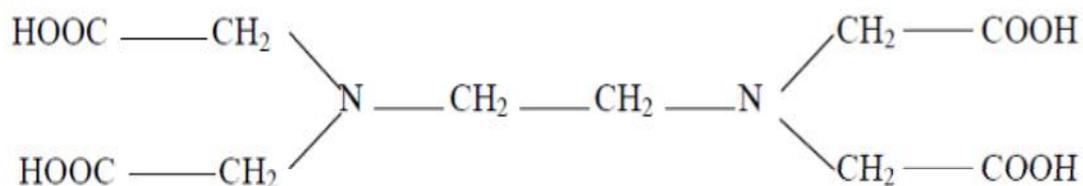
- Agitateur magnétique (HAIER).
- Balance analytique (KERN ABS).
- pH-mètre type (HANNA instruments).

I.3 Méthode de dosage : Titrages complexométriques

I.3.1 Principe

Les titrages complexométriques sont des méthodes titrimétriques basées sur la formation de complexes. Ces complexes sont constitués d'un ion central et de particules (chargées ou neutres) appelés ligands ou coordinats. Les ligands, couramment utilisés pour effectuer le dosage des cations, doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison avec l'ion central. Le nombre de liaisons qu'un cation peut former avec des donneurs d'électrons est son nombre de coordination [34, 35].

La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs, notamment : la nature du métal central et du ligand et de la composition du milieu (pH, solvant, ions étrangers, etc...). Les acides amino-carboxyliques sont d'excellents agents complexants, le plus utilisé d'entre eux est l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) représenté par Y (forme anionique Y^{4-})



Cette molécule possède six sites potentiels de liaison avec un ion métallique : les quatre groupements carboxyliques et deux groupements amines. L'EDTA est donc un ligand hexavalent [36].

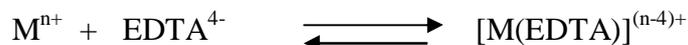
I.3.2 Propriétés des dosages complexométriques :

La formation de complexes avec l'EDTA (et quelques autres ligands polydentés) peut être utilisée pour le dosage des cations métalliques.

Les propriétés décisives sont [37]:

1) Les complexes $[M(EDTA)]^{(n-4)+}$ sont très stables; l'équilibre est déplacé à presque 100 % du côté des produits.

2) Les complexes doivent être labiles et l'équilibre s'établit donc rapidement.



3) La stœchiométrie de tous les complexes est bien définie, $M^{n+} / EDTA^{4-} = 1/1$, car le ligand $EDTA^{4-}$ occupe toutes les places de coordination du métal.

4) Des indicateurs sont utilisés pour rendre visible le point d'équivalence. Il s'agit de colorants qui forment aussi un complexe avec le métal et qui sont libérés au point d'équivalence, lorsque la totalité du métal est lié à l' $EDTA^{4-}$.

Le complexe "M-indicateur" a une coloration différente de l'indicateur libre (analogie avec les indicateurs acide/base où le virage au point d'équivalence est dû à la transformation de "H - indicateur" en "indicateur").

Remarque : Les pKa de composé H_4EDTA sont : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,2. Il y a donc concurrence entre les H_3O^+ et les ions métalliques M^{n+} pour se lier au ligand $EDTA^{4-}$. Par conséquent, la stabilité des complexes $[M(EDTA)]^{(n-4)+}$ dépend fortement du pH.

Les dosages complexométriques se font donc dans une solution tamponnée.

I.4. Méthode d'expérimentation :

I.4.1. Standardisation de la solution D'EDTA :

Avant d'effectuer le dosage du nickel (II) par l'EDTA, il faut que ce dernier soit standardisé par titration en utilisant le sulfate de nickel.

On prépare une solution d'EDTA à la concentration de 10^{-2} M.

On met dans un bêcher 50 ml de $NiSO_4$ à la concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ M à laquelle on ajoute 2.5ml d'une solution tampon de pH = 10 et deux gouttes de muréxide.

On porte le tout à 40°C, le mélange est dosé par l'EDTA, la titration est arrêtée lorsqu'on observe le virage de la couleur du rose vers le marron [38].

I.4.2. Courbe d'étalonnage

Nous avons réalisé par dosage complexométrique la courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du nickel(II) dans la phase aqueuse après extraction.

Cette méthode consiste à titrer le nickel par l'EDTA disodique déshydraté.

Pour déceler le virage lors du titrage d'une solution aqueuse contenant du nickel, nous avons utilisé comme indicateur coloré le murexide.

On prépare des dilutions de solutions de sulfate de nickel de 10 ml chacune et on les dose avec la solution d'EDTA déjà standardisée en présence de murexide (2 gouttes), et d'un volume de 2 ml de solution tampon (pH = 10).

La fin de titration a lieu lorsque la couleur vire du jaune doré au violet clair [38].

Le pH des solutions à doser est 6,5 et la température est de 20°C.

Murexide : c'est un sel d'ammonium de l'acide purpurique.

La solution aqueuse de murexide est instable et doit être préparée chaque jour.

Ce colorant est préparé en ajoutant 0,5g de la poudre à l'eau distillée, agiter et laisser reposer.

Le liquide saturé est utilisé lors du titrage, chaque jour le liquide est jeté, le résidu est traité avec de l'eau distillée [38].

I.4.3. Procédure d'adsorption

Une solution renfermant le soluté concerné par l'adsorption est mise en contact avec une masse connue d'un solide adsorbant. L'adsorption du soluté se traduit par des variations simultanées de sa concentration en solution et de celle à la surface du solide. Ces dernières sont déterminées expérimentalement.

Soit une solution de volume V (l) contenant un soluté i à la concentration C_{i0} (mol/l) mise en contact avec une masse m (g) de solide adsorbant. A un instant donné, t , si la concentration de la solution est C_i (mol/l), alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le solide, est donnée par la différence $V (C_{i0} - C_i)$ (mol). Si cette disparition est due à l'adsorption, la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t est alors :

$$q_i = \frac{V (c_{i0} - c_i)}{m} \quad (\text{mol/g}) \quad (7)$$

I.4.4. Etude paramétrique d'adsorption du Ni(II) sur la bentonite

La solution aqueuse contenant l'ion métallique Ni(II) est préparé à partir du sulfate de nickel $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$.

Pour chaque étude d'effet d'un paramètre sur le rendement d'adsorption, les valeurs des autres paramètres ont été maintenus constants.

Dans chaque cas, la quantité d'argile choisie est séchée en la chauffant à 65 °C pendant 06 heures afin d'éliminer l'humidité.

Les paramètres étudiés sont les suivants :

- **Le temps d'agitation**

Afin de déterminer le temps d'équilibre de l'adsorption du Ni(II) sur l'argile, une cinétique d'adsorption a été menée pour une concentration initiale en Ni(II) égale à $5 \cdot 10^{-3}$ M et une masse d'argile égale à 0,2g pour une température $T = 25^{\circ}\text{C}$.

- **La vitesse d'agitation**

Puisque l'agitation consomme d'énergie et influe sur l'efficacité de rétention, il est important de déterminer la vitesse optimale. Cinq valeurs de vitesse de 0, 180, 560, 800 et 1050 tr/min, ont été testées.

- **La concentration initiale du Ni (II)**

L'étude de l'adsorption est réalisée pour des solutions en Ni (II) de concentration comprises entre $2 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-2} M sur une masse d'argile prise égale 0,2 g. ($\text{pH}_i = 6,5$).

- **La masse de la phase solide**

L'étude de l'adsorption est réalisée pour des solutions en Ni (II) de concentration égale ($5 \cdot 10^{-3}$ M) à différentes masse d'argile comprises entre 0,01 et 0,5 g. ($\text{pH}_i = 6,5$).

- **pH initial de la phase aqueuse**

L'étude de l'adsorption a été réalisée pour des solutions en Ni (II) de concentration égale ($5 \cdot 10^{-3}$ M) à différentes valeurs de pH initial de la solution aqueuse.

Le domaine d'étude de pH : [2-10], la masse d'argile est fixé à 0,2g.

- **L'effet de la température**

L'étude thermodynamique de l'extraction liquide-solide du Ni (II) a été menée en faisant varier la température de la solution aqueuse et en suivant le rendement d'extraction dans chaque cas. Les valeurs des températures d'étude sont : 25, 35, 45 et 55 °C.

Les valeurs des autres conditions opératoires ont été maintenues constantes.

La concentration initiale de la solution aqueuse étant égale à 5.10^{-3} M, la masse d'argile est égale à 0,2 g.

- **L'effet de la force ionique**

Pour étudier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous l'avons fait modifier, dans la phase aqueuse de concentration 5.10^{-3} M en Ni(II), par l'addition du sel sulfate de sodium (Na_2SO_4) à différentes concentrations (0,01, 0,05 et 0,1M).

Les valeurs des autres paramètres expérimentaux ont été maintenues constantes à savoir :

$\text{pH}_i = 6,5$; $m = 0,2\text{g}$; $T = 25^0\text{C}$.

I.4.5. Optimisation des paramètres de la sorption du Ni(II) sur la bentonite par l'application de la méthodologie des plans d'expériences

Les paramètres étudiés sont : la concentration initiale du Ni(II), le pH initial de la solution aqueuse et la masse d'argile. Les domaines étudiés, pour chaque paramètre, sont reportés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Domaines de variation des paramètres étudiés.

| Paramètres | Niveaux | |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Valeur minimale (-1) | Valeur maximale (+1) |
| $[\text{Ni (II)}]_0$ (mmol/l) | 2 | 5 |
| pH_i | 2 | 6,5 |
| m (g) | 0,03 | 0,3 |

Pour étudier l'influence de ces paramètres et leurs interactions, nous avons utilisé un plan factoriel de type 2^3 où 2 représente le nombre de niveau et 3 le nombre de paramètre. Ce modèle mathématique nécessite la réalisation de huit expériences. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Récapitulatif des paramètres d'extractions réalisées correspondantes au plan factoriel.

| N° | pH _i | m (g) | [Ni(II)] ₀ (M) |
|----|-----------------|-------|---------------------------|
| 1 | 2 | 0,03 | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | 2 | 0,03 | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| 3 | 2 | 0,3 | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 2 | 0,3 | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 6.5 | 0,03 | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | 6.5 | 0,03 | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| 7 | 6.5 | 0,3 | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| 8 | 6.5 | 0,3 | $5 \cdot 10^{-3}$ |

Les expériences sont réalisées à une température de 25⁰C, pendant 5 minutes d'agitation des deux phases liquide (solution aqueuse) et solide (bentonite).

Résultats et Discussion

I- Propriétés physico-chimiques de la bentonite utilisée

Dans cette partie, on présente les principales propriétés de l'argile que nous avons utilisé. Ces propriétés ont été déduites suite d'une étude de caractérisation.

I.1. Composition chimique

L'argile utilisée est une bentonite riche en montmorillonite qui provient du gisement de Hammam Bouhrara (Maghnia). Elle nous a été fournie à l'état finement broyé (environ 54% des grains ont un diamètre inférieur à 2 μm). Le tableau suivant présente sa composition chimique [39].

Tableau 8 : Composition chimique de la bentonite commerciale (Exprimée en % du poids des oxydes)

| Composants | % | Composants | % |
|--------------------------------|--------|-------------------|-------|
| SiO ₂ | 58.455 | Na ₂ O | 7.532 |
| Al ₂ O ₃ | 17.143 | K ₂ O | 5.512 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.589 | TiO ₂ | 0.314 |
| CaO | 1.078 | SO ₃ | 0.221 |
| MgO | 4.364 | Rb ₂ O | 0.107 |

Le type d'argile peut être déterminé par le calcul du rapport SiO₂ / Al₂O₃. Pour la bentonite de Maghnia, ce rapport est de 3.41 et cette valeur est l'indice d'une montmorillonite [40]. Au vu de la prépondérance du pourcentage de sodium sur celui du calcium, ceci suggère que cette dernière est de type montmorillonite sodique.

I.2. Mesure du pH

On agite 5 g de bentonite avec 100 ml d'eau distillée pendant 5 minutes. Après une heure de repos, on mesure le pH du liquide surnageant. Les bentonites calciques naturelles ont un pH voisin de la neutralité (entre 6,5 et 8,5). Les bentonites sodiques naturelles ont un pH nettement alcalin (entre 8,5 et 10).

Le pH de la suspension argileuse est de 10,52, elle est de nature basique, cette basicité est due aux fortes teneurs en cation alcalins et alcalino-terreux.

I.3. Taux de l'humidité

On pèse 10 g de bentonite, on sèche à l'étuve jusqu'à poids constant (2 heures), puis on pèse l'échantillon séché. Le taux d'humidité est donné par la relation suivant :

$$\text{Humidité (\% en poids)} = \frac{\text{perte en poids}}{\text{poids de l'échantillon}} \cdot 100\% \quad (8)$$

La différence de pesage nous donne une perte en poids de 0.02 g, ce qui donne un taux d'humidité égale à 0.2%.

I.4. Indice de gonflement libre

Cet essai consiste à ajouter une quantité de 2g de bentonite dans une burette graduée contenant 100 ml d'eau distillée. On lit simplement le niveau de l'interface entre le gel et l'eau claire. La mesure est exprimée en ml.

Le résultat nous donne une indice de gonflement correspond à 25 ml.

I.5. Détermination de la surface spécifique d'adsorption (ou indice d'adsorption du bleu de méthylène)

Principe d'essai

Il consiste à déterminer la capacité d'adsorption ionique d'un sol en mesurant la quantité de colorant de bleu de méthylène nécessaire pour recouvrir la surface totale, externe et interne, de toutes les particules argileuses présentes dans la solution à étudier par une monocouche de bleu de méthylène

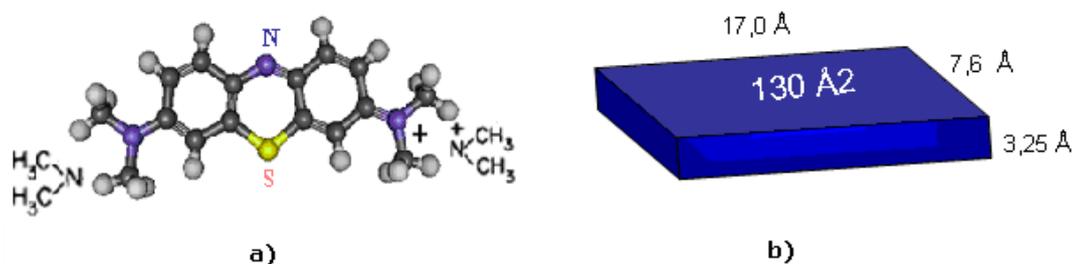


Figure 7 : Molécule de bleu de méthylène;
a) Structure chimique b) Volume rectangulaire.

On appelle cette quantité, la valeur au bleu, notée VB et exprimée en millilitre de bleu par grammes de sol, selon l'équation suivante :

$$VB = \frac{V_{BM}}{M_{sol}} \quad (9)$$

Où : V_{BM} est la quantité de bleu de méthylène adsorbé (ml) et M_{sol} : masse sol sec de la prise d'essai (g). Le principe de cet essai repose sur la base d'échanges ioniques ayant lieu entre les cations d'argile facilement échangeables et les cations de bleu de méthylène libérés lors de sa dissolution dans l'eau.

Sur la base de ce principe on utilise une méthode conventionnelle aussi appelée « test de la tache ».

Calcul de la surface spécifique (Ss)

La surface spécifique (Ss) peut être calculée à partir de l'équation (9) [41], grâce à la quantité de bleu de méthylène adsorbée.

$$S_s = VB * FC \quad (10)$$

$$S_s = \left[\frac{V_{BM}}{M_{sol}} \right] \left[m_{BM} \frac{A_v}{37391} A_{BM} \right] (m^2 / g) \quad (11)$$

Où : FC , est un facteur de conversion exprimé en fonction de : m_{BM} , teneur en bleu de la solution de titrage (g/ml); A_v , nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ atomes/mol); A_{BM} , aire couverte par une molécule de bleu de méthylène (130 \AA^2) et le poids moléculaire du bleu de méthylène (373,91).

I.6. La capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique représente la quantité totale de cations susceptibles d'être échangés et s'exprime en milliéquivalents par gramme d'argile.

Mode opératoire

Une prise d'essai de 1 gramme de bentonite est mise en contact avec une solution de chlorure de calcium (1M), le mélange est agité à température ambiante pendant une heure. La suspension est ensuite centrifugée, la pâte ainsi obtenue est lavée jusqu'à l'élimination des chlorures (test au nitrate d'argent). Les cations calcium (Ca^{+2}) fixés par la pâte sont alors échangés par les cations sodium (Na^+) fournis par 100 ml de solution normale de NaCl en agitant pendant 15 minutes. Le surnageant obtenu après centrifugation, ainsi que les premières eaux de lavage de la pâte sont récupérés.

La quantité de cations Ca^{2+} est déterminée par dosage à l'EDTA 0.001N en milieu alcalin à l'aide d'une solution tampon ammoniacal de $\text{pH} = 10$.

Pour ce dosage, on utilise le murexide, comme indicateur coloré, qui permet de suivre la concentration des ions Ca^{2+} en solution.

Le volume nécessaire de l'EDTA pour le dosage volumétrique de 10 ml de Ca^{2+} en solution égale à 10 ml, appliquant la relation $N_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} = N_{\text{Ca}^{2+}} V_{\text{Ca}^{2+}}$.

Nous avons trouvé une capacité d'échange de 1 méq / g de minéral étuvé à 105°C , ce qui est de l'ordre de grandeur de la capacité d'échange de ce type d'argile.

Les principales propriétés mesurées de cette bentonite sont listées dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Propriétés de la bentonite sodique de Maghnia

| Propriétés | Valeur |
|-------------------------------------|------------------------------|
| pH | 10.52 |
| Indice de Gonflement | 25 ml/g |
| Taux de l'humidité | 0.2 % |
| Valeur au Bleu | 8 ml/g |
| Surface Spécifique | 837.21 m^2/g |
| capacité d'échange cationique (CEC) | 1 méq/g |

II. Etude paramétrique de l'extraction liquide-solide du Nickel (II)

Introduction :

L'objectif de cette partie de notre travail consiste à étudier l'extraction liquide- solide du Ni (II) dans un milieu de sulfate, la phase solide concerne une argile nommée bentonite.

Une étude paramétrique a été menée dans le but de déterminer les conditions optimales de cette séparation de l'ion métallique Ni (II) de la phase aqueuse.

Les équations permettant le calcul du rendement (R%) de l'extraction du Ni (II) ainsi que la quantité de l'ion métallique fixée, à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (q_e) sont respectivement les suivantes

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_e}{C_0} \right) 100 \quad (12)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (13)$$

Où :

q_e : la quantité fixée du Nickel (II) en mole par gramme d'adsorbant,

C_0 et C_e : sont respectivement les concentrations initiale et finale (à l'équilibre) du nickel (II) (mol/l),

V : le volume de la solution (l), m : la masse du matériau (g).

Les principaux résultats de l'extraction du Nickel (II) à partir d'une solution aqueuse en milieu sulfatent.

Le dosage du Nickel (II) a été suivi par volumétrie.

II.1 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage obtenue (figure 9) réalisée sous les conditions citées dans la partie expérimentale est une droite dans le domaine des concentrations du Nickel (II) utilisé dans nos extractions.

Tableau 10 : Le volume d'EDTA en fonction de la concentration du nickel (II)

| | | | | |
|-----------------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|
| [Ni (II)] (M) | 5.10^{-4} | 10^{-3} | 5.10^{-3} | 10^{-2} |
| V_{EDTA} (ml) | 0.4 | 0.7 | 4.3 | 7.7 |

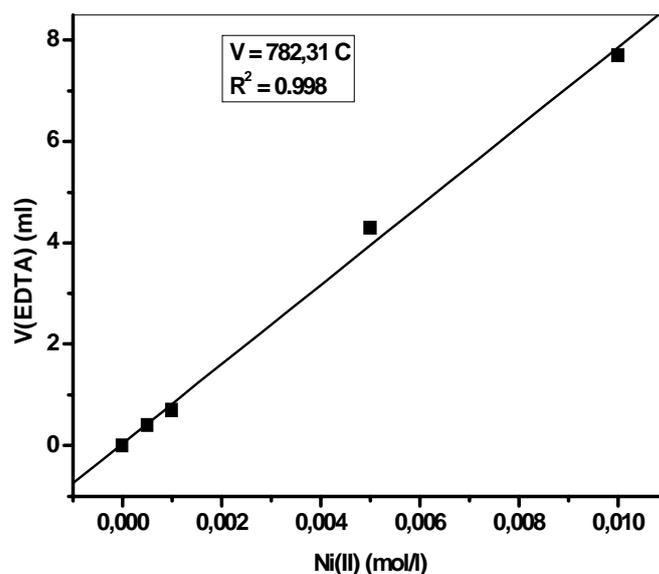


Figure 8 : Courbe d'étalonnage $pH_i = 6.5$, $T = 25C^0$

La courbe ci-dessus (Figure 8) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis.

Droite de cette figure a comme équation la relation suivante :

$$V = 782,31 C \quad (14)$$

Le facteur de corrélation de la droite obtenue est de 0,998, la méthode de dosage est donc valable dans le domaine de concentration étudié qui est $[5.10^{-4} - 10^{-2} M]$.

II.2. Etude de l'effet du temps d'agitation

L'étude de l'effet du temps d'agitation du mélange des deux phases liquide (solution aqueuse contenant Ni(II)) et solide (bentonite) sur le rendement d'adsorption a été examinée.

Les résultats expérimentaux sont présentés au tableau (11).

Les résultats obtenus sont représentés schématiquement dans (la figure 9), le temps d'équilibre déduit est de 5 mn ; La cinétique d'adsorption est donc rapide.

Tableau 11 : Résultats de la cinétique d'adsorption

À $[Ni(II)] = 5.10^{-3} M$

| | | | | | | | | |
|---------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (min) | 0 | 3 | 5 | 10 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| R (%) | 0 | 55,33 | 69.39 | 68.74 | 56.74 | 56.74 | 56.74 | 56.74 |

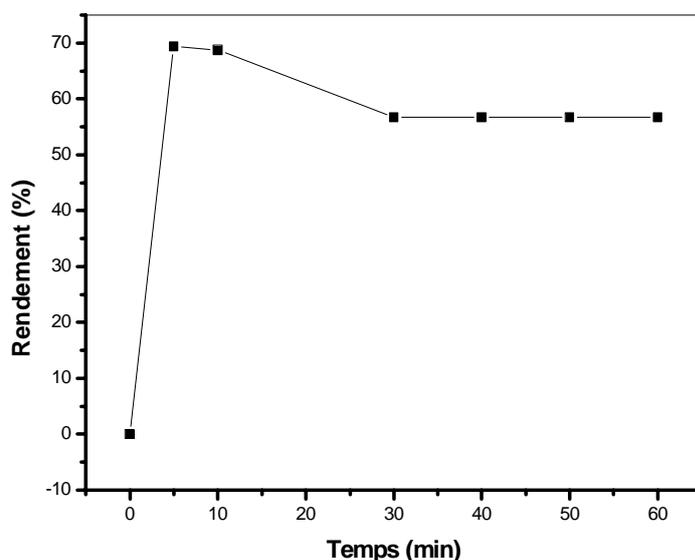


Figure 9 : Evolution du rendement d'extraction de Ni(II) par la bentonite en fonction du temps, $V = 10$ ml, $m = 0,2$ g, $pH_i = 6.5$, $T = 25C^0$

On remarque que le maximum de rendement est obtenu après un temps égal à 5 minutes pour une concentration en Ni(II) égale 5.10^{-3} M.

Dans ce qui reste de notre étude on a considéré qu'un temps d'agitation minimal de 5 minutes est nécessaire pour avoir rendement maximal d'adsorption du Ni (II).

II.3. Effet de la vitesse d'agitation du mélange des deux phases

Puisque l'agitation consomme de l'énergie et influe sur l'efficacité de rétention, il est important de déterminer la vitesse optimale. Quatre valeurs de vitesse de 180, 560, 800 et 1050 tr/min, ont été testées.

Cette étude a été réalisée avec une masse de bentonite de 0,2 g dans 10 ml de la solution aqueuse à la température ambiante (25^0C).

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau (12).

Tableau 12 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement

| Vitesse d'agitation (tpm) | 0 | 180 | 560 | 800 | 1050 |
|---------------------------|----|-------|------------|-------|-------|
| R (%) | 58 | 60,44 | 67,44 | 51,16 | 44,18 |

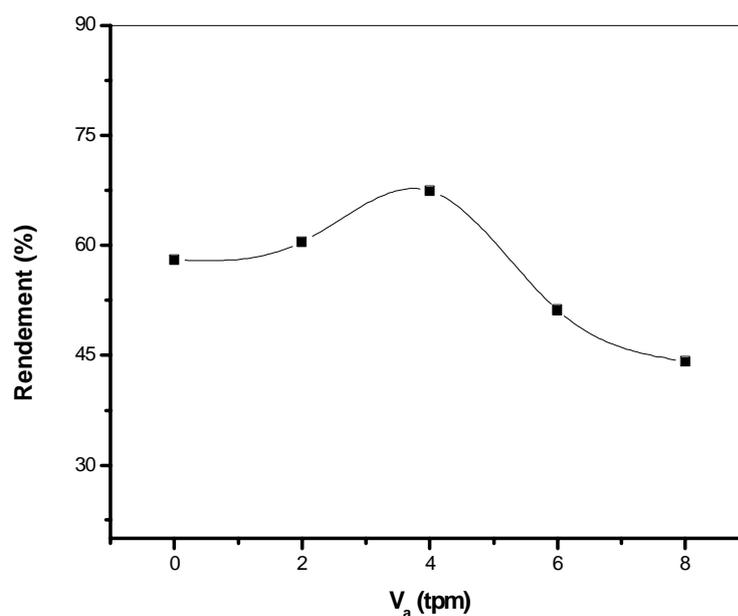


Figure 10 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du Ni(II).

$$[\text{NiSO}_4] = 5.10^{-3}\text{M}, t = 5 \text{ min}, V = 10 \text{ ml}, \text{pH}_i = 6.5, T = 25 \text{ C}^0$$

Les résultats représentés dans la figure ci-dessous nous montrent que la valeur de la vitesse d'agitation optimale est de 560 tpm, cette valeur correspond à un rendement d'adsorption égal à 67,44%.

II.4. Effet de la concentration initiale en nickel (II)

Cette étude a été réalisée avec une masse de bentonite de 0,2 g dans 10 ml de la solution aqueuse à la température 25^0C , en faisant varier la concentration initiale du nickel (II) entre 2.10^{-3} et 10^{-2} M. Les résultats sont regroupés dans le tableau (13).

Tableau 13 : Résultats de la fixation du Nickel(II) sur la bentonite.

| | | | | | |
|---------------------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| C₀ (mmol/l) | 2 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| R (%) | 57 | 58 | 69 | 63 | 48 |
| C_e (mmol/l) | 0.86 | 1.26 | 1.55 | 2.59 | 5.2 |
| q_e (mmol/g) | 0.057 | 0.087 | 0.1725 | 0.2205 | 0.24 |
| ln C_e | -0.15 | 0.231 | 0.438 | 0.951 | 1.648 |
| ln q_e | -2.864 | -2.441 | -1.757 | -1.511 | -1.427 |
| 1/C_e (l/mmol) | 1.162 | 0.793 | 0.645 | 0.386 | 0.192 |
| 1/q_e (g/mmol) | 17.543 | 11.494 | 5.797 | 4.535 | 4.166 |

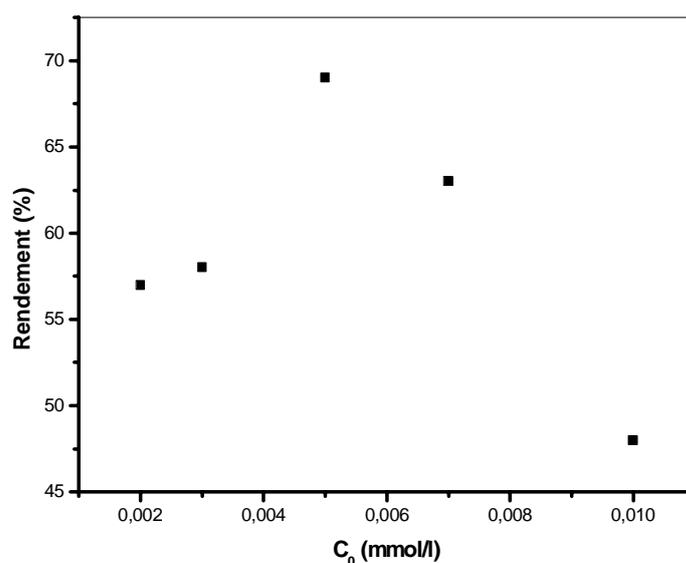


Figure 11 : Effet de la concentration initiale du Ni(II) sur le rendement d'adsorption

$$t = 5 \text{ min, } m = 0.2\text{g, } \text{pHi} = 6.5$$

D'après la figure 11 en remarque que la valeur optimale de la concentration initiale de la solution aqueuse en Ni (II) est de $5 \cdot 10^{-3}$ M celle-ci correspond à un rendement maximal d'adsorption de 69,4%.

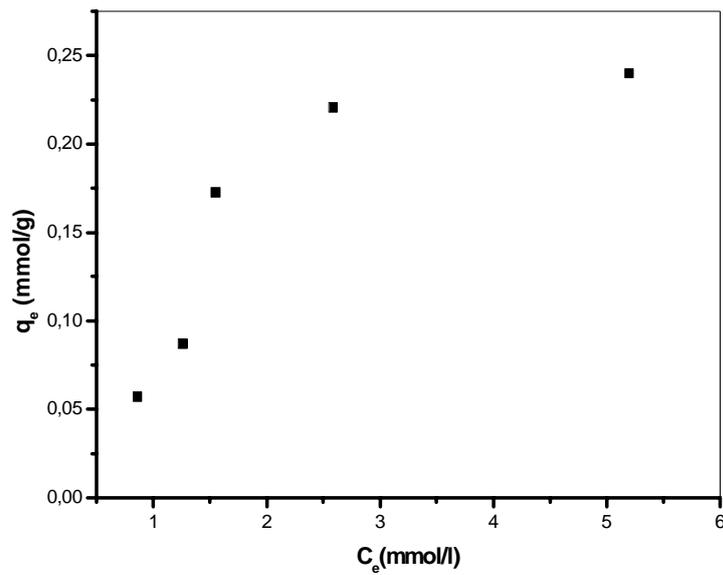


Figure 12 : Isotherme d'adsorption

$$m = 0.2\text{g}, \text{pH}_i = 6.5, T = 25 \text{ C}^0.$$

La figure (12) nous montre que le nickel (II) s'adsorbe sur la bentonite par une adsorption en monocouche dans le domaine de concentrations étudié.

La représentation des isothermes de Freundlich et de Langmuir, sont tracés sur (les figures 13 et 14).

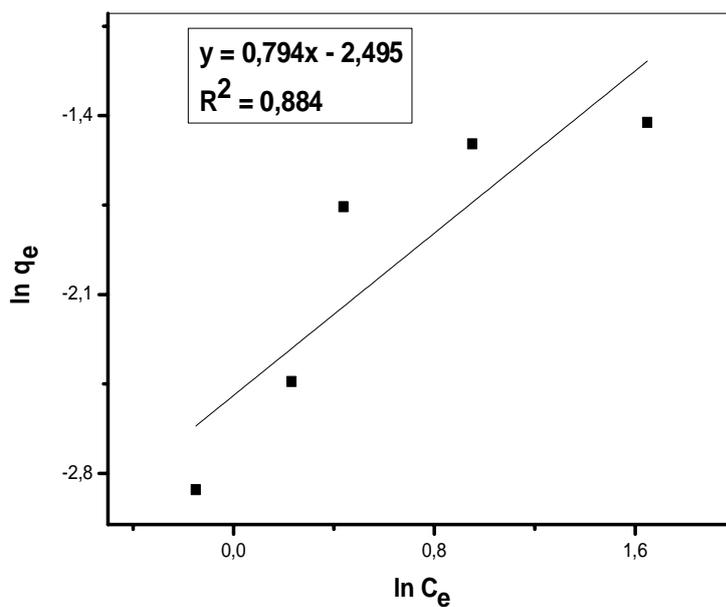


Figure 13 : Ajustement à la loi de Freundlich.

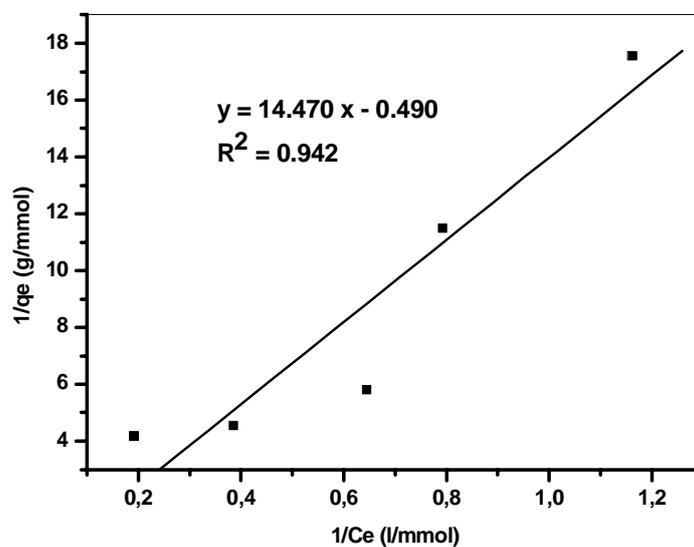


Figure 14 : Ajustement à la loi de Langmuir.

Les diverses constantes déduites des équations des droites obtenues sont regroupées dans le tableau (14) :

Tableau 14 : Paramètres expérimentaux des isothermes de Freundlich et de Langmuir.

| Freundlich | | | Langmuir | | |
|--------------|--------------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|
| N | K | R ² | b (l/mmol) | q _m (mmol/g) | R ² |
| 0.794 | 0.082 | 0.884 | - 0.033 | - 2.04 | 0.942 |

D'après les figures (13,14) on peut dire que nos résultats d'adsorption sont applicables par la loi de Langmuir.

II.5. Effet de la masse d'argile

Les résultats expérimentaux sont portés dans le tableau 16 et le graphe représentatif sur la figure (15).

Tableau 15 : Résultats de l'effet de masse d'argile sur le rendement d'adsorption du Ni(II).

| | | | | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| masse d'argile(g) | 0.01 | 0.03 | 0.06 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.5 |
| R (%) | 9.3 | 13 | 30 | 32 | 69 | 68.46 | 67.44 |
| pH _f | 5.95 | 5.79 | 6.02 | 6.79 | 7.99 | 7.94 | 8.58 |

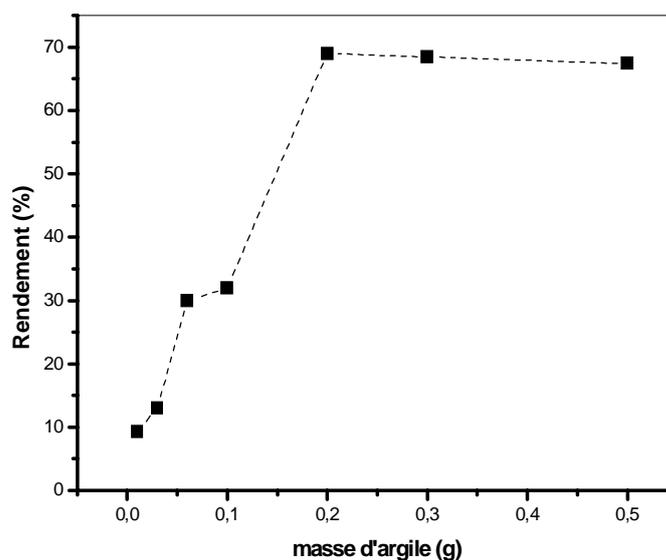


Figure 15 : Effet de la masse d'argile sur le rendement d'adsorption du Nickel(II).
 [Ni(II)] = $5 \cdot 10^{-3}$ M, V = 10 ml, V_a = 560 tpm, pH_i = 6.5, t = 5min, T = 25 C⁰

On observe une augmentation progressive du rendement d'adsorption du Ni(II) en fonction de la masse d'argile, jusqu'à une masse 0,2 g ($R_{\max} = 69\%$), au-delà de cette valeur le rendement ne s'améliore pas, ceci peut être expliqué par la saturation de la phase solide.

Au vu des valeurs de pH_f mentionnées dans le tableau (15), on remarque qu'elles sont supérieures légèrement à $pH_i = 6,5$ ceci explique une diminution relative de la concentration en H_3O^+ après adsorption du Ni(II).

II.6. Effet du pH initial de la phase aqueuse

L'effet de pH initial sur l'efficacité d'élimination du Ni (II) a été examiné sur une gamme de pH de 2 à 10. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 16. La figure ci-dessous nous montre que le maximum d'adsorption est obtenu à un pH initial égal à 6,5. Pour des valeurs de pH_i supérieures à 6,5, La capacité de rétention diminue en raison d'une possible compétition entre les protons H^+ du milieu.

Tableau 16 : Effet du pH_i sur le rendement d'adsorption

| pH_i | 2 | 4 | 5 | 6.5 | 10 |
|--------|------|------|-------|------|-------|
| R (%) | 30.6 | 48.8 | 51.16 | 69.4 | 59.06 |

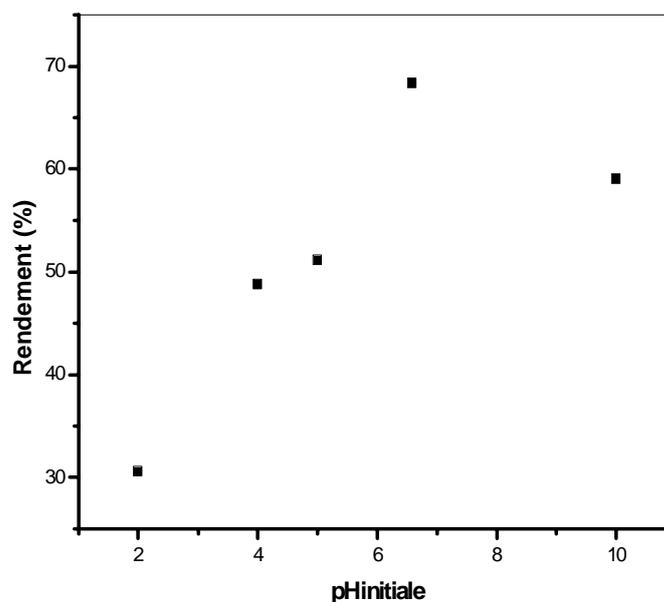


Figure 16 : Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du Ni(II).
 $[NiSO_4] = 5.10^{-3}M$, $t = 5$ min, $V = 10$ ml, $V_a = 560$ tpm, $m = 0.2g$, $T = 25 C^0$

II.7. Calcul de la distribution initiale des espèces aqueuses de Ni(II)

Dans le but de connaître sous quelle forme se trouve le Ni (II) en milieu aqueux aux différentes valeurs de pH, nous avons entrepris à l'aide du logiciel MEDUSA [42] (MakeEquilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) la détermination des pourcentages des espèces présentes dans nos solutions initiales utilisées dans l'extraction (Figure 17).

D'après le diagramme ci-dessous (figure 17), on constate que pour des valeurs de pH supérieures à 6,5 le taux des espèces libres de Ni (II) diminue, ceci explique la diminution du rendement d'adsorption au-delà de cette valeur.

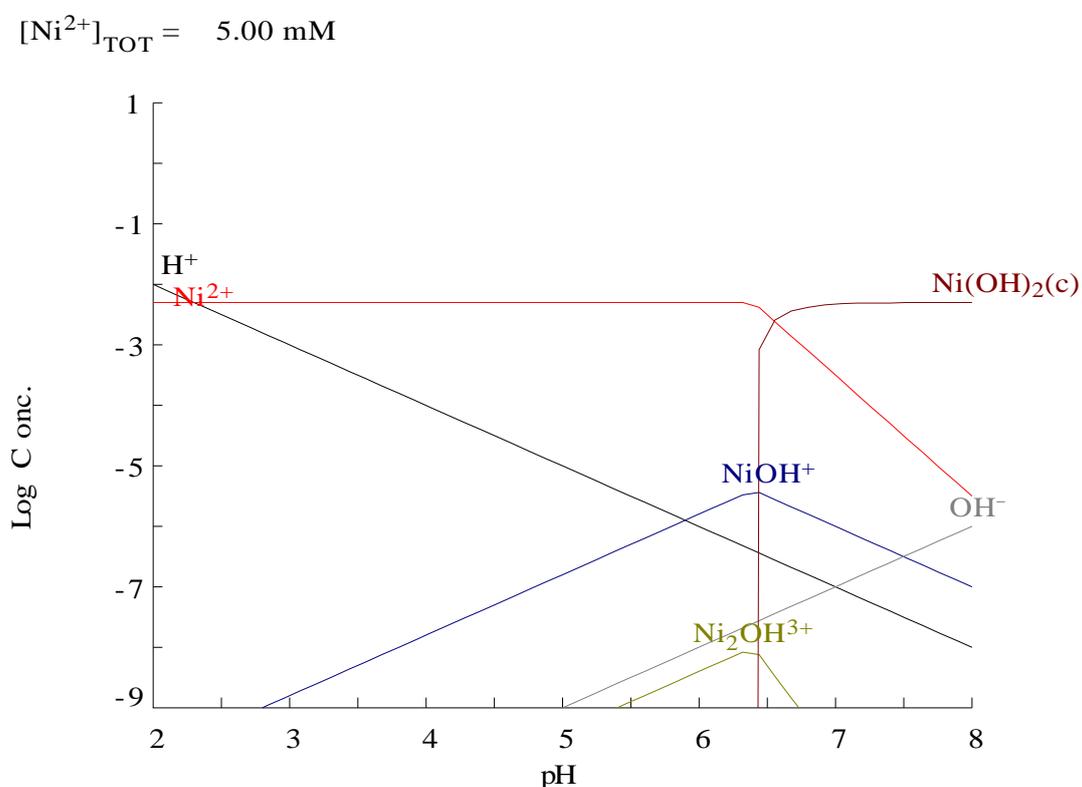


Figure 17 : Distribution des espèces aqueuses de Nickel en fonction du pH en milieu sulfate

II.8. Etude thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [43] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

II.8.1. Effet de la température de Ni (II)

Cette étude a été réalisée avec une masse de bentonite de 0,2 g dans 10 ml de la solution aqueuse de Ni(II) à la température ambiante (25 °C), en faisant varier la température du Ni(II) entre 25 et 55 °C. Les résultats sont regroupés dans le tableau (17).

Tableau 17 : Effet de la température sur le rendement d'adsorption

| | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| T (C ⁰) | 25 | 35 | 45 | 55 |
| R (%) | 69,37 | 67,33 | 60,44 | 58,61 |

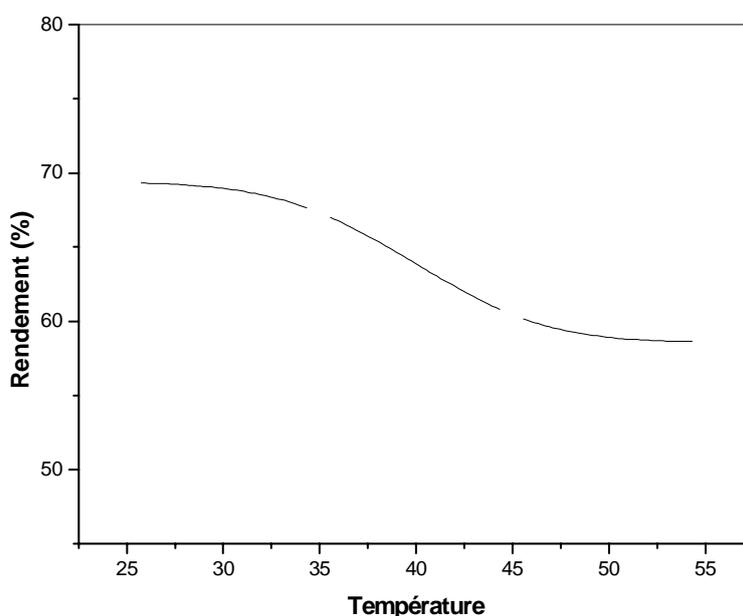


Figure 18 : Effet de la température sur le rendement d'adsorption du Ni(II).
 $[\text{NiSO}_4] = 5.10^{-3}\text{M}$, $t = 5 \text{ min}$, $V = 10 \text{ ml}$, $V_a = 560 \text{ tpm}$, $m = 0.2\text{g}$, $\text{pH}_i = 6,5$, $T = 25 \text{ C}^0$

La figure (18) nous montre la variation du rendement d'adsorption du Ni (II) avec la température. Au fait lorsque la température augmente, le rendement diminue relativement ceci est expliqué par le fait que l'adsorption est généralement un processus exothermique.

II.8.2. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG° ont été calculés en utilisant l'équation de Van't Hoff [44].

Les équations utilisées sont les suivantes:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (14)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (15)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (16)$$

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (17)$$

Où :

K_c : Constante d'équilibre

T: Température absolue (K)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

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

Les paramètres thermodynamiques: chaleurs d'adsorption ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 de la solution aqueuse de Ni (II) sur la bentonite sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température de milieu.

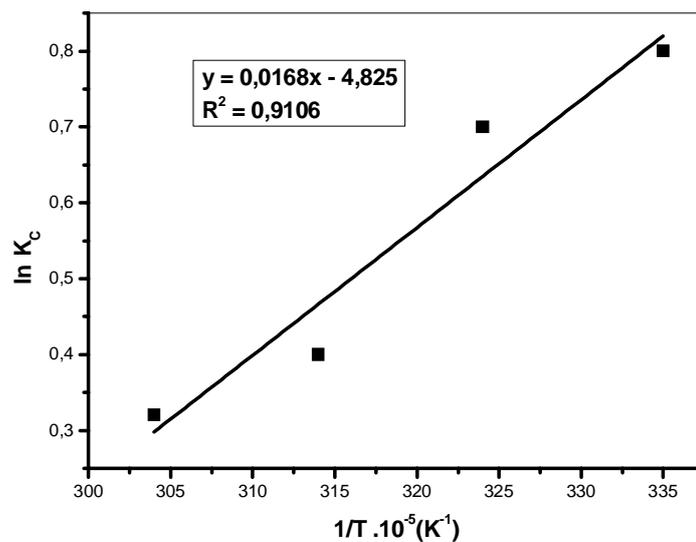


Figure 19 : Variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$

La représentation graphique de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ est une droite (Figure 19) dont le facteur de corrélation est de 0,9106.

Les valeurs numériques de ΔH et ΔS ont été déduites de cette droite, les résultats sont groupés dans le tableau (18).

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'extraction est spontané, la valeur négative de l'enthalpie ΔH montre que le processus est exothermique.

Enfin, le signe et la valeur de la fonction entropie indiquent la stabilité du complexe formé.

Tableau 18 : Constantes thermodynamiques (Extraction du Ni(II)).

| Paramètres Thermodynamiques | Valeurs |
|-----------------------------|--------------------------------|
| ΔH (KJ/mol) | -2,020 |
| ΔS (J/K) | -0,580 |
| ΔG (KJ/mol) | -1,982 (T = 25C ⁰) |

II.9. Effet de l'ajout du sel Na₂SO₄

L'étude de l'effet de la force ionique sur l'extraction liquide-solide du Ni (II) a été menée par l'ajout du sel sulfate de sodium Na₂SO₄ à la solution aqueuse à différentes concentration.

Les résultats sont représentés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Effet de l'ajout de Na₂SO₄ sur le rendement d'adsorption

| [Na ₂ SO ₄] | 0 | 0,01 | 0,05 | 0,1 |
|------------------------------------|------|-------|-------|-------|
| R (%) | 69.4 | 51,16 | 48,83 | 37,20 |

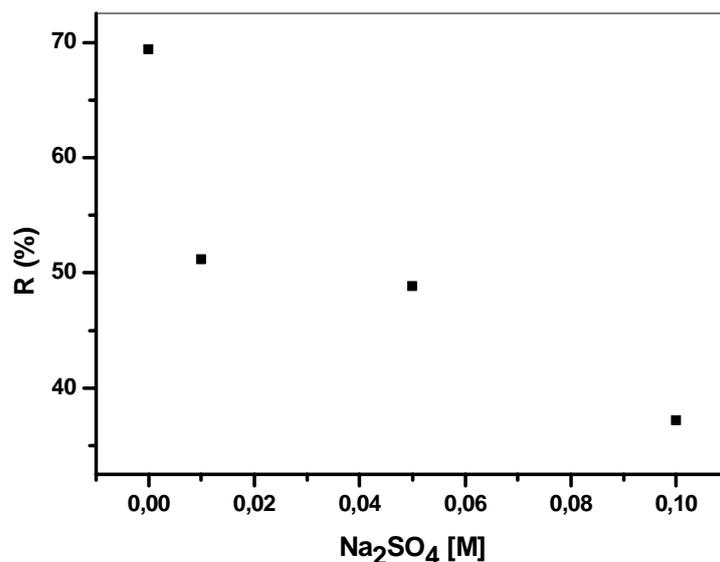


Figure 20 : Effet de la force ionique sur le rendement d'adsorption du Ni(II).

$[\text{NiSO}_4] = 5.10^{-3}\text{M}$, $t = 5 \text{ min}$, $V = 10 \text{ ml}$, $V_a = 560 \text{ tpm}$, $m = 0.2\text{g}$, $\text{pH}_i = 6,5$, $T = 25 \text{ C}^0$

La figure (20) nous montre que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration la force ionique du sel ajouté et donc avec l'augmentation de la force ionique ceci peut être expliqué par le phénomène de compétition entre Ni (II) et les espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse dont la nature est identifiée et étudiée dans le paragraphe suivant.

III. Application du logiciel CHEAQS :

Dans le but de déduire la relation entre le rendement de l'extraction et le taux d'espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse, Nous avons entrepris à l'aide d'un logiciel appelé Chemical Equilibrium in Aquatic System (CHEAQS) [45] l'identification et la quantification des espèces chimiques présentes avant extraction.

III.1. Suivi du taux des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse avant l'extraction à différentes concentrations de Na₂SO₄ pour un pH_i = 6.5:

En fixant les valeurs des paramètres suivants : $\text{pH}_i = 6.5$, $[\text{Ni}^{2+}] = 0,005\text{M}$, et après avoir appliqué le logiciel CHEAQS, nous avons identifié et quantifié les espèces chimiques présentes dans la solution aqueuse pour différentes concentrations de Na₂SO₄ :

Les espèces chimiques identifiées sont les suivantes:

- ✓ Ni^{2+} .
- ✓ $\text{Ni}(\text{SO}_4)_{\text{aq}}$.
- ✓ $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.

La quantification de ces espèces, toujours à l'aide du logiciel CHEAQS, est présentée dans les tableaux ci-dessous (espèce par espèce):

Tableau 20: Taux des espèces libres Ni (II) en fonction du $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ et du rendement

| | | | | |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Ni(II) (%) | 77.36 | 61.58 | 42.54 | 31.19 |
| R (%) | 69.4 | 51.16 | 48.83 | 37.20 |
| Na_2SO_4 (M) | 0 | 0.01 | 0.05 | 0.1 |

Tableau 21: Taux des espèces $\text{Ni}(\text{SO}_4)_{\text{aq}}$ en fonction du $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ et du rendement

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $\text{Ni}(\text{SO}_4)_{\text{aq}}$ (%) | 21.96 | 35.01 | 42.61 | 42.54 |
| R (%) | 69.4 | 51.16 | 48.83 | 37.20 |
| Na_2SO_4 (M) | 0 | 0.01 | 0.05 | 0.1 |

Tableau 22 : Taux des espèces $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ en fonction du $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ et du rendement

| | | | | |
|---------------------------------------|------|-------|-------|-------|
| $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ (%) | 0.67 | 3.41 | 14.84 | 26.27 |
| R (%) | 69.4 | 51.16 | 48.83 | 37.20 |
| Na_2SO_4 (M) | 0 | 0.01 | 0.05 | 0.1 |

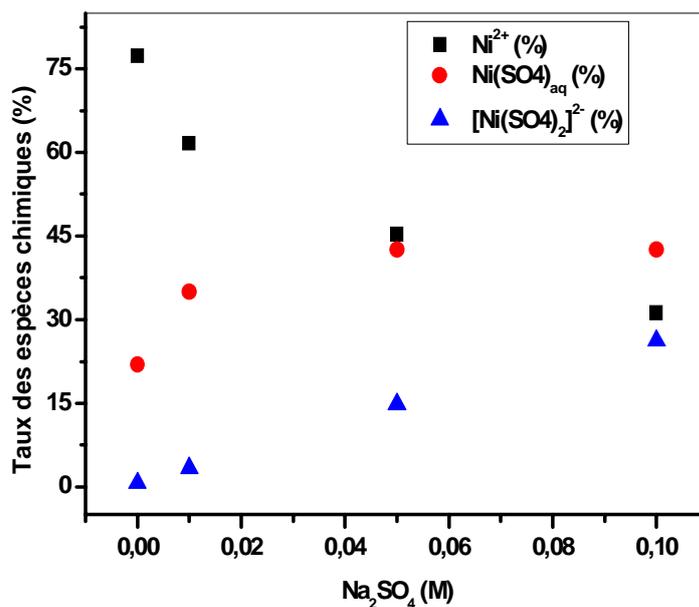


Figure 21: Taux des espèces en fonction de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$.

Vu les résultats présentés dans la figure (21), on constate que le taux des espèces libres de Ni (II) diminue avec l'augmentation de la concentration du sel ajouté ce qui est lié à la diminution du rendement d'adsorption du Ni(II) en même temps il y a augmentation relative du taux des espèces chimiques : $\text{Ni}(\text{SO}_4)_{\text{aq}}$ et $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$

III.2. Illustration graphique des résultats

Les figures ci-dessous illustrent la répartition du taux des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse (espèce par espèce) en fonction de la concentration du sel Na_2SO_4 ajouté à la solution aqueuse.

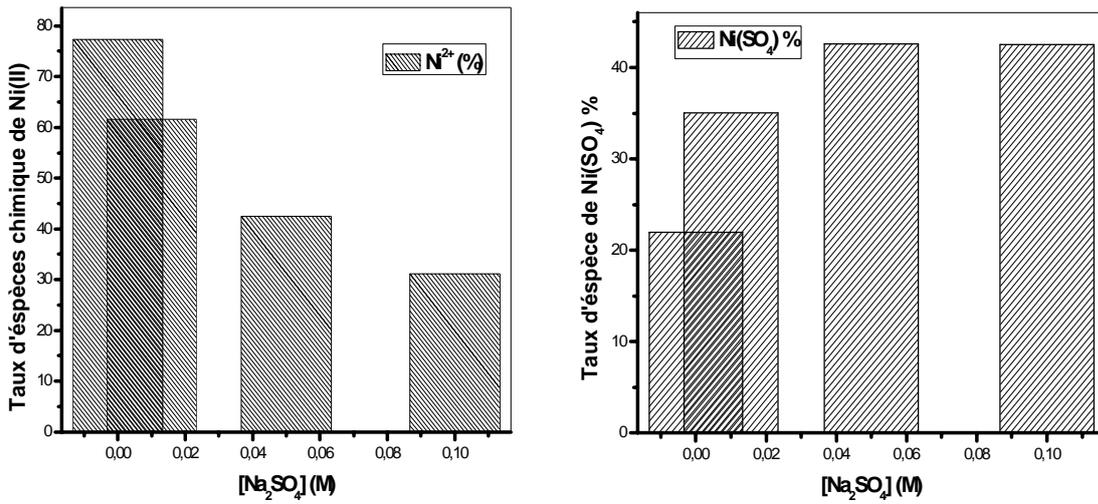


Figure 22: Taux des espèces Ni²⁺ et Ni(SO₄) en fonction de [Na₂SO₄].

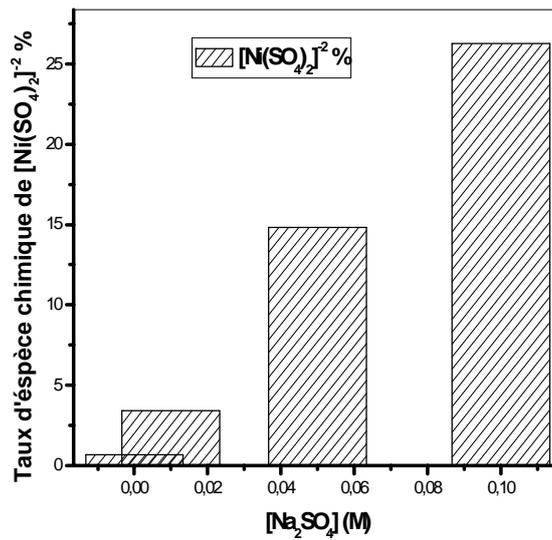


Figure 23: Taux d'espèce de [Ni(SO₄)₂]⁻² en fonction de [Na₂SO₄].

Interprétation :

On remarque que la diminution du rendement d'adsorption du Ni (II), avec l'augmentation de la concentration en Na₂SO₄, est liée avec une augmentation relative du taux du complexe [Ni(SO₄)₂]⁻² et surtout à la diminution du taux des espèces libres de Ni (II) .

$\text{Ni}(\text{SO}_4)_{\text{aq}}$: L'augmentation d'un taux de 21,96 % à 42,54 % correspond à une diminution du rendement de : 69,4 % à 37,20 %.

Ni (II): La diminution du taux de 77,36 % à 31,19 % correspond à une diminution du rendement de 69,4 % à 37,20 %.

IV Méthodologie des plans d'expériences :

IV.1 Introduction

La méthodologie des plans d'expériences nous permet de trouver des modèles mathématiques à partir d'un certains nombres d'expériences et donc de prédire d'autres résultats sans avoir passé par l'expérience. Pour ce faire, un plan factoriel 2^3 avec comme variables : la masse d'argile (m), la concentration initiale du NiSO_4 (C_0) et le pH initial de la phase aqueuse contenant l'ion métallique.

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [37,38]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt Y (le rendement dans notre cas) et des variables x_i (pH_i , m , C_0).

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [46]. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées.

Tableau 23 : Récapitulatif des paramètres du plan factoriel.

| Domaine du pH | | Domaine de $[\text{Ni}(\text{II})]_0$ | | Domaine de la masse d'argile | |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------|
| pH_{min} | pH_{max} | $C_{0\text{min}}$ (M) | $C_{0\text{max}}$ (M) | m_{min} (g) | m_{max} (g) |
| 2 | 6,5 | $2 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | 0,03 | 0.3 |

IV.2 : Application du plan factoriel 2³

Dans notre étude, nous avons utilisé un modèle de plan factoriel 2ⁿ, où 2 représente le nombre de niveaux de variation de chaque paramètre et n= 3 le nombre des ces paramètres. Les paramètres étudiés, dont leurs variations influent sur l'efficacité de l'extraction, sont :

- Le pH initial de la phase aqueuse du Ni(SO₄).
- La masse d'argile : m (g).
- La concentration initiale du Ni(SO₄) : C₀(M).

La relation qui lie ces trois paramètres (x= f (pH, m, C₀)), qui est dans notre cas un rendement, constituera le modèle qui nous permettra de simuler le processus.

Pour plus de commodité, il est préférable que cette équation, dite de régression, soit adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable pH, m et C₀ en variables réduites (X₁, X₂ et X₃) en utilisant les relations de conversions suivantes :

$$X_1 = \frac{pH - (pH_{\max} + pH_{\min})/2}{(pH_{\max} - pH_{\min})/2}$$

$$X_2 = \frac{m - (m_{\max} + m_{\min})/2}{(m_{\max} - m_{\min})/2}$$

$$X_3 = \frac{C_0 - (C_{0\max} + C_{0\min})/2}{(C_{0\max} - C_{0\min})/2}$$

X_{max} et X_{min} sont les valeurs extrêmes pour chaque paramètre. Dans la présente étude, nous considérons:

$$pH_{\min} = 2$$

$$pH_{\max} = 6,5$$

$$m_{\min} = 0,03 \text{ g}$$

$$m_{\max} = 0,3\text{g}$$

$$C_{\min} = 0,002 \text{ M}$$

$$C_{\max} = 0.005 \text{ M}$$

Les variables réduites deviennent

$$X_1 = \frac{\text{pH} - (6,5 + 2)/2}{(6,5 - 2)/2} \quad \text{d'où} \quad X_1 = 0,444 \text{ pH} - 1,888 \quad (18)$$

$$X_2 = \frac{m - (0,3 + 0,03)/2}{(0,3 - 0,03)/2} \quad \text{d'où} \quad X_2 = 7,407m - 1,222 \quad (19)$$

$$X_3 = \frac{C_0 - (5 + 2)10^{-3}/2}{(5 - 2)10^{-3}/2} \quad \text{d'où} \quad X_3 = 0,666 \cdot 10^3 C_2 - 2.333 \quad (20)$$

Le rendement d'extraction liquide-solide s'exprime comme suit :

$$R = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad (21)$$

Ainsi, cela revient à effectuer 8 expériences et d'en déterminer les rendements d'extraction en Nickel (II) à l'équilibre.

Ces valeurs sont représentées dans le tableau (24).

Tableau 24 : Rendements en fonction des variables X_1 , X_2 et X_3 pour les 8 expériences.

| N° | pH | C(M) | m(g) | X_1 | X_2 | X_3 | R_{\max} |
|----|-----|-------|------|-------|-------|-------|------------|
| 1 | 2 | 0,002 | 0,03 | -1 | -1 | -1 | 12.79 |
| 2 | 2 | 0,002 | 0.3 | -1 | -1 | +1 | 47,67 |
| 3 | 2 | 0,005 | 0,03 | -1 | +1 | -1 | 30.23 |
| 4 | 2 | 0,005 | 0.3 | -1 | +1 | +1 | 48.83 |
| 5 | 6,5 | 0,002 | 0,03 | +1 | -1 | -1 | 59.30 |
| 6 | 6,5 | 0,002 | 0.3 | +1 | -1 | +1 | 53.48 |
| 7 | 6,5 | 0,005 | 0,03 | +1 | +1 | -1 | 13.95 |
| 8 | 6,5 | 0,005 | 0.3 | +1 | +1 | +1 | 69.76 |

Le tableau précédent est mis sous la forme d'une matrice pour déterminer les coefficients de l'équation précédente. Le traitement mathématique en utilisant le logiciel de calcul « Mathematica » conduit à :

$$\left\{ \begin{array}{l} -a_1 - a_2 - a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} - a_{123} + a_0 - 12.79 = 0, \\ -a_1 - a_2 + a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} + a_{123} + a_0 - 47.67 = 0, \\ -a_1 + a_2 - a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} + a_{123} + a_0 - 30.23 = 0, \\ -a_1 + a_2 + a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} - a_{123} + a_0 - 48.83 = 0, \\ a_1 - a_2 - a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} + a_{123} + a_0 - 59.30 = 0, \\ a_1 - a_2 + a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} - a_{123} + a_0 - 53.48 = 0, \\ a_1 + a_2 - a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} - a_{123} + a_0 - 13.95 = 0, \\ a_1 + a_2 + a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} + a_{123} + a_0 - 69.76 = 0, \end{array} \right.$$

Après résolution de la matrice on obtient les coefficients suivants :

$$a_1 = 7,121, \quad a_2 = -1,308, \quad a_3 = 12,933, \quad a_{12} = -5,958, \quad a_{13} = -0,436, \quad a_{23} = 5,668, \quad a_{123} = 9,738$$

et $a_0 = 42,001$

En remplaçant les équations (18), (19), et (20) correspondantes aux variables X_1 , X_2 et X_3 dans l'équation (21) on obtient :

$$\begin{aligned} R = & (0,444a_1 - 0,542a_{12} - 1,035a_{13} + 1,264a_{123})\mathbf{pH} + (7,407a_2 - 13,984a_{12} - 17,280a_{23} + 32,624a_{123})\mathbf{m} \\ & + (0,666 \cdot 10^3 a_3 - 1,240 \cdot 10^3 a_{13} - 0,813 \cdot 10^3 a_{23} + 1,536 \cdot 10^3 a_{123})\mathbf{C}_0 + (3,288a_{12} - 7,670a_{123})\mathbf{pH} \cdot \mathbf{m} + \\ & (0,295 \cdot 10^3 a_{13} - 0,360 \cdot 10^3 a_{123})\mathbf{pH} \cdot \mathbf{C}_0 + (4,933 \cdot 10^3 a_{23} - 9,313 \cdot 10^3 a_{123})\mathbf{m} \cdot \mathbf{C}_0 + 2,189 \cdot 10^3 a_{123} \\ & \mathbf{pH} \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{C}_0 + (a_0 - 1,888a_1 - 1,222a_2 - 2,333a_3 + 2,307a_{12} + 3,109a_{13} + 2,850a_{23} - 5,382a_{123}) \quad (22) \end{aligned}$$

Pour chaque plan factoriel, des calculs devront être établis dans le but de déterminer les coefficients qu'on peut négliger de l'équation trouvée, dans notre cas il s'agit de l'équation (22), ces calculs correspondent à ce qu'on appelle test de student.

Un test de student ne peut être effectué que par l'utilisation des résultats de l'expérience du milieu du cube où les 8 expériences sont les sommets.

Cette expérience du milieu nécessite de la répéter quatre fois.

Tableau 25 : Rendement d'équilibre dans les conditions de l'expérience du milieu répétée

| pH | m (g) | $C_0 \cdot 10^3$ (M) | R (%) |
|-----|-------|----------------------|-------|
| 4,2 | 0,165 | 3,5 | 64,78 |
| 4,2 | 0,165 | 3,5 | 64,45 |
| 4,2 | 0,165 | 3,5 | 63,45 |
| 4,2 | 0,165 | 3,5 | 63,18 |

Le calcul de la variance donne : $\sigma = 0,667$

D'où :

$$A = 3,18 \frac{0,667}{\sqrt{n-1}} = 3,18 \frac{0,667}{\sqrt{8-1}} = 0,801 \quad (23)$$

n: nombre de manipulations

Après avoir remplacé les valeurs des constantes trouvées dans l'équation (22), on néglige tous les coefficients dont la valeur absolue est inférieure à 0,801.

L'expression de l'équation trouvée est la suivante :

$$\begin{aligned} \mathbf{R} \text{ (\%)} = & 19,15 \mathbf{pH} + 293,37 \mathbf{m} + 16,92 \cdot 10^3 \mathbf{C}_0 - 94,28 \mathbf{pH} \cdot \mathbf{m} - 3,63 \cdot 10^3 \mathbf{pH} \cdot \mathbf{C}_0 \\ & - 62,73 \cdot 10^3 \mathbf{m} \cdot \mathbf{C}_0 + 21,32 \cdot 10^3 \mathbf{pH} \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{C}_0 - 51,37. \end{aligned} \quad (24)$$

IV.3 Interprétation

L'application du plan factoriel nous a permis de trouver l'équation (24) donnant la relation entre le rendement d'extraction et les trois variables pH, m, et C_0 . Cette équation nous permet de voir l'effet de chaque paramètre ainsi que les effets combinés sur le rendement de l'extraction.

Au fait les signes et les valeurs absolues des coefficients de l'équation nous donnent une idée sur l'intensité de l'effet de chaque paramètre sur le processus.

On déduit alors que dans les domaines étudiés, l'effet positif le plus marquant est celui de la concentration initiale de l'ion métallique par contre l'effet combiné, de chaque deux paramètres, est négatif.

Le signe du coefficient correspondant à l'effet combiné des trois paramètres étudiés nous laisse déduire qu'il est positif dans les domaines étudiés.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été de réaliser et optimiser l'adsorption du Ni(II) sur une argile activée.

Il s'agit donc de trouver les meilleures conditions expérimentales favorisant un meilleur rendement pour chaque cas.

L'étude de l'effet d'agitation du mélange constituant des deux phases (liquide et solide) nous a permis de déduire que la cinétique, d'adsorption du Ni(II) sur la bentonite, est rapide et que le temps d'équilibre est de 5 mn.

Des essais expérimentaux préliminaires ont été réalisés et ont montré que la variation des conditions opératoires telle que la concentration initiale du Ni(II) n'a pas influé sur le temps d'équilibre et donc pas sur la cinétique d'adsorption.

L'étude paramétrique expérimentale de l'extraction du Ni(II) sur la bentonite nous a mené à déduire les conditions optimales d'adsorption :

$$\mathbf{V_a = 560 \text{ tpm},} \quad \mathbf{m = 0.2 \text{ g},} \quad \mathbf{pHi = 6.5}$$

Dans les conditions suivantes ; $[\text{Ni(II)}]_0 = 5.10^{-3}\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$

L'étude de la force ionique a été menée en faisant varier la concentration du sel Na_2SO_4 utilisé comme ajout à la phase aqueuse contenant l'ion métallique Ni(II), les résultats expérimentaux ont montré que l'augmentation de la concentration du sel dans la phase liquide ne fait que diminuer le rendement d'adsorption.

L'identification et la quantification des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse (en utilisant le logiciel CHEAQS) nous a permis de déduire la nature des espèces ayant une relation avec la diminution du rendement d'adsorption lors de l'augmentation de la concentration du sel Na_2SO_4 .

Au fait Les espèces chimiques majoritaires identifiées sont les suivantes:



L'augmentation de la concentration du Na_2SO_4 du 0 à 0.1M correspond à une diminution du rendement d'adsorption de 69.4 % à 37,20 % ceci est accompagné par une diminution du taux des espèces libres Ni(II) de 77,36% à 31,19 % et une augmentation des espèces chimiques $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ de 0,67 % à 26,27%.

Afin de mieux observer l'influence des facteurs étudiés sur le rendement de l'extraction ainsi que leurs effets combinés nous avons procédé à l'application d'un plan factoriel 2^3 dans des

domaines de la concentration initiale de la phase aqueuse de Ni(II) et la masse d'argile(m) et de pH_i bien définis.

L'équation du rendement d'extraction en fonction des paramètres étudiés pH_i, [Ni(SO₄)]= C₀ et masse d'argile = m est la suivante :

Dans les domaines : de; **pH_i = [2 - 6,5]**, **C₀ = [0,002M - 0,005M]** et **m = [0,03g-0,3g]**

$$\mathbf{R (\%) = 19,15 \text{ pH} + 293,37 \text{ m} + 16,92.10^3 \text{ C}_0 - 94,28 \text{ pH.m} - 3,63.10^3 \text{ pH.C}_0 - 62,73.10^3 \text{ m.C}_0 + 21,32.10^3 \text{ pH.m.C}_0 - 51,37.}$$

Les valeurs absolues et les signes de chaque coefficient donnent une idée sur l'intensité et la tendance de chaque effet ainsi que des effets combinés des paramètres étudiés.

Les résultats ont montré que l'effet combiné le plus marquant et donc le plus influant sur le rendement de l'extraction est celui entre la concentration initiale de NiSO₄ et la valeur de la masse d'argile.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] P. Duverneuil, B. Fenouille et C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issus des traitements des effluents, Editeur Lavoisier, **1997**.
- [2] M. G. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé, Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, **2001**.
- [3] Cox M., 12th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering, Bucharest – Romania. 13-15 September **2001**
- [4] Leybros J., Fremeaux P. Extraction solide-liquide – Aspect théoriques. Techniques de l'Ingénieur (traité Génie des procédés), J 2780, **1998**.
- [5] Juang R. S., Proc. Natl. Sci. Coun. Roc(A), 23(3), 353-364, **1999**.
- [6] R. PARIN, L'adsorption, technique de l'ingénieur J2730/32/34, **1956**.
- [7] Slejko E. L. and Dekker M., Adsorption Technology ; A step by step approach to process avaluation and application (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York **1985**.
- [8] Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, **2002**.
- [9] Dipa G., Krishna G. B., J. Applied Clay Science, 20, 295-300, **2002**.
- [10] Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., J. Chemosphere, 48, 1081–1088, **2002**.
- [11] Monarrez I. M., Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse d'octorat, institue agronomique Paris – Grignon **2004**.
- [12] Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., J. Water. Research., 25, 499-528, **1991**.
- [13] Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., J. African journal of science and technology, 2, 1-7, **2001**.
- [14] S. Caillère S. Hénin et M. Rautereau, Minéralogie des argiles, Classification et Nomenclature, Tome 2, 2^{ème} édition Masson, Paris, **1982**.
- [15] Adel Benchabane Docteur de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I Discipline : Sciences pour l'Ingénieur (spécialité : Mécanique des fluides) ; Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. ; **2006**.
- [16] El M'rabet M., Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos Par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse, aguadir, **2002**.
- [17] Scrano L., Transformations photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle). **1997**.
- [18] Sun L.M et Meunier F. Adsorption: aspects théoriques. Techniques l'ingénieur, J 2 730. **2007**.
- [19] Akçay G., Yurdakuç K., Turkish J., J. Chem., 23, 105 **1999**.

Bibliographie

- [20] Bois L., Ribes A., Petit-Ramel M., Grenier-Loustalot M.F., J. Chem. And Eco., 19, 263-273, **2003**.
- [21] Demirbas A., Sari A., Isildak O., J. hazardous Materials B, 135, 226-231, **2006**.
- [22] Alemdaroğlu T., Akkus G., Önal M., Sarikaya Y., Turkish J.Chem., 27, 675, **2003**.
- [23] Abdelouahab C., Ait Amar H., Obretenov T. Z., Gaid A., analysis, 16, 292-299, **1988**.
- [24] Morel. R: Les sols cultivés. Edit Lavoisier, Paris, **1996**.
- [25] Tucker M.E., Sedimentary petrology, An introduction, Backwell, **1981**.
- [26] Tessier D., Maracoen J.M., Thore J., Manjoie A., Ministère de la région Wallonne Manuel relatif aux matières naturelles pour barrières argileuses ouvragées, Version 1, **2000**.
- [27] Zaroogian G.E. and Johnson M. - Nickel uptake and loss in the bivalves *Crassostrea virginica* and *Mytilus edulis*. Arch Environ contam Toxicol, 13, 411-418. **1984**.
- [28] Guillaume Berionni : Vincent Blairon : Guillaume Hainault : Sylvain Humbert Michel Moufarege le nickel Commanditaire : Dominique Bouy Debec 1, **2005**.
- [29] Pascal P., Nouveau traité de chimie minérale, **1963**.
- [30] King Bruce R., John Wiley and Sons, 5, 2392-2411, **1998**.
- [31] Brignon J-M., Gouzy A., Soleille S., Nickel et principaux composés I N E R I S, 4, 21-22. **2006**.
- [32] Thyssen JP., Linneberg A., Menné T., Johansen J.D., Dermatite de contact, 57 (5), 287-99. **2007**.
- [33] Pichard A., (coord.), , Nickel et ses dérivés, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 64, **2005**.
- [34] René Gaboriaud, physico-chimie des solutions, Masson **1996**.
- [35] Casalot A, Durupty A , chimie inorganique, Hachette Live, Paris, France, **1993**.
- [36] Cotton F.A, Wilkinson G Murillo C.A ?Bchmann M, Advanced Inorganic Chemistry, 6 th ED. Jhn Wiley & Sons, Inc, New York, **1999**.
- [37] Douglas B.E McDaniel, D. HaLexander J.J, Concepts and modls of inorganic Chemistry. John Wiley & sons, Inc, New York, **1994**.
- [37] Greenwood N. Nand Earnshaw A, Chemistry of the Elements. Pergamon, Oxford, **1984**.
- [38] Voggl Quantitative Inorganic Analysis, Chap IV .9; P.432, Willey Publisher, New York, **2000**.
- [39] Komine, H., Simplified evaluation on hydraulic conductivities of sand-bentonite mixture backfill. Applied Clay Science 26 ,13-19, **2004**.

Bibliographie

- [40] Grim, R., and Guven, N. Bentonite: Geology, Mineralogy, Properties, and Uses, Elsevier Science Publishing, New York, **1978**.
- [41] Santamarina, J.C, Klein, Y.H, Prencke, E. Specific Surface: Determination and Relevance. Canadian Geotechnical Journal, 39: 233-241, **2002**.
- [42] Puigdomenech I., "HYDRA (Hydrochemical Equilibrium- Constant Database), MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs," Royal Institute of Technology, Sweden. <http://www.ke-mi.kth.se/medusa>.
- [43] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 71,75. **2003**.
- [44] A. Ozcan, E. Mine Oncu, A. Safa Ozcan, Journal of colloids and surfaces 277 . 90-97, **2006**.
- [45] CHEAQS Program for calculating chemical equilibria in aquatic systems, RIVM, Bilthoven, The Netherlands, (<http://home.tiscali.nl/cheaqs>) **2004**.
- [46] O.Abderrahim,M.A.didi,B.Moreau and D.Villemin, (a new Sorbent for selective separation of metal:polyéthylénimine méthylénphosphonic Acide),solvent extraction and Ion exchange, vol.24,pp.943-955,**2006**..

Résumé

Ce travail concerne l'étude expérimentale de la cinétique d'adsorption du Ni(II) par la bentonite, les résultats expérimentaux ont montré que la cinétique d'adsorption est rapide et que la variation des conditions opératoires n'a pas influé sur le temps d'équilibre.

L'étude paramétrique expérimentale de l'adsorption du Ni(II) sur la bentonite nous a mené à déduire les conditions optimales d'adsorption :

Va = 560 tpm, m = 0,2 g et pHi = 6,5 Dans les conditions de : $[Ni(II)]_0 = 5.10^{-3}M$ et $T = 25^{\circ}C$

L'étude de l'effet de la force ionique sur le rendement d'adsorption a été expliqué par l'identification et la quantification des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse contenant l'ion métallique Ni(II).

Une modélisation paramétrique par la méthodologie des plans d'expériences a été aussi examinée.

Mots clés : Adsorption, Nickel, Argile, Purification

Abstract

This work concerns the experimental study of the kinetics of adsorption of the Ni (II) by the bentonite, the experimental results showed that the kinetic of adsorption is rapid and that the variation of the operating conditions has not influence on the equilibrium time.

The study experimental of the effect of diverse parameters on the adsorption of the Ni (II) by bentonite led to us to deduct the optimal conditions of adsorption:

Va = 560 tpm, m = 0,2 g and pHi = 6,5 in the conditions of : $[Ni(II)]_0 = 5.10^{-3}M$ and $T = 25^{\circ}C$

The study of the effect of the ionic strength on the yield on adsorption was explained by the identification and the quantification of the present chemical species in the aqueous phase containing the metallic ion Ni II).

In the end we see the effect of overlap among the variables studied by the method of mathematical computation.

Key words: Adsorption, Nickel, Clay, Purification

الملخص

موضوع هذا العمل هو الدراسة التجريبية الوقتية لاستخلاص النيكل (02) بالبانتونيت، النتائج التجريبية أثبتت أن وقتية الاستخلاص سريعة وأن المتغيرات العملية لا تؤثر على وقت التوازن.

دراسة العوامل التجريبية لاستخلاص النيكل عن طريق البانتونيت أدت إلى استنتاج الشروط الملائمة لاستخلاص .

سرعة الخلط = 560 دورة في الدقيقة ، كتلة البانتونيت = 0.2 غ ، بالنسبة للتركيز مولي لنيكل = 0.005 مول على اللتر، ودرجة الحرارة 25 درجة مئوية ، $pHi = 6,5$.

دراسة تأثير القوة الشاردية على مردود الاستخلاص تفسر بكمية و كيفية العناصر الكيميائية الموجودة المحتواة على النيكل (02)

في النهاية قمنا بمعرفة تأثير التداخل بين المتغيرات المدروسة بواسطة طريقة حسابية رياضية.

الكلمات المفتاحية: استخلاص، النيكل(02)، بانتونيت، تنقية(تطهير).