

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur et De La Recherche Scientifique

Université Dr Moulay Tahar De Saida

Faculté Des Sciences

Département de Chimie

Mémoire De: Fin D'étude

Filière: Génie Des Procédés

Spécialité: Génie Des Matériaux



Thème

Etude de récupération du zinc de boue de GHAZAOUET avec salsal de
Saïda par adsorption

Présenté par :

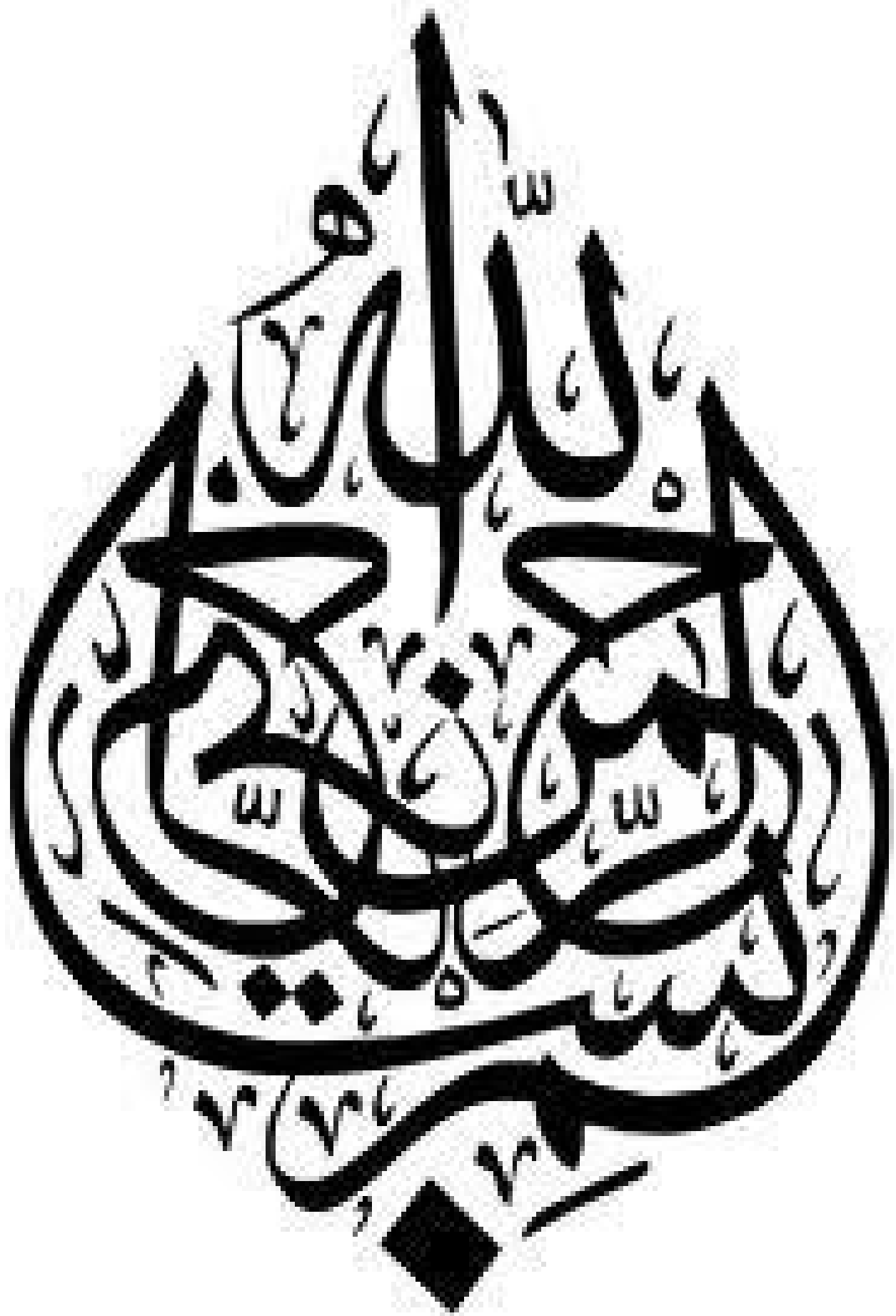
M^{elle} : Mansouri Ilham

M^{elle} : Bouzid Fatima Ezahra

Devant le jury composé de :

Président	M ^{me} N. Laouedj	Maitre assistant A	Univ.Saida
Examineur	M ^r M. Makhloufia	Maitre de conférence B	Univ.Saida
Examineur	M ^{me} M.Reguig	Maitre assistant A	Univ.Saida
Encadreur	M ^r M.Boudinar		

Année universitaire : 2013/2014



Remerciements

Nous tenons à remercier d'abord Notre encadreur, m^r boudinar, pour avoir dirigé ce travail, pour son aide et ses encouragements.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie de l'université dr tahar moulay et Laboratoire .

Nous remercions vivement tous les enseignants de la faculté des sciences et technologie qui nous ont encadrés durant notre cycle de formation, et un grand merci pour m^r KAID et M^r alali, et nos enseignants : Mr Elaziouti, M^r MAKHELOUFIA, M^r BOUDINAR M^r BENHALIMA, Et M^{me} Reguig pour toutes les informations et les conseils.

On remercie nos collègues :

Allam, Aouadj, Iakhache, HicHour, Mezouane, BouMadiene et Douar, Ajroume .

A tous les membres de jury pour leurs critiques, remarques qui contribue à l'amélioration de la qualité de ce travail .

Merci à toutes et à tous.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chères parents.

A mes : frères Hako et Hamido.

ma sœur khadidja.

A les deux familles : Bouzid et Nouri.

A mes amis :

Taybiya, Imene , Mayada, Asmaa, Rachida

Hasnia, FatihA, KhEIRA, zohra, oum essaad , Hanane

A tous ceux que j'aime.

Fatima Ezahra

Dédicace

C'est grâce à ' ALLAH '

Que j'e suis à ce niveau.

Je dédie cet mémoire à toute la famille

et à mes proches je la dédie particulièrement à

mes grands parents paternels {Mansouri} et maternels
{Zouaoui}

à ma mère, mon père qui m'ont soutenu moralement,

et mes chère frères et aux enfants

Yasmin et Mohamed.

Je ne saurais oublier mon cher fiancé qui ma beaucoup
aidé

à tous mes adorés.

ilhem

Sommaire

Sommaire :

Introduction général	
Chapitre I extraction liquide solide	
I . Introduction	01
I .1.Séparation par extraction solide-liquide.....	01
I .2.1.Séparation par adsorption.....	02
I.2.2. Séparation par partage.	02
I .2.3.Séparation par échangeurs d'ions.....	02
I .2.4.Séparation par complexassions.....	03
I.3. Stœchiométrie des équilibres de Sorption.....	03
I.3.1. Méthode d'Analyse par pente	04
I.3.2. Analyse numérique des résultats de distribution.....	04
I.3.3. Détermination des Données Thermodynamiques.....	04
I .4. La cinétique d'extraction.....	05
I.4.1.Modèles cinétiques.....	05
I.4.1.1. Modèle de diffusion homogène et modèle de rétrécissement des pores.....	05
I.4.1.2. Equation d'Elovich.....	06
I.4.2.Conditions pour réaliser une meilleure extraction par résines imprégnées.....	07
Chapitre II : Généralités sur les argiles	
II.1. Introduction.....	08
II.2.Définition.....	08
II.3. Domaines d'études.....	09
II.4. Argiles et environnement.....	10
II.5.Propriétés des argiles.....	11
II.6. Structure cristalline des argiles.....	12
II.7. Classification des minéraux argileux.....	13
II.8. Propriétés des minéraux argileux.....	14
II.8.1. Degré d'hydratation.....	15
II.8.2. Capacité d'échange cationique.....	15
II.8.3. Charge des surfaces argileuses.....	15
II.8.4. Surface spécifique des argiles.....	16
III-1/ Les méthodes d'analyses utilisées.....	17
III-1-1/ méthodes volumétriques.....	17
III-1-2/ Méthodes des traces.....	17
III-1-2-1/ Méthode spectrométrie d'absorption atomique.....	18
a/ Principe.....	18
b/ Appareillage.....	18
c/ Principe de fonctionnement de l'appareil.....	19
d/ Avantages.....	19

Sommaire

e/ Inconvénients.....	19
III-1-2-2/ Méthode spectrométrie d'absorption moléculaire...	
a/ principe.....	20
b/ Appareillage.....	20
c/ lois de Lambert – Bér 	20
III-1-3/ mesure du pH	21
III-1-4 Isothermes des Langmuir.....	22
Chapitre IV : Partie expérimentale résultats et discussion	
IV.1.Introduction	23
IV.2.Préparation de l'absorbant (salsal).....	23
IV.2.1.. Préparation de la solution de salsal brut.....	23
IV.3.Préparation de la phase liquide (boue).....	24
IV 3-1. Echantillonnage.....	24
IV.3-2- Analyse qualitative de l'échantillon.....	24
IV.4. Mise en solution de la boue.....	25
IV .5.Détermination des conditions optimales de l'adsorption du zinc.....	25
IV .5.1.Choix de la concentration de la phase ionique.....	26
IV .5.2.Choix du pH.....	27
IV.5.3.Choix de la température.....	27
IV.5.4. Choix du temps d'agitation.....	28
IV .6.Application des condition optimale sur les solution (2M , 3M).....	28
IV .7.Etude de l'adsorption du zinc par salsal brut.....	29
IV .7.1.Choix du pH.....	29
IV .7.2.Choix de la température.....	29
IV .7.3.Choix du temps d'agitation.....	29
IV.7.4. Choix du temps de décantation.....	30

introduction générale



Introduction générale

Introduction générale :

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, colorants, phénols,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir de solutions.

Dans cette approche on a choisit d'utiliser un produit naturel local le salsal qui se trouve en abondant comme adsorbant des métaux lourds. Ce matériau est utilisé pour la première fois dans l'adsorption pour remplacer les adsorbants usuels et pour amortir le coût du processus d'adsorption.

Cette mémoire est répartir en quatre parties.

Dans la première partie une étude approfondie sur le processus d'adsorption liquide-solide.

Dans la deuxième partie une étude complète sur l'argile.

La troisième partie est consacrée dans la présentation de différentes techniques d'analyses utilisées dans cette étude.

La quatrième partie est destinée aux résultats et discussion.

Enfin, une conclusion générale comportant les résultats frappants de cette étude sera présentée.

CHAPITRE I

EXTRACTION LIQUIDE SOLIDE



I. Introduction :

Les premiers anciens procédés d'élimination des métaux d'un sol consistaient à faire des lavages avec des détergents tels que le sulfonates de dodécyl de sodium (SDS). Ce sont des méthodes simples et faciles à réaliser mais présentaient de très faibles sélectivités, la stabilisation et la fixation des contaminants en les convertissant vers des formes insolubles et très stables telles que les métaux lourds en sulfures (CdS, HgS), le Chrome en oxyde. Avec le développement de la chimie dans tous les domaines (métallurgie, agroalimentaire, colorant,.....etc.) et la diversification de polluants en quantité et qualité, le développement de nouvelles méthodes plus sélectives et plus efficaces est devenu donc nécessaire.

Plusieurs procédés se sont développés. Parmi les procédés les plus utilisés, on cite les séparations par précipitation, par distillation, par échangeur d'ions, par chromatographies par partage ou par adsorption, par électrolyse, par électrophorèse, par membrane...etc.

I.1.Séparation par extraction solide-liquide:

L'extraction solide- liquide 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 organique (résines) ou minérale (zéolithe). La technique d'extraction solide-liquide 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, les caractéristiques sélectives de l'extractant imprégné dans une phase organique, et la simplicité des équipements et procédés et présente par rapport à une extraction liquide - liquide les avantages suivants[1,2]:

- 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) et d'extractants.
- Plus économique (faible consommation de solvants).
- Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat.

I.2.1.Séparation par adsorption :

Les phases dites adsorbant sont des supports dont la surface est active par nature (silice, alumine, florisil, carbone, polymères poreux). Les solutés y sont retenus essentiellement par adsorption. Actuellement, la silice est encore la phase (polaire) non greffée la plus utilisée. Elle était, avant 1960, la seule phase connue, avec l'alumine, pour l'adsorption de composés polaires dissous dans des solvants peu polaires.

- gels de silice (pour composés basiques)
 - pH d'utilisation 2-8.
 - particules d'environ 40 µm.
 - pas soluble dans l'eau ou solvants organiques.
 - pas cher.
- Alumine (pour composés acides)
- Polymères organiques (pour composés aromatiques)
- fluorisil (Mg_2SiO_3) pour composés polaire
- charbon actif (pour composés organiques)

I.2.2. Séparation par partage :

- Silices greffées (silanisation de SiOH)
- phases greffées peuvent être polaires ou apolaires
- mécanisme de partage réversible
- mécanisme principal de rétention des analytes organiques est dû à l'interaction de Van der Waals

I.2.3.Séparation par échangeurs d'ions :

Les interactions ioniques ou électrostatiques ont lieu entre un soluté chargé (ionique) et une phase solide portant des charges opposées à celle du soluté. Deux cas d'échanges peuvent se présenter : cationique (entre charges positives) et anionique (entre charges négatives). Ces interactions sont fortement dépendantes du pH. Ces interactions sont généralement sujettes à des cinétiques relativement longues. (Remarque : en chromatographie ionique ces phases sont appelées échangeurs d'ions).

I.2.4.Séparation par complexations :

Les interactions complexantes ou métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (covalence de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer et un cation métallique fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et (ou) covalentes. (Remarque : en chromatographie cette technique est appelée échange de ligands).

I.3. Stœchiométrie des équilibres de Sorption :

I.3.1. Méthode d'Analyse par pente :

Le mécanisme de sorption dans la SIR est fondamentalement semblable à celui dans l'extraction par solvant bien que les complexes adsorbés sur la résine imprégnée sont moins solvatés que ceux dans les solvants organiques [3, 12, 14,15]. La sorption des métaux par la résine-D₂EHPA peut être exprimée par la réaction stoechiométrique suivante:



où n est le nombre de molécules D₂EHPA libres impliqué dans la sorption du métal. La constante d'équilibre K_{mn} est donnée par la relation:

$$K_{mn} = [MR_m(HR)_n][H^+]_m / [M_{m+}][HR]_{m+n} \quad (4)$$

Le coefficient de distribution du métal adsorbé (D) est défini comme suit:

$$D = [M] / [M_{m+}] \quad (5)$$

Si on a formation d'un seul complexe dans la phase résine, l'équation (5) devient

$$\text{Log}(D[H^+]_m) = \text{Log}K_{mn} + (m + n)\text{Log} [HR] \quad (6)$$

Si la quantité du métal extrait est très faible devant la concentration totale du D₂EHPA imprégné, le terme [HR] dans l'équation (6) peut être calculé en utilisant l'équation (7) suivante.

$$[HR]_0 = [R^-] + [HR] + [HR] + 2[(HR)_2] = \{1 + (1/K_d) + (K_a/K_d[H^+])\}[HR] + 2K_2[HR]^2 \quad (7)$$

L'utilisation de la méthode d'analyse par pente pour déterminer la stœchiométrie, dans ces systèmes, peut parfois amener à des anomalies comme par exemple un échange d'un nombre de protons non entier à cause de l'intervalle trop étroit dans lequel la concentration de D₂EHPA, dans la phase résine, varie (0,95~1,92 mol/kg). Cela mène à des difficultés dans la détermination de K_{mn} . D'où, la nécessité de trouver d'autres méthodes d'analyses plus rigoureuses.

I.3.2. Analyse numérique des résultats de distribution :

Dans cette méthode la concentration totale du métal dans la phase résine est exprimée par la relation:

$$[M]_t = \sum_n [MR_m(HR)_n] = \sum_n K_{mn} [M_{m+}] [H+]^{-m} [HR]_{m+n} \quad (8)$$

Dans ce cas, le terme [HR] dans l'équation (4) est calculé en utilisant l'équation suivante:

$$\begin{aligned} [HR]_0 &= [R^-] + [HR] + [HR] + 2[(HR)_2] + \sum_n (m+n) [MR_m(HR)_n] \\ &= \{ 1 + (1/K_d) + (K_a/K_d[H+]) \} [HR] + 2K_2[HR]_2 + \sum_n (m+n) K_{mn} [M_{m+}] [H+]^{-m} [HR]_{m+n} \quad (9) \end{aligned}$$

Le développement d'un programme informatique nommé LETAGROP-DISTR [3] pour l'analyse des données de la distribution d'un seul composant entre deux phases, a permis d'obtenir de meilleures constantes d'équilibre de formation de plusieurs complexes formés avec, au maximum, cinq constituants. Le même programme est utilisé, avec succès, pour traiter les données des extractions de métaux par certains acides organophosphoriques [3]. Une amélioration du programme a permis d'analyser les données de sorption de métaux par des résines macroporeuses contenant le D₂EHPA et les meilleurs résultats ont été observés pour les complexes de métaux par le D₂EHPA imprégné sur les résines XAD-2 et XAD-4.

I.3.3. Détermination des Données Thermodynamiques :

On sait que le coefficient de distribution augmente avec l'augmentation de la température [3,16] et les enthalpies apparentes peuvent être obtenues en utilisant l'équation de Van't Hoff:

$$d(\log K_{mn})/d(1/T) = \Delta H / (2.303) \quad (10)$$

Les autres paramètres thermodynamiques, tel que l'énergie libre apparente (ΔG) et l'entropie (ΔS), peuvent être calculés en utilisant, respectivement, les équations (11) et (12):

$$\Delta G = -RT \ln K_{mn} \quad (11)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (12)$$

Des calculs de simulation par ordinateur sont faits pour traiter ces données obtenues à différentes températures, vu que l'intervalle de température dans lequel une extraction liquide – solide peut se faire est étroit, il est supposé que l'enthalpie (H) et l'entropie (S) soient indépendantes de la température. La comparaison des H et des S pour des systèmes différents de résines imprégnées et de métaux est plutôt difficile à cause de la différence des compositions des complexes formés. Cependant, la grande ressemblance de ΔS de formation du complexe NiR₂(HR)₄ dans les deux résines XAD-2 et XAD-4 indique qu'un tel traitement de données est valide [3,17].

I.4. La cinétique d'extraction :

La modélisation d'un appareil repose sur la prise en compte des mécanismes de transport des phases et des espèces. Le premier est d'ordre hydrodynamique et rend compte de la circulation des différents fluides. Le second nécessite le calcul du transfert de matière. Un modèle mathématique permet une approche rationnelle du problème, donnant l'opportunité de généraliser les résultats d'expériences, et peut-être d'obtenir des informations sur des systèmes différents de celui qui est étudié. Ce paragraphe est consacré à une revue des modèles développés en extraction solide-liquide. La démarche industrielle est d'employer le modèle qui permet d'atteindre l'objectif recherché et qui est le moins coûteux en temps de travail. Dans un premier temps, différents modèles d'écoulement sont succinctement présentés [23], des plus simples aux plus complexes. Puis dans un second temps, on exposera différents modèles décrivant le transfert interfacial. La majorité de ceux-ci reposent sur l'hypothèse que la libération du soluté n'est pas l'étape qui limite l'acte global. C'est donc le transport dans l'une et l'autre phase qui détermine la vitesse de transfert.

I.4.1. Modèles cinétiques :

I.4.1.1. Modèle de diffusion homogène et modèle de rétrécissement des pores :

Dans les deux modèles cinétiques, modèle de la Diffusion Homogène (HDM) et modèle du rétrécissement (tassement) des pores (SCM), il est admis que les processus d'échanges ioniques, par les résines, sont contrôlés normalement par des diffusions et non pas par des réactions chimiques [3, 17, 18-25]. La diffusion peut être soit une diffusion à travers le film liquide qui entoure la particule de la résine (film diffusion) ou une diffusion à l'intérieur de la particule.

Concernant la cinétique de sorption du SIR, plusieurs définitions et critères simples sont adaptés directement de la cinétique de l'échange ionique [3,20].

L'étude faite sur la sorption de l'uranium à partir des solutions d'acides phosphoriques en utilisant des résines Levextrel contenant le D2EHPA et le TOPO basées sur les deux modèles HDM et SCM [3], montre que la sorption se fait essentiellement par diffusion à travers la particule.

L'utilisation des deux modèles pour l'analyse des données cinétiques de la sorption d'un métal par la XAD-2 imprégnée de DTMPPA a montré que le processus est contrôlé par la diffusion à travers le film à basses concentrations de métal (0,1 mol /m³) et par diffusion à travers la particule à hautes concentrations de métal (10 mol/m³) [26]. La même étude a montré que lors d'une extraction, la méthode d'imprégnation et la structure interne du support polymérique jouent un rôle très important sur la performance d'un extractant hydrophobe et sur la vitesse et le mécanisme de complexation du métal.

I.4.1.2. Equation d'Elovich

Dans un phénomène impliquant une chimisorption de gaz sur la surface d'un solide sans désorption de produits, la vitesse de la réaction diminue avec le temps à cause de l'augmentation du remplissage de la surface. L'un des modèles les plus utilisés pour décrire une telle chimisorption active est l'équation d Elovich (équation 13)[3,23]:

$$dq/dt = a \exp(-\alpha qt) \quad (13)$$

qt : la quantité de gaz imprégnée après un temps t, a et α sont des constantes pour une expérience donnée. La constante a est considérée comme vitesse initiale vu que dq/dt α a quand qt α 0. Sachant que qt = 0 à t = 0, la forme intégrale de l'équation (13) est:

$$qt = (1/\alpha) \ln(t + t_0) - (1/\alpha) \ln t_0 \quad (14)$$

Où $t_0 = 1/a \alpha$ et si $t \gg t_0$, l'équation (14) est simplifiée à

$$qt = (1/\alpha) \ln(a \alpha) + (1/\alpha) \ln t \quad (15)$$

Les graphes donnant l'évolution des logarithmes népériens des concentrations de Fe(III), Co(II),

Ni(II), Cu(II), et Zn(II) en fonction du temps lors de leurs extractions par la résine XAD-2

imprégnée de D2EHPA sont d'une linéarité acceptable [3]. Ce résultat prouve que l'utilisation de l'équation d'Elovich pour suivre le processus d'une sorption avec la SIR est possible. La vitesse «a» d'imprégnation, sous des conditions spécifiques, est donc déterminée en utilisant cette technique [3,23]. Dans les systèmes mono éléments, la quantité d'éléments extraite est fonction de la concentration du cation métallique, et elle augmente aussi avec l'augmentation de la concentration de D2EHPA dans la phase résine. En général, le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de l'acidité du milieu, cette diminution est très dépendante de la nature du cation. Suivant l'équation (15), α et t_0 peuvent être obtenus [3], et on peut remarquer que:

1. la supposition $t \gg t_0$ est justifiée

2. l' α obtenu dans chaque système de métal varie considérablement même sous des conditions très proches, ce résultat est en contradiction avec ce qui a été trouvé pour des systèmes conventionnels de chimisorption [23] où α indique le nombre de sites disponibles pour la sorption. Aucune explication satisfaisante n'est donnée pour cette contradiction.

I.4.2. Conditions pour réaliser une meilleure extraction par résines imprégnées :

Pour réussir une extraction liquide-solide par une résine imprégnée, il faut que l'ex tractant, le support et la méthode d'imprégnation remplissent les conditions suivantes [1, 3]:

- L'ex tractant doit être un liquide ou être maintenu dans un état liquide par l'ajout D'un diluant,
- L'ex tractant et le diluant doivent avoir une faible solubilité dans la phase aqueuse Utilisée,
- La résine doit avoir une grande surface spécifique,
- La méthode d'imprégnation ne doit pas détruire les propriétés des extratants ni celles du support (résine).

En d'autres termes, pour que la technique d'extraction liquide- solide soit idéale [3,16], il faut avoir:

- Une bonne mobilité de l'ex tractant dans la phase résine et une bonne mobilité du métal entre les deux phases (solide et aqueuse),
- Une haute capacité de fixation,
- Un facteur de sélectivité ionique important,
- Une bonne stabilité physico-chimique de l'ex tractant et une perte minimale de ce dernier dans la phase aqueuse.

CHAPITRE II:

GENERALITES SUR LES ARGILES

II.1. Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom[24].

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres quelque soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine de l'altération par l'eau des autres silicates, mis à part le quartz. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille [25].

Tous les minéraux argileux ne sont pas des phyllosilicates (quartz, feldspath), ni même des silicates (oxydes) [26]. Les argiles sont généralement cristallisées, même si des argiles amorphes existent (allophanes dans les sols développés sur substrat volcanique ou andosols).

On trouve les minéraux argileux très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques. Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions. Par exemple, Eslinger et Peaver[27] définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine < 2 microns des roches et des sols. Par contre, en (1989) Weaver regroupe tous les minéraux phyllosilicatés sans aucune connotation de taille et propose d'utiliser le terme de "physils" pour éviter les confusions[28].

II.2. Définition :

Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses[24].

Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2 μm) [29].

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 de charges électriques sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de :

- * Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- * Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- * Carbonates : la calcite $CaCO_3$, la dolomite $CaMg(CO_3)_2$.
- * Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $Al(OH)_3$.
- * Matières organiques[30].

II.3. Domaines d'études :

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile. On peut ainsi faire des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage une fois mélangé à l'eau. L'argile sert aussi à la fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...). Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs en génie civile s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants (Figure I.1).

II.4. Argiles et environnement :

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important dans divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement (figure II.2):

- rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (exemple. rétention du Cs137 après l'accident de Tchernobyl) ;
- rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols comme un support solide;
- rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges

Suite aux propriétés d'adsorption et d'absorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo-minéraux (figure II.3), ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du polluant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. La surface argileuse, étant chargée négativement, est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, qui constituent la charge diffuse ou couche de Gouy.

S'il s'agit d'une adsorption spécifique, cas où les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles, la couche de Gouy devient chargée négativement puisque la couche incorpore des ions. (Figure II.4)

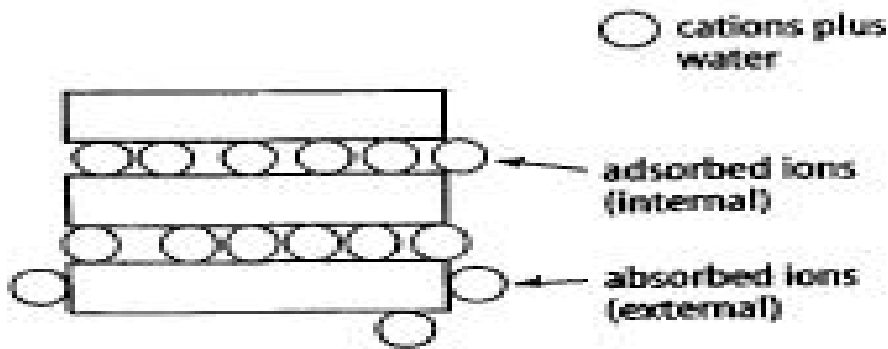


Figure II.3: Adsorption et absorption.

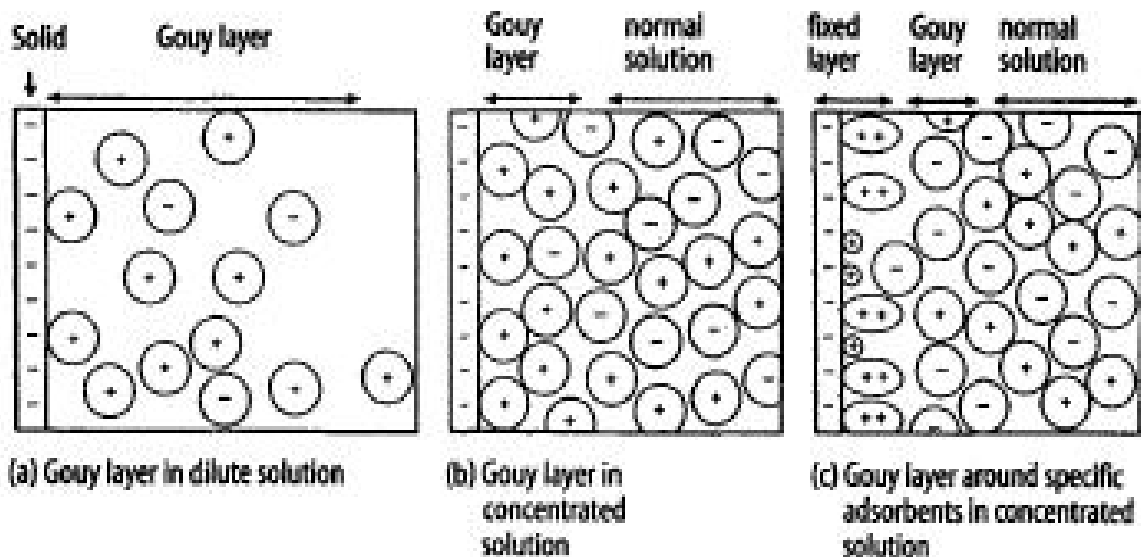
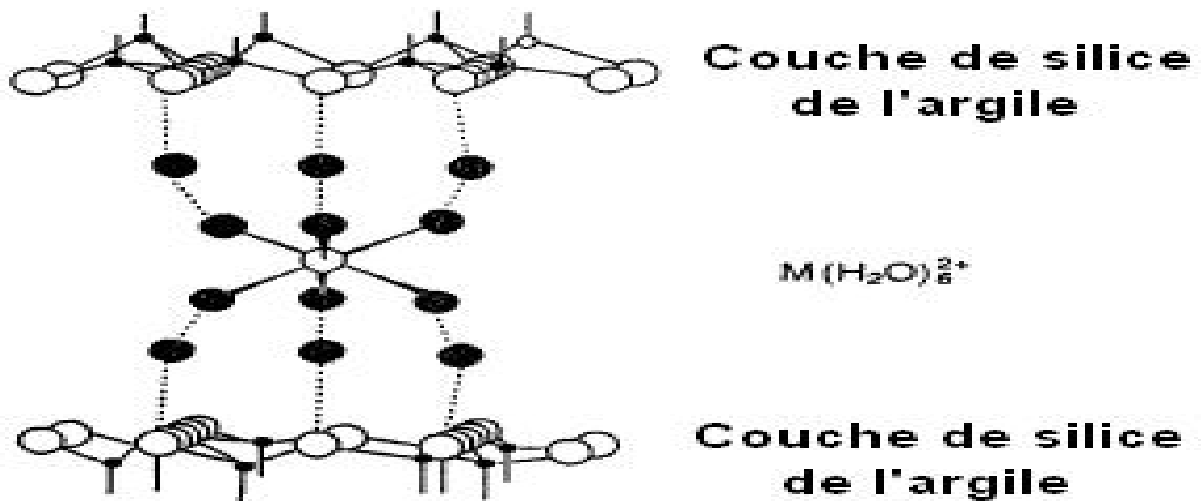


Figure II.4 : Rôle des argiles dans la migration des éléments traces: processus d'adsorption.

La figure II.5 montre que le cation métallique garde sa sphère d'hydratation et n'est pas en contact direct avec la surface de l'argile puisque les molécules d'eau et les groupements hydroxyles ne forment pas de liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygènes de la surface de l'argile. Le cation métallique se rapproche donc de l'argile, la liaison devient plus forte vu la perte de la sphère d'hydratation. La réversibilité du processus dépend d'un cation à un autre (taille, charge, degré d'hydratation) et de la nature du minéral et des conditions environnementales. Les propriétés d'adsorption varient selon la nature de l'argile, en particulier selon la capacité d'échange cationique [31].



FigureII .5 : Transport des éléments traces par les colloïdes.

II 5. Propriétés des argiles :

Les propriétés des argiles sont [32]:

- Les argiles avec leurs faibles tailles confèrent une forte réactivité chimique et physique ainsi qu'une importante surface de contact.
- Les argiles sont des minéraux aluminosilicatés appartenant à la famille des phyllosilicates dont l'unité de base est le feuillet.
- La présence des sels minéraux rend l'argile fortement sensible aux molécules polaires d'eau. Cette sensibilité se traduit par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques.
- Les argiles ont des propriétés chimiques du fluide hydratant.

II.6. Structure cristalline des argiles :

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles, constituent le réseau cristallin fondamental.

Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres constitue une couche correspondante.

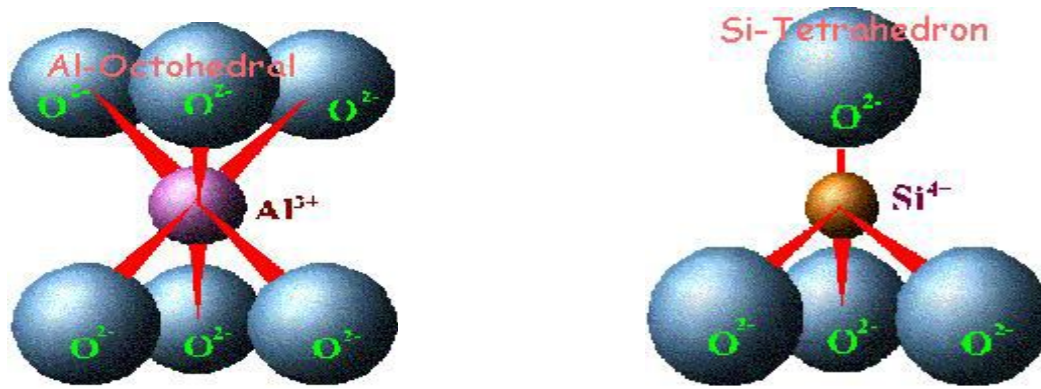


Figure II.6: Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres cations [30].

II.7. Classification des minéraux argileux :

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) [33] et plus tard, ceux de Pédro [34], ont permis d'aboutir à une classification des argiles (Tableau 1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants: la structure et l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

- ❖ Les minéraux de type 1.1 (feuillet à deux couches ou série Te.Oc) : appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.
- ❖ Les minéraux de type 2.1 (feuillet à trois couches ou série Te.Oc.Te) : appelés aussi série à 10 Å. Les feuillets comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) ; l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes :
 - a) Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas $d = 10 \text{ \AA}$ avec des cations K^+ dans l'espace interfoliaire.
 - b) Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec $d = 15 \text{ \AA}$.
- ❖ Les minéraux de type 2.1.1 (feuillet à quatre couches ou série Te. Oc. Te. Oc) : appelés aussi série à 14 Å ; ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques avec un espace interfoliaire constitué par une couche octaédrique et correspondent au groupe de la chlorite $d = 14 \text{ \AA}$.

❖ Minéraux interstratifiés: un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives. Un minéral interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des feuillets est aléatoire.

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdre O = couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T ↑ H ₂ O , cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

Tableau II.1 : La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces[30].

II.8. Propriétés des minéraux argileux :

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable

II.8.1. Degré d'hydratation :

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

II.8.2. Capacité d'échange cationique :

Les minéraux argileux peuvent avoir des charges variables induites par des substitutions isomorphiques, pouvant être tétraédrique (Si^{4+} par Al^{3+}) ou octaédrique (Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou bien Mg^{2+} par Li^+), créant un déficit de charges positives au sein du cristal. Ce déficit de charges positives au sein de la structure des argiles est compensé par la présence des cations interfoliaires (exp : Na^+ , Ca^{2+} , ...) liés électrostatiquement aux feuillets, généralement en surface. Ces faibles liaisons permettent à ces cations présents dans le minéral argileux de s'échanger avec les cations de la solution externe. La concentration en cations échangeables est dite capacité d'échange cationique, souvent mesurée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile .

II.8.3. Charge des surfaces argileuses :

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindley[35] et Bailey[36] . Cette charge est variable et dépend de la structure du feuillet.

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible. Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals. Pour les Smectites, le feuillet est chargé négativement à cause des substitutions isomorphiques. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

Enfin pour l'illite, les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables ce qui donne une capacité d'échange cationique faible.

II.8.4. Surface spécifique des argiles :

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

- La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique

- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité. Sing[37], lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

Pour Caillère et coll[38], il y a deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol ou bleu de méthylène). L'azote présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol ou le bleu de méthylène peut au contraire solvater les cations échangeables. On met alors en évidence toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide; c'est la surface totale. La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale[30].

Chapitre III:

METHODE D'ANALYSE

III-1/ Les méthodes d'analyses utilisées

Les méthodes d'analyses sont des techniques dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années, en vue d'une mise en œuvre nettement plus rapide et plus performante.

Relativement simples de construction et n'impliquant pas beaucoup de moyens complémentaires dans leurs utilisations, ce sont des techniques très efficaces en analyse qualitative et en analyse quantitative pour l'analyse d'éléments majeurs en traces.

Les techniques d'analyses utilisées lors de ce travail sont :

III-1-1/ méthodes volumétriques

L'analyse volumétrique possède un grand avantage par rapport à d'autre méthode en ce qui concerne la rapidité d'exécution, pour cela elle occupe et joue grand rôle dans la pratique industrielle.

En effet, l'accélération du dosage est obtenue dans ce cas avec une grande rapidité, parce qu'au lieu de peser le produit de la réaction, on mesure le volume de la solution du réactif utilisé dont le titre nous est exactement connu.

III-1-2/ Méthodes des traces :

La détermination de quantité très faible d'éléments (traces) en recourant aux méthodes classiques habituelles est pratiquement impossible, car ne peuvent atteindre les limites inférieures. Dans ce cas là il faut opérer avec des méthodes spéciales d'analyse, qui ont connu une très grande évolution et qui sont facilement accessible dans les laboratoires de l'université et de l'industrie, et qui peuvent doser la majorité des éléments à l'états de trace, en particulier des éléments comme "les métaux lourds" tels que: Fe, Zn, Ag, Pb, Cu, Ni,.....etc.

Nous avons utilisé des méthodes d'analyses physico-chimiques :

➤ La méthode d'absorption atomique nous a servi pour l'analyse de la phase aqueuse contenant l'ion métallique Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ,

➤ La méthode d'absorption moléculaire (U.V - visible) utilisée pour l'analyse qualitative (identification du spectre) et analyse quantitative du complexe formé,

Remarque : Avant toute analyse, on procède à l'étalonnage de l'appareil avec des solutions étalons. Ces derniers ont été préparés dans les mêmes conditions pour la phase aqueuse.

III-1-2-1/ Méthode spectrométrie d'absorption atomique :

La méthode de spectrométrie d'absorption atomique est la méthode d'analyse élémentaire la plus utilisée en chimie analytique dans l'analyse des solutions pour l'identification d'une trentaine d'éléments. Le domaine d'application le plus fréquent reste celui des dosages des traces, qui regroupent de manière courante l'analyse des eaux, des aliments, des médicaments .

a/ Principe :

Le principe de la méthodes étant fondé sur l'aptitude des atomes à absorber la lumière reçue lors du passage de leur électrons de valence de l'état fondamental à des niveaux d'énergie plus élevés.

b/ Appareillage :

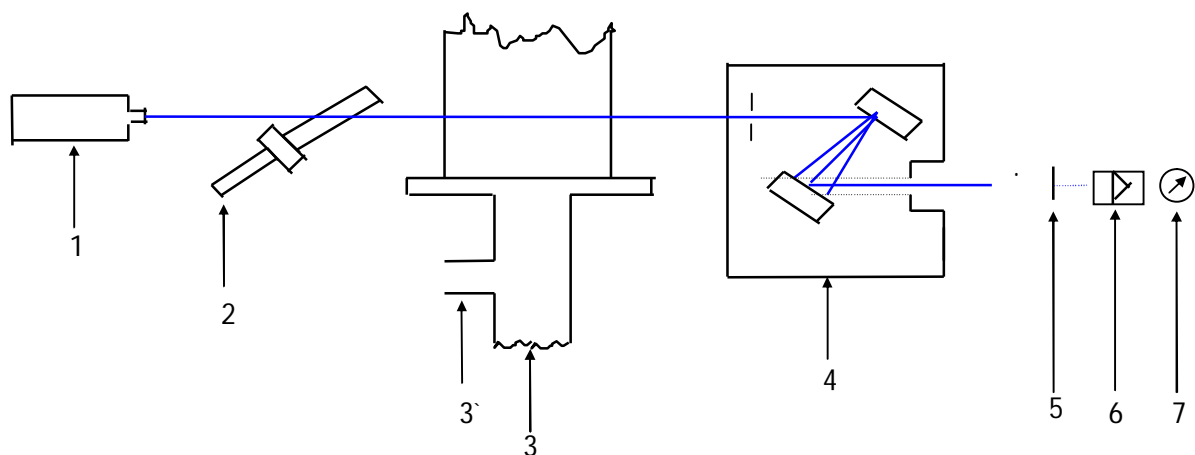


Fig. III.1. Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique.

Méthode d'analyse

Sources de lumière (lampe à cathode creuse)

1. Diaphragme rotatif à secteurs.
2. Dispositif d'atomisation (flamme). 3' - Nébuliseur
3. Monochromateur,
4. Détecteur,
5. Amplificateur,
6. Appareil indicateur,

c/ Principe de fonctionnement de l'appareil.

Une lampe à cathode creuse (1) émet le spectre de l'élément à doser. Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique (2) provenant de l'échantillon pulvérisé par un pulvérisateur (nébuliseur) (3'), lorsque le faisceau lumineux traverse la flamme (3) où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément déterminé (vapeur atomique) l'intensité I_0 du faisceau est réduite à I . Après la séparation d'une raie caractéristique de la radiation modulée, elle est isolée par un monochromateur (4) est envoyée à un détecteur où I_0 et I sont détectées (5), le signal émis par ce dernier est transmis à un amplificateur (6) qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après l'absorption, où raccordé à la fréquence de modulation seul le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifiée, puis un dispositif électronique transforme les intensités mesurées et indique l'extinction (7).

d/ Avantages

- La simplicité d'emploi,
- la sensibilité des mesures,
- L'efficacité des résultats
- La grande précision et la rapidité.

e/ Inconvénients

- Un mauvais étalonnage peut introduire des erreurs dans les résultats.
- L'utilisation seulement pour l'analyse quantitative.
- L'élément à doser doit être sous forme des solutions.
- L'analyse de chaque élément nécessite une lampe cathodique spéciale.

III-1-2-2/ Méthode spectrométrie d'absorption moléculaire :

C'est une méthode qui utilise une lumière monochromatique traversant une substance absorbante.

a/ principe :

Si un faisceau lumineux de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 , traversant une cuve d'épaisseur L contenant une solution d'un composé absorbant à la concentration C , alors il subit un affaiblissement $(I_0 - I) > 0$.

b/ Appareillage

Les mesures de l'absorbance se ramènent toujours à la comparaison de deux intensités lumineuses, l'une « I_0 » correspondant au faisceau incident, l'autre « I » correspondant à ce même faisceau après avoir traversé la solution absorbante.

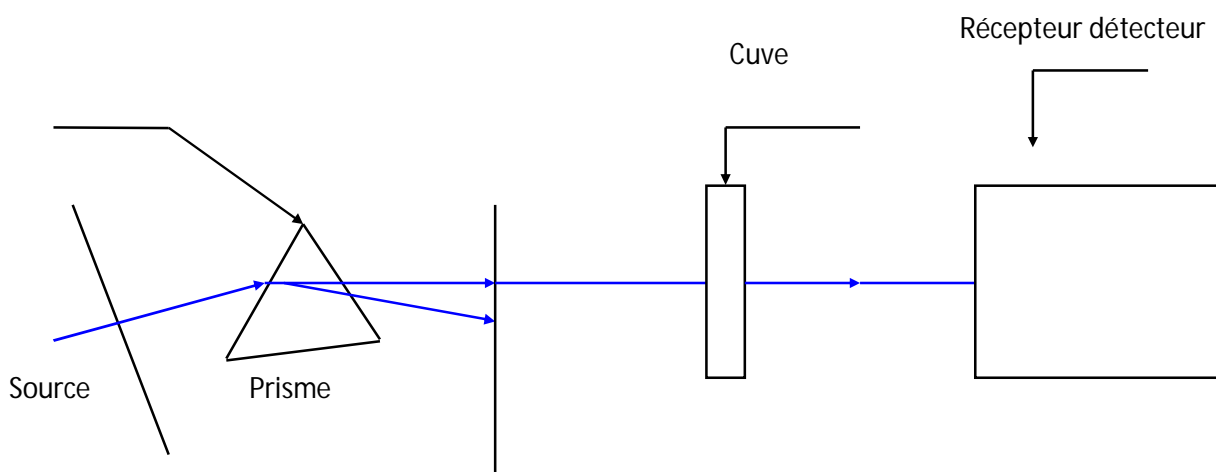


Fig III..2. Schéma d'un spectromètre d'absorption moléculaire .

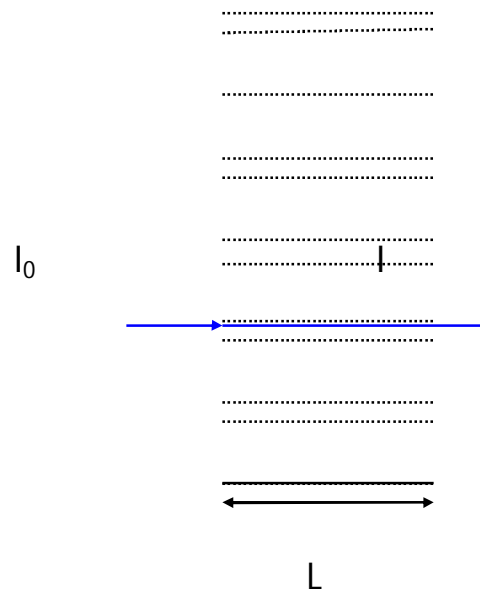
c/ lois de Lambert – B er :

Pour un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde ' λ ' qui traverse une épaisseur ' L ' d'une solution d'un corps absorbant, avec I_0 l'intensité du faisceau lumineux à l'entrée de la solution (faisceaux incidents) et I son intensité à la sortie, et ' C ' la concentration du corps absorbant.

La loi de Lambert-Beer peut être exprim e comme suit :

Méthode d'analyse

$$E = A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot L \cdot C$$



A : densité optique ou absorbance.

ϵ : coefficient d'extinction spécifique si C(gr/l), coefficient d'extinction molaire si C (mole/l) .

L : Epaisseur de la cuve (Cm) .

Tandis que le rapport de l'intensité transmise I est l'intensité initiale I_0 est appelé « transmittance ou transmission », elle est exprimée en pourcentage (%) :

$$T(\%) = I / I_0 \cdot 100$$

La loi de Lambert - Béer devient :

$$E = A = \log I_0 / I = \log 1 / T$$

La loi de Lambert-Beer n'est pas vérifiée pour :

- L'ensemble du faisceau poly chromatique, du fait que pour deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 différentes, ϵ_1 est en générale différents de ϵ_2 ;
- La concentration ' C ' de la substance absorbante qui est trop élevée.
- Pour le cas où il y 'aurait des erreurs dans la dilution.
- Les solutions colloïdales.

III-1-3/ mesure du pH :

Les pH sont mesurés par un pH-mètre étalonné la variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout du NH_4OH ou de HCl .

III-1-4 Isothermes des Langmuir :

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$Q = Q_m \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e)$$

Avec :

b : constante d'équilibre (l/mg).

Q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'absorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration de soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l).

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

- un seul type de site de surface.
- un seul type d'adsorbant.
- réaction instantanée et réversible.
- par interaction entre les espèces adsorbées.

Contrairement à l'isotherme Freundlich.

L'existence d'une valeur de plateau (S_m) implique un nombre fini de sites d'adsorption et explique la plus large utilisation de l'isotherme de Langmuir (ou d'équations dérivées) pour l'étude de l'adsorption de métaux (Al, Pb, Zn, Cd, Cu, Hg) par exemple sur des argiles (45,46)

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

Chapitre IV:

PARTIE EXPERIMENTALE

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Introduction :

En Algérie, la gestion des déchets lixiviats issus des opérations de raffinage du zinc par voie humide est encore mal maîtrisée par absence de traitement de valorisation. Ils sont constitués par des particules métalliques solides insolubles sous forme de boues industrielles comportant une composition diversifiée en éléments chimiques à des proportions variables dont les plus importants sont le zinc, le cuivre le cadmium et le fer. La gestion par stockage a pour conséquences non seulement la formation de sites potentiels de pollution de l'environnement naturel mais une perte en éléments métalliques particulièrement en zinc sous forme de complexes ferrites de zinc jusqu'à plus de 20%. Les traitements à envisager dans le cadre de ce projet sont la récupération du zinc à partir des boues ferritiques par mise en solution acide et élimination du fer par précipitation sous forme de complexe insoluble par procédé de double lixiviation, jarosite ou goethite libérant le zinc en solution à des taux variés et la valorisation du cuivre à partir des rejets de boues cuivriques.

Des portions isolées de boues ont été prélevées des différents sites de stockage et ont fait l'objet d'analyses physico – chimiques : composition chimique, essais de mise en solution, récupération du zinc et du cuivre par différentes méthodes d'extraction et caractérisation des composés résultant.

Donc l'objectif de notre travail est de récupérer la quantité du zinc (boue) par technique chimique extraction sol-liq . dans ce que pour estains à la procédure il faut préparer la phase solide (adsorbant)et la phase liquide (boue)

IV.2 Préparation de l'adsorbant (salsal) :

On a choisit comme adsorbant un produit naturel local le salsal comme adsorbant des métaux lourds .

Pour préparer cette phase il faut suivre les étapes suivantes :

IV.2.1. Préparation de la solution de salsal brut :

Avant la Préparation de selsal par des concentrations (1M , 2M , 3M) on fait par la méthode de recristallisation car ce dernier s'oxyde à l'air en fonction du temps , On pesé 40 g de selsal Saïda plus 50 ml H_2O_2 afin d'éliminer la matière organique sous agitation pendant 24 h , après en filtre le mélange puis lavage qui suit un séchage de résidus pondant 24h a 60 c° et le broyé ; Après cette étape en passe a un traitement thermique (séchage a 400 c° pondant 2h). L'étapes qui suit c'est la sudation c –à –d en va préparer trois solutions de NaCl (1M , 2M , 3M) le but de cette étape c'est remplir notre adsorbant par le sodium (Na^+) après cette étape en fait toujours l'agitation et la filtration pendant 24h et l'opération se fait 3 fois . une fois on termine cette expérience on a arrivé de préparer notre adsorbant.

IV.3. Préparation de la phase liquide (boue) :

L'entreprise de métallurgie de transformation de métaux non ferreux M.E.T.A.N.O.F de Ghazaouet implantée dans la wilaya de TLEMCEM, est entrée en production du Zinc à partir du minerai de sulfure de Zinc (Zn S) elle produit aussi le cuivre, ainsi que l'acide sulfurique (H₂SO₄), le zamak 3 , le zamak 5 (alliage zinc-aluminium) et le cadmium.

La production du Zinc passe par plusieurs opérations telle que :

➤ Grillage :

Le sulfure de Zinc est transformé en oxyde dans un four de grillage par une réaction entre l'air et le produit (ZnS).



Il résulte aussi dans le four la formation des gaz sulfureux chaud, le concentré grillé (ZnO) part pour subir la lixiviation

➤ Lixiviation :

Le concentré grillé est dissout avec l'acide sulfurique, puis purifié.



(Filtration, décantation) par des filtres pour donner le produit de lixiviation et le résidu de lixiviation

Le résidu de lixiviation (RL) est un rejet sous forme de boue qui l'objet d'étude de notre projet de thèse.

➤ Electrolyse :

Le produit de lixiviation est envoyé pour y subir une électrolyse, le Zinc se dépose sur les cathodes.

IV 3-1. Echantillonnage :

Lorsqu'on doit analyser un lot important de matières plus ou moins hétérogènes, il est nécessaire de constituer un échantillon qui présente la composition moyenne.

Afin de préparer un échantillon, on verse l'échantillon bien réparti sur une surface poli sous forme d'une couche mince. On divise le disque obtenu en plusieurs carrés.

On prélève de l'échantillon analytique à l'aide d'une spatule, un peu de substance de chaque carré jusqu'à l'obtention de la masse voulue

IV 3-2. Analyse qualitative de l'échantillon :

L'échantillon à analyser est la boue rejetée au niveau du filtre rotatif de l'unité d'électrolyse du Zinc de GHAZAOUET.

L'analyse de la boue qui a été faite au niveau du laboratoire de cristalochimie de l'université technologique de LILLE, a révélé par le diffractomètre des rayons X la présence des ions : Ni²⁺, Cu²⁺, K⁺, Na⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ et confirmée par la méthode d'émission atomique (spectrographe d'émission) effectuée au laboratoire central de l'unité d'électrolyse du Zinc de GHAZAOUET AL-Zinc.

IV.4. Mise en solution de la boue :

Après le broyage de l'échantillon, sa mise en solution est obtenue par attaque acide. Et le mode opératoire par la voie sèche est le suivant :

On prend 1g de boue pulvérisé qu'on lui ajoute 21ml d'acide chlorhydrique (HCL) et 7ml d'acide nitrique (HNO_3), puis on chauffe jusqu'à dessèchement complet. On reprend l'opération mais cette fois en utilisant

10ml de HCL (5M) et 50ml d'eau déminéralisé.

On fait bouillir le tout, puis on filtre le filtrat une fois, on lui recueille et ajoute 10ml de HCL, puis on jauge jusqu'à 100ml avec l'eau déminéralisé. On obtient alors une solution de boue jaunâtre de concentration égale à 10g/l.

Tableau IV .01 : Composition partielle la boue brute en % :

Éléments	K	Cu	Cd	Fe	Zn
% massique	0.075	1.06	0.17	25.26	22.35

IV .5. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du zinc :

Le zinc est produit par voie humide (hydrométallurgie) traitant la blende, une association zinc / soufre qui comporte après grillage; les opérations de lixiviation neutre et acide dont le but est de solubiliser le zinc sous forme ZnSO_4 par dissolution avec H_2SO_4 titrant par dépôt électrolytique donnera le zinc solide hautement purifié qui sera conditionné après fusion en lingot. Ce procédé est utilisé dans l'usine ALZINC qui produit 40 000 tonnes de zinc par an environ. Plus de 75% de zinc produit dans le monde est par voie hydrométallurgique.

L'opération de raffinage de la solution de zinc selon ce procédé est incomplète et le taux de dissolution ne représente que 89 % et génère des résidus insolubles de zinc non transformés connus sous le nom de déchets D.I.S (Industriels spéciaux). Ces boues renferment plus de 20% de zinc avec d'autres éléments non valorisés sous forme de ferrites de zinc ou de boues cuivriques comportant plus de trente éléments à des teneurs variées. Ces résidus se forment par suite de la combinaison des éléments contenus dans le concentré en zinc avec le fer dont la teneur est supérieure à 5%, ce qui est souvent le cas formant des oxydes mixtes de zinc et de fer de formule chimique : ZnOFe_2O_3 , connu sous le nom de ferrites de zinc. Il peut se combiner également au reste des métaux contenus dans le concentré pour donner des composés dits «ferrites» qui répondent à la formule générale MeOFe_2O_3 dans laquelle Me représente le métal. Dans ces résidus, le zinc est entraîné dans la boue sous forme de précipité insoluble à la lixiviation acide, d'un complexe de formule chimique $\text{ZnO.Fe}_2\text{O}_3$ qui se forme à température élevée lors de l'opération de grillage du concentré de zinc.

La gestion de ces déchets est encore mal maîtrisée en Algérie. Le stockage dans le milieu naturel (enfouissement) est une forme non valorisante avec pertes de matières et d'énergie. , le traitement des déchets peut être, dans quelques cas, associé à un problème de récupération de certains composés tels que les métaux lourds (Fe, Pb, Zn, Cu, ...), faisant l'objet d'une revalorisation .

L'élimination du fer contenu dans les boues et la solution électrolytique de zinc est la principale difficulté à résoudre pour augmenter le taux de mise en solution et faire passer le zinc sous forme ionique qui facilitera son extraction par dépôt électrolytique. De nouveaux procédés ont été développés pour augmenter le taux de solubilisation et précipiter le fer sous forme de Jarosite, goethite ou hématite et récupérer le zinc emprisonné dans les résidus de lixiviation . Divers paramètres telles que la voltamètre cyclique et les études galvanostatiques ont été utilisés pour illustrer la dissolution des ferrites de zinc contenu dans le résidu d'épuisement.

Le problème essentiel est l'optimisation des conditions d'extraction de métal zinc par le composé adsorbant salsal de Saida en fonction des paramètres (pH, température, , temps d'agitation ...)

Pour déterminer les conditions optimales de cette adsorption on a utilisé comme méthode analyse la spectroscopie moléculaire (UV – visible) afin de confirmé notre résultats **IV.5.1. Choix de la concentration de la phase ionique:**

Pour le choix de la concentration de la phase liquide nous avons pris les concentrations 10^{-3} , $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-4} mol/l à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption moléculaire nous avons effectué un balayage pour déterminer la longueur d'onde maximale du mélange On prends 0.1 g de salsal saida de la concentrations (1M) plus 50ml de filtra de la boue ghazaouate (solution jaunâtre) , puis on prépare la solution pan (0.1g pan +100 ml éthanol) on prends 1 ml en suite on prépare la solution tween 80 (1g de tween +10 ml l'eau déminéralisé) puis en ajoute 2 ml de la solution tampon (Dans une fiole de 250 ml ,on mélange 142 ml de NH_3 25 % avec 17.4 g de NH_4Cl puis on complète par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge)

Les résultats de l'expérience sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau. IV .02 : Absorbance = f (la longueur d'onde)

λ	400	410	420	430	440	444	446	448	450	460	470	480	490	500	600
A	0.302	0.388	0.420	0.469	0.558	0.601	0.602	0.656	0.698	0.4	0.376	0.323	0.321	0.318	0.291

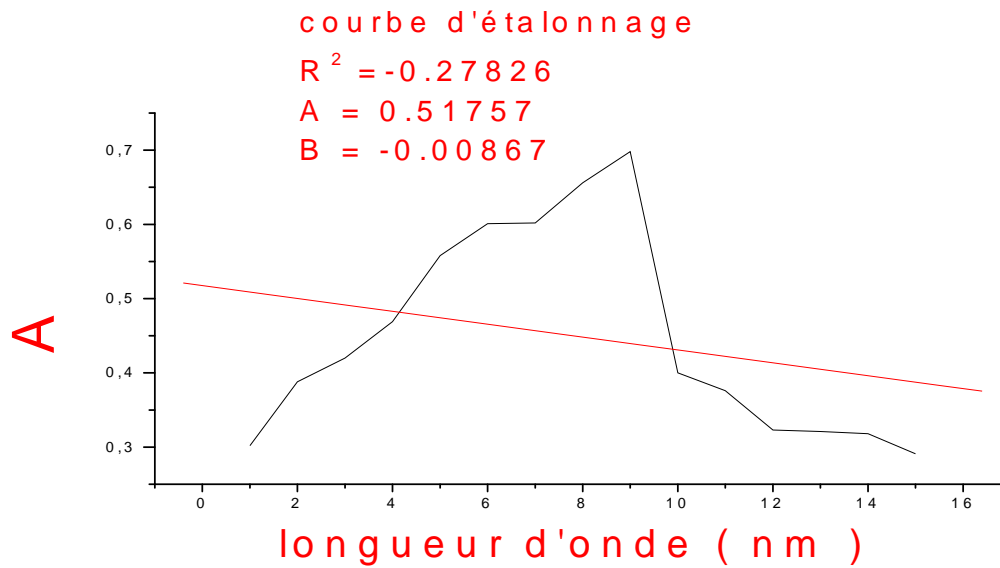


figure : courbe d'étalonnage de ($A = f(\lambda)$)

Notre choix est porté sur la longueur d'onde $\lambda_{\max 1} = 450\text{nm}$ qui correspond à maximum d'absorbance $A=0.689$

Après fixation de la longueur d'onde on passe les concentration préparer au paravent par notre longueur d'onde $\lambda_{\max 1} = 450\text{nm}$ dans le spectroscopie uv-visible, le résultat sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 03 : Absorbance f (concentrations du zinc)

[Zn] (mol/l)	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
A	0.247	0.207	0.301	0.262	0.371

Notre choix est porté sur la concentration 10^{-3} mol/l puisqu'elle est convenable à la capacité de travail du spectrophotomètre (limite de détection de l'appareil acceptable).

IV.5.2. Choix du pH :

Le système d'adsorption est fonction du pH de la phase aqueuse. L'influence du pH peut également se manifester vis-à-vis des cations métalliques qui, en présence d'ions OH⁻ à concentration suffisante peuvent donner des dérivés hydroxylés qu'on considère parfois comme des complexes.

Les expériences ont montré que le pH influe fortement sur le procédé d'adsorption c'est pourquoi nous avons varié le pH de la phase aqueuse et fixé les autres paramètres à :

$$T = 25.^\circ\text{C} \quad t_{\text{ag}} = 15 \text{ min} \quad \lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$$

La concentration de la phase aqueuse est de 10^{-3} mol/l.

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.04: l'effet de pH sur l'absorbance

pH	3	5	7	8
A	0,195	0,174	0,169	0,201

D'après les tableaux on remarque qu'à une valeur du pH = 7 est plus favorable pour l'adsorption du zinc avec A = 0,174 .

IV.5.3. Choix de la température :

La température est l'un des facteurs de très grande influence sur les équilibres établis par les systèmes adsorption . Les études thermodynamiques ont montré que l'augmentation de la température conduit à la diminution du coefficient de distribution . Mais d'un autre côté, d'autres études récentes prouvent que l'augmentation de la température améliore le rendement de l'adsorption.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption , on a effectué les opérations à différentes températures en fixant les conditions obtenues auparavant.

$$\text{pH} = 7 \quad t_{\text{ag}} = 15 \text{ min} \quad \lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$$

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.05: l'effet de la température sur l'absorbance

T (°C)	25	30	40	80
A	0,142	0,197	0,480	0,820

D'après les tableaux on remarque qu'à une valeur du T =25° C est plus favorable pour l'adsorption du zinc qui correspond à minimum d'absorbance A

IV.5.4. Choix du temps d'agitation :

Pour étudier l'influence de ce facteur sur l'adsorption du zinc, on a fixé les conditions optimales obtenues auparavant tout en variant le temps d'agitation.

pH= 7 $\lambda_{\max}= 450\text{nm}$, T =25 °C

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux suivants :

Tableau IV 06: l'effet de la temps agitation sur l'absorbance

Tag (min)	5	10	15	20	30
A	0,281	0,263	0,197	0,170	0,269

D'après les tableaux on remarque qu'à une valeur du $t_{\text{ag}}=20$ min est plus favorable pour l'adsorption du zinc avec $A=0,170$

Tableau IV .07: résultat le résultat des conditions optimale sur la solution (1M)

Paramètres	Résultats
λ_{\max} (nm)	450
[Zn ⁺⁺] (mol/l)	10⁻³
pH	7
T (°C)	25
t_{agi} (min)	25
Couleur	Rose
adsorbant	Salsal de Saida

IV .6. Application des condition optimale sur les solution (2M , 3M) :

Pour étudier l'influence de ce facteur sur l'adsorption du zinc (2M, 3M), on a fixé les conditions optimales obtenues auparavant tout et fixé les paramètres suivent .

pH= 7 $\lambda_{\max}= 450\text{nm}$, T =25 °C $t_{\text{agi}}=25$ min

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux suivants :

Tableau IV 08: le résultat des condition optimale sur les solution (2M , 3M)

Paramètres	Résultats	Résultats
	2M	3M
λ_{\max} (nm)	450	450
[Zn ⁺⁺] (mol/l)	10⁻³	10⁻³
pH	7	7
T (°C)	25	25
t_{agi} (min)	25	30
Couleur	Rose	Rose
adsorbant	Salsal de Saida	Salsal de Saida

IV.7. Etude de l'adsorption du zinc par salsal brut :

Nous avons étudié l'adsorption du zinc par salsal de Saida, Notre choix est porté sur la concentration 10^{-3} mol/l puisqu'elle est convenable à la capacité de travail du spectrophotomètre (limite de détection de l'appareil acceptable).

Pour l'identification de notre complexe par spectrophotométrie d'absorption moléculaire, on va fixer

$$\lambda = 450 \text{ nm.}$$

Le reste de notre travail se résume en l'optimisation des paramètres de l'opération d'adsorption, en suivant la même méthodologie de travail exposée au paragraphe dont les principales étapes se résument en :

IV.7.1. Choix du pH :

nous avons varié le pH de la phase aqueuse et fixé les autres paramètres à :

$$T = 25.^\circ\text{C} \quad t_{\text{agi}} = 15 \text{ min} \quad \lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$$

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux suivants :

Tableau IV .09 : l'effet de la pH sur l'absorbance

pH	3	5	7
A	0,132	0,115	0,222

D'après les tableaux on remarque qu'à une valeur du $\text{pH} = 5$ est plus favorable pour l'extraction du zinc avec $A = 0,115$ figure : Influence de pH d'argile saïda lorsque le (pH) augmente le (q_e) augmente

IV.7. 2. Choix de la température :

nous avons varié la température de la phase aqueuse et fixé les autres paramètres à :

$$\text{pH} = 5 \quad t_{\text{agi}} = 15 \text{ min} \quad \lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$$

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux suivants

Tableau IV .10 : l'effet de la température sur l'absorbance

T (°C)	25	30	40	90
A	0,115	0,254	0,269	0,293

D'après les tableaux on remarque qu'à une valeur du $T = 25^\circ\text{C}$ est plus favorable pour l'extraction du zinc avec $A = 0.115$

IV.7. 3. Choix du temps d'agitation :

nous avons varié le temps d'agitation de la phase aqueuse et fixé les autres paramètres à :

$$\text{pH} = 5 \quad T = 25^\circ\text{C} \quad \lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$$

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.11. : l'effet de la temps d'agitation sur l'absorbance

t_{agi} (min)	10	15	20	30
A	0,231	0,115	0,186	0,210

D'après les tableaux on remarque qu'à une valeur du tag =15mn est plus favorable pour l'extraction du zinc avec A = 0.115

IV.7.4. Choix du temps de décantation :

En conclusion le tableau englobe tous les paramètres obtenus pour l'extraction de zinc par salsal de Saïd

Tableau IV.12. : le résultat des condition optimale sur la solution se salsal de Saida

Paramètres	Résultats
λ_{max} (nm)	450
[Zn ⁺⁺] (mol/l)	10 ⁻³
pH	5
T (°C)	25
t_{agi} (min)	15
Couleur	rose
ADSORBANT	Salsal de Saida

CONCLUSION GÉNÉRALE



Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Les déchets industriels constituent un problème considérable pour notre environnement. Aujourd'hui les questions relatives à la protection de l'environnement et au développement durable ont pris une importance telle que notre avenir est désormais fonction de l'attention et des soins que nous apporterons à la préservation de notre environnement et à la valorisation des matières premières à partir des déchets industriels. Alors, il y'a plusieurs raisons évidentes pour justifier le choix de notre sujet qui concerne la valorisation de ces rejets souvent stockés et abandonnés dans la nature ce qui constitue un danger pour la faune marine, les nappes phréatiques, les eaux de surfaces et altérant le cadre de vie . On entend par traitement des déchets dans un sens large toutes les mesures contribuant à la réduction, la mise en décharge, la transformation et à la neutralisation des déchets solides. Parmi ces opérations on utilise différents modes de traitements dont celui que nous avons utilisé à savoir l'extraction liquide-solide des métaux lourds des boues rejetées au niveau du filtre rotatif de l'usine d'électrolyse du zinc AL-ZINC ex : (M.E.T.A.N.O.F). Durant notre travail, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des conditions opératoires de l'adsorption du zinc en présence des éléments gênants tel que le (Cu^{++} , Ni^{++} , Na^+ , K^+) par un adsorbant salsal de saida.

Cette étude a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes d'analyses:

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS); la spectrométrie d'absorption moléculaire (UV-Visible) ; et la méthode volumétrique.

Selon les résultats des analyses qualitatives et quantitatives des rejets sous forme des boues stockés et entreposés sur le sol au niveau de AL-ZINC, nous avons remarqué la présence importante de zinc et contenant des quantités considérables de l'ordre de 20 % (annexe 1), dont la récupération est d'un intérêt économique certain et d'un impact écologique très important. Pour cela dans notre étude, nous avons utilisé la technique d'extraction liquide – solide pour la récupération du zinc de ces boues, tout d'abord déterminer les paramètres optimaux qui influent sur l'expérience dont le but d'améliorer progressivement les rendements de l'adsorption. et enfin pour nous permettre de les appliquer dans un adsorbant préparée à partir de argile salsal de saida.

Enfin, nous avons procédé à l'application des résultats obtenus sur le dit rejet industriel (La boue lixiviée de Ghazaouet). En opérant dans les conditions optimales on a pu récupérer une quantité de 12% du Zinc a été perdue au cours de l'opération..

Annexe



SOCIETE ALGERIENNE DE ZINC
ALZINC Spa - Filiale de METANOF
 Complexe d'Electrolyse de Zinc
 BP N°456 Ghazaouet 13400 - ALGERIE -

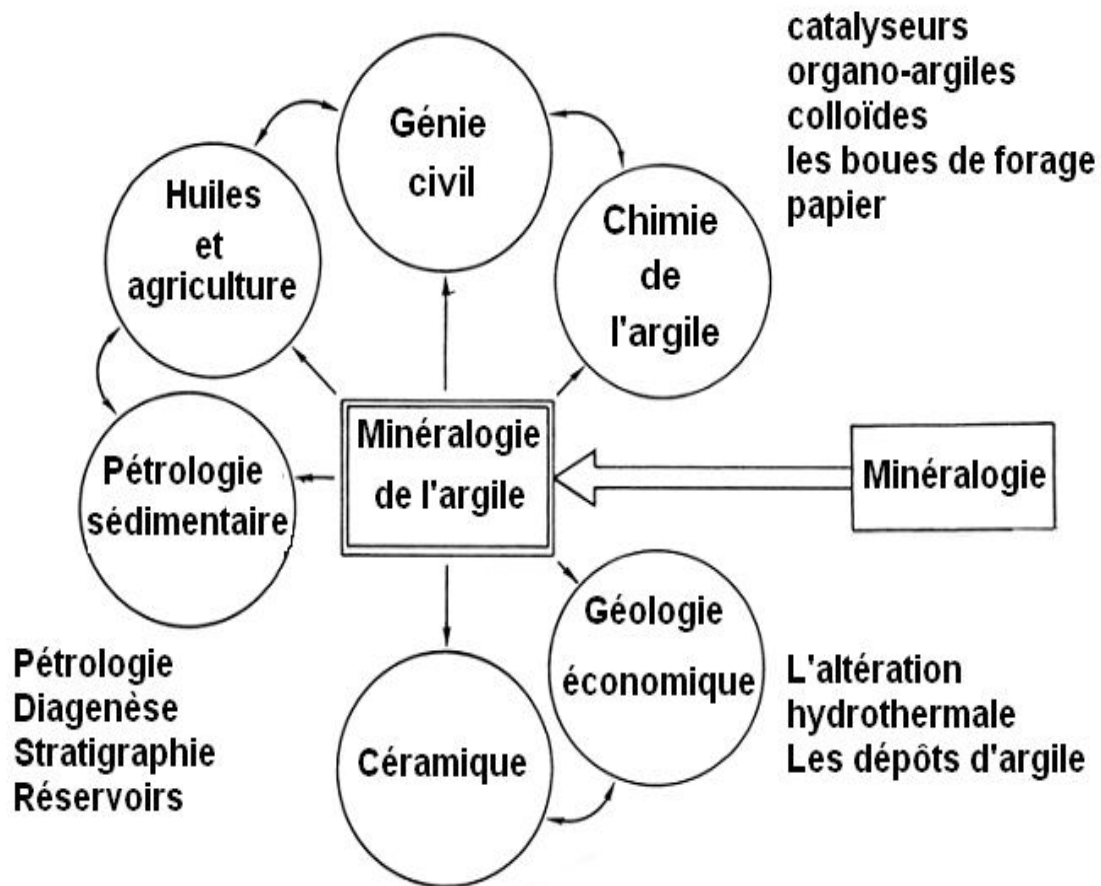


Objet : Analyses (moyenne 2012)

Eléments %	Résidus de lixiviation
Zn	20.92
ZnO	--
Zn(H ₂ SO ₄)	8.75
Zn (H ₂ O)	5.02
S (SO ₄ --)	5.42
S(S--)	0.74
Pb	1.83
Fe	28.04
Cu	0.92
Cd	0.071
SiO ₂	5.46
Mn	0.35
Mg	0.94
Ca	1.20
Ba	0.80
As	0.039
Cr	0.0066
Na	0.069
K	0.055
Cl	0.017
F	0.0060
Ag g/t	137
Ge	0.0021
Ni	0.0027
Co	0.0086
Cd (H ₂ O)	--
H ₂ O	38.70

Meilleures salutations

Tél. Standard : + 213 43 32 31 90 / 30 30 Fax : +213 43 32 42 93
 - Appro/commercial : +213 43 32 30 53 - Environnement : +213 43 32 41 41
 - Comptabilité : +213 43 32 33 30
 Site : www.metanof.com Email : alzinc@caramail.com



FigureII.1: Domaines d'études des argiles.

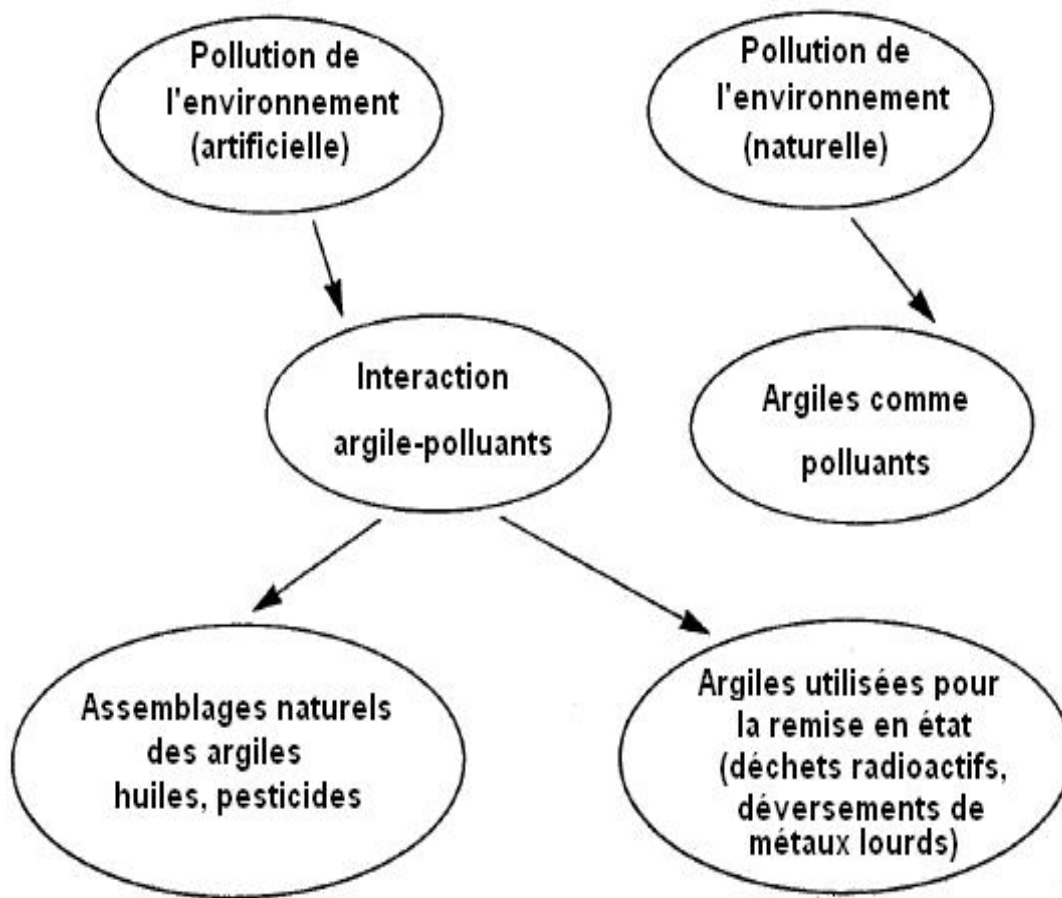


Figure II.2 : Rôle des argiles dans l'environnement.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre I:

- [1] M. Cox, 12th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering, Bucharest – Romania. September (2001).
- [2] M. N. Gandhi, S. M. Khopkar, Solvent Extraction in the Process Industries, Proc. ISEC 93 edited D. H. Logsdail, M. J. Slater, Elsevier Appl. Sci. 3, p. 1671, (1993).
- [3] R. S. Juang, Proc. Natl. Sci. Counc. R.O.C.(A), 23(3) (1999) 353.
- [4] R. Chiarizia, E. P. Horwitz, Solvent Extraction & Ion Exchange, 12 (1994) 211.
- [5] E. P. horwitz, R. Chiarizia, Solvent Extraction & Ion Exchange, 11 (1993) 943.
- [6] R. Chiarizia, E. P. Horwitz, Solvent Extraction & Ion Exchange, 11 (1993) 967.
- [7] R. G. Parag, B. P. Aniruddha, Adv. in Environmental Research, 8 (2004) 553.
- [8] A. Zhanga, Y. Weia, M. Kumagaia, Y. Komab, J. of Alloys & Compounds, 390 (2005) 275.
- [9] D. Muraviev, J. Noguero, M. Valiente, Hydrometallurgy, 44 (1997) 331.
- [10] M. P. Gonzales & coll., Ind. Eng. Chem. Res., 40 (2001) 6004.
- [11] A. G. Strikovskiy & coll., Reactive & Functional polymers, 28 (1996) 149.
- [12] M. Pritzker, Adv. in Environmental Research, 8 (2004) 439.
- [13] B. Makhoukhi, M.A. Didi, D. Villemin, Materials Letters, 16 (62) (2008) 2493.
- [14] J. L. Cortina, N. Miralles, Solvent Extraction & Ion Exchange, 12 (1994) 371.
- [15] J. L. Cortina, N. Miralles, A. M. Sastre, M. Aguilar, Hydrometallurgy, 37 (3) (1995) 301.
- [16] R. S. Juang, J. Y. Su, Ind. Eng. Chem. Res., 31 (1992) 2774.
- [17] J. Serarols, J. I. Villaescusa, Reactive & Functional Polymers, 48 (2001) 53.
- [18] M. Yalçın, A. Gürses, Adsorption, 10 (2004) 339.
- [19] P. Mourier, G. Cote, D. Bauer, Analysis, 10 (1982) 468.
- [20] MOULIN J., PAREAU D., RAKIB M., STAMBOULI M. Transfert de matière Méthodologie. Techniques de l'Ingénieur (traité Génie des procédés), J 1070.
- [21] Y. Guan, X. Y. Wu, Ion Exchange Adsorption, 6 (1990) 221.
- [22] Y. Miyake & coll., Hydrometallurgy, 23(1990) 19.
- [23] J. L. Cortina, Reactive & Functional Polymers, 32 (1997) 221.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre II :

[24] Bouktah H. (2008). « Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbants » mémoire de magister en chimie de l'université de Skikda-Algérie.

[25] Ferhat M (2012) « Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence des flocculants minéral et biologique » mémoire de magister en Chimie de l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou -Algérie.

[26] Kadouche S. (2013). « Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux » Thèse de doctorat de l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou -Algérie.

[27] Khaldoun N. (2011). « Effet de la rotation des contaminants sur le comportement des sols argileux » Ecole nationale des ponts et chaussées.

[28] Belaïb F. (2006). « Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.

[29] Benguella B. (2009). « Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.

[30] Ibn Ghazala M. (2009). « Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds » Thèse de doctorat de l'université de Mohammed V - Agdal Rabat-Maroc.

[31] Abdellaoui C. (2007). « Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges » mémoire de magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie.

[32] Kribi S. (2005). « Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage » Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon-France.

[33] Caillière S., Hénin S and Rautureau M. (1982). Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimiques Tome II. Edition Masson.

[35] Pédro G. (1994). Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson.

[36] Brindley G.W. (1966). Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. Clay and Clay Minerals, 14, 27-34.

[37] Bailey S.W., Brindley G.W., Johns W.D., Martin R.T and Ross M. (1971). Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. Clay and Clay Minerals, 19, 129-132.

[37] Sing K.S and Gregg J. (1982). Adsorption, surface area and porosity. Edition Academy Press, New York.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre III :

- [1] Agence Française de Sécurité Sanitaires et des Produits de Santé (AFSSAPS). Bonnes Pratiques de Préparations. 03.12.2007.
- [2] Guermazi H., Vazquez R., Guerrault-Moro MN., Brossard D., Crauste-Manciet S. Utilisation d'un nouvel appareil de d'identification et de dosage, Multispec® Microdom, pour les contrôles qualités des préparations hospitalières. Communication Congrès Hopipharm. Mai 2009.
- [3] A. BIASONE. Biophenylsulfonylamino 2-methylpropyl phosphinic :Enantioselective synthesis and selective inhibition of MMPs, *bioorganic and Medicinal Chemistry*, 15,p 791-799,2007
- [4] Dictionnaire encyclopédique pour la maîtrise de la langue française..2001.
- [5] J. TELEGDI. Influence of cations on the corrosion inhibition efficiency of aminophosphonic acid, *ElectrochimicaActa*, 46, p3791- 3799, 2001.
- [6] Francis Rouessac and AnnickRouessac. *Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques*, Second Edition, John Wiley & Sons., pp.167-202 ;2007.
- [7] L.D. Quin, *Top. Phosphorus Chem.* 4,23. 1967.
- [8] H. KUDZIN. Simultaneous analysis of biologically active aminoalkanephosphonic acids, *Journal of Chromatography A*, 998, p183-199, 2003.
- [9] R. L. HILDEBRAND et al, *Top. Phosphorus chem.*; 11, 297, 1983.
- [10] Franck A. Settle. *Handbook of instrumental Techniques for analytical chemistry*; Prentice Hall. pp .480-490.1997
- [11] Katherine A. Bakeev.; *Process Analytical Technology Spectroscopic Tools and Implementation Strategies for the Chemical and Pharmaceutical Industries*; Blackwell, ,pp.170-186.2005
- [12] J.D. Smith et al, *Biochim, Biophys. Acta*, 528,380. 1978.
- [13] Gedyer, Smith. *FTetrahedromlett*, 27, 279. 1986.
- [14] D. DI. BENEDETTO P. BREUIL *Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible Editions T.I. P 2 795v2.*
- [15] P. Hild, F. Lagarce, P. Leynia de la Jarrige et J. Vigneron. *Contrôle qualité des préparations d'anticancéreux. Atelier GERPAC Octobre 2008.*
- [16] Łobiński, Ryszard and Marczenko, Zygmunt 'Recent Advances in Ultraviolet- Visible Spectrophotometry', *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 23: 1, 55 — 111, (1992)

BIBLIOGRAPHIE

- [18] Benguella B. (2009). « Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [17] Moore D. M and Reynolds R. C. (1997). X-Ray diffraction and the identification and analysis of clayminerals. 2nd edition, Oxford UniversityPress.
- [20] Worrall W.E. (1986). Clay and ceramicrawmaterials. Edition Elsevier, London.
- [19] Faisandier K. (1997). Aalysemultiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France.
- [21] Davies S.N and De Wiest R.C.M. (1966). Hydrogeology. Edtion Wiley, New York.
- [22] Manceau M., Schlegel M., Chateigner D., Lanson B., Bartoli C and Gates W.P. (1999). Synchrotron X-ray methods in clay science.Clay Minerals, 9, 69-76.
- [23] L. RODEHUUSER, P. R. Rubini, K. Bokolo , N. Laaket et J. J. Delpuech, Solvent Extraction and Ion Exchange, 10(4), 559-577. 1992.
- [24] A. Azzoz, M. A. DIDI et al. Physico-chimie des extractants organophosphorés, Editions Gamma (Iasy-Rommanie), ; 1998.
- [25] J.D. ROBERTS, C. NARSORIE ET C.CASERIO. Chimie organique moderne Paris. 1977.

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Figure II.1 : Domaines d'études des argiles.

Figure II.2 : Rôle des argiles dans l'environnement.

Figure II.3 : Adsorption et absorption.

Figure II.4 : Rôle des argiles dans la migration des éléments traces: processus d'adsorption.

Figure II.5 : Transport des éléments traces par les colloïdes.

Figure II.6: Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argile.

Figure. III.1: Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique.

Figure III.2: Schéma d'un spectromètre d'absorption moléculaire.

Figure IV.1: :courbe d'étalonnage de ($A = f(\lambda)$)

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces

Tableau .IV .01 : Composition partielle la boue brute en %

Tableau. IV .02 : Absorbance = f (la longueur d'onde)

Tableau IV. 03 : Absorbance f (concentrations du zinc)

Tableau IV.04: l'effet de pH sur l'absorbance

Tableau IV .05: l'effet de la température sur l'absorbance

Tableau IV 06: l'effet de la temps agitation sur l'absorbance

Tableau IV .07: résultat le résultat des conditions optimale sur la solution (1M)

Tableau IV 08: le résultat des condition optimale sur les solution (2M , 3M)

Tableau IV .09 : l'effet de la pH sur l'absorbance

Tableau IV .10 : l'effet de la température sur l'absorbance

Tableau IV.11.: l'effet de la temps d'agitation sur l'absorbance

Tableau IV.12. : le résultat des condition optimale sur la solution se salsal de Saida