

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr. MOULAY Tahar – Saida –
Faculté des Sciences - Département de Chimie
Filière : Chimie



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
Licence en chimie

Option : Chimie minérale

THEME

ETUDE STRUCTURALE ET
THERMODYNAMIQUE DE LA RETENTION DE
ZN(II) PAR UNE BENTONITE DE MAGHNAIA

Présenté par :

- M^{elle} Tabti Hadja Alia
- M^{elle} Gacem Faiza

Devant le jury composé de :

M ^r B. Madjahed	Président	Maitre des conférences B	Univ. SAIDA
M ^{me} F. Zaoui	Examinatrice	Maitre des conférences B	Univ. SAIDA
M ^r B. Guezzen	Examinateur	Maitre assistant A	Univ. SAIDA
M ^r M. Adjdir	Rapporteur	Maitre des conférences B	Univ. SAIDA

Année Universitaire
2013/2014

REMERCIEMENTS

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

Nous avons l'honneur d'exprimer ici nos respectueuses gratitudee a notre encadreur Monsieur M. Adjdir pour sa compréhension et ses conseils durant tout la période de préparation de ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos profondes reconnaissances à Dr M. KAID maitre de conférences A* à l'université de SAIDA pour son aide bienveillante et les conseils qu'ils nous a toujours prodigué.*

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur B. MEDJAHED, pour son aide et son soutien, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.

Nous adressons notre profonde reconnaissance à Mr Guezzen pour son aide et son soutien, qu'il nous a apporté en vue de concrétiser ce travail pour avoir accepté de participer à ce jury.

Nous remercions très chaleureusement madame Kourate, Monsieur Allali.

Dédicace

*Je dédie ce travail, à mes très chers parents
qui m'ont encouragé durant toutes mes années
d'étude et je leur souhaite une vie pleine de joie
et de bonheur.*

*A mon frère « Snoussi » et mes sœurs « Bouhana & Ikram »
Ma grande famille **TABTI**
Notre encadreur Mr M. Adjdir
A Toutes mes amies surtout **HANAA***

Tabti Hadja Alia

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes parents bien aimés auxquels je dois ma réussite. Qu'ils trouvent dans ce mémoire le témoignage de mon affection, à ma reconnaissance et à ma gratitude pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis durant tout mon parcours d'études.

À mes deux grands-mères que j'aime beaucoup et qui m'ont encouragée.

À mon frère AMINE pour sa patience

À mes deux sœurs HIBA et AMEL

À toute ma famille.

À mes meilleurs amis Ziani Hanane qui m'a aidé durant toute l'année, Farah Saad et Ibtissem Souilah qui m'ont soutenu et Addad Hanana et à tous mes collègues, tous ceux qui m'aiment et tous ceux qui me sont chers.

Gacem Faiza

Liste des abréviations

UV/VISS	Spectroscopie ultraviolette et visible
A	L'absorbance
E	Coefficient d'extinction molaire
I	Intensité transmise
I₀	Intensité incidente
K	Constante de proportionnalité
C	Constante de la solution en soluté absorbable
L	Épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux
Zn⁺²	Ions de Zinc
T	La température
Ce	Concentration du métal à l'équilibre dans la solution en (g/l)
Q	Quantité de soluté adsorbé par unité de masse adsorbée (g/g)
ΔH	L'enthalpie
ΔS	L'entropie
K_d	Constante de distribution.
R	Constante des gaz parfait
V	Le volume de solution de Zn ⁺²
Tween 80	C ₅₈ H ₁₁₄ O ₂₆
Bentonite-Na⁺	Bentonite sodée.
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
Dhkl	Distance interfeuillelet (Å)
CEC	Capacité d'échange cationique
C₀	Concentration initiale de l'adsorbât
PPm	Parties par million
Λ	Nombre d'onde (cm-1)
λ	Longueur d'onde (nm)
T (%)	Transmittance

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
FigI. 1	Couche tétraédrique	04
FigI. 2	Couche Octaédrique	04
FigI. 3	Les feuillets 1/1	05
FigI. 4	Les feuillets 2/1	06
FigI. 5	Les textures d'argile	07
FigI. 6	Modèle structurale de kaolinite, a-feuillet tétraédrique, b-octaèdre les atomes coordonnés peuvent être l'Al ou Fe ou Mg, c-feuillet octaédrique, d-modèle schématique de la couche de kaolinite	08
FigI. 7	Modèle structurale d'illite	08
FigI. 8	Représentation d'une smectite	10
FigI. 9	L'espace interfoliaire et l'espace basale dans les smectites	11
FigI.10	Classe des isothermes d'après Gille et al	19
FigI. 11	représentation schématique de l'hypothèse des multicouches	24
FigII. 1	Diffractogrammes de rayon X	27
FigII. 2	Le principe de diffractomètre de rayon X	29
FigII. 3	Schéma représente la loi de BRAGG	30
FigII. 4	Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	31
FigII. 5	Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR	33
FigII. 6	Micromeritics Flow Sorb	34
FigIII. 1	Présente le principe d'UV	38
FigIII. 2	Représente la courbe d'étalonnage $A=f([Zn])$	40
FigIV.1	Spectre DRX d'une bentonite : (a) brute, (b) sodée calcinée à 200°C, (c) sodée calcinée à 400 ⁰ et (d) sodée calcinée à 600 ⁰ C.	43
FigIV. 2	Variation de quantité d'adsorbat en fonction de pH pour une bentonite calcinée et sodée à T=200°C.	46
FigIV. 3	La variation de quantité d'adsorbat Qe en fonction de température pour une bentonite calcinée et sodée à T=200°C.	47
FigIV. 4	La variation de la quantité d'adsorbat en fonction de temps d'agitation pour une bentonite calcinée et sodée à T=200°C.	48
FigIV. 5	La variation de la quantité d'adsorbat Qe en fonction de pH pour argile non calcinée.	49
FigIV. 6	La variation de la quantité d'adsorbat Qe en fonction de température pour argile non calcinée.	50
FigIV. 8	Effet de pH pour une bentonite sodée et calcinée à T=200°C sur le rendement	53
FigIV. 9	Représente l'effet de température pour une bentonite sodée et calcinée à T=200°C sur le rendement	53

FigIV. 10	Représente l'effet de temps d'agitation pour une bentonite sodée et calcinée à T=200°C sur le rendement	54
FigIV. 11	Représente l'effet de temps d'agitation pour une bentonite sodée et non calcinée sur le rendement	55
FigIV. 12	Représente l'effet de température pour une bentonite sodée et non calcinée sur le rendement	56
FigIV. 13	Représente l'effet de pH pour une bentonite sodée et non calcinée sur le rendement	57
FigIV. 14	Evolution de Ln K _d en fonction de 1/T	58

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau I	Représente les impacts du zinc sur l'environnement	26
Tableau III. 1	Caractéristiques de bentonite	36
Tableau III. 2	Représente le tableau de la courbe d'étalonnage	40
Tableau IV. 1	Les principales du DRX de la bentonite de maghnia brute d'après Green wood.	44
Tableau IV. 2	L'étude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par bentonite sodée et calcinée à $T=200^{\circ}C$.	45
Tableau IV. 3	Etude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par bentonite sodée et calcinée à $T=200^{\circ}C$.	46
Tableau IV. 4	Etude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par bentonite sodée et calcinée à $T=200^{\circ}C$.	47
Tableau IV. 5	Etudes cinétiques d'adsorption de Zn^{+2} par argile brute non calcinée	48
Tableau IV.6	Etude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par argile brute sodée et non calcinée.	49
Tableau IV.7	Etude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par argile brute sodée et non calcinée.	50
Tableau IV. 8	Etude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par bentonite sodée et calcinée à $T=400^{\circ}C$.	51
Tableau IV. 9	Etude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par bentonite sodée et calcinée à $T=600^{\circ}C$.	52
Tableau IV.10	Les paramètres thermodynamiques	58



Etude Bibliographique

1-Généralité

1-1 Argiles

Le mot argile est cependant plus récent, il vient du grec argilos dérivé d'Argos qui veut dire blanc.

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses et contiennent des phyllosilicates (silicates en feuillets), une argile naît majoritairement par altération des roches, puis subit une perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique en passant d'un minéral argileux à une autre et en changeant ses propriétés initiales par l'environnement. De façon générale les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique.

L'argile brute contient des particules élémentaires très petites qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés les minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, et les propriétés d'absorption [1]. Lorsque l'argile est en contact avec l'eau ; elle devient collante, et plastique (malléable).

2- Structure et classification des minéraux des argileux

2-1 Structures des argiles

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés. Elles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne :

2-1-1 Couche élémentaires

2-1-2 Feuille élémentaires

2-1-3 Particule élémentaire

2-1-4 Cristallite

2-1-5 Textures

Etude Bibliographique

2-1-1 Couche élémentaires

Les couches élémentaires sont composées de tétraèdres ou d'octaèdres.

La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions oxyde O^{-2} aux sommets et l' Al^{3+} Fig I. 1.

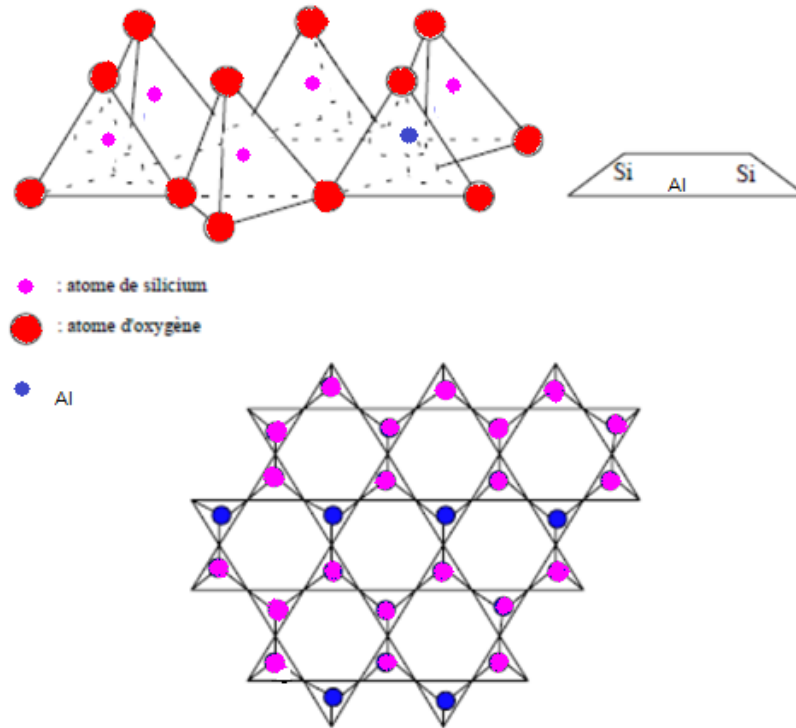
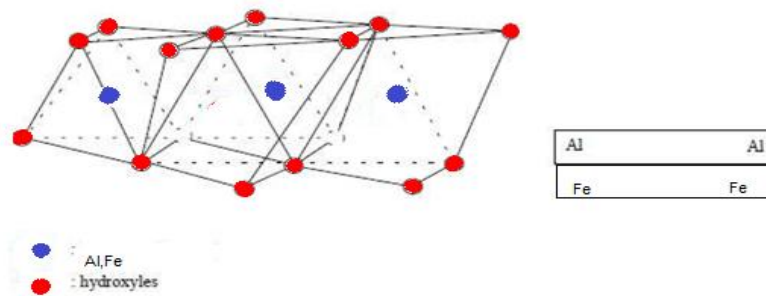


Fig I. 1 Couche tétraédrique

Les couches octaédriques sont composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant au centre le plus souvent des atomes d'aluminium, de magnésium et de fer (Fe^{2+} , Fe^{3+}) Fig I. 2.



Etude Bibliographique

Fig I. 2 Couche octaédrique

2-1-2 Feuilles élémentaires

Les feuilles sont constituées des couches tétraédriques (T) qui contiennent principalement des Si^{4+} et l' Al^{3+} et des couches octaédriques (O) contenant (Al^{3+} , Na^+ , Mn^{2+} , K^+ ). Les minéraux phylliteux sont de loin les plus étudiés. Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuille et ces minéraux argileux sont classés en deux familles [2] :

2-1-2-1 Les minéraux de type 1/1 (T-O) $d=7\text{\AA}$

Par exemple kaolinite $2\text{SiO}_2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Pas de substitution dans les couches. Le feuillet est neutre. Ces cristaux sont souvent grands (jusqu'à $15 \mu\text{m}$). Ce sont les argiles les plus pauvres en silice $R=2$ avec un faible pouvoir sorbant (3-15 meq/100 gr). Les propriétés colloïdales sont peu accentuées. Les feuillets sont plus ou moins fixes les uns par rapport aux autres, ce qui empêche la fixation d'eau et de sels minéraux dans leur intervalle. L'absorption de bases et le gonflement sont donc réduits. C'est une argile caractéristique des régions tropicales et équatoriales dont le sol est acide et pauvre en bases échangeables Fig I. 3.

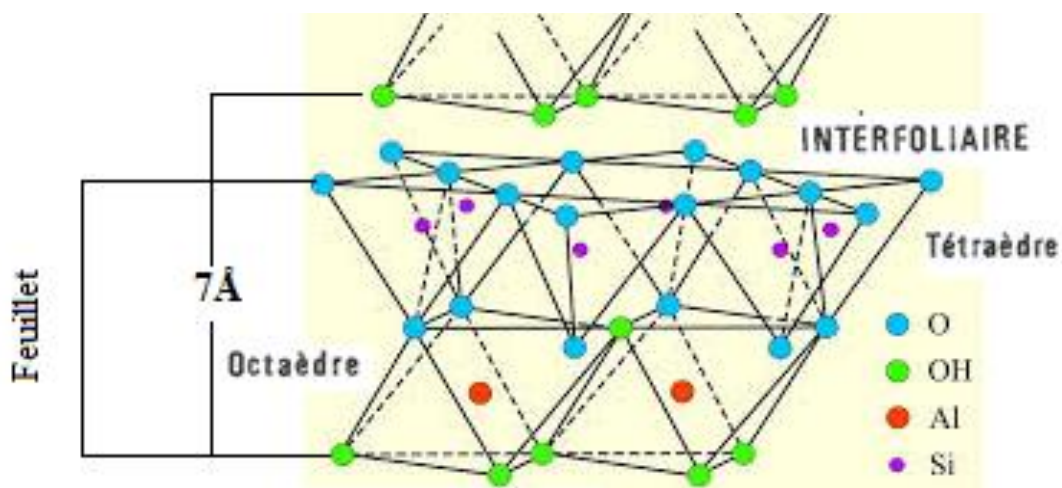


Fig I. 3 Les feuillets 1/1

2-1-2-2 Les minéraux de type 2/1 (T-O-T) $d=14\text{\AA}$

Par exemple smectite $4\text{SiO}_2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Etude Bibliographique

L'empilement des feuillets est désordonné; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. La substitution d'atomes est importante. Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption des molécules variées (eau, cations, molécules organiques) au niveau de l'espace interfoliaire qui s'écarte ($d = 18 \text{ \AA}$). Les smectites, ou **montmorillonites**, sont généralement calciques, plus rarement sodiques. Elles sont formées dans les sols mal drainés plutôt alcalins riches en bases échangeables. Les feuillets de smectites peuvent s'intercaler régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets argileux, souvent illitiques. L'ensemble forme des interstratifiés. Ce sont des argiles riches en silice $R=4$, ce sont des argiles conférant aux sols de bonne propriété agricoles, pouvoir sorbant entre 60-150 meq/100 gr. Les propriétés colloïdales de ces argiles sont très marquées, absorption d'eau et fixation de cations interlamellaires Fig I. 4.

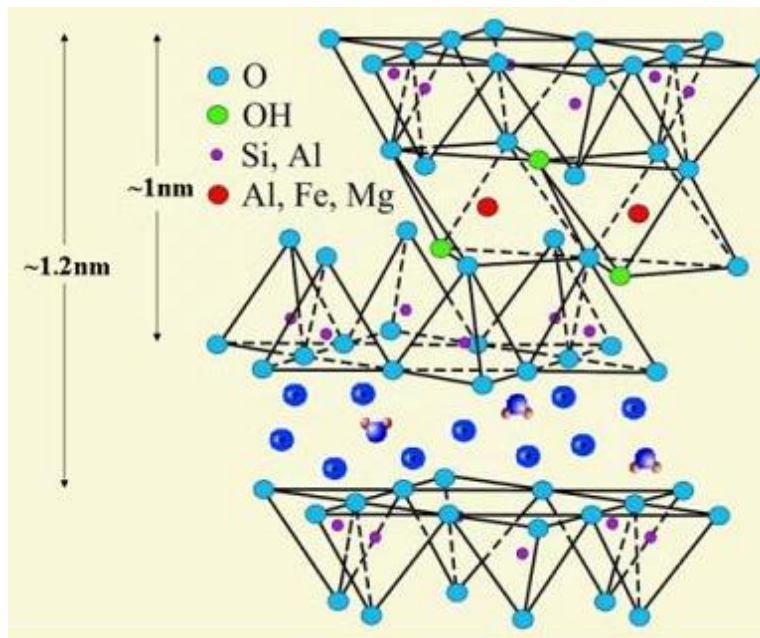


Fig I. 4 Les feuillets 2/1

2-1-3 Particules élémentaires

Les particules élémentaires sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires.

2-1-4 Cristallites

Les cristallites ou bien les tactoïdes sont composés de plusieurs particules.

2-1-5 Textures

Les cristallites s'organisent en unités morphologiques. Par exemple des structures floculées, bord –face et des structures dispersées face-face Fig I. 5.

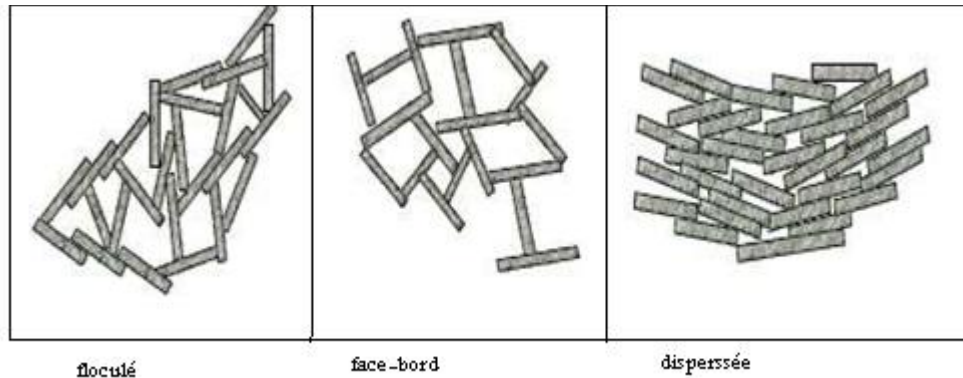


Fig I. 5 les textures d'argile

2-2 Classification des argiles

On peut classer les argiles en différentes classifications, la plus simple est basée sur l'épaisseur et la structure des feuillets. On obtient quatre groupes principaux :

2-2-1 Les différents types d'argiles

2-2-1-1 Minéraux de type 1/1 (T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique ; l'équidistance caractéristique est d'environ de 7 Å. Dans ce type de minerais en compte :

a) Kaolinite

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, le feuillet est toujours neutre et de type 1/1 et la particule élémentaire constituée quelques dizaines des feuillets Fig I. 6.

Etude Bibliographique

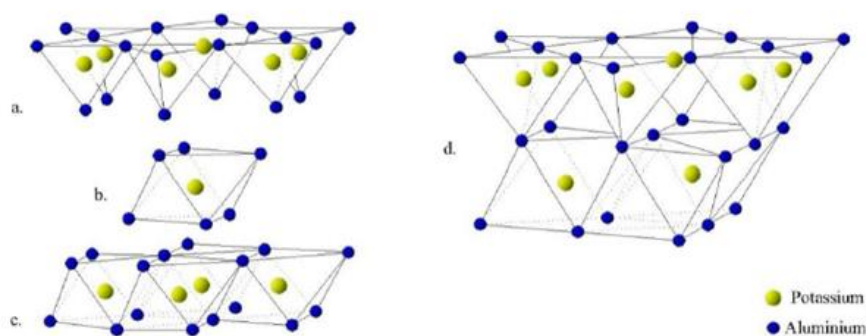


Fig I. 6 Modèle structurale de kaolinite, a-feuillet tétraédrique, b-octaèdre les atomes coordonnés peuvent être l'Al ou Fe ou Mg, c-feuillet octaédrique, d-modèle schématique de la couche de kaolinite

2-2-1-2 Minéraux de type 2/1 (T-O-T)

Dans ce type de minerais les feuillets sont constitués de deux couches, une tétraédrique et l'autre octaédrique ; l'équidistance varie de 9 à 15 Å selon la nature des cations compensateurs. Dans ce groupes on site le talc et les smectites.

a) Illite

Les feuillets est de type 2/1 Dans les couches tétraédriques existe un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation Al^{3+} . La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs sont (potassium) c'est pour cela l'illite a une capacité d'échange cationique très faible. Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute les Hydratation car le potassium possède un rayon ionique très grand c'est pour cela il pouvait diminuer le gonflement interfoliaires Fig I. 7.

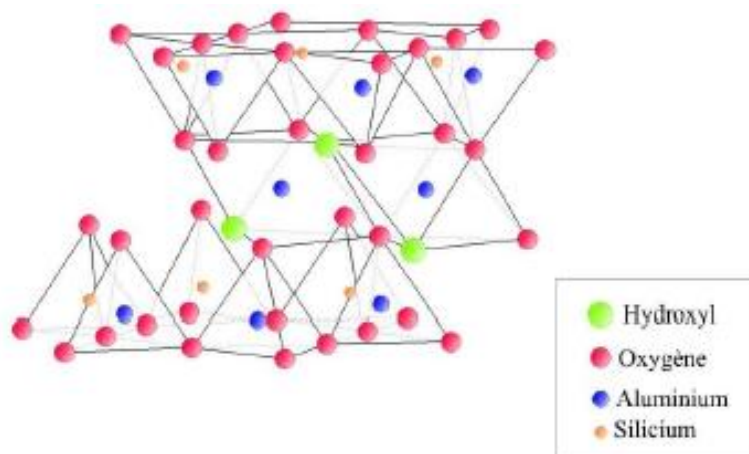


Fig I. 7 Modèle structurale d'illite

Etude Bibliographique

b) Smectite

Ce sont des phyllosilicates constitués des deux tétraédriques encadrant une couche octaédrique fig I.8. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, l'hectorite et la saponite la charge élevée de ces argiles est due essentiellement à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente et négative. Des cations compensateurs se placent dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de la charge. Les cations interfoliaires que l'on retrouve le plus souvent à l'état naturel (principalement Na^+ , Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+}) sont généralement échangeables et plus ou moins hydratés. Ils se localisent en général au-dessus du centre des cavités hexagonales de la couche tétraédrique, à des cotes variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet.

Les interactions cation-surface sont différentes en fonction de la nature du cation tel que les petits cations (Li^+ et Na^+ pour les alcalins) peuvent facilement s'insérer dans la cavité hexagonale, tandis que les cations plus gros (Rb^+ et Cs^+ pour les cations compensateurs Alcalins) ne le peuvent pas car ils possèdent un rayon ionique supérieur à la taille des cavités sont trop gros pour pouvoir pénétrer dans les cavités hexagonales. Le cation K^+ possède une taille qui lui permet de rentrer partiellement (mais presque totalement) dans la cavité. Il peut ainsi atteindre une position proche de ces cavités et établir des liaisons avec deux oxygènes. Les positions de ces cations peuvent être suivies par les expériences de diffraction des rayons X [4].

Cette possibilité de gonflement conduit à nommer ces argiles par « les argiles gonflantes ».

On peut désigner deux types de smectites :

Les smectites tri-octaédriques ou bien les saponites sont reliées au talc par leur structure et leur composition, elles se présentent dans les lacs et dans les bassins marins.

Les smectites di-octaédriques sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites, ils sont reliés à la pyrophyllite par leur structure et leur composition.

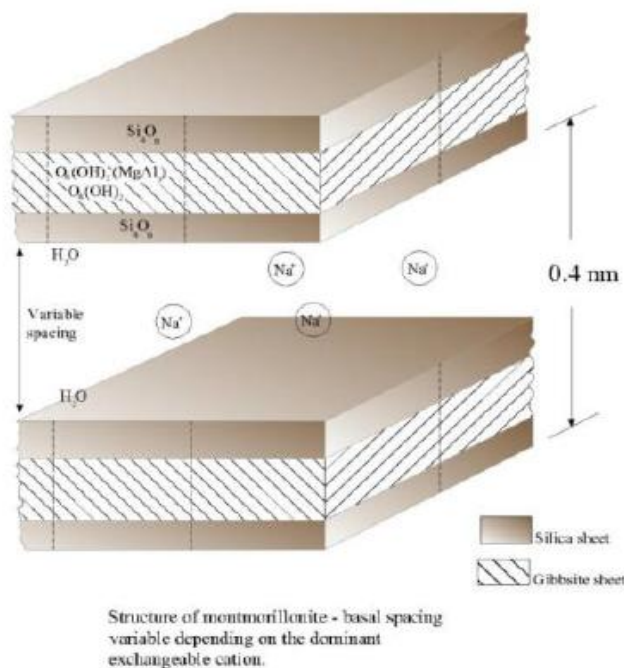


Fig I. 8 Représentation d'une smectite

2-2-1-3 Minéraux de type 2/1/1 (T-O-T-O)

Le feuillet est constitué par une alternance feuillet (T-O-T) et de couche octaédriques interfoliaires. L'équidistance caractéristique est d'environ 14Å ce type correspondent le chlorite.

2-2-1-4 Minéraux interstratifiés

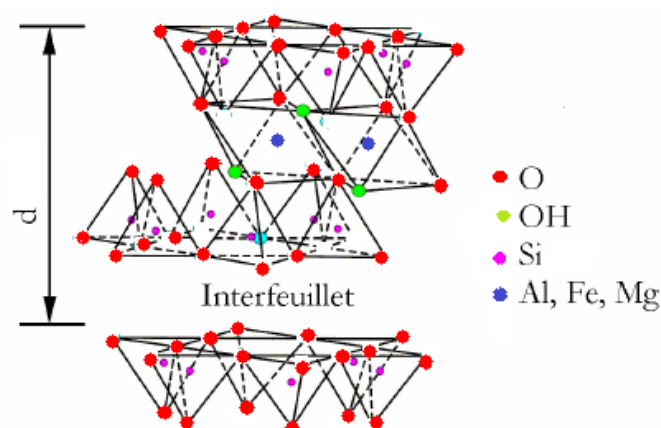
Il existe des minéraux interstratifiés formé d'un empilement régulière ou irrégulière de feuillet de deux types déferent .si l'un des feuillets est de type smectites le comportement peut s'avéré gonflent [3].

2-3 Charge des argiles

Due à la substitution partielle de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans les tétraèdres et de Al³⁺ par Mg²⁺, Fe²⁺ ou Fe³⁺, dans les octaèdres, il peut apparaître des déficits de charges positives, déficits qui sont alors compensés par l'insertion de cations ou d'eau dans les espaces interfoliaires ou même due aux valences non satisfaites à la périphérie des micelles, soit aux extrémités des feuillets (atomes d'oxygène), soit sur les surfaces extérieures plates (groupements OH des feuillets de kaolinite).

2-4 Espace basale et espace interfoliaire

L'espace interfoliaire sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée et des cations échangeables (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ...). L'ensemble de feuillet – espace interfoliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux.



d : l'espace basale

Fig I.9 Espace interfoliaires et l'espace basale dans les smectites

3- Les bentonites

3-1 Qu'est ce que la bentonite ?

Les bentonites sont des argiles du type montmorillonite, ces minéraux sont surtout des silicates d'alumine hydratés, cristallographiquement ces argiles sont très stable et composées d'empilements de feuillets.

Il existe deux sortes de bentonite naturelle :

Les bentonites sodiques qui sont très rares, ont un pouvoir de dispersion en eau douce. Elles sont utilisées dans les puits de forage de pétrole.

Les bentonites calciques ont un pouvoir de dispersion beaucoup plus faible, elles ont des applications parapharmaceutiques [5].

Etude Bibliographique

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs...).

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.

3-2 Origine de la bentonite

La bentonite est une smectite di octaédrique à empilement successif de feuillets séparés par des molécules d'eau entraînant un écart des plans réticulaires. Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite.

3-3 Structure et composition

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates... etc.

3-4 L'utilisations de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, donc elles ont plusieurs applications dans différents domaines (céramique, peinture, pharmacie, terres décolorants...)

Les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur activation. Par exemple les bentonites calciques sont transformées par un traitement

Etude Bibliographique

avec le soude en bentonites de sodium. et l'activation avec les acides résulte des produits à haute capacité d'adsorption.

Elles sont utilisées dans les opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins, Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination.

4- Propriétés des argiles

Les argiles ont trois propriétés principales :

4-1 La capacité d'échange cationique

La CEC d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ .

La contribution des cations interfoliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations interfoliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : sodium, potassium, calcium interfoliaires sont inéchangeables dans les micas, ou présence de modes d'empilements des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange [6].

4-2 La surface spécifique

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

4-3 Le gonflement :

4-3-1 Le gonflement interfoliaire

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono moléculaires[6].

4-3-2 Le gonflement inter-particule

L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argiles, l'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés.

5- Adsorption

En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions de Van Der Waals.. Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. En mécanique industrielle, il joue un rôle fondamental dans les processus de lubrification et les procédés de brasage [8].

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité.

La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide). Une classe particulière de système adsorbant concerne les adsorbants dits microporeux. Ceux-ci possèdent une porosité interne, en quelque sorte repliée, qui peut atteindre de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Ces adsorbants peuvent être assez bien décrits comme un mélange de phase solide et de vide à l'échelle du nanomètre ; ils sont constitués de cavités d'une taille de l'ordre du nanomètre réparties dans une phase solide de telle sorte que l'épaisseur de matière séparant deux cavités est de l'ordre de la taille de celles-ci. La taille nanométrique des cavités est un avantage en ce que les forces d'adsorption sont exaltées par le phénomène de confinement qui permet aux surfaces en regard l'une de l'autre d'exercer conjointement une attraction sur les espèces présentes. Par contre, il est nécessaire de satisfaire une condition de compatibilité de taille entre la molécule à adsorber et le volume accessible [9].

Certains adsorbants ont la surface des pores qui est en plus fonctionnalisée par des groupements hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogène, tandis que d'autres adsorbants possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champ électrique intense dans les pores.

5-1 Matériaux adsorbants

Les principaux matériaux adsorbants que l'on trouve sur le marché sont :

Les charbons actifs, à base de bois ou de noix de coco, qui sont les adsorbants les plus couramment utilisés ;

Les zéolithes ;

Le gel de silice ;

Les adsorbants synthétiques (résines, macromolécules).

5-2 Les différents types d'adsorption

Adsorption en lit fixe

Le nombre de lits dépend du débit à traiter. On alterne dans ce cas les phases d'adsorption et de désorption. Dans la configuration d'un lit, la phase de désorption se produit après la phase d'adsorption une fois que le charbon actif est saturé. Dans la configuration multi lits, un ou des lits sont en phase adsorption pendant que le ou les autres sont en phase de désorption.

Adsorption en lit fluidisé

Le lit est constitué d'une couche de charbon actif maintenu en état de fluidisation et alimenté en permanence par un élévateur. L'adsorption et la désorption sont réalisées en continu sur la même installation.

Adsorption sur concentrateur à roue

Elle peut se décrire comme un lit fixe tournant sur son axe, horizontal ou vertical. A chaque rotation il y a successivement adsorption du polluant puis désorption à contre-courant par un gaz chaud.

Dans la pratique c'est l'adsorption en lit fixe qui est la technique la plus couramment utilisée.

5-3 Physisorption et Chimisorption [9]

On distingue la physisorption, qui conserve l'identité aux molécules adsorbées, et la chimisorption qui conduit à la rupture de liaisons chimiques. L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un

Etude Bibliographique

processus de physisorption, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 200 kJ.mole^{-1} contre 30 kJ.mole^{-1} . Elle peut donc conduire à une purification extrêmement poussée des fluides traités.

Les forces de physisorption sont de trois types :

- Les forces de dispersion (Van Der Waals, London) toujours présentes.
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée va dépendre de l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaire-polaire, non polaire-non polaire), de la masse molaire, de la forme de la molécule.

Les forces de chimisorption sont celles de la réactivité des surfaces mises en jeu dans les processus catalytiques, à la différence que les composés formés par adsorption sont stables aux températures mises en jeu.

5-4 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

1-Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle [10]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [11].

2- Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [12].

3- Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS [13] : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de Traube [14], l'adsorption à partir

Etude Bibliographique

des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues [10].

4- Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [15].

5- pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [11].

6- Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par [16] pour des adsorbants « low-cost » variés et des colorants divers.

5-5 Isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes [10].

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivant[17]:

avec :

$$q_t = (C_0 - C_e) V/m \quad (1)$$

q_t : quantité adsorbée (mg g^{-1}) ; V : volume de la solution (l) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg l^{-1}) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg l^{-1}).

5-5-1 Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [17]. Ces classes sont représentées sur la Figure I. 10 . Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [15] :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

Les isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d (l kg^{-1}) [11]. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

Les isothermes de type L

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles [10]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [17].

Les isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale

ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [17].

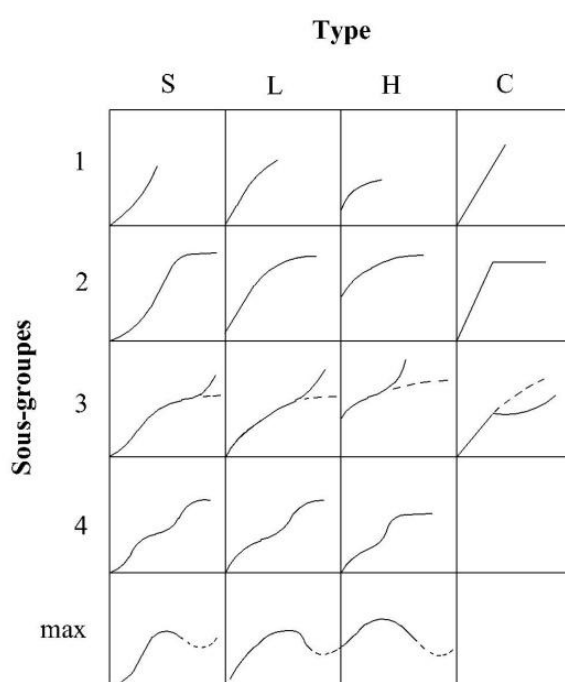


Fig I. 10 Classes des isothermes d'après Gilles *et al* cité par [15].

5-6 Modélisation des isothermes concaves

5-6-1 Les modèles de Freundlich

Le modèle simple de Freundlich

Les isothermes du type " L " ou type " H " sont les plus largement rencontrées. D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) le premier modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée q_e et la concentration dans

Etude Bibliographique

la solution aqueuse du soluté C_e d'après la relation suivante [11]:

$$Q_e = KC_e^{1/n} \quad (2)$$

où

K (kg^{-1}) et n (sans dimension) étant deux constantes ($n < 1$).

K est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et n est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (16) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K et n [18]

$$\ln q_e = \ln K + 1/n \ln C_e \quad (3)$$

Le modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive

Il est connu que l'adsorption est sujette à une compétition entre plusieurs espèces. Afin de tenir compte du phénomène de compétitivité, de nombreux modèles modifiés de Freundlich ont été établis, souvent empiriques, sans aucune base physique ; par exemple plusieurs isothermes modifiées de Freundlich [19] et [20] généralisent l'équation de Freundlich pour m espèces compétitives d'après l'équation suivante :

$$q_i = k_i C_i (\sum_{j=1}^m a_{i,j} C_j)^{n_i - 1} \quad (4)$$

où : $a_{i,j}$ est le coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j .

n_i est le coefficient de l'isotherme de Freundlich de l'espèce i .

$C_{i,j}$ est la concentration en solution de l'espèce i et j à l'équilibre (mg l^{-1})

Cette formule a été appliquée avec succès à l'adsorption des cations et des anions dans les sols [17].

Le modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive

Il est connu que l'adsorption est sujette à une compétition entre plusieurs espèces. Afin de tenir compte du phénomène de compétitivité, de nombreux modèles modifiés de Freundlich ont été établis, souvent empiriques, sans aucune base physique ; par

exemple plusieurs isothermes modifiées de Freundlich [19] et [20] généralisent l'équation de Freundlich pour m espèces compétitives d'après l'équation suivante :

$$q_i = k_i C_i \left(\sum_{j=1}^m a_{i,j} C_j \right)^{n_i - 1} \quad (4)$$

où : $a_{i,j}$ est le coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j.

n_i est le coefficient de l'isotherme de Freundlich de l'espèce i.

$C_{i,j}$ est la concentration en solution de l'espèce i et j à l'équilibre (mg l^{-1})

Cette formule a été appliquée avec succès à l'adsorption des cations et des anions dans les sols [17].

5-6-2 Les modèles de Langmuir

Le modèle simple de Langmuir

A l'équilibre, on retrouve une équation (Langmuir, 1915), telle que:

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

où : q_e est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg g^{-1}) ; C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg l^{-1}).

Les paramètres q_m (mg g^{-1}) et b (l mg^{-1}) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (18) en $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ (forme 1) ou en C_e/q_e en fonction de C_e (forme 2) permettent de déterminer q_m et b [18].

Le modèle modifié de Langmuir pour l'adsorption compétitive

Bien que l'isotherme de Langmuir soit employée couramment, sa linéarisation ne donne pas toujours de bons résultats. Plusieurs explications ont été suggérées.

La première explication est l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption. Dans ce cas il est possible de généraliser l'isotherme de Langmuir pour p couples $(b_i, q_{m,i})$ chacun d'eux correspond à un site d'adsorption d'après l'équation suivante :

$$q = \sum_{i=1}^p \left(q_{m,i} \frac{b_i C}{1 + b_i C} \right) \quad (6)$$

Mais plusieurs auteurs ont démontré qu'un ajustement parfait de ce modèle, ne peut démontrer à priori l'existence de plusieurs types de sites [17].

La deuxième explication des mauvais résultats obtenus de la linéarisation de la fonction q/C en fonction de q est la diminution de l'énergie d'adsorption à mesure que la fraction des sites occupés augmente. Dans ce cas l'indépendance entre deux sites n'est plus valide.

La troisième explication est la compétitivité entre deux espèces. La modification de l'isotherme de Langmuir [21] donne l'équation (20) :

$$q_i = q_{mi} \frac{b_i C_i}{1 + b_i C_i + b_j C_j} \quad (7)$$

Cette équation a été généralisée pour une compétition entre q espèces.

$$q_i = q_{mi} \frac{b_i C_i}{1 + b_i C_i + b_j C_j} \quad (9)$$

Selon cette formule, la capacité de saturation q_m est indépendante de la compétitivité (les différentes espèces sont adsorbées par les mêmes sites d'adsorption) et l'isotherme simple de Langmuir peut être utilisée pour l'obtenir. Par contre la constante d'affinité b_i est dépendante de la compétitivité des espèces [17].

5-7 Isotherme de Temkin [22]

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.

L'isotherme de Temkin représenté par l'équation suivante:

$$\theta = (R.T / \Delta Q) \cdot \ln K_0 \cdot C_e \quad (10)$$

θ : représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation:

$$\theta = (X/m) / (X/m)_0 \quad (11)$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l)

K_0 : constante d'équilibre.

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption.

(X/m) : quantité du soluté fixée par unité de masse du solide (mg/g).

$(X/m)_0$: capacité initiale d'adsorption, en (mg/g).

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante:

$$(X/m) = (X/m)_0 \cdot (R.T / \Delta Q) \cdot \ln K_0 + (X/m)_0 \cdot (R.T / \Delta Q) \cdot \ln C_e \quad (12)$$

Si on trace $(X/m) = f(\ln C_e)$, on obtient une droite de la pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et ΔQ .

5-8 Isotherme B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER) [24]

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées, représentée sur la fig I. 11.

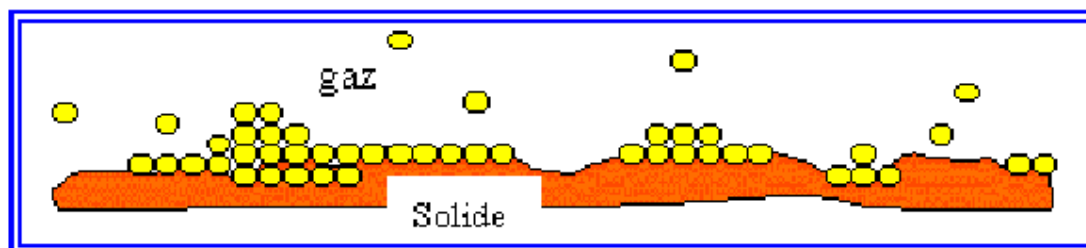


Fig I.11 Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches [23].

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

Etude Bibliographique

concentration C_s de saturation. L'isotherme de (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption relie la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante:

$$\frac{C}{(C_s - C)} \left(\frac{X}{m}\right) = \frac{1}{A \cdot X_0} + \frac{A - 1}{A X_0} \left(\frac{C}{C_s}\right) \quad (13)$$

Où :

C_s : concentration de saturation, en (mg/l);

X_0 : masse d'impuretés adsorbée par la première couche;

A : constante déterminée empiriquement.

5-9 Utilisation [23]

Lors de la phase d'adsorption, on peut rencontrer des problèmes avec certains composés polymérisables qui réduisent progressivement la capacité d'adsorption. Les particules et aérosols peuvent également colmater les pores de l'adsorbant.

Lorsque la désorption se fait à la vapeur d'eau, on peut rencontrer les difficultés suivantes :

- Séparation complexe entre la vapeur d'eau et les solvants régénérés.
- Production d'effluents liquide à traiter.
- Hydrolyse de certains solvants.
- Dégradation de certains composés.

5-10 La désorption [24]

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption : les liaisons ioniques entre ions, molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbés se détachent du substrat, elle met en jeu la rupture des liaisons entre ion ou molécule et surface adsorbante. L'ion ou la molécule sont ainsi désorbés et rejoignent la phase liquide (solution du sol).

6- Zinc

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30, il appartient dans le bloc des éléments de transition du tableau périodique il existe dans le 12^{ème} groupe et la 4^{ème} période. Sa structure électronique est de [Ar] 3d¹⁰4s² sa masse molaire est de 65.39 g/mol. il existe cinq isotopes stables du zinc ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn, ⁷⁰Zn. Est un métal ductile, de couleur bleu-gris, il se trouve à l'état abondant dans la croûte terrestre comme un solide [25].

Les sources naturelles de zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%), le volcanisme (22%). le zinc est classé comme le 24^{ème} éléments le plus abondant dans le globe terrestre avec une concentration 70mg/Kg. Les minerais principaux du zinc sont les sulfures, les carbonates etc.....

La toxicité des métaux est connue depuis long temps, mais la pollution par les métaux lourds présente une grande menace sur la santé humaine et sur l'environnement à cause de leur capacité de s'accumuler dans les êtres vivants.

6-1 Impact du zinc sur la santé

Le zinc est un élément essentiels pour la croissance du corps humains, en revanche les de fortes concentrations en zinc affectent le métabolisme des lipoprotéines, et l'augmentation de dose de zinc dans le corps humaines est crampes d'estomac ; diarrhée ; vomissement ; nausée ; fièvre ; irritations ; anémie.

6-2 Impact du zinc sur l'environnement

Les métaux lourds sont trop toxiques sur l'environnement le tableau ci-dessus représente quelque impacts :

Etude Bibliographique

Tableau I. 1 Représente les impacts du zinc sur l'environnement

Sur les plantes	Sur les poissons
Diminution de la production cellulaire. Perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien	La réduction de la désorption minérale, la réduction de la calcification squelettique, concentration létale est 0.5 à 5 mg/l



Les méthodes D'analyses

1- Les méthodes de caractérisation des matériaux

La caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude est faite par l'utilisation de plusieurs techniques :

1-1 Les rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins. Sa configuration est dérivée de celle de Debye-Scherrer. Il est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120-Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diffractogrammes sous incidence fixe.

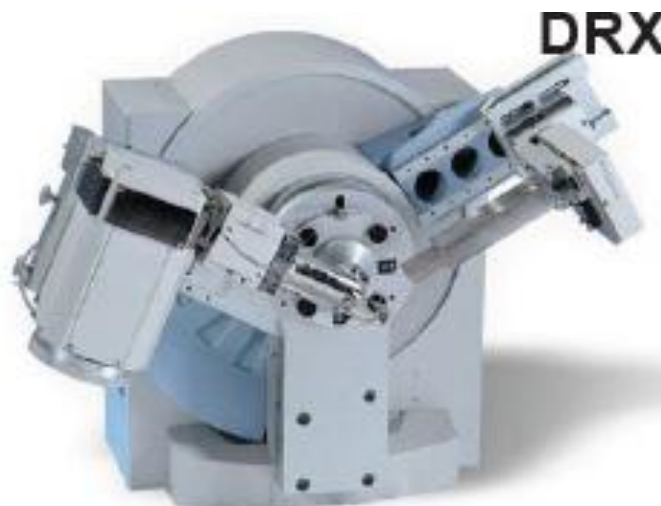


Fig II. 1 Diffractogrammes de rayon X

Les rayons X (RX) furent découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen. Ils furent nommés ainsi car leur nature exacte était inconnue à l'époque. Cependant, leur pouvoir plus pénétrant que la lumière visible fut rapidement exploité pour observer au moyen deradiographies le corps humain.

C'est en 1912 que lephénomène de diffraction des cristaux et la nature ondulatoire des RX furent établis. Alorsque la simple radiographie permet d'atteindre des détails micrométriques, la diffraction révèle la structure interne avec une résolution de l'ordre de l'angström ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$).

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité.

Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux. Les phases amorphes ou très mal cristallisés comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par ces méthodes.

2- Détermination des phases phylliteuses par la Diffraction des Rayons X :

Les diagrammes de DRX permettent d'identifier les différents minéraux qui constituent chaque échantillon.

Les distances mesurées sur les réflexions (001) peuvent selon leurs valeurs être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux. Dans une première étape l'interprétation qualitative des diagrammes de DRX permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature.

De nombreux travaux antérieurs ont montré toute la difficulté de relier la structure réelle des argiles à la forme et à la position des réflexions présentes sur un diagramme de diffraction X.

Deux méthodes expérimentales peuvent être utilisées :

2-1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse radiocristallographie permet l'identification des espèces cristallines. La diffraction des rayons X est particulièrement adaptée à l'étude de la structure des argiles.

2-2 Méthodes des plaquettes orientées

La tendance à l'orientation préférentielle des minéraux argileux due à leur morphologie, peut être avantageusement exploitée.

L'orientation obtenue par sédimentation se fait parallèlement aux plans de base (001), ce qui favorise la réflexion des rayons X et donne des raies (001) très intenses.

2-3 Le principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée pour caractériser les phases cristallisées avant et après interaction. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayons X spécifique.

Les particules de la matière chargée électriquement et principalement par les électrons diffusent les rayons X sans perte d'énergie. Dans les solides cristallins la quantité de rayonnement diffusé n'est importé que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. Alors on déduit qu'il y a une diffraction.

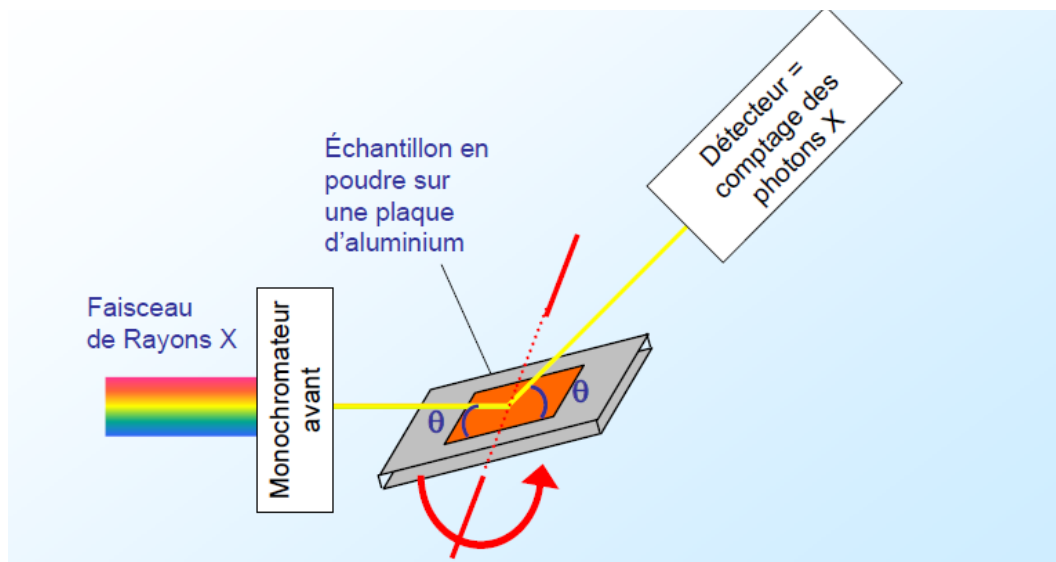


Fig II. 2 Le principe de diffractomètre de rayon X

La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois (n =nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Avec :

λ : est la longueur d'onde de rayonnement.

θ : l'angle de réflexion.

d : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille.

n : l'ordre de réflexion.

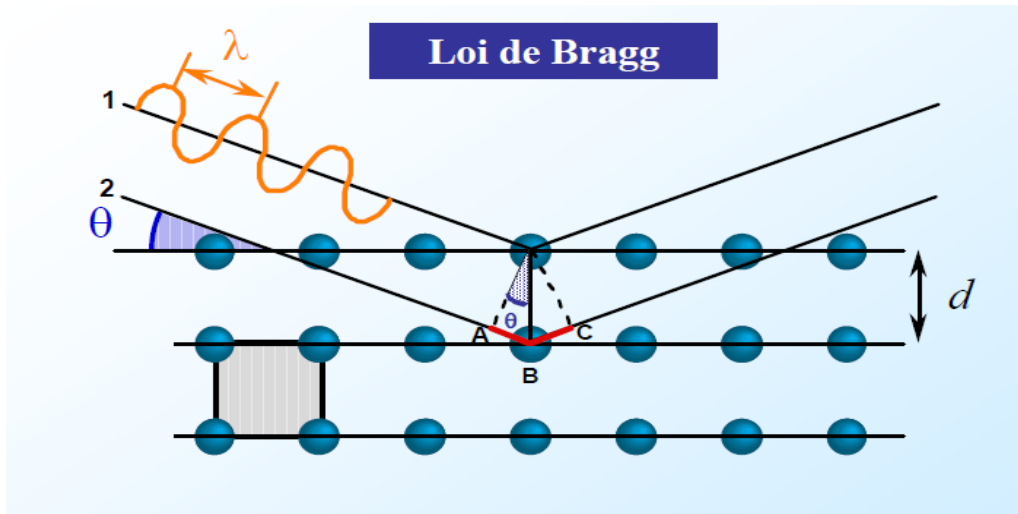


Fig II. 3 Schéma représente la loi de Bragg

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du l'échantillon analysé. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent.

Il peut déterminer en appliquant la formule de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta} K'$$

Où :

D_{hkl} : la longueur du domaine cohérent selon la direction hkl.

L_{hkl} : la largeur à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radian).

K' : une constante dépendante de l'appareil utilisé.

λ : la longueur d'onde du rayonnement.

Θ : l'angle de diffraction.

La taille des particules :

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta}$$

Si β augmente \Rightarrow la cristallinité diminue

2-4 Conditions expérimentales

Les deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X (DRX) les plus utilisées dans les laboratoires permettent de déterminer qualitativement ou quantitativement les minéraux argileux.

La première méthode, on dit la méthode des poudres, consiste à analyser une poudre totale sèche. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.

La deuxième méthode consiste à analyser la fraction argileuse extraite du matériau et préparée sous forme d'agrégat orienté [25].

3- Le spectre Infrarouge IR

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques

La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes

3-1 Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}).

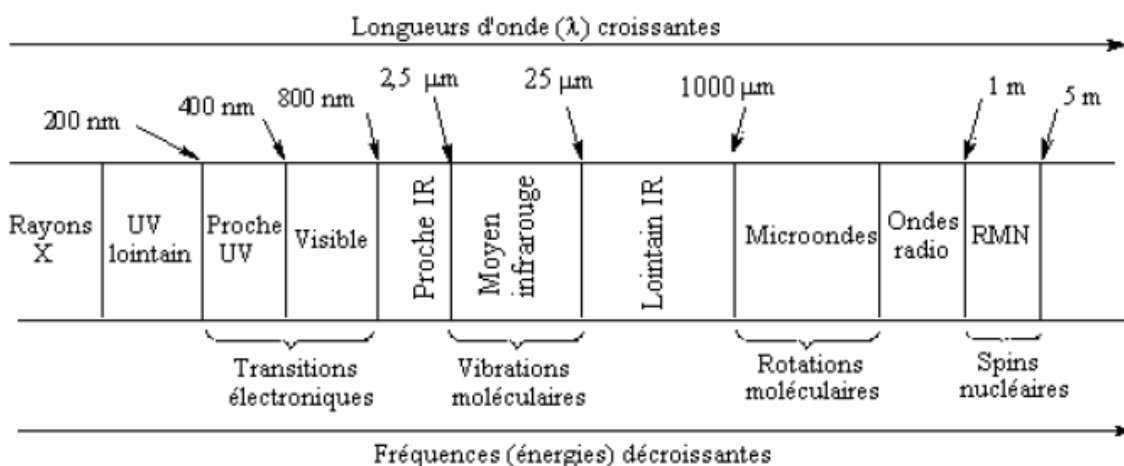


Fig II. 4 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

La méthode spectrométrique d'absorption infrarouge est fondée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. La fréquence de vibration entre deux atomes A et B peut être assimilée à celle d'un oscillateur harmonique, donnée par la relation

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_{AB}}{\mu_{AB}}}$$

suivante

Tel que :

ν : est la fréquence de vibration (cm⁻¹).

C : est la vitesse de la lumière (cm/s).

K_{AB} : est la constante de force de la liaison AB.

μ_{AB} : est la masse réduite du couple d'atomes [26].

Les radiations infrarouges traversent facilement l'atmosphère, même brumeuse. On utilise cette propriété en photographie aérienne, pour prendre des vues panoramiques par temps couvert. L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique ou industriel et au séchage des vernis et peintures, du bois, des cuirs, des papiers et pellicules photographiques, à la déshydratation des fruits et légumes. L'une des applications militaires les plus importantes concerne l'autoguidage par infrarouge des missiles.

L'infrarouge peut aussi servir pour les appareils de visée nocturne. En thérapie, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation.

4- Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre.

4-1 Fonctionnement du spectromètre FT-IR

-Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties:

-Une source lumineuse

-Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre

-Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé.

-Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :

- pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS.

- photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.

-Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique

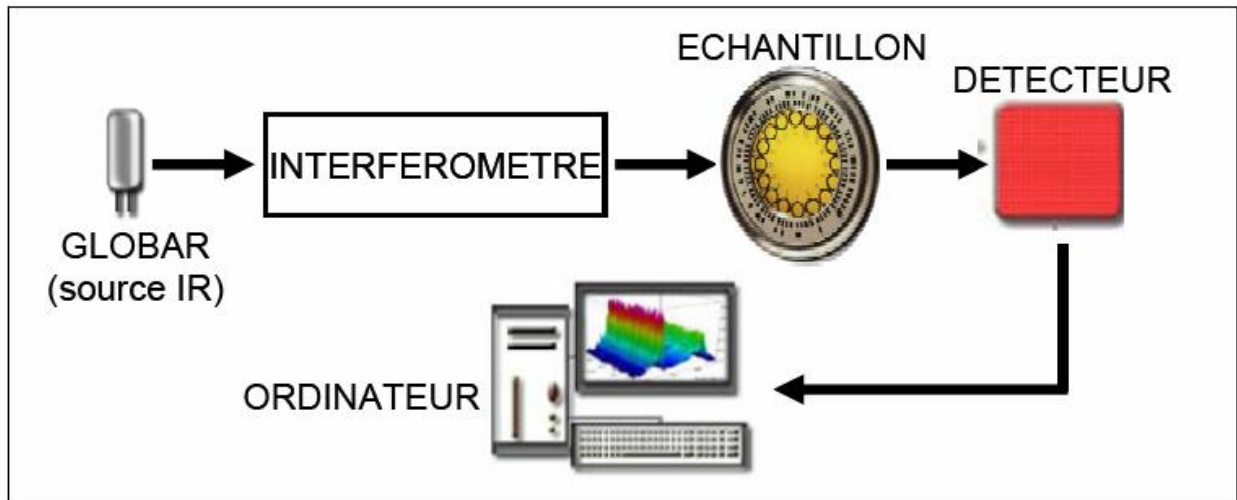


Fig II. 5 Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

5- Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température (à 77K l'azote devient liquide).

A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées ; il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition. La méthode BET nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150°C et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. L'appareil utilisé est le Micromeritics Flow Sorb. Il est utile de prouver que par cette méthode, on peut calculer seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbât est prise en compte [27].



Fig II. 6 Micromeritics Flow Sorb.

6- Calcul de la surface spécifique

$$\frac{P}{V_a(P - P^{\circ})} = \frac{(C - 1)}{V_m C} \left[\frac{P}{P^{\circ}} \right] + \frac{1}{V_m C}$$

V_a : volume de gaz adsorbé à la pression p .

V_m : le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche.

C : Constante de BET.

$\frac{P}{P^{\circ}}$: Pression relative de l'adsorbat.

On trace $\frac{P}{V_a(P - P^{\circ})}$ en fonction de $\frac{P}{P^{\circ}}$ on obtient une droite de la pente $\frac{(C-1)}{V_m C}$.

La surface totale :

$$\text{la surface totale} = \frac{V_m N_A A_{sc}}{\text{la masse de } N_2}$$

A_{sc} : La surface du gaz.

La surface spécifique :

$$\text{La surface spécifique} = \frac{\text{la surface totale}}{\text{la masse de l'échantillon}}$$

La surface externe = $S_{\text{tot}} - S_{\text{BET}}$.



Partie expérimentale

1- Partie expérimentale

1-1 Les réactifs et matériels utilisés

1-1-1 Les reactifs

- Argile brute bentonite
- NaCl
- $ZnSO_4$
- L'éthanol
- HCl
- NaOH
- Solution tampon PH=10
- Filtrate de ghazawat
- PAN
- Twee 80

1-1-2 Matériel

- Spectrophotometrie(UV).
- Agitateur magnétique avec plaque chauffante
- PH mètre
- L'étuve
- Four
- Tamismécanique
- Balance
- Thermometer
- Erlenmeyer
- Bécher
- Fiole de jaugée
- Des baros magnétiques et Verre de montre
- Pipette et propiette
- Des entonnoir

- Cresé

2- Traitement de bentonite brute

L'argile utilisée est une Montmorillonite naturelle ou une bentonite naturelle, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation.

Le traitement de bentonite brute consiste non seulement à la débarrasser des phases cristallines (calcite, quartz...), mais aussi pour le remplacement de tous les cations échangeable par les cations de sodium dans 'espace inter foliaire.

Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau suivantes :

Tableau III. 1 Caractéristiques de bentonite

SiO ₂	AlO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
%69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

2-1 Préparation des échantillons d'argile

L'argile que nous avons utilisée dans notre travail est une bentonite de couleur blanche. L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires préliminaires suivantes :

- Conssage les roches de bentonite en morceaux par un mortier de bois.
- Séchage ses morceaux dans un four pendant 24 h a une température T=60C°.
- Broyage des morceaux de bentonite dans un mortier.
- Tamisage de la poudre de la bentonite broyer (tamis 45 µm).

2-2 Le traitement thermique de bentonite

On fait une calcination pour la bentonite à déférente température à 200° C,400° C,600° C pendant 3h.

Une quantité de 40g de bentonite brute a subit un traitement thermique à des températures citées au-dessus pendant 3h.

2-3 Préparation de la bentonite sodée (B-Na⁺)

Le cation inorganique de la bentonite que l'on veut remplacer a une influence sur la dispersion de la bentonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables.

Plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $\text{Ca}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$.

L'argile sodique est connue pour sa forte dispersion et possède ainsi une facilité à séparer les autres phases. Pour cette raison et afin de purifier les échantillons, un échange homoionique est donc habituellement réalisé avec le sodium pour avoir des argiles échangées sodiques. Les ions Sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratés et favorisent le gonflement et la dispersion de la bentonite dans l'eau.

On prend **20g** de bentonite calcinée sont dispersés dans 200 ml de **NaCl**(1M) mis sous agitation magnétique pendant **24h** pour l'échange d'ions (la saturation d'espace interfoliaire par les ions **Na⁺**), Le mélange est filtré et ensuite séché, broyé, tamisé et stocké dans une boîte. Les ions **Cl⁻** sont éliminés par lavage avec l'eau distillée (**10** fois) et testés avec **AgNO₃** pour confirmer leur absence dans le mélange. Après on obtient la bentonite sodique [28].

2-4 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. L'absorption dans les régions visible (400 - 800 nm) et ultraviolette (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs.

Le principe d'UV -visible

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus

Partie expérimentale

généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Loi de Beer-Lambert

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l :

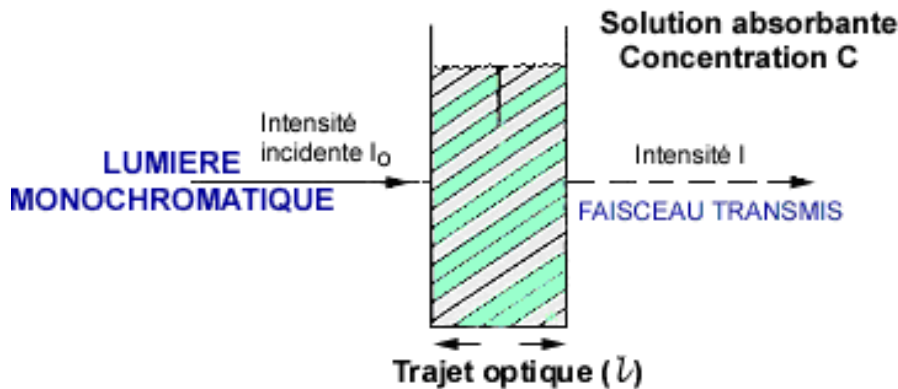


Fig III.1 Présente le principe de l'UV

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise.

Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I :

$$I = I_0 e^{-klC}$$

I_0 : Intensité de la lumière incidente

I : Intensité après passage à travers la cuve contenant la solution.

L : Distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

C : Concentration des espèces absorbantes

k : Constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire $\log(I_0/I) = \epsilon l C$.

$\log(I_0/I)$: Absorbance (A)

$I/I_0 = T$: Transmission

$T\%$: Transmittance.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire, c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

Validité de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...).

3- Préparation des solutions

3-1 Préparation des solutions mère de Zn(II)

La solution mère de Zn (II) préparée dans le but de la utiliser dans les dilutions successives et nécessaires pour la courbe d'étalonnage. Et l'eau distillée que nous avons utilisé dans notre travail de pH varie entre 7-8.

La solution aqueuse mère de zinc que nous avons préparé est de concentration molaire 10^{-2} mol/l. Elle est obtenue en faisant dissoudre dans 500 ml d'eau distillée 1.4 g de sulfate de zinc $ZnSO_4$ ($M=287.5$ g/mol) à 99% de pureté. Le dosage de solution de zinc en UV est effectué après la complexation de la solution de Zn(II) par le PAN et le TWEEN 80 et une solution tampon 10 et après le balayage on obtient $\lambda_{max}=490$ nm[25]

3-2 Préparation de solution de PAN

On pèse une quantité de 0.01g de PAN et en faisant dissoudre dans 100 ml d'éthanol. A la fin on obtient une solution orange et on doit garder la solution de la lumière pour éviter la dégradation de PAN ($M=249.70$ g. mol^{-1}).

3-4 Préparation de tween 80

Elle est préparée en diluant 1g de tween 80 dans 100 ml d'eau distillé et on obtient une solution incolore ($M=1130.00$ g. mol^{-1}).

Procédure de complexation de zinc(II)

Pour le Zinc, nous avons utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées 10^{-4} , $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} . Avant les analyses par spectrophotométrie UV, on ajoute à chaque solution préparé 1 ml de solution de PAN, 1ml de solution de tween 80 et 2ml de solution tampon 10. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique, au maximum de la bande d'absorption $\lambda_{max}=490$ nm, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer-Lambert.

Tableau III. 2 Représente le tableau de la courbe d'étalonnage

C (mole/l)	10^{-4}	$2*10^{-4}$	$5*10^{-4}$	10^{-3}	0.0017
A	0.0974	0.249	0.484	0.748	1.002

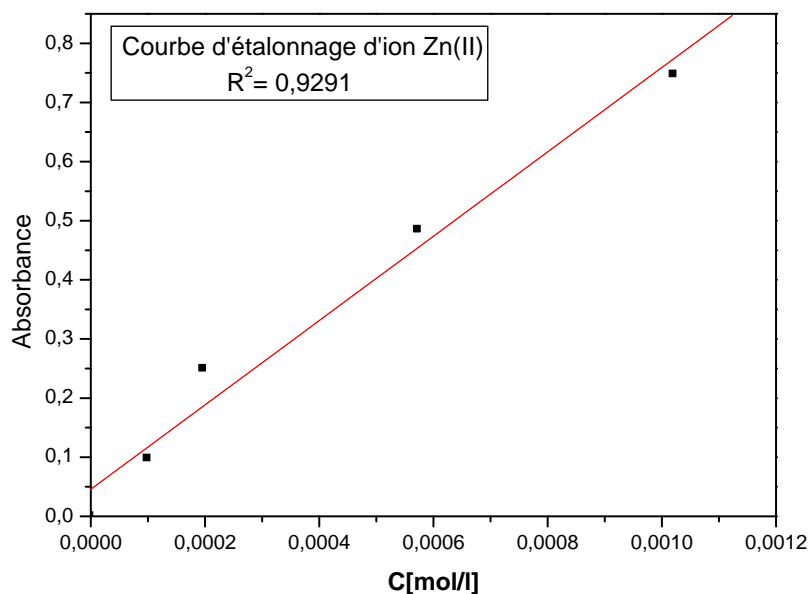


Fig III.2 Représente la courbe d'étalonnage $A=f([Zn])$

3-5 Préparation de filtrat de Ghasaouet

On prend 1 gramme de boue pulvérisée qu'on lui ajout 21 ml 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 10 ml de HCl (5M) et 50 ml d'eau distillé.

On fait bouillir le tout ; puis on filtre. Le filtrat une fois recueilli, on lui ajoute **10ml** de HCl puis on jauge jusqu'à 100ml avec l'eau déminéralisée. On obtient une solution de boue jaunâtre de concentration égale à 10g/l.

4- Etude cinétique de l'adsorption de Zn(II) sur la bentonite sodique

Cette étude consiste à étudier la quantité de Zn (II) adsorbé par la bentonite brute comme référence et par la bentonite brute calcinée à différent température puis sodée en fonction de plusieurs paramètres tels que le temps de contact entre l'adsorbant et la solution de Zn (II), le pH et la température.

Les conditions expérimentales utilisées sont différents, l'adsorption de Zn (II) par la bentonite brute comme référence et par la bentonite brute calcinée à différentes températures puis sodée varie en fonction du pH entre 3-8 (le Zn(II) précipite dans pH 8) ; la température on prend trois températures 25 °C, 40°C, 60°C. et différents temps d'agitation 30 min, 60 min et 90min.

4-1 Influence de pH sur l'adsorption de Zn(II)

On étudie l'influence du pH du milieu sur l'adsorption de Zn(II) dans la bentonite brute comme référence et par la bentonite brute calcinée à différentes températures puis sodée. Le pH est un facteur très important dans toutes les études d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure d'adsorbant et d'adsorbé ainsi que le mécanisme d'adsorption, donc on fait une série d'expériences sur les solutions synthétiques (filtrat de Ghasouet) à température $T=25^{\circ}\text{C}$ aux différents pH 3-5-7. Le pH du système solution de Zn(II)- bentonite a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH pour basifier.

4-2 Influence de température sur l'adsorption de Zn(II)

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain thermostat permettant le maintien de la température à la valeur désirée (40 °C, 50°C ou 60 °C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant séparément 1 g de bentonite brute et de bentonite brute sodée calcinée à différentes températures (200, 400, 600°C) à 50 ml de la solution du filtrat de Ghasouet à température constante 25 °C.

4-3 Influence de temps d'agitation sur l'adsorption de Zn(II)

Une cinétique d'adsorption est réalisée dans le but d'étudier l'influence du temps d'agitation 30 min, 60 min et 90 min sur l'adsorption, en ajoutant 0.1 g d'adsorbant dans 50 ml de filtrat de Ghasouet à pH7 et à température fixe égale à 25°C.

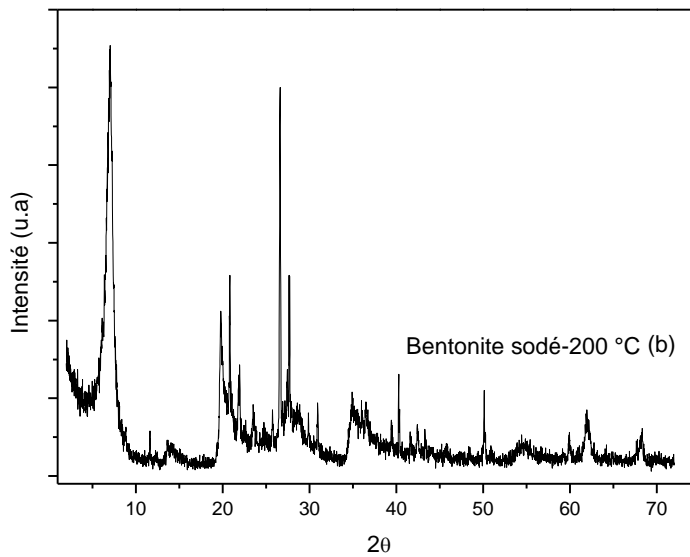
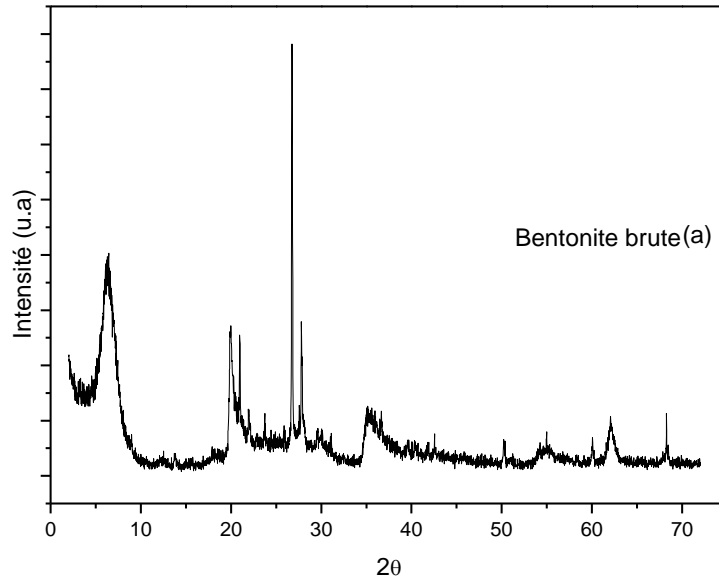
On prélève le filtrat à des intervalles de temps variant de 30 min, 60 min et 90 min. Après la complexation des filtrats par 1 ml de PAN et 1 ml de Tween80 et 2 ml de solution tampon de pH=10, on effectue la mesure de la concentration C_{eq} représentant la concentration à l'équilibre par UV-Vis [29].



Résultats et discussion

Résultats et discussion

1-Etude de par de DRX de l'évolution de la bentonite après un traitement chimique suivi par un autre thermique :



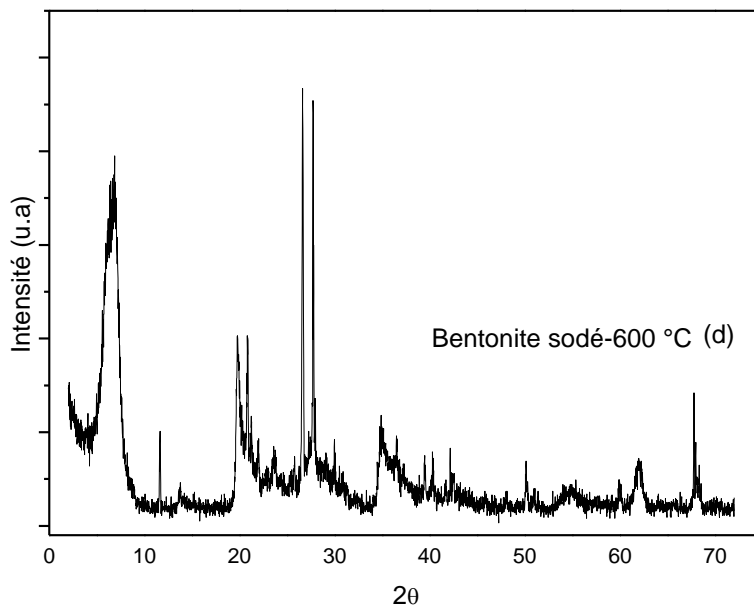
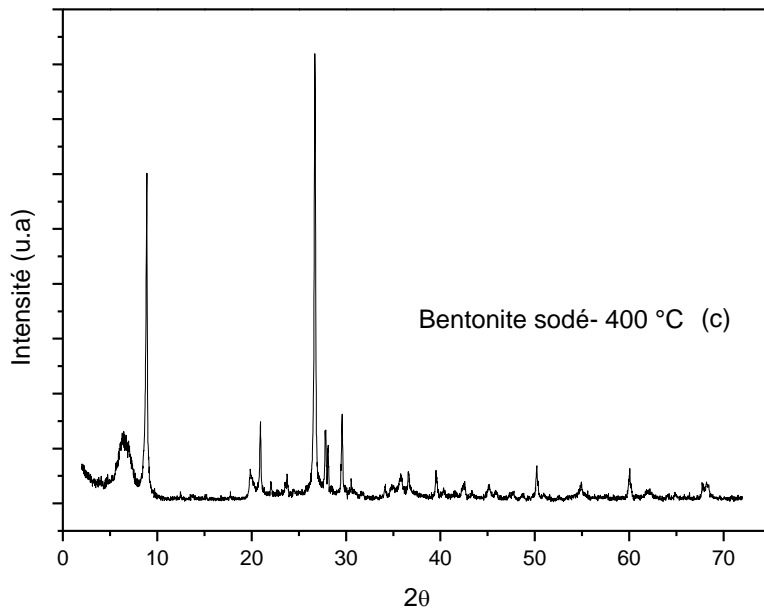


Fig IV. 1 spectre DRX d'une Bentonite : (a) brute, (b) sodé calcinée à 200 °C, (c) sodé calcinée à 400 °C et (d) sodé calcinée à 600 °C.

Résultats et discussion

Tableau IV.1 Les principales intensités du DRX de la Bentonite de Maghnia brute d'après Greenwood L. L. (2000).

Position 2θ Cu Kα	d _{hkl} (Å)	hkl	Phase identifiée
6.00	14.72	001	Montmorillonite (M).
17.50	5.06	002	Montmorillonite (M).
20.00	4.44	110	Montmorillonite (M).
20.90	4.25	001	Quartz (Q).
22.00	4.04	--	Cristobalite(Cri).
26.00	3.75	020	Montmorillonite (M).
26.60	3.35	002	Quartz (Q).
27.35	3.21	--	Feldspath (F).
29.50	3.03	--	Calcite(Ca).
35.00	2.56	200	Montmorillonite (M)..
55.00	1.67	009	Montmorillonite (M)..
62.00	1.50	060	Montmorillonite(M)..

Les phases majoritaires non gonflantes mises en évidence dans la bentonite brute et qui sont considérées comme impuretés sont le quartz, le feldspath, la cristobalite et le carbonate (calcite). La fraction argileuse de la bentonite brute est constituée en grande proportion de montmorillonite.

Le traitement thermique à différentes températures et le traitement chimique par NaCl conduisent à des modifications dans la structure de la Bentonite, une diminution dans l'intensité du pic qui caractérise la montmorillonite (d001), indiquant une distorsion dans l'arrangement des couches tétraédriques et octaédriques fig IV. 1.

Le traitement thermique provoque une réduction dans l'espace basale, tandis que le traitement chimique augmente cette même distance. La température cause une distorsion thermique de la structure cristalline en modifiant les réflexions standards de Bragg.

La déshydratation (l'eau d'humidité et l'eau de constitution) et la dehydroxylation (le départ des groupements hydroxyde) se produisent durant la calcination peut être suivi par un mouvement du cation dans les feuillets octaédriques. Ce changement dans la structure causé par le traitement thermique et chimique peut modifier la capacité d'hydratation de l'argile, en la rendant plus stable en présence d'eau par rapport à l'argile brute.

La déshydratation se produit vers 50 °C où on a la vaporisation de l'eau et la matière organique. Dans cette région de température, on a des types de pertes : type I, l'eau adsorbé

Résultats et discussion

avec une haute mobilité, étant facile à éliminé ; et type II, l'hydratation de l'eau qui entoure les cations échangeables, ou leurs présence dépendent du nombre de cation hydraté dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène se produit dans les argiles naturelles, avec des cations tel que Na^+ , K^+ et Ca^{2+} [31]. La dehydroxylation se produit dans la région entre 400 °C et 700 °C [30].

2- Les différent espèces de Zinc existant dans la solution à différents pH

Les espèces métalliques présentes dans la solution sont dans les formes de Zn^{2+} , ZnOH^+ , Zn(O) et de $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$. Dans la gamme de pH de 1.0 à 5.0, la solubilité du $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ est élevé et, par conséquent, le Zn^{2+} est le principale espèce dans la solution. Dans la gamme de pH de 5.0 à 9.0 de la solubilité du $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ diminue et à un pH de 10.0, la solubilité du $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ est très faible à ce moment, ainsi que les principales espèces de la solution est $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ et la fraction des ions Zn^{2+} en solution aqueuse diminue.

3-L'optimisation de pH et de température et de temps d'agitation pour une bentonite sodée et calciné à T=200°C

3-1 L'effet de pH pour bentonite sodé et calciné à T=200°C

Tableau IV.2 L'étude cinétique d'adsorption de Zn^{2+} par bentonite sodée et calcinée à T=200°C à pH varié.

pH	3	5	7
m(g)	0.1	0.1	0.1
V(ml)	50	50	50
A	0.708	0.699	0.681
Ce(mg/l)	60.16	58.86	58.20
Qe(mg/g)	25.51	25.16	26.49
Ce/Qe	2.3582	2.250	2.1975
R%	45.88	47.05	47.64
K_d	0.424	0.444	0.455

Résultats et discussion

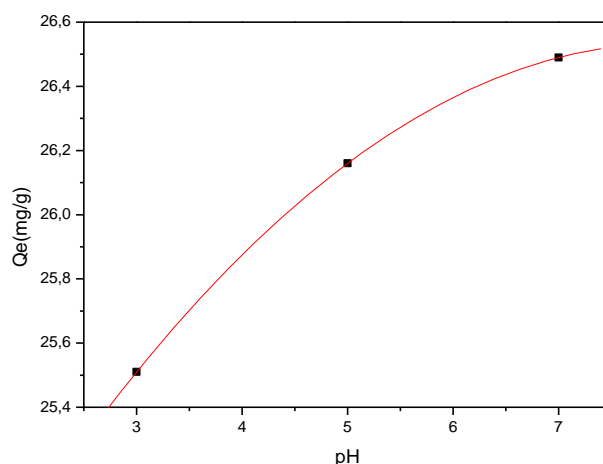


Fig IV. 2 Variation de quantité d'adsorbat en fonction de pH pour une bentonite calcinée et sodée à T=200°C.

Le pH joue un rôle très important sur l'adsorption de Zn^{+2} par la bentonite, d'après la fig IV. 2 l'adsorption du Zn^{2+} est favorable dans le pH 7 si la solution de Zn^{+2} est basique on a le phénomène de la solubilité de l'espèce $Zn(OH)_2s$, contrairement en milieu acide pH 5 ou cette solubilité diminue, on a une compétition entre le proton H^+ et le cation Zn^{+2} qui conduit à une faible adsorption.

On peut attribuer cette diminution à l'affinité de l'argile a absorbé un proton H^+ qui est plus mobile que d'adsorbé la concentration du Zn^{+2}

3-2 L'effet de température pour une bentonite sodée et calciné à T=200°C

Tableau IV. 3 Etude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par bentonite sodée et calcinée à T=200°C à déférente température.

T(°C)	25	40	60
m(g)	0.1	0.1	0.1
V(ml)	50	50	50
A	0.681	0.710	0.750
Ce(mg/l)	58.20	61.47	61.74
Qe(mg/g)	26.49	24.85	23.22
Ce/Qe	2.1975	2.4735	2.788
R%	47.64	44.70	42.36
K_d	0.455	0.403	0.358

Résultats et discussion

Pour connaître l'effet de température sur l'adsorption de Zn^{2+} sur la bentonite sodée et calcinée à $T=200^{\circ}C$ on fait plusieurs expériences en pH neutre et temps d'agitation fixe (une heure). Et la figure précédente fig IV.3 montre que lorsque la température augmente l'adsorption de Zn^{2+} diminue et la quantité maximale remarque dans une température ambiante.

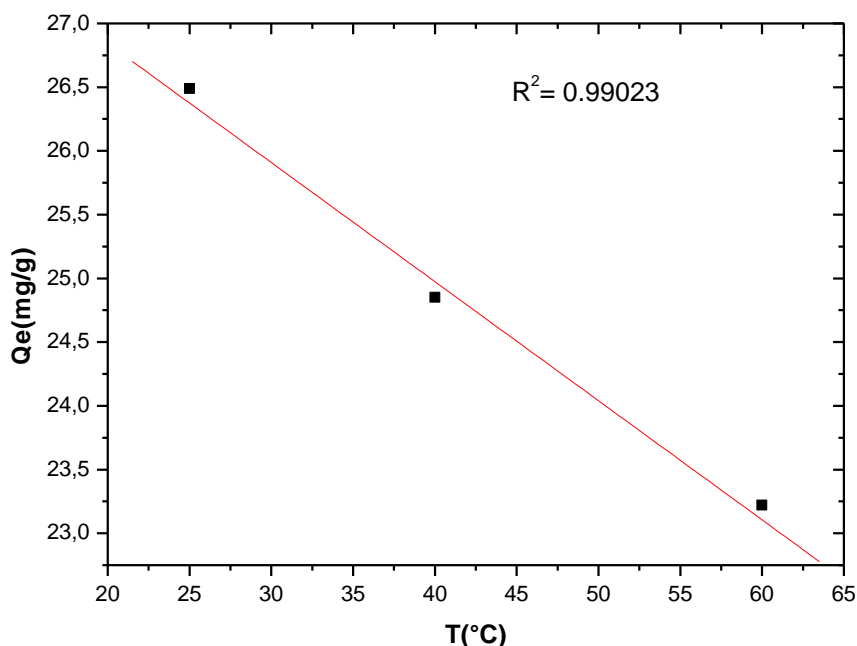


Fig IV. 3 La variation de quantité d'adsorbat Q_e en fonction de température pour une bentonite calcinée et sodée à $T=200^{\circ}C$.

3-3 L'effet de temps d'agitation pour une bentonite sodée et calcinée à $T=200^{\circ}C$

Tableau IV. 4 Etude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par bentonite sodée et calcinée à $T=200^{\circ}C$ à différents temps d'agitation.

t(min)	30	60	90
m(g)	0.1	0.1	0.1
V(ml)	50	50	50
A	0.749	0.681	0.760
Ce(mg/l)	64.74	58.20	71.94
Qe(mg/g)	23.22	26.49	19.62
Ce/Qe	2.7881	2.1975	3.666
R%	41.69	47.64	35.29
K_d	0.3585	0.455	0.2727

Résultats et discussion

Il est évident, au regard de la fig IV. 4 que l'équilibre est atteint pour l'adsorption de Zn^{2+} au bout de 60 min, il ya une grande diminution dans la quantité de Zn^{2+} adsorbé dans 90 min. Donc le temps qui favoriser le contact entre les particules d'argile et les ions de Zn^{+2} est 60 min

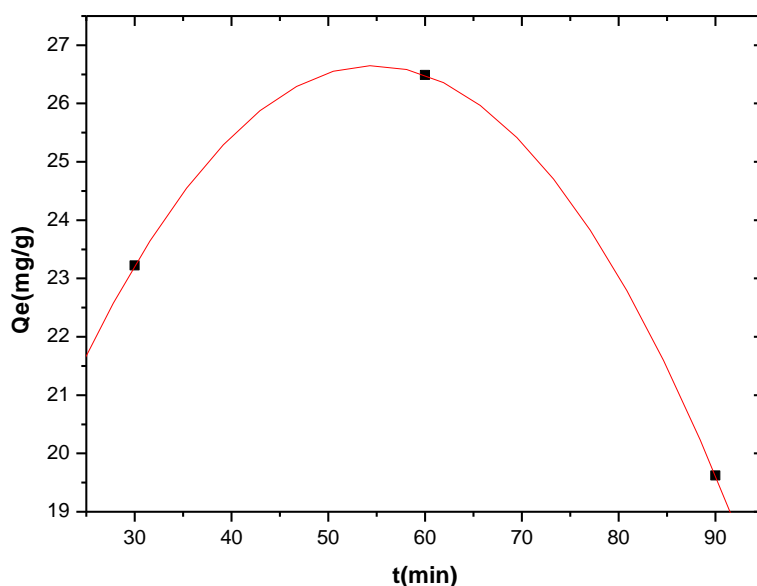


Fig IV. 4 La variation de la quantité d'adsorbat en fonction de temps d'agitation pour une bentonite calcinée et sodée à $T=200^{\circ}C$.

4- L'optimisation de pH et de température et de temps d'agitation pour une argile brute sodée et non calcinée

4-1 L'effet de pH pour une argile brute non calcinée et sodée

Tableau IV. 5 Etudes cinétiques d'adsorption de Zn^{+2} par argile brute non calcinée à pH varié.

pH	3	5	7
M(g)	0.1	0.1	0.1
V(ml)	50	50	50
A	0.746	0.955	0.750
Ce(mg/l)	64.09	83.712	64.74
Qe(mg/g)	23.545	13.73	23.22
Ce/Qe	2.722	6.096	2.788
R%	42.35	24.70	41.69
K_d	0.367	0.1640	0.358

Résultats et discussion

Les résultats de l'effet de pH sur l'adsorption du Zn^{+2} sur une bentonite sodée et non calcinée est presque similaire que le résultat précédente de l'argile sodée et calcinée a $200^{\circ}C$, on remarque dans ce cas aussi que la quantité d'adsorbat Q_e est très inférieure a pH 5 acide à cause de la compétition entre les H^+ et les cations Zn^{+2} .

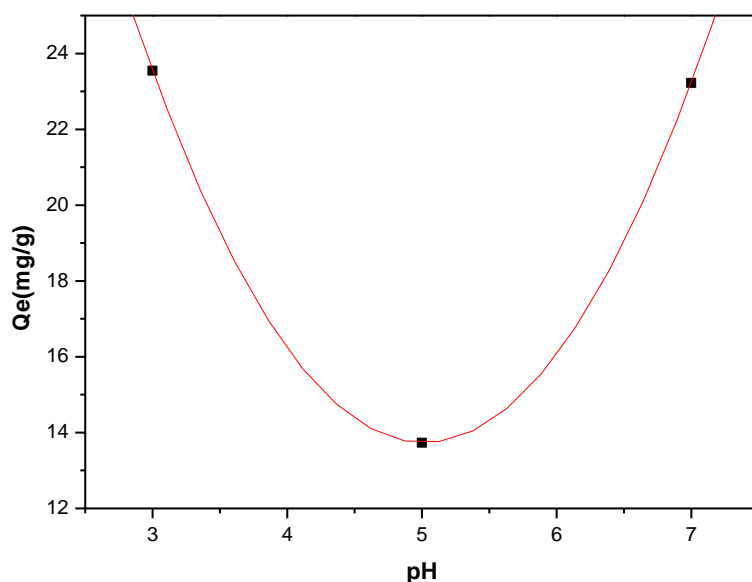


Fig IV. 5 La variation de la quantité d'adsorbat Q_e en fonction de pH pour argile non calcinée.

4-2 L'effet de température pour une argile brute non calcinée et sodée

Tableau IV. 6 Etude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par argile brute sodée et non calcinée à différentes températures.

T($^{\circ}C$)	25	40	60
M(g)	0.1	0.1	0.1
V(ml)	50	50	50
A	0.750	0.908	0.875
Ce(mg/l)	64.74	77.82	75.21
Q_e (mg/g)	23.22	16.64	17.98
Ce/ Q_e	2.788	4.676	4.1818
R%	41.69	30	32.5
K_d	0.358	0.214	0.239

Résultats et discussion

D'après la figure précédente on voit qu'il y a une grande diminution de quantité d'adsorption de Zn^{2+} sur une bentonite non calcinée et sodée. On remarque que la quantité maximale est dans la température ambiante et très diminuée dans $T=40^{\circ}C$. Donc l'adsorption est défavorable dans la haute température.

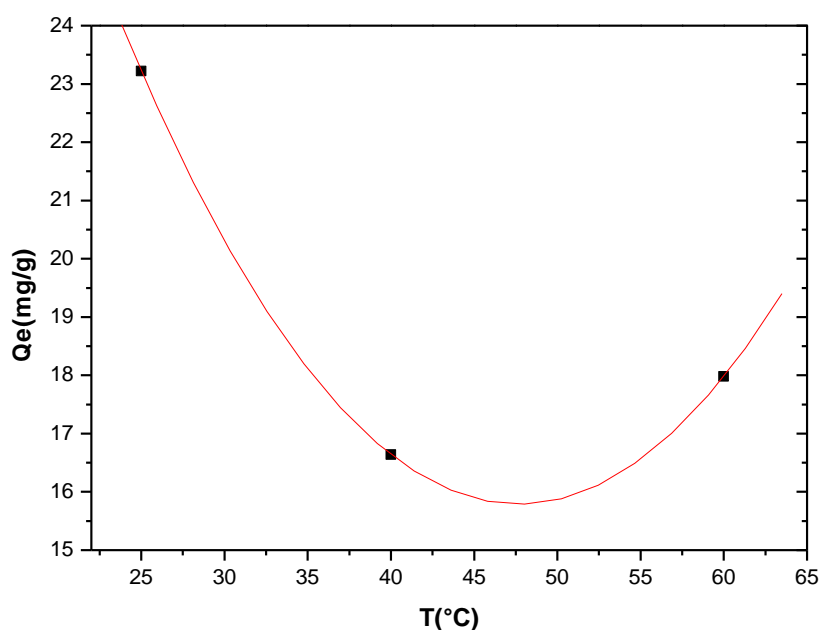


Fig IV. 6 La variation de la quantité d'adsorbant Q_e en fonction de température pour argile non calcinée.

4-3 L'effet de temps d'agitation pour une argile brute non calcinée et sodée

Tableau IV. 7 Etude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par argile brute sodée et non calcinée à différents temps d'agitation.

t(min)	30	60	90
m(g)	0.1	0.1	0.1
V(ml)	50	50	50
A	0.914	0.750	0.800
Ce(mg/l)	64.09	64.74	68.67
Qe(mg/g)	23.54	23.22	21.25
Ce/Qe	2.7225	2.788	3.230
R%	29.41	41.88	38.23
K_d	0.208	0.358	0.309

Résultats et discussion

On remarque d'après la courbe que la quantité de Zn^{2+} adsorbé est bien à 60 min mais elle diminue lorsque le temps de contact entre l'argile et la solution qui contient le Zn^{2+} augmente donc il ya une proportion inverse après une heure.

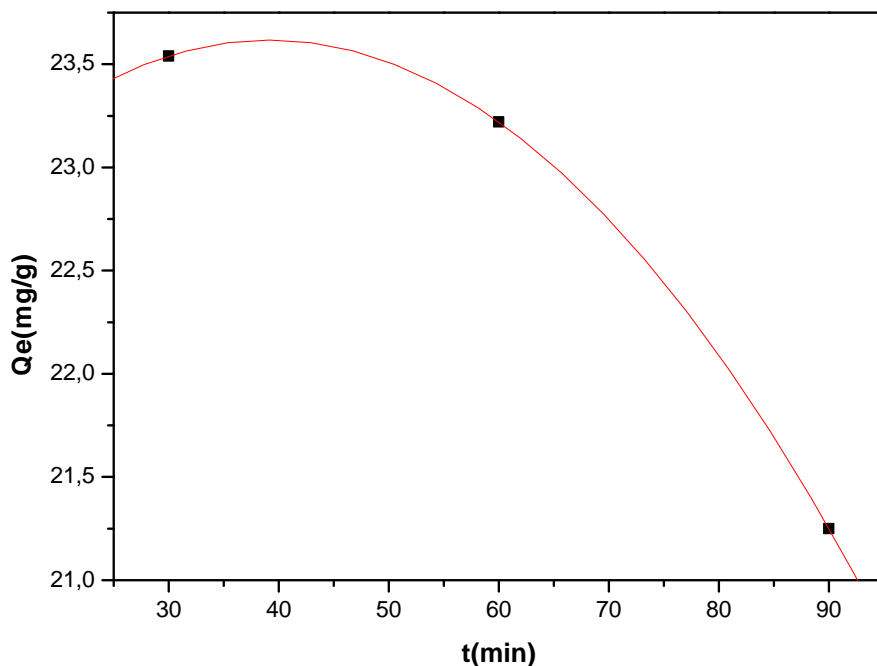


Fig IV. 7 La variation de la quantité d'adsorbat Q_e en fonction de temps d'agitation pour argile non calcinée.

5- L'optimisation de pH et de température et de temps d'agitation pour une bentonite sodée et calcinée à $T=400^\circ\text{C}$

A $T=25^\circ\text{C}$ et pH 7 et temp d'agitation $t=60\text{min}$

Tableau IV. 8 étude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par bentonite sodée et calcinée à $T=400^\circ\text{C}$.

m(g)	0.1
V(ml)	50
A	0.691
Ce(mg/l)	58.86
Qe(mg/g)	26.16
Ce/Qe	2.25
R%	47.05
K_d	0.444

Résultats et discussion

Le rendement d'adsorption de Zn^{2+} par la bentonite sodée et calcinée à $T=400^{\circ}C$ est très favorisée.

6-L'optimisation de pH et de température et de temps d'agitation pour une bentonite sodée et calcinée à $T=600^{\circ}C$

Tableau IV. 9 étude cinétique d'adsorption de Zn^{+2} par bentonite sodée et calcinée à $T=600^{\circ}C$.

m(g)	0.1
V(ml)	50
A	0.667
Ce(mg/l)	56.24
Qe(mg/g)	27.47
Ce/Qe	2.047
R%	49.41
K_d	0.488

A température ambiante et pH neutre et temps d'agitation fixé à 60 min le rendement est très élevés cette valeur a touché le sommet de 49.41 % par rapport aux autres argiles.

7- L'effet des paramètres optimisés sur le rendement

Pour une bentonite sodée et calcinée à $T=200^{\circ}C$:

1-L'effet de pH pour une bentonite sodée et calcinée à $T=200^{\circ}C$ sur le rendement

D'après les résultats on constate que la maximum adsorption est obtenue à pH neutre donc lorsque le pH diminue et devient acide lorsque le rendement est décroissant.

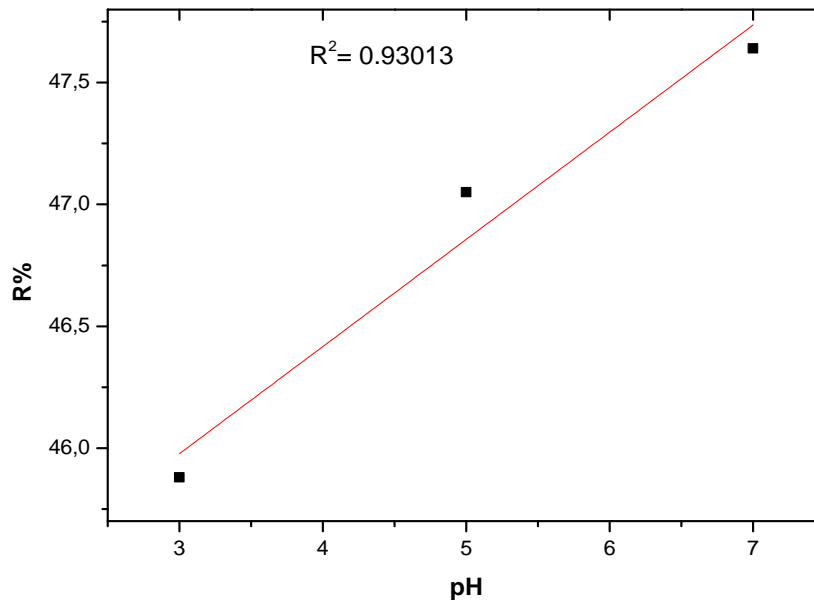


Fig IV. 8 Effet de pH pour une bentonite sodée et calcinée à T=200°C sur le rendement

2- L'effet de température pour une bentonite sodée et calcinée à T=200°C sur le rendement

Dans la figure IV.8, on remarque que l'augmentation de la température diminue le rendement. Donc l'adsorption sera favorisée par une température ambiante car le rendement à T=25°C et temps d'agitation 60min et pH neutre est augmenté au 47.64%.

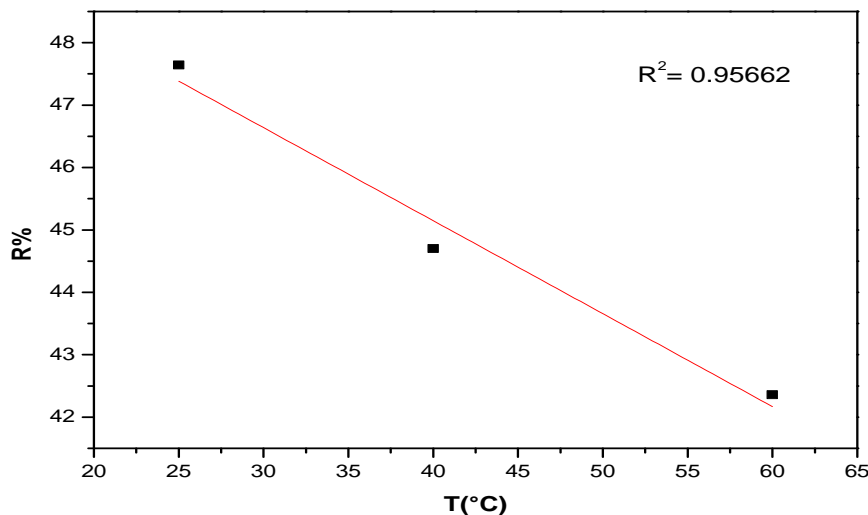


Fig IV. 9 représente l'effet de température pour une bentonite sodée et calcinée à T=200°C sur le rendement

Résultats et discussion

3- L'effet de temps d'agitation pour une bentonite sodée et calcinée à $T=200^{\circ}\text{C}$ sur le rendement

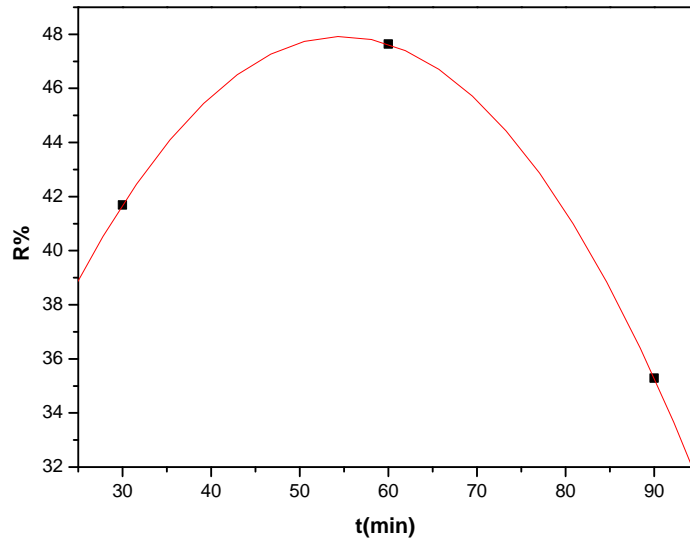


Fig IV. 10 représente l'effet de temps d'agitation pour une bentonite sodée et calcinée à $T=200^{\circ}\text{C}$ sur le rendement

Selon la figure précédente on remarque que le rendement vient d'atteindre un niveau à $t=60\text{min}$ et puis il s'est diminué jusqu'à le zéro. Donc le temps le plus optimale est une heure.

Pour une bentonite sodée et non calcinée :

1- L'effet de temps d'agitation pour une bentonite sodée et non calcinée sur le rendement

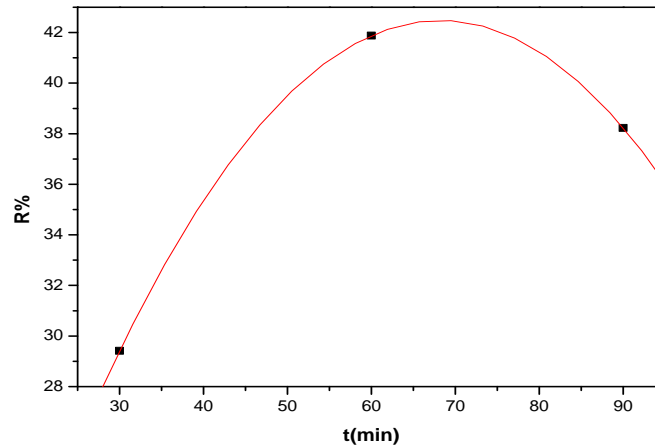


Fig IV. 11 représente l'effet de temps d'agitation pour une bentonite sodée et non calcinée sur le rendement

L'étude cinétique à des temps d'agitation différents montre que le rendement sera très favorable si le temps d'agitation est d'environ de 60 min et le rendement augmente jusqu'à 41.88%.

Résultats et discussion

2- L'effet de température pour une bentonite sodée et non calcinée sur le rendement

Les résultats présentés montrent aussi que le rendement d'adsorption de Zn^{2+} est très favorisée dans la température ambiante $25^{\circ}C$ et diminue avec l'augmentation de la température.

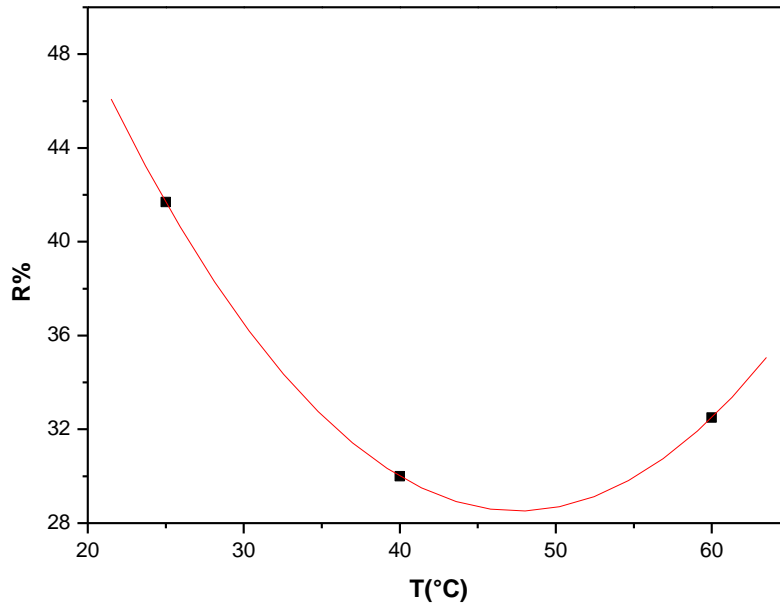


Fig IV. 12 représente l'effet de température pour une bentonite sodée et non calcinée sur le rendement

Résultats et discussion

3-L'effet de pH pour une bentonite sodée et non calcinée sur le rendement

La variation du rendement en fonction du pH est une fonction convexe de type $F(x) = x^2$, cette fonction admet un minimum. Dans le cas où le pH neutre est favorisé par un pH neutre est lorsque le pH de la solution est devenu acide le rendement diminue à cause de la compétition entre les protons et les cations Zn^{2+} .

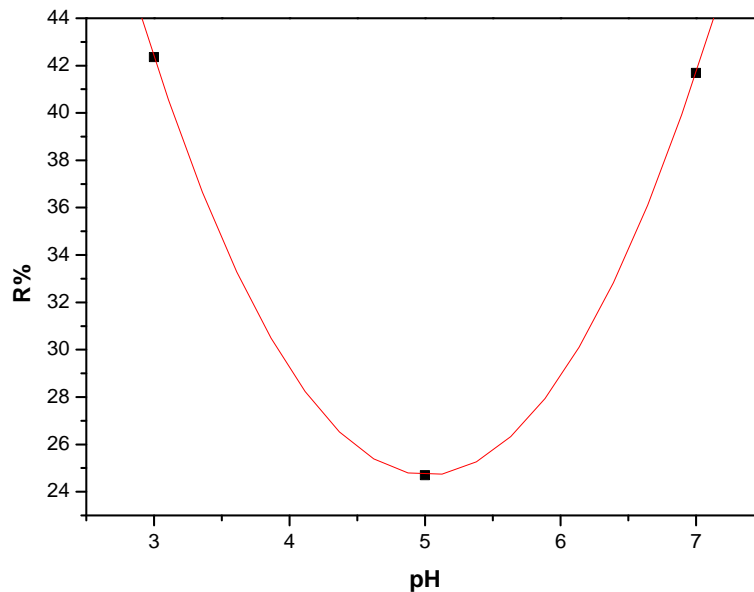


Fig IV. 13 représente l'effet de pH pour une bentonite sodée et non calcinée sur le rendement

8- Etude thermodynamique :

Les paramètres Thermodynamiques pour un processus d'adsorption, ΔH , ΔS et ΔG sont calculés par les équations thermodynamique suivante de Vant'Hoff :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_d$$

R : la constante des gaz parfait (8.314 J/mol.K)

T : La température avec K

K_d : La constante de distribution ($l \cdot g^{-1}$)

ΔG : L'enthalpie libre ($KJ \cdot mol^{-1}$)

Equation de Vant'Hoff nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring:

Résultats et discussion

$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Le tracé de droite $\ln K_d$ en f ($1/T$) permet d'obtenir les valeurs de ΔH (pente de la droite) et de ΔS (ordonnée à l'origine).

Pour une argile sodée non calcinée on trace $\ln (K_d)$ en fonction de $1/T$:

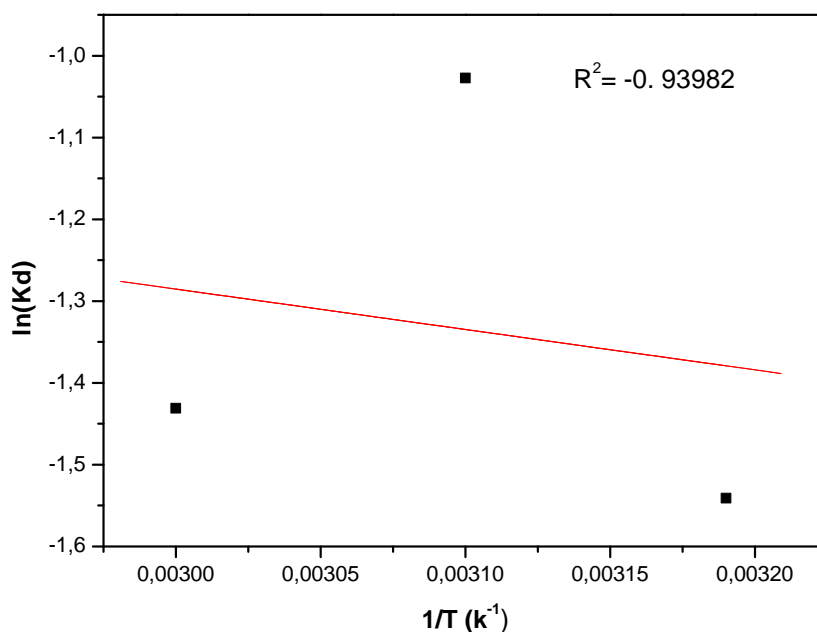


Fig IV.14 Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Tableau IV. 10 Représente les paramètres thermodynamique.

ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol. K)	ΔG (KJ/mol)		
		25°C	40°C	60°C
11.86	10.47	-2.5449	-3.723	-4.266

Les valeurs des paramètres thermodynamiques de la bentonite utilisés dans le traitement est présentée dans le tableau IV. 9. Les valeurs obtenus de la variation de l'enthalpie qui caractérise les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante est positif ($\Delta H = 11.86 \text{ K J/mol} < 84 \text{ KJ/mol}$) ce qui indique que le processus de sorption est endothermique. La valeur négative de l'enthalpie libre montre que la réaction

Résultats et discussion

entre le Zn^{+2} avec l'argile est spontanée. La variation de l'entropie qui représente la mesure du désordre est ($\Delta S > 0$) cela indique que le processus d'adsorption est spontané et même favorisé par rapport à la désorption.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objet de ce travail était la réalisation d'une étude sur la rétention du Zinc issus de l'industrie hydrometallurgique par une argile brute locale traité chimiquement par NaCl et thermiquement à différent température.

La première partie du travail était consacré à la préparation de l'adsorbant par différents traitements chimique et thermique. La caractérisation par Diffraction du rayon X, nous a permis de constater les changements apportés à la structure par ces deux traitements.

Comme résultats la progression d'adsorption est linéaire et elle en fonction de la temperature de calcination.

Le rendement varie entre 49.41 % et 42.32 %, le meilleur taux d'adsorption est attribué à la bentonite brute sodé est calcinée à 600 °C à pH 7 et Température ambiante.

Les propriétés thermodynamiques tels que ΔG , ΔH et ΔS calculer par la relation de Vant'Hoff et l'equation d'Eyring on montré que l'adsorption est spontanée et le processus d'adsorption favorisé par apport à la désorption.