

## Bibliographie

---

- [1] DOCTORAT EN CHIMIE, Option : Chimie et Environnement Par MEDJAHED Baghdad , Etude expérimentale et théorique du procédé d'extraction et du transport de cations métalliques à travers une membrane liquide supportée, liquide-liquide et liquide-solide, 2013.
- [2] Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de licence en génie des procédés Option : gestion et valorisation des déchets. Etude du pouvoir de sorption du zinc(II) en milieu chlorure par la bentonite. par Mr : Djebbari Belkacem et Boucif Nourdine, 2011.
- [3] Adel Benchabane Docteur de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I Discipline : Sciences pour l'Ingénieur (spécialité : Mécanique des fluides) ; Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. ; 2006.
- [4] S.Caillère, S.Hénin et M. Rautureau (1982) « Minéralogies des argiles : Structures et Propriétés physico-chimiques », Tome 1, 2<sup>ème</sup> édition Masson, Paris)
- [5] Caillère S., Henin S. et Rautureau M., "Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2)", Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, 1982.).
- [6] ( AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles), Newsletter n°32, February 1996.)
- [7] AMARA NACERA - BAALOUCHA AMEL, 1997 Adsorption du cadmium par des argiles activées P.F.E Ingénieur I. C. I Mostaganem
- [8] R. Morel (1989) « *Les sols cultivés* » Tech. et Dec. Lavoisier, Paris
- [9] Millot G. Géologie des argiles, Edition Masson, Paris 1964.
- [10] Caillère S., Henin S. Minéralogie des argiles, 2<sup>ème</sup> Edition Masson, Paris 1982.
- [11] Tessier D., Maracoen J.M., Thore J., Manjoie A., Ministère de la région Wallonne  
Manuel relatif aux matières naturelles pour barrières argileuses ouvragées, Version 1, 2000.
- [12] Bouras O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat en Chimie et Microbiologie de l'Eau. Université de Limoges 2003.
- [13] J.MERING. Gonflement, dispersion et hydratation des argiles. Institut National de recherche chimique appliquée 1983. France.
- [14] Jean-Marie Konrad Fabian Alonso Valencia Gabezas, Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène, Rapport GCT-Québec, 2008.
- [15] D.HAFFAD. Valorisation des bentonites Algériennes. Application au raffinage du sucre roux. Thèse de Magister. Université de Sidi Bel Abbas, 1991.
- [16] Zaroogian G.E. and Johnson M. - Nickel uptake and loss in the bivalves *Crassostrea virginica* and *Mytilus edulis*. Arch Environ contam Toxicol, 13, 411-418. 1984.

## Bibliographie

---

- [17] Guillaume Berionni : Vincent Blairon : Guillaume Hainault : Sylvain Humbert Michel Moufarege le nickel Commanditaire : Dominique Bouy Debec 1, 2005.
- [18] Pascal P., Nouveau traité de chimie minérale, 1963.
- [19] King Bruce R., John Wiley and Sons, 5, 2392-2411, 1998.
- [20] Brignon J-M., Gouzy A., Soleille S., Nickel et principaux composés I N E R I S, 4, 21-22. 2006.
- [21] Thyssen JP., Linneberg A., Menné T., Johansen J.D., Dermatite de contact, 57 (5), 287-99. 2007
- [22] Pichard A., (coord.), , Nickel et ses dérivés, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 64, 2005.
- [23] Cox M., 12th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering,  
Bucharest – Romania. 13-15 September 2001
- [24] Leybros J., Fremeaux P. Extraction solide-liquide – Aspect théoriques. Techniques de l'Ingénieur (traité Génie des procédés), J 2780.
- [25] Juang R. S., Proc. Natl. Sci. Council. Roc(A), 23(3), 1999 , 353-364..
- [26] R. PARIN, L'adsorption, technique de l'ingénieur J2730/32/34, 1956.
- [27] Slejko E. L. and Dekker M., Adsorption Technology ; A step by step approach to process evaluation and application (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York 1985.
- [28] Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, 2002.
- [29] Dipa G., Krishna G. B., *J. Applied Clay Science*, 20, 295-300, 2002.
- [30] Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., *J. Chemosphere*, 48, 1081-1088, 2002.
- [31] Monarrez I. M., Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse d'octorat, institue agronomique Paris – Grignon 2004.
- [32] Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., *J. Water. Research.*, 25, 499-528, 1991.
- [33] Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., *J. African journal of science and technology*, 2, 1-7, 2001.
- [34] S. Caillère S. Hénin et M. Rautereau, Minéralogie des argiles, Classification et Nomenclature, Tome 2, 2<sup>ème</sup> édition Masson, Paris, 1982.

## Bibliographie

---

- [35] Casalot A., Durupty A., Chimie Inorganique, Hachette Livre, Paris, France, 1993.
- [36] Cotton F. A., Wilkinson G., Murillo C. A., Bochmann M., Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed.. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
- [37] Douglas B. E., McDaniel, D. H., Alexander J. J., Concepts and Models of Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- [38] Greenwood N.N. and Earnshaw A., Chemistry of the Elements. Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [39] G.CHARLOT , « Chimie Analytique Quantitative » , Tome II , Ed Masson et Cie p 402, 1974.
- [40] Vogel Quantitative Inorganic Analysis, Chap IV .9 ; p. 432, Wiley Publisher, New York, 2000.
- [41] Komine, H., Simplified evaluation on hydraulic conductivities of sand-bentonite mixture backfill. Applied Clay Science 26 ,13-19, 2004.
- [42] Grim, R., and Guven, N. Bentonite: Geology, Mineralogy, Properties, and Uses, Elsevier Science Publishing, New York, 1978.
- [43] Puigdomenech I., "HYDRA (Hydrochemical Equilibrium- Constant Database), MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs," Royal Institute of Technology, Sweden. <http://www.ke-mi.kth.se/medusa>.
- [44] CHEAQS Program for calculating chemical equilibria in aquatic systems, RIVM, Bilthoven, The Netherlands, 2004 (<http://home.tiscali.nl/cheaqs>).



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

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

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

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

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

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

**I. INTRODUCTION :**

Les argiles présentent un intérêt croissant car leurs applications industrielles ne cessent de se diversifier. L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite", largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels. Sous sa forme pâteuse ou à l'état de poudre, ce type d'argile est employé dans la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels, ménagers (géomembranes bentonitiques) et radioactifs (barrières ouvragées, poudre compactées). La bentonite est utilisée également dans l'industrie agroalimentaire et dans la composition des produits cosmétiques et pharmaceutiques... [3].

**I.1 . Les Argiles :****I.1.1. Généralités :**

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

**I.1.2. Définition :**

L'étymologie de mot « ARGILE » dérive selon les Grecs du mot ARGOS qui signifie matière blanche. En terme minéralogique, ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, qui définissent une classe de minéraux dotés d'un diamètre inférieur à 2 $\mu$ m susceptibles de donner une pâte en présence d'eau.

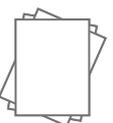
Du point de vue structural, les entités de base qui composent ces minéraux sont des tétraèdres et des octaèdres, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxydes [4].

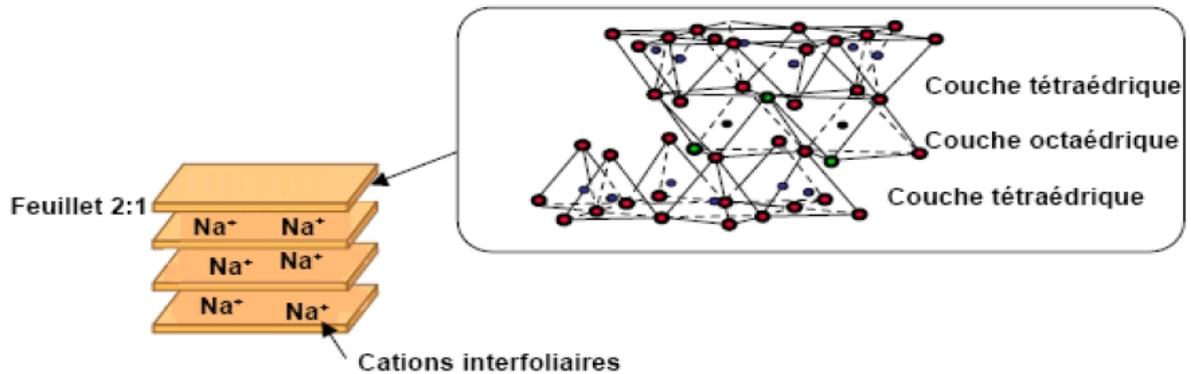
**I.1.3 Structure des argiles :**

L'argile se rapporte à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines dont la taille supérieure est fixée à 2 $\mu$ m [5].

Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique.

L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées [6].





**Figure 1:** Structure des argiles

Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets séparés par des intervalles qu'on appelle espace inter foliaire. L'association du feuillet et de l'espace interfoliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux, (voir figure 1) [7,8].

### I.1.3.1 La maille (motif cristallin) :

C'est la structure élémentaire du cristal. Le feuillet est constitué de deux types de motifs cristallins : type octaédrique et type tétraédrique. (Voir figure 2).

#### a- Type tétraédrique :

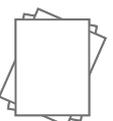
Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par quatre atomes oxygènes. Les quatre charges positives du "Si" sont neutralisées par les quatre charges négatives de l'oxygène.

#### b- Type octaédrique :

Un atome aluminium ou magnésium s'insère au centre d'un octaèdre dont les 6 sommets sont occupés par les ions  $O^{2-}$  ou  $OH^-$ .

### I.1.3.2 Feuillet

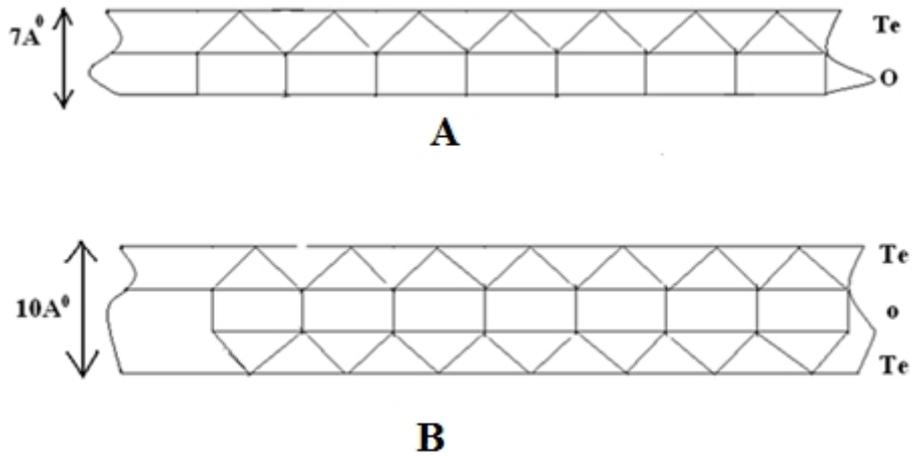
Le feuillet est une superposition de couche tétraédrique et octaédrique. Cet assemblage est très stable et très énergétique.



Il y a deux types de feuillet : type 1/1 (Te/Oc) tel que kaolinite et type 2/1 (Te/Oc/Te) comme la montmorillonite.

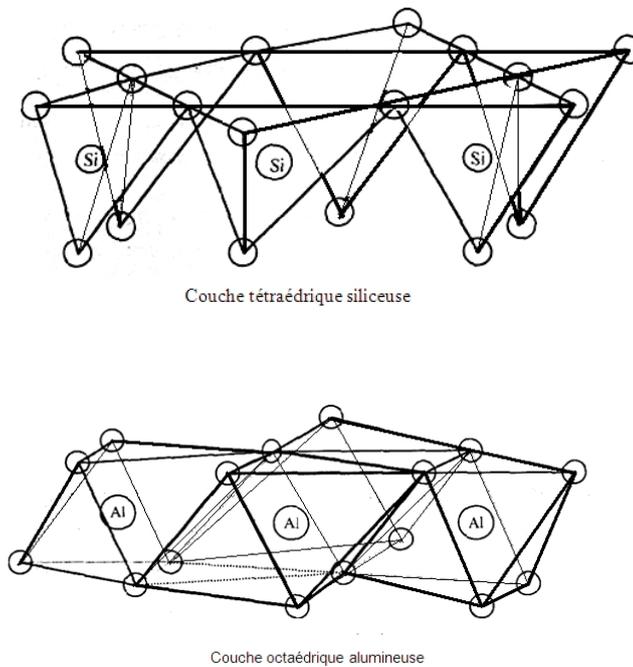
**I.1.3.3 Espaces inter foliaires**

Les feuillets sont séparés par des espaces inter foliaires. Ces espaces sont de l'ordre de quelques angströms. On trouve dans cet espace divers cations tel que :  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $K^+$ , ... etc.

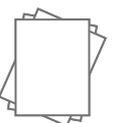


**Figure 2** Structure des feuillets

A : Feuillet de Kaolinite à deux couches, B : Feuillet de montmorillonite à trois couches.



**Figure 3** Eléments constituant un feuillet



### I.1.4 Classification des argiles

La classification actuellement retenue est celle adaptée par Millot et Caillère est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques ainsi que la distance inter réticulaire [9, 10].

#### I.1.4.1 Famille de distance inter réticulaire à 7 Å°

Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (1/1) et une distance de 7Å°.

Exemple : kaolinite, antigorite

#### I.1.4.2 Famille de distance inter réticulaire à 10 Å°

La caractéristique principale réside dans un feuillet comportant une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (2/1) et d'une distance interréticulaire de 10°A. Cette famille contient deux groupes : le groupe des smectites (la montmorillonite) et le groupe des micas (l'illite).

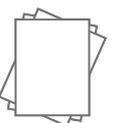
#### I.1.4.3 Famille de distance inter réticulaire à 14 Å°

Cette famille est caractérisée par un feuillet (2/1/1) composé de la superposition d'un feuillet du type (2/1) et d'une couche octaédrique inter foliaire. Exemple : chlorite.

### I.5. Barrières argileuses :

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

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



Ces caractéristiques sont fonction de [11] :

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

## **I.2 BENTONITE**

### **I.2.1 Origine de la bentonite:**

La bentonite a été découverte en 1847 par Damour et Sevetat dans les montages de Montmorillon près de Vienne en France.

La bentonite est due à l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînant la formation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites [12, 13, 14].

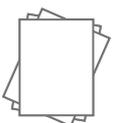
### **I.2.2 Définition**

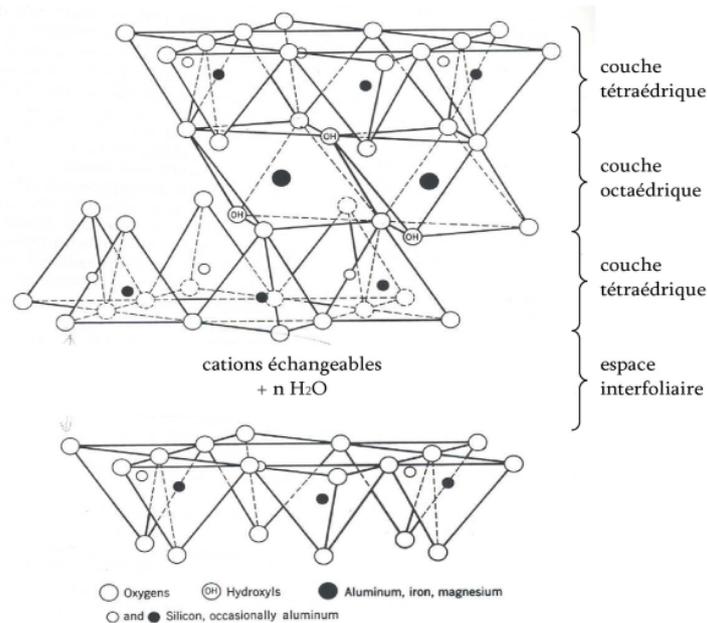
La bentonite est le nom commerciale d'une argile dont la montmorillonite est le composant majoritaire (75%), elle est douée de propriétés de surface exceptionnelles (caractère gonflant, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composé électropositif, cohésion, plasticité, ... etc.). L'extrême finesse des particules se traduit par une surface spécifique extrêmement élevée (80 m<sup>2</sup>/g pour la montmorillonite). Ainsi, il existe des bentonites qui sont riches en sodium, d'autres en calcium, potassium ou magnésium.

### **I.2.3 Structure cristalline de la bentonite**

Le feuillet élémentaire de la bentonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (figure 4).

La bentonite est caractérisée par l'empilement de leurs feuillets élémentaires. Les ions Si<sup>4+</sup> sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes. Les ions Al<sup>3+</sup> sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyles, les feuillets élémentaires de type 2/1 séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables.



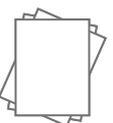


**Figure 4** Structure de la bentonite [12]

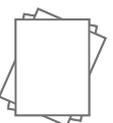
#### I.2.4 Utilisations de la bentonite

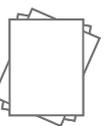
Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physico-chimiques intéressantes, la bentonite est utilisée dans beaucoup domaines d'industries [12,15] :

- **Forage** : Une autre utilisation conventionnelle de bentonite est comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole. Ses rôles sont principalement de sceller les murs de forage.
- **Fonderie** : La bentonite est employée comme matériel de liaison dans la préparation du sable de bâti pour la production du bâti de fer, en acier et non ferreux.
- **Pelletisation** : La bentonite est employée comme lieur dans la production des granules de minerai de fer. Par ce processus, des fines de minerai de fer sont converties en granules sphériques, appropriés comme matériel d'alimentation dans des fourneaux pour la production de fonte.
- **Construction et génie civil** : La bentonite dans des applications de génie civil est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs, dans le perçage d'un tunnel.



- **Marchés environnementaux :** Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants. La bentonite est la couche protectrice active de recouvrements
- **Décoloration des Huiles/marchés de nourriture :**La bentonite est utilisée dans le déplacement des impuretés en huiles où ses propriétés adsorptions sont cruciales dans le traitement d'huiles de table et de graisses, la bentonite est employée comme agent de clarification.
- **Agriculture :** La bentonite est employée comme un supplément d'alimentation des animaux, en tant qu'aide de pelletisation dans la production des granules d'alimentation des animaux, comme une aide de fluidité. Elle est employée comme échangeur ionique pour l'amélioration et le traitement du sol.
- **Pharmaceutiques, produits de beauté et marchés médicaux :** La bentonite est employée comme remplisseur en pharmaceutiques, et en raison de son absorption/adsorption fonctionne, il permet la formation de pâte. De telles applications incluent protecteur industriel crème, peroxyde de zinc, mouille des compresses, et des antiracistes pour l'eczéma.
- **Médecine :** la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement par les métaux lourds. Les produits personnels de soin tels que les paquets de boue, la peinture de coup de soleil, et le visage écrément peuvent tout contenir la bentonite.





### III.1. Introduction

L'extraction liquide - solide est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en générale aqueuse) vers une phase solide. Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide - liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbées sur une phase solide argile, résines ou zéolithe. La technique d'extraction liquide - solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide [23].

### III.2. L'extraction liquide-solide

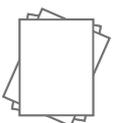
L'extraction liquide-solide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un liquide, un ou plusieurs composants (liquide ou solide) mélangés à un solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction [24].

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

Les principaux avantages de l'extraction liquide-solide sont [23] :

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

Le soluté (A) se partage entre deux phases liquide et solide et l'équilibre suivant s'établit [25]:

 $(A)_l$  $(A)_s$ 

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

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

$$D = [A]_s / [A]_l \quad (1)$$

### III.3. Techniques de séparation par adsorption

#### III.3.1. Définition de l'adsorption

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

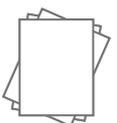
Elle résulte de la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de la matière de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide.

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

On distingue deux types d'adsorption [26]:

#### III.3.2. Adsorption physique

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



### III.3.3. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

### III.3.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [27].

Elles permettent essentiellement :

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

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [28].

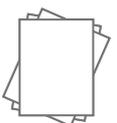
La méthode la plus couramment utilisée, pour représenter les données d'équilibre d'adsorption d'un soluté par un adsorbant donné est la mesure de l'isotherme d'adsorption qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbé ( $q_e$ ) par unité de masse d'adsorbant en fonction de sa concentration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

### III.3.5. Modélisation des isothermes

De nombreuses modélisations sont utilisées pour décrire analytiquement les courbes d'isotherme d'adsorption, les plus utilisées sont celles des Freundlich et de Langmuir [29,30].

#### III.3.5.1. Modèle de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (figure 1). Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres



(K et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [31] :

$$q_e = K C_e^n \quad (2)$$

Où :

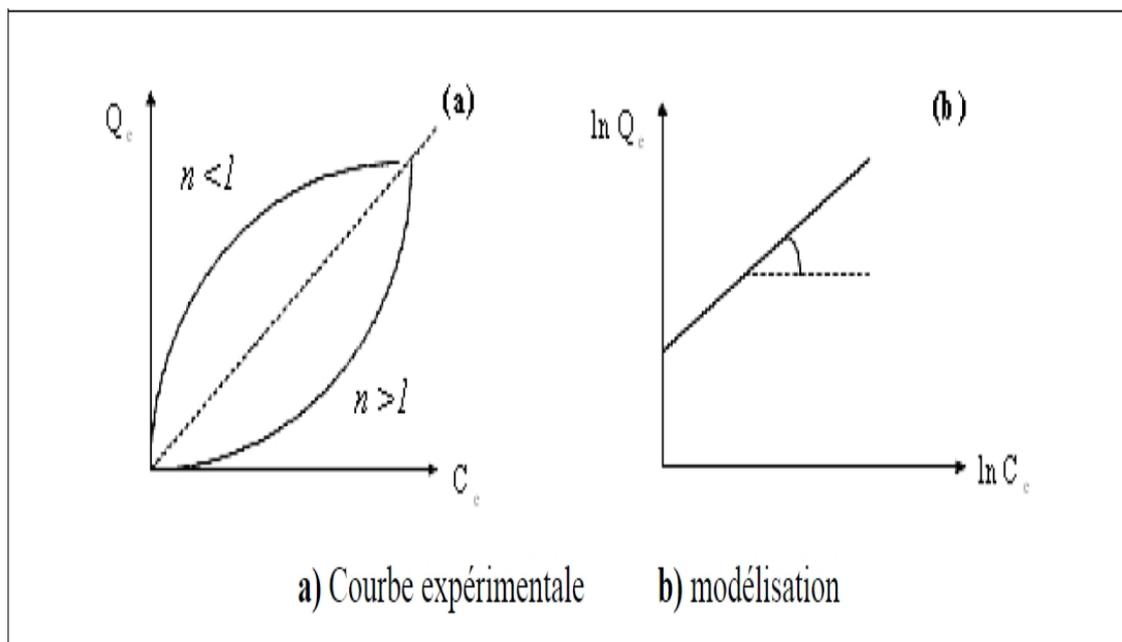
$Q_e$  : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

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

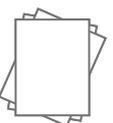
K (l/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (3) en  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer K et n.

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



**Figure 5** : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich



### III.3.5.2. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes : [32]

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

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

L'isotherme est représentée par l'équation suivante : [33]

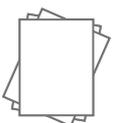
$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (4)$$

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

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (5) en  $1/q_m$  en fonction de  $1/C_e$  permettent de déterminer  $q_m$  et  $b$ .

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

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



montre la courbe (B) de cette figure.

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

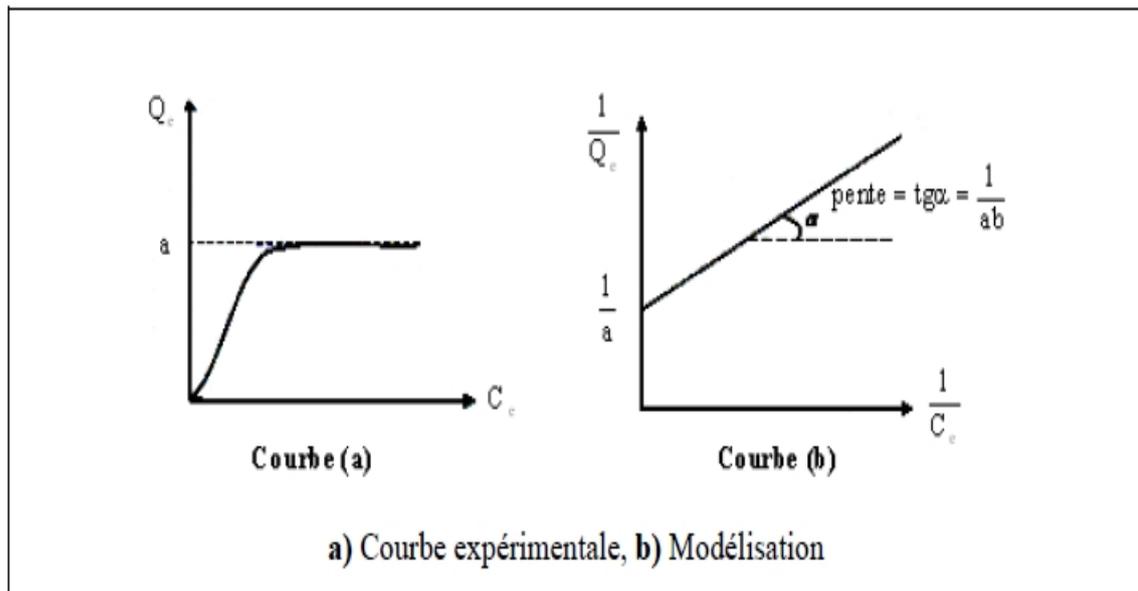
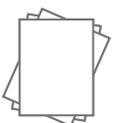


Figure 6 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

#### III.4. Facteurs influençant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ceci est aucun doute du à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficile à interpréter. Parmi les facteurs on cite [34] :

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



## **II.1 Introduction**

L'utilisation du Nickel est très ancienne, et l'on peut le remonter jusqu'à 3500 av. J.-C. Des bronzes trouvés en Syrie possèdent une teneur en Nickel jusqu'à 2 %. Toutefois vu que le minerai de nickel était souvent confondu avec celui d'argent, sa connaissance et ses usages ne seront développés que bien plus tard. La niccolite, minerai de Nickel, était très appréciée pour sa capacité à colorer le verre en vert. En 1751, le Baron Axel Frederik Cronstedt essaya d'extraire du cuivre de ce Kupfernickel, « cuivre du diable », et obtint à la place un métal blanc qu'il appela Nickel [16].

C'est en 1751 que le chimiste Axel Frederick Cronstedt, élève de G. Brandt (découvreur du cobalt) isole et décrit le premier échantillon d'un nouveau métal auquel il attribue le nom de nickel. Dans les mines suédoises et allemandes, "nickel" désignait dans le jargon des mineurs des esprits malins sensés corrompre les minerais en leur donnant une couleur verte et l'apparence de dérivé du cuivre [17]. L'utilisation du Nickel dans les aciers utilisés pour les blindages lors de la Seconde Guerre mondiale a pu entraîner chez les divers belligérants des restrictions dans son utilisation dans les pièces de monnaie.

Signalons que le Nickel a fait la fortune de la Nouvelle-Calédonie, le territoire possédant à lui tout seul environ 30 % des réserves mondiales, découvertes par l'ingénieur Jules Garnier en 1864 [16]. Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français Garnier et Heurtaux découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie.

Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900, notamment le procédé Mond et le procédé INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés : les procédés hydrométallurgiques (lixiviations acides ou basiques) [17].

## **II.2 Définition**

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

Le nickel occupe le huitième groupe de transition avec le fer et le cobalt. Sa masse atomique est de 58,71. Il est représenté sur notre planète par 5 isotopes stables :  $^{58}\text{Ni}$  (68,25 % des

atomes),  $^{60}\text{Ni}$  (26,10 %),  $^{61}\text{Ni}$  (1,15 %),  $^{62}\text{Ni}$  (3,60 %),  $^{64}\text{Ni}$  (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés [18]. Le nickel est le 22<sup>e</sup> élément le plus courant dans la croûte terrestre.

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

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

Les états d'oxydation du nickel sont multiples et peuvent aller du degré 0 au degré IV. Il faut toutefois noter que les états d'oxydation I et II ont été cités dans la littérature. Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré II. C'est ce composé que nous étudierons par la suite. Le tableau III.1, ci-dessous, résume les données concernant les états d'oxydation du nickel et présente quelques exemples de complexes.

**Tableau 1** : Etats d'oxydation les plus courants du Nickel [19]. R est un groupement alkyl.

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

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

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

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

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

La coordinence 6 est la plus commune des géométries pour le nickel à l'état d'oxydation II. La valeur de l'énergie, entre les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ , due à la dégénérescence des orbitales d varie en fonction du type de ligand associé. Pour  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  la fréquence correspondant à la transition d-d qui est de  $8500\text{ cm}^{-1}$  et passe à  $10750\text{ cm}^{-1}$  pour  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  [20].

### II.3. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques du nickel sont récapitulées dans les tableaux 2, 3 et 4

**Tableau 2 :** Généralités sur le nickel.

Nom	Nickel
Symbole	Ni
Numéro atomique	28
Groupe	8b - élément triadique du fer
Aspect	argenté
Etat à 20°C	solide
Molécule typique	NiO

**Tableau 3:** Propriétés physiques du nickel

Aspect	argenté
Etat à 20°C	solide
Masse atomique	$58.71\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Point de fusion	$1453^\circ\text{C}$
Point d'ébullition	$2732^\circ\text{C}$
Densité	$8.9\text{ g}/\text{cm}^3$
Abondance	0.01%

### II.4 Principes de production

Le nickel est obtenu principalement à partir de minerais de nickel sulfurés (pyrrhotite nickel ferreuse, pentlandite, chalcopirite) dans lesquels sont également présents le fer et le cuivre. Le minerai est broyé, enrichi par flottation et séparation magnétique suivie d'un grillage et d'une fusion. La matte obtenue est ensuite traitée par un procédé.

pyrométallurgique (grillage de l'oxyde et réduction en métal) ou hydro métallurgique (formation d'une solution de sel de nickel et réduction en métal).

Le nickel brut obtenu peut ensuite être purifié par une méthode électrolytique ou par un procédé dans lequel le métal brut et l'oxyde de carbone réagissent pour former du nickel carbonyle qui se décompose sélectivement d'abord en nickel et monoxyde de carbone puis dans des délais plus longs en carbonyles des autres éléments présents. Ce procédé. Permet d'obtenir du nickel pur plus de 99,9 %. Le nickel carbonyle est formé par réaction du monoxyde de carbone avec de la poudre de nickel, L'acétate de nickel est produit par réaction de l'oxyde noir de nickel avec l'acide acétique. Le chlorure de nickel est formé par réaction de l'acide chlorhydrique avec le nickel. Le nitrate de nickel est obtenu par réaction entre l'acide nitrique fumant et le nitrate de nickel hexahydraté. [16]

**Tableau 4 :** Propriétés chimiques du nickel.

Symbole	Ni
Groupe	8b - élément triadique du fer
Valences	(+2), (+3)
Numéro atomique	28
Masse atomique	58.71g.mol <sup>-1</sup>
Molécule courante	NiO
Exemples de molécules	NiO - oxyde de nickel
	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> - sulfite de nickel
	NiSb - Nickel antimoine
	NiAs - Nickel Arsenic
Electronégativité	1.8

## II.5 Utilisation

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

### II.5.1 Les alliages fer-nickel

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

### II.5.2 Les alliages cuivre-nickel (cupronickels)

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

### II.5.3 Les super alliages

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

Les sels de nickel (hydrocarbonate, chlorure, sulfate...) sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique, la catalyse, la galvanoplastie. Le nickel est aussi utilisé dans la cathode des piles alcalines nickel-dioxyde de manganèse, et des accumulateurs alcalins nickel-cadmium, nickel-métal hydrure et nickel-zinc.

Le nickel est aussi utilisé en bijouterie avec de l'or afin d'obtenir une meilleure tenue mécanique ainsi que des couleurs originales. Ainsi du cuivre, du nickel et de l'or donne de l'or jaune ou rosé et de l'or et nickel donne de l'or blanc. [16]

## **II.6 Toxicité**

Le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) classe le nickel dans les substances possiblement cancérigènes pour l'homme. L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles [21,22].

Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. Plus de 12 % de la population y est allergique, dont une majorité de femmes. La réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquée par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires Vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc.). Pour cette raison, le nickel a été exclu de l'alliage utilisé pour les nouvelles pièces de monnaie européennes. Il y a des polémiques sur l'utilisation du nickel dans les amalgames dentaires [16].

La nature du nickel présent dans des particules d'origine anthropique varie selon l'origine de ces particules. Ainsi, les émissions de nickel issues de la combustion d'huiles se présentent principalement sous forme de sulfates. Les cendres volantes provenant de la combustion du charbon contiennent majoritairement du nickel sous forme d'oxydes complexes de fer. L'extraction minière et la fonte du minerai de latérite [16].

## **II.7 Comportement du nickel**

### **II.7.1 Dans les sols**

Bien plus que la teneur totale, la spéciation et l'état physico-chimique du nickel sont des paramètres essentiels. Considérer afin d'évaluer son comportement dans l'environnement et en particulier sa biodisponibilité. Ainsi, le nickel incorporé. Dans certains réseaux minéraux peut se révéler inerte. Dans les sols, les principales formes du nickel, et en particulier  $\text{NiOH}^+$  sont adsorbées. la surface d'oxydes amorphes de fer, d'aluminium ou de manganèse et dans une moindre mesure. La surface de minéraux argileux. La mobilité du nickel augmente aux pH faibles, alors que l'adsorption sur certains composés adsorbants du sol peut devenir irréversible en milieu alcalin. Si le pH est le paramètre influencent le plus la mobilisation du nickel dans les sols, il faut également tenir

compte de la concentration en sulfates (qui réduisent l'adsorption du nickel par complexation) et de la surface spécifique des oxydes de fer présents dans le sol. La présence de cations tels que  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  entraînent également une diminution de l'adsorption du nickel sur les composés du sol, résultat de phénomènes de compétition. [16]

### **II.7.2 Dans l'air :**

Le nickel émis dans l'atmosphère par des sources anthropiques l'est principalement sous forme d'aérosols, ce qui couvre une très large gamme de taille de particules : 5,4  $\mu\text{m}$  seraient le diamètre moyen des particules d'origine anthropique contenant du nickel. Les émissions de centrales électriques sont associées. Des particules de plus petite taille que celles émises par des fonderies. Les particules contenant du nickel peuvent atteindre des demi-vies de l'ordre d'une semaine à un mois. Des données de terrain confirment que le nickel peut être transporté via le compartiment atmosphérique sur de très longues distances. La nature du nickel présent dans des particules d'origine anthropique varie selon l'origine de ces particules. Ainsi, les émissions de nickel issues de la combustion d'huiles se présentent principalement sous forme de sulfates. Les cendres volantes provenant de la combustion du charbon contiennent majoritairement du nickel sous forme d'oxydes complexes de fer. L'extraction minière et la fonte du minerai de latérite. [16]

## **Conclusion générale**

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

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

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

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

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

**Va = 560 tpm,**

**m = 0.2 g,**

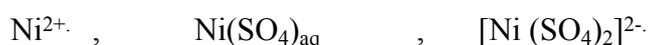
**pHi = 6.5**

Dans les conditions suivantes ;  $[\text{Ni(II)}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

L'étude de la force ionique a été menée en faisant varier la concentration du sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  utilisé comme ajout à la phase aqueuse contenant l'ion métallique Ni(II), les résultats expérimentaux ont montré que l'augmentation de la concentration du sel dans la phase liquide ne fait que diminuer le rendement d'adsorption.

L'identification et la quantification des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse (en utilisant le logiciel CHEAQS ) nous a permis de déduire la nature des espèces ayant une relation avec la diminution du rendement d'adsorption lors de l'augmentation de la concentration du sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Au fait Les espèces chimiques majoritaires identifiées sont les suivantes:



L'augmentation de la concentration du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  du 0 à 0.1M correspond à une diminution du rendement d'adsorption de 69.4 % à 37,20 % ceci est accompagné par une diminution du

taux des espèces libres Ni(II) de 77,36% à 31,19 % et une augmentation des espèces chimiques  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  de 0,67 % à 26,27%.

## ***Liste des abréviations***

**EDTA : Ethylène diamine tétra acétique.**

**R : Rendement d'adsorption.**

**Va : Vitesse d'agitation.**

**tpm : tour par minute.**

**C<sub>e</sub> : concentration de l'ion métallique à l'équilibre.**

**C<sub>0</sub> : concentration initial.**

**pHi : pH initial de la phase aqueuse.**

**CHEAQS : Chemical Equilibrium in Aquatic System.**

**C.E.C: Capacité d'Echange Cationique.**

**pH<sub>f</sub> : pH finale de la phase aqueuse.**

**q<sub>e</sub> : La quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.**

**q<sub>m</sub> : La capacité d'adsorption à saturation**

## ***Introduction générale***

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

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

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

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

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

L'objectif principal de notre travail consiste à réaliser une étude expérimentale de la cinétique d'adsorption du Nickel (II) en milieu sulfate par la bentonite.

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

## *Introduction générale*

---

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

Notre travail est finalisé par une conclusion générale où les principaux résultats trouvés sont présentés.

## LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
1	Structure des argiles	4
2	Structure des feuillets	5
3	Éléments constituant un feuillet	5
4	Structure de la bentonite	8
5	Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich	20
6	Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir	22
7	Courbe d'étalonnage	30
8	Evolution du rendement d'extraction de Ni(II) par la bentonite en fonction du temps	31
9	Effet de la concentration initiale du Ni(II) sur le rendement d'adsorption	32
10	Isothermes d'adsorption	33
11	Ajustement à la loi de Freundlich.	33
12	Ajustement à la loi de Langmuir.	34
13	Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du Ni(II).	35
14	Effet de la masse d'argile sur le rendement d'adsorption du Nickel(II).	36
15	Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du Ni(II).	37
16	Diagramme de prédominance des espèces de Ni (II) en solution aqueuse	38
17	Effet de la température sur le rendement d'adsorption du Ni(II).	39
18	Effet de la force ionique sur le rendement d'adsorption du Ni(II).	40
19	Le taux des espèces en fonction de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ .	42
20	Taux des espèces Ni (II) et $\text{Ni}(\text{SO}_4)_{\text{aq}}$ en fonction de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ .	42
21	Taux d'espèce de $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{-2}$ en fonction de $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ .	43

## ***LISTE DES TABLEAUX***

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
1	Etats d'oxydation les plus courants du Nickel	11
2	Généralités sur le nickel.	12
3	Propriétés physiques du nickel	12
4	Propriétés chimiques du nickel.	13
5	Composition chimique de bentonite commerciale	28
6	Quelques paramètres de la bentonite purifié	29
7	Le volume d'EDTA en fonction de la concentration du Nickel (II)	30
8	Résultats de la cinétique d'adsorption	31
9	Résultats de la fixation du Nickel(II) sur la bentonite.	32
10	Paramètres expérimentaux des isothermes de Freundlich et de Langmuir.	34
11	Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement	35
12	Résultats de l'effet de masse d'argile sur le rendement d'adsorption du Ni(II).	36
13	Effet du pH sur le rendement d'adsorption	37
14	Effet de la température sur le rendement d'adsorption	39
15	Effet de l'ajout, du sel $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sur le rendement d'adsorption	40
16	la variation de $\text{Ni}^{+2}$ :	41
17	la variation de $\text{Ni}(\text{SO}_4)_{\text{aq}}$	41
18	la variation de $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	42
19	Tableau récapitulatif	42

## **Introduction :**

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

Ce travail comporte deux parties :

- L'étude expérimentale de la cinétique d'adsorption de Ni(II) à partir d'une solution aqueuse en milieu de sulfate par la bentonite commercialisé de Maghnia.
- Une étude paramétrique a été menée afin de déduire l'effet de chaque paramètre sur le rendement d'adsorption du Ni(II) sur l'argile.

Les paramètres étudiés sont les suivants :

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

La quantité de Ni(II) adsorbé par la bentonite est quantifiée en dosant la solution aqueuse avant et après adsorption.

## **I. Réactifs et méthodes utilisées**

### **I.1 Réactifs**

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

- Bentonite purifié.
- Sulfate de nickel ( $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ ).
- Solution tampon commercialisée (pH=10).
- EDTA.
- Indicateur coloré murexide.
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- NaOH.
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## I.2 Appareils utilisés

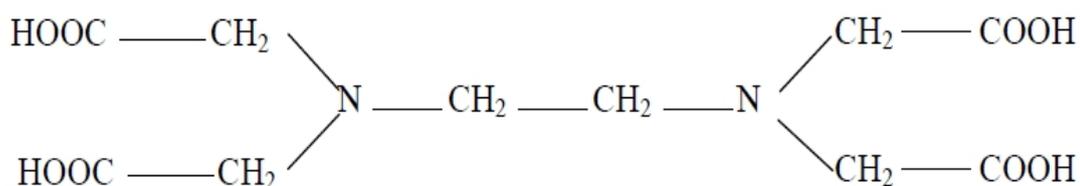
- Agitateur magnétique.
- Balance analytique.
- pH-mètre .

## I.3 Méthode de dosage : Titrages complexométriques

### I.3.1 Principe

Les titrages complexométriques sont des méthodes titrimétriques basées sur la formation de complexes. Ces complexes sont constitués d'un ion central et de particules (chargées ou neutres) appelés ligands ou coordinats. Les ligands, couramment utilisés pour effectuer le dosage des cations, doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison avec l'ion central. Le nombre de liaisons qu'un cation peut former avec des donneurs d'électrons est son nombre de coordination [35, 36].

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



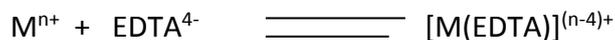
Cette molécule possède six sites potentiels de liaison avec un ion métallique : les quatre groupements carboxyliques et deux groupements amines. L'EDTA est donc un ligand hexavalent [37].

### I.3.2 Propriétés des dosages complexométriques :

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

Les propriétés décisives sont [38]:

- 1) Les complexes  $[M(EDTA)]^{(n-4)+}$  sont très stables; l'équilibre est déplacé à presque 100 % du côté des produits.
- 2) Les complexes doivent être labiles et l'équilibre s'établit donc rapidement.



- 3) La stœchiométrie de tous les complexes est bien définie,  $Mn+ / EDTA^{4-} = 1/1$ , car le ligand  $EDTA^{4-}$  occupe toutes les places de coordination du métal.
- 4) Des indicateurs sont utilisés pour rendre visible le point d'équivalence. Il s'agit de colorants qui forment aussi un complexe avec le métal et qui sont libérés au point d'équivalence, lorsque la totalité du métal est lié à l' $EDTA^{4-}$ .

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

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

Les dosages complexométriques se font donc dans une solution tamponnée.

## **I.4 Méthode d'expérimentation**

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

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

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

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

On porte le tout à 40°C, le mélange est dosé par l'EDTA, la titration est arrêtée lorsqu'on observe le virage de la couleur du rose vers le marron [39].

### **I.4.2 Courbe d'étalonnage**

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

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

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

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

La fin de titrage a lieu lorsque la couleur vire du jaune doré au violet clair [40].

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

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

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

Le liquide saturé est utilisé lors du titrage, chaque jour le liquide est jeté, le résidu est traité avec de l'eau distillée [40].

### **1.4.3 Procédure d'adsorption**

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

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

$$q_i = \frac{V(c_{i0} - c_i)}{m} \quad (\text{mol/g}) \quad (5)$$

## **II. Optimisation des paramètres d'adsorption**

La solution aqueuse de Ni (II) a été préparée à partir du sulfate de nickel Ni(SO<sub>4</sub>)

Afin de déterminer les meilleures conditions d'adsorption du nickel (II) par la bentonite, notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants :

- **Le temps d'agitation**

Une cinétique d'adsorption a été effectuée une concentration en Ni (II) (5.10<sup>-3</sup> M) et masse d'argile égale 0,2g à T = 25 °C et ceci afin d'obtenir le temps optimal d'adsorption.

- **pH initial de la phase aqueuse**

L'étude de l'adsorption est réalisée pour des solutions en Ni (II) de concentration égale (5.10<sup>-3</sup> M) à différentes valeurs de pH comprises entre 2 et 10. La masse d'argile est fixé à 0,2g.

- **La masse de la phase solide**

L'étude de l'adsorption est réalisée pour des solutions en Ni (II) de concentration égale (5.10<sup>-3</sup> M) pour différentes valeurs de masse d'argile comprises entre 0,01 et 0,5 g. (pH<sub>i</sub> = 6,5).

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

L'effet de la concentration initiale de la solution aqueuse en Ni (II) sur le rendement d'adsorption a été examiné dans le domaine suivant : 2.10<sup>-3</sup> à 10<sup>-2</sup> M, les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes.

- **L'ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

L'étude de l'effet de la force ionique, sur le rendement d'adsorption du Ni (II) sur la bentonite, a été réalisée en ajoutant à la solution aqueuse le sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes concentrations, les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes.







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

Université Dr. MOULAY Tahar de Saida

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de :Licence

Filière : Chimie

Spécialité :Chimie Minérale



P  
r  
é  
s  
e  
n  
t  
é  
p

## Etude cinétique de l'adsorption du Nickel (II) par une argile commercialisée

**ar :**

**M<sup>elle</sup> Ziani Hanane**

**M<sup>elle</sup> Ouazzani Fatima Zohra**

Évalué le :17 /06/2014

Devant le Jury composé de :

- **M<sup>me</sup> F.Zaoui** Présidente Maitre de conférences-B- à l'UV de Saida
- **Mr B.GUEZZENE** Examineur Maitre assistant –A- à l'UV de Saida
- **M. Adjdir** Examineur Maitre de conférences –B- à l'UV de Saida
- **Mr B.MEDJAHED** Encadreur Maitre de conférences-B- à l'UV de Saida

Année Universitaire

2013/2014

## Résumé

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

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

Va = 560 tpm, m = 0,2 g et pHi = 6,5 Dans les conditions de :  $[\text{Ni(II)}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$

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

Mots clés : Adsorption, Nickel, Argile, Purification

---

## Abstract

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

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

Va = 560 tpm, m = 0,2 g and pHi = 6,5 in the conditions of :  $[\text{Ni(II)}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  and  $T = 25^\circ\text{C}$

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

Key words: Adsorption, Nickel, Clay, Purification

# *Sommaire*

Introduction Générale	01
<i>Chapitre I : Généralités sur les argiles</i>	
I. Introduction	03
I.1 .Les argiles	03
I.1.1.Généralités	03
I.1.2.Définition	03
I .1.3.Structure des argiles	03
I.1.3.1.La maille	04
a-type tétraédrique	04
b-type octaédrique	04
I.1.3.2.Feuillet	04
I.1.3.3.Espèce inter foliaires	05
I.1.4 Classification des argiles	06
I.1.4.1.Famille de distance inter réticulaire à 7A°	06
I.1.4.2.Famille de distance inter réticulaire à 10A°	06
<b>I.1.4.3.Famille de distance inter réticulaire à 14A°</b>	<b>06</b>
I.1.5.Barrières argileuses	06
I.2.Bentonite	07
<b>I.2.1.Origine de la bentonite</b>	<b>07</b>
I.2.2.Définition	07
I.2.3.Structure cristalline de la bentonite	07
I.2.4.Utilisation de la bentonite	08
<i>Chapitre II : Aspect théorique sur le nickel</i>	
II.1.Introduction	10
II.2.Définition	10
II.3.Propriétés physico- chimique	12
II.4. Principes de production	12
II.5.Utilisation	14
II.5.1.Les alliages fer- nickel	14
II.5.2.Les alliage cuivre-nickel	14
II.5.3.Les super alliage	14
II.6.Toxicité	15
II.7.Comportement du nickel	15
II.7.1.Dans les soles	15
II.7.2.Dans l'air	16
<i>Chapitre III : Aperçu sur l'extraction liquide-solide</i>	

III.1.Introduction	17
III.2.L'extraction liquide-solide	17
III.3.Technique de séparation par adsorption	18
III.3.1.Définition de l'adsorption	18
III.3.2.Adsorption physique	18
III.3.3.Adsorption chimique	19
III.3.4.Isothermes d'adsorption	19
III.3.5.Modélisation des isothermes	19
III.3.5.1.Modèle de Freundlich	19
III.3.5.2.Modèle de langmuir	21
III.4.Facteurs influençant d'adsorption	22
<i>Partie expérimentale</i>	
Introduction	23
I.Réactifs et méthodes utilisés	23
I.1.Réactifs	23
I.2.Appareils utilisés	24
I.3.Méthode de dosage	24
I.3.1.Principe	24
I.3.2 Propriétés des dosages complexométriques	24
I.4.Méthode d'expérimentation	25
I.4.1.Standardisation de la solution D'EDTA	25
I.4.2.Courbe d'étalonnage	25
I.4.3.Procédure d'adsorption	26
II. Optimisation des paramètres d'adsorption	27
<i>Résultats &amp; discussions</i>	
I. Caractéristiques générales de la bentonite	28
II.Etude de l'adsorption du nickel(II)par la bentonite	29
II.1.Courbe d'étalonnage	29
II.2.Cinétique d'adsorption	30
II.3.Effet de la concentration initiale en nickel(II)	31
II.4.Effet de la vitesse d'agitation de Ni(II)	34
II.5.Effet de la masse d'argile	36
II.6.Effet de ph initial de la phase aqueuse	36
II.7.Effet de la température de Ni(II)	38
II.8 Effet de l'ajout de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39
III.Application de logiciel CHEAQS	40
III.1. Suivi du taux des espèces chimiques	41
III.2. Illustration graphique des résultats	42
Conclusion générale	44