

M/547.7-11/01

B.u.ï 508/2001

N°D'ORDRE :

2001/2002

MEMOIRE

Présenté à

L'UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de

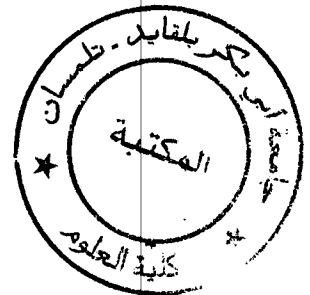
MAGISTER

Spécialité: CHIMIE

Option : Catalyse et Environnement

par

M^{lle} Amel Zahira BOUYAKOUB



CARACTERISATIONS DE LA BENTONITE INTERCALEE AU CHROME(III) ET AU CUIVRE(II). APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX USEES DE L'OUED MEKERRA.

Soutenu le 05/04/2001 devant le Jury composé de

Pr. S. A. TALEB BENDIAB

Président

Université de Tlemcen.

Pr. S. KACIMI

Rapporteur

Université de Sidi Bel-Abbès.

Pr. B. BOUCHIKHI

Examineur

Université de Sidi Bel-Abbès.

Dr. A. CHOUKCHOU BRAHAM

Examineur

Université de Tlemcen.

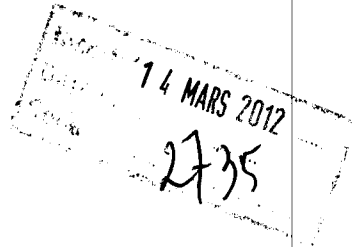
Dr. R. BACHIR

Examineur

Université de Tlemcen.



Dédicaces



Pour leur affectueux encouragement ;

A mes très chers parents.

A ma grand mère.

*A mes frères et à ma sœur ainsi que sa petite
famille.*

A mes chers neveux Brahim et Cussama

A tous mes amis (es).

A tous ceux que je porte dans mon cœur.



Remerciements

« Trop souvent, l'homme dans toute son intelligence, ne peut trouver les mots adéquats pour exprimer une pensée qui consiste tout simplement à remercier.

Dans son dilemme il fait recours à l'ineffable et aux mots. »

les travaux de ce mémoire ont été effectués au sein du laboratoire des Matériaux et Catalyse (LMC) de l'université Djilali Liabes de Sidi Bel-Abbes. Je tiens surtout à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur S. KACIMI, professeur à l'université Djilali Liabes, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir suivi mon travail en me faisant bénéficier de ses compétences scientifiques. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je remercie vivement, le professeur S. A. TALEB BENDLAB de l'université de Tlemcen, , d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma haute considération.

J'adresse aussi mes remerciements, au professeur B. BOUCHIKHI de l'université de sidi bel-Abbes, d'avoir bien voulu faire parti du jury.

Je suis très honorée par la présence du Dr A. CHOUKCHOU[†], maître de conférences, à l'université de Tlemcen.

BRHAM



Je remercie vivement, le Dr B. BACHIR, maître de conférences à l'université de Tlemcen.

Mes vifs remerciements au Professeur JOQUIN PEREZ-PARIENTE à l'ICP, MADRID de m'avoir aidé dans la partie caractérisation. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Ma parfaite considération au Dr A. BENGHALEM, directeur du laboratoire LMC et maître de conférences à l'université Djilali Liabes de Sidi Bel-Abbes

je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance à Mme DIANA BLESS du laboratoire N. R. M. R, US, EM FARFAN-TORRES, professeur à l'U.C de Louvain et N. GUILHAUME de l'université Claude Bernard Lyon1, V. H. J. de BEER de l'université d'Eindhoven, Netherlands, N. YOUSFI, S. OUHIB, H. HEIRECHE, F. MOKHTARI et R. OUHIB pour leur aide précieuse dans la partie bibliographie.

Que Monsieur K. GUEMRA, directeur du département de chimie, à l'université de Sidi Bel-abbes, trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'exprime mes sincères amitiées, aux membres du laboratoire LMC de l'université Djilali Liabes, ainsi qu'à tous mes camarades de l'université de Tlemcen.

Je remercie, enfin toute personne qui de près ou de loin a contribué à la réalisation de ce travail. Qu'elles trouvent ici l'expression de ma parfaite considération.



SOMMAIRE



INTRODUCTION GENERALE

1

CHAPITRE I

4

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I	GENERALITE SUR LES ARGILES	5
I.1	Introduction	5
I.2	Propriétés des argiles	7
I.3	Structures des argiles	7
I.3.1	Couche tétraédrique	7
I.3.2	Couche octaédrique	8
I.3.3	Types de minéraux argileux	8
I.3.3.1	Minéraux à 7Å	8
I.3.3.2	Minéraux à 10 Å	8
I.3.3.3	Minéraux à 14 Å	11
I.4	Modification structurale des argiles	11
I.4.1	Remplacement ne créant pas de charge	11
I.4.2	Remplacement créant une charge négative	11
I.4.2.1	Séries dioctaédriques	12
I.4.2.2	Séries trioctaédriques	12
I.4.2.3	Le modèle HMM ou modèle de Hofmann, Marshall et Hendriks	13
I.5	Hydratation et déshydratation des argiles	14
I.6	La capacité d'échange ionique de la bentonite	17
II	L'intercalation des argiles	18
II.1	Généralités	18
II.2	Les mécanismes d'insertions et d'adsorptions	19
II.2.1	L'échange cationique	20
II.2.2	La protonation	20



II.2.3	La solvataion des cations	20
II.2.4	La formation de complexes	20
II.2.5	Transfert de charge avec le réseau	21
II.3	Le pontage des argiles	21
II.3.1	Pontage par des espèces organiques	22
II.3.2	Pontage par des composés minéraux	22
III	LES POLYMERES DE METAUX	25
III.1	Les polymères d'aluminium	27
III.2	Les polymères de fer et les polymères de cuivre	29
III.3	Les polymères de chrome	30
IV	CHAMPS D'APPLICATIONS DES ARGILES	33
IV.1	Les argiles et la catalyse	33
IV.1.1	La conversion des composés organiques	33
IV.1.2	L'adsorption de polluants organiques	35
IV.2	Application au traitement des eaux	36

Page

CHAPITRE II PARTIE EXPERIMENTALE

37

I	PURIFICATION DE LA BENTONITE	38
I.1	Sédimentation de l'argile	38
I.2	Epuration chimique de la bentonite	39
II	PREPARATION DES SOLUTIONS ET DU POLYMERE DE CHROME	40
II.1	Préparation des solutions	40
II.2	Préparation du polymère du Chrome	40
III	INTERCALATION ET PONTAGE DE LA MONTMORILLONITE	41
III.1	Par le polymère de chrome	41
III.2	Par le Cuivre	41



IV	CARACTERISATIONS DE L'AGILE	41
V	QUATIFICATION DES MATIERES ORGANIQUES DES EAUX USEES	43
V.1	Echantillonnage des eaux usées de la ville de Sidi Bel-Abbés	43
V.2	Les matières organiques (MO)	43
V.3	Traitement des eaux usées par la bentonite purifiée et modifiée	44

Page

<p>CHAPITRE III</p> <p>CARACTERISATIONS DE LA BENTONITE SEULE ET MODIFIEE</p>	45
---	----

I	L'ARGILE SEULE	46
I.1	Analyse élémentaire de la bentonite	46
I.2	Principales propriétés de la bentonite de Maghnia	48
I.3	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	50
I.4	Surface et texture de la bentonite	52
II	L'ARGILE MODIFIEE	56
II.1	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	56
II.1.1	La bentonite modifiée au polymère de chrome (phCr/bentonite)	56
II.1.2	Bentonite modifiée par le cuivre (Cu/bentonite)	57
II.2	Evolution des surfaces spécifiques et de la texture des échantillons	60
II.2.1	Bentonite modifiée par le polymère de chrome	60
II.2.2	Bentonite modifiée par le cuivre	61
III	CONCLUSION	62



CHAPITRE IV

64

**TRAITEMENTS DES EAUX USEES :
ADSORPTION DES MATIERES ORGANIQUES PAR LA
BENTONITE MODIFIEE AVEC DU Cr(III) et DU Cu(II)**

I	INTRODUCTION	65
II	MODELES D'ADSORPTION	65
II.1	Isotherme de Freundlich	66
II.2	Isotherme de Langmiur	66
II.3	Isotherme d'Elovich	67
III	LES EAUX USEES DE LA VILLE DE SIDI BEL-ABBES	67
VI	TRAITEMENTS DES EAUX USEES PAR LA BENTONITE MODIFIEE	68
IV.1	Traitements des eaux usées par CrCl ₃ , CuCl ₂ et bentonite	69
IV.2	Adsorption des MO sur bentonite modifiée au chrome (III)	70
IV.3	Traitement des eaux usées par Cu-Cr/bentonite	72
IV.4	Adsorption des matières organiques (MO) sur Cu/bentonite	74
V	CONCLUSION	75
	CONCLUSION GENERALE	77
	BIBLIOGRAPHIE	81
	ANNEXES	90



LISTE DES TABLEAUX

Page	N°	Titre
Chapitre I		
14	I-1	Gonflement de la montmorillonite du WYOMING
31	I-2	Longueurs d'ondes d'absorption des oligomères polyhydroxyls de chrome (III)
Chapitre III		
46	III-1	Composition chimique de la bentonite brute et purifiée.
49	III-2	Principales propriétés de la bentonite de Maghnia
57	III-3	Distance réticulaire d_{001} (Å) de la bentonite modifiée et calcinée
60	III-4	Surfaces, volume poreux et rayon moyen des pores de la bentonite seule et modifiée à différentes températures de calcination.
Chapitre IV		
68	IV-1	Analyses physico-chimiques des eaux usées de la ville de Sidi Bel-Abbes.
69	IV-2	Indice de permanganate (PI) en $\text{mg.O}_2/\text{l}$ pour 50 cm^3 d'eau usée, diluée 3,3 fois, traitée par différents systèmes



LISTE DES FIGURES

Page	N°	Titre
Chapitre I		
5	I-1	Illustration de la structure des argiles gonflantes et du mode d'agencement des feuillets
10	I-2	Structure de la montmorillonite
15	I-3	Illustration de l'effet polarisant des cations dans l'espace interfoliaire des argiles sur les molécules d'eau.
26	I-4	Mécanisme du pontage et d'intercalation
29	I-5	structure du polymère d'aluminium, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$
32	I-6	Structures de quelques oligomères polyhydroxyles de chrome (III), selon les références
Chapitre III		
47	III-1	Spectres EDS de la bentonite brute (A) et purifiée (B).
49	III-2	Conductance d'une suspension de bentonite-Ba titrée par une solution de sulfate de magnésium 0,1M.
51	III-2	Spectres XDR de la bentonite naturelle brute et purifiée



- 55 III-3 Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 (A) et enregistrement de la transformée linéaire BET de la bentonite purifiée non calcinée.
- 56 III-4 Volume microporeux (V_{mp}) en fonction de la taille des pores et micropores de la bentonite purifiée non calcinée.
- 58 III-5 Spectres XDR de la bentonite modifiée par le PhCr calcinée sous air
- 59 III-6 Spectres XDR de la bentonite modifiée par le Cu calcinée sous air
- 61 III-7 Evolution des surfaces spécifiques (BET_{N_2}), en fonction de la température de calcination, de la bentonite seule et modifiée

Chapitre IV

- 70 IV-1 Indice de permanganate (PI) pour 50 cm^3 d'eau usée, diluée 3,3 fois, traitée par $CrCl_3$, $CuCl_2$ et la bentonite seule
- 71 IV-2 Indice de permanganate (PI) pour 50 cm^3 d'eau usée, diluée 3,3 fois, traitée par les systèmes au chrome (III) et la bentonite seule
- 71 IV-3 Ajustement de l'adsorption des MO sur Cr/bentonite et phCr/bentonite au modèle de Freundlich.
- 73 IV-5 Ajustements de l'adsorption des MO sur Cu-Cr/bentonite aux modèles de Freundlich et de Langmuir



- 74 IV-6 Ajustement de l'adsorption des MO sur Cu/bentonite selon le modèle de Freundlich
- 75 IV-7 Taux de fixation des MO (en %) de l'eau usée brute de la ville de Sidi Bel-Abbes sur bentonite modifiée pour des systèmes à (9,38 mg.métal +1,5 g bentonite)/litre

INTRODUCTION GENERALE



Il est indéniable que le développement industriel et technologique présente de grands avantages aussi bien sur le plan économique que social. Cependant, l'inconvénient est que ce développement s'accompagne de divers pollutions de tous les milieux en particulier de l'air et de l'eau.

Les solutions chimiques notamment catalytiques sont de plus en plus admises et appliquées : conversion des gaz d'échappement automobiles, oxydation complète des composés organiques volatils (VOCs), traitements des eaux usées, etc. ...

Dans ce domaine, qui touche de très près l'environnement, la recherche est orientée vers des matériaux efficaces, stables et surtout très bon marché.

Les argiles attirent de plus en plus l'attention des chercheurs en vue de leurs diverses applications. Elles sont très répandues dans la nature. Leurs utilisations sont connues depuis l'antiquité (poteries, céramiques...etc.) et sont les plus anciens matériaux façonnés par l'homme. Leurs variétés et propriétés (plastiques, isolantes, fines, poreuses, absorbantes, gonflantes, ...) ont permis de les utiliser dans différents secteurs tels que les constructions, les cosmétiques, la pharmacie, la métallurgie, la chimie, le traitement des eaux, ...

Parmi ces argiles la bentonite, en particulier l'une de ses composantes majeures la montmorillonite, a attiré l'attention des chimistes. Modifié par des éléments, en particulier des métaux, ce matériau a fait l'objet de nombreuses recherches : conversion du CO sur bentonite pontée au chrome [1], oxydation du toluène sur montmorillonite modifiée à l'aluminium et au cuivre [2]. Les argiles pontées à l'aluminium, au chrome (III) et au fer(III) présentent une bonne réactivité de l'hydrocraquage du décane [3]. Les argiles pontées par du chrome [4], dont le précurseur est le polyhydroxychromium, sont des catalyseurs très actifs lors de la déshydrogénation du cyclohexane en benzène.

Dans le domaine du traitement des eaux usées, des résultats très encourageants sur le taux d'abattement des paramètres épuratoires (MES, DCO, DBO, ...) ont été obtenus dans notre laboratoire. Les eaux usées urbaines et industrielles, en particulier les eaux de l'oued Saïda [5] et de l'oued Mekerra [6,7], ont été traitées par la bentonite modifiée par du fer, de l'aluminium et du cuivre.

Ce travail présente les résultats de caractérisations de la bentonite modifiée au polyhydroxyde de chrome(III) et au cuivre (II).



Le matériau de base étant la bentonite de Maghnia ("bentonite de forage", gisement à l'ouest de l'Algérie). Il a été mis l'accent sur deux aspects des échantillons :

- *les effets de calcination sur le pontage de la bentonite modifiée.*
- *l'application de la bentonite intercalée par le chrome (III) et le cuivre (II) au traitement des eaux résiduaires de la ville de Sidi Bel-Abbes.*

Le plan du travail, présenté ici, est comme suit :

- *Dans un premier chapitre, nous exposerons une étude bibliographique sur le sujet.*
- *Le second chapitre est consacré à la partie expérimentale : Purification de la bentonite, préparation des solutions et du polymère de chrome, échantillonnage, techniques utilisées.*
- *Les caractérisations physico-chimiques et les effets de la température de calcination de la bentonite sont présentés dans le chapitre III.*
- *Les traitements des eaux usées, de la ville de Sidi Bel-Abbes, par la bentonite seule et modifiée sont présentés dans le chapitre IV.*
- *Et, enfin, une conclusion générale qui reflétera la synthèse des résultats obtenus.*



CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE



I/ GENERALITE SUR LES ARGILES

I.1/ Introduction

Le terme argile désigne des particules solides, faites d'alumino-silicates, dont les rayons apparents sont inférieurs à deux (02) μm [8,9]. Toutefois, il existe des minéraux finement divisés qui ne sont pas des argiles, il ne suffit pas de broyer autant que possible ces minéraux comme la pyrophyllite ou le talc pour en faire des argiles [10,11]. Un caractère commun à toutes les argiles est l'anisométrie des particules élémentaires, ces dernières sont des plaquettes ou des aiguilles [8,11]. Les argiles sont des phyllosilicates (structure feuilletée), dont la structure élémentaire est «le feuillet» [12]. Dans de nombreuses argiles, les feuillets sont inséparables les uns des autres dans des conditions douces. Seules les argiles «gonflantes» c'est à dire dont les feuillets s'écartent dans les solvants polaires (figure I-1), sont réellement importantes. Celles-ci appartiennent aux groupes smectites et vermiculites. Pour qu'un minéral soit une argile, il faut qu'il soit un échangeur de cations. L'appartenance au groupe des silicates leur permet de conserver les propriétés d'échangeurs de cations [11]. Une particule argileuse est considérée comme un acide macro-radicalaire et est analogue à un sel d'acide lorsqu'elle est saturée de cations [13].

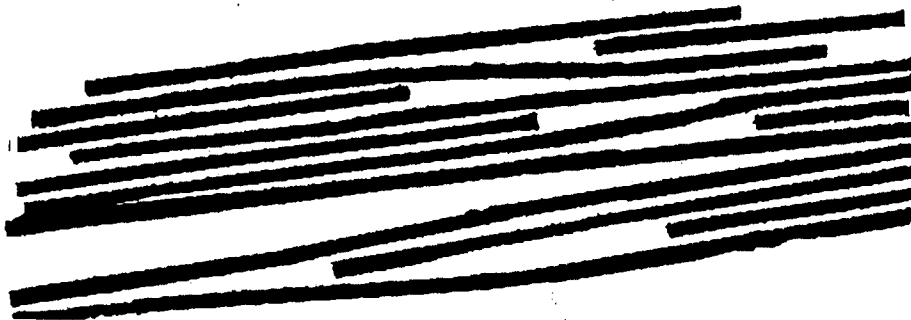


Figure I-1 : Illustration de la structure des argiles gonflantes et du mode d'agencement des feuillets

La propriété commune aux argiles est de se disperser dans l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables, inversement lorsqu'on évapore progressivement des suspensions argileuses celles-ci s'agglomèrent en formant des agrégats assez durs. On observe donc un phénomène de dispersion puis de prise de masse, qui caractérise les minéraux argileux. Si l'on considère la définition internationale des minéraux argileux, on classe dans cette catégorie tous les colloïdes du sol dont le rayon apparent est inférieur à $2 \mu\text{m}$ [14].

La **bentonite** est un type d'argile découverte en 1888, par un géologue Américain, dans le voisinage de Fort Benton dans le Wyoming au U.S.A [10,12,15]. Cette argile fait partie des phyllosilicates dont la principale composante qui détermine ses propriétés physico-chimiques est la **montmorillonite** [8,10,14,16]. Montmorillon, dont l'origine [8,12,15,17] est la vienne dans le sud de la France, a été introduit grâce aux inclusions roses remarquées dans les cristaux du quartz. La bentonite est friable, tendre et onctueuse au toucher. Sa couleur varie considérablement : blanche, crème, ocre, marron, rouge, verte et bleu sombre....

Les propriétés physiques de la bentonite furent reconnues en premier lieu. Sa plasticité, une propriété fondamentale, lui a permis d'être utilisée dans les boues de forage. Son pouvoir gonflant est considérable, le volume de la bentonite peut varier de trois à trente fois. En suspension dans l'eau la bentonite a des propriétés colloïdales, cet état de colloïdes est conditionné par l'existence de charges d'enveloppes d'hydratations. L'intérêt vis à vis de la bentonite a été renforcé par ses caractéristiques chimiques. En général la coloration n'a aucune influence sur les propriétés physiques de la bentonite mais influe sur ses propriétés chimiques [18]. Les agglomérats de bentonite ont une densité variante de $0,7$ à $0,9 \text{ g/cm}^3$, une humidité de 8 à 13% [19]. Les bentonites sont des échangeurs de cations, leur capacité d'échange (CEC) est de l'ordre de $0,6$ à $1,3$ milliéquivalent par gramme (meq/g) [20].



1.2/ Propriétés des argiles

Les propriétés des argiles sont nombreuses, celles-ci peuvent être physiques ou chimiques. Les plus importantes sont :

- Le gonflement en présence d'un liquide polaire en particulier l'eau (dans le cas des argiles expansibles) ;
- La déshydratation ;
- La capacité d'échange des cations (CEC) ;
- La capacité d'insertion d'éléments, de molécules, neutres ou chargés ;
- La densification par des moyens thermiques ou mécaniques. ...

Ces propriétés sont, en grande partie, dues aux structures particulières des argiles.

1.3/ Structures des argiles

G. W. Brindley [21] a montré que la taille des particules d'argiles doit être suffisamment petite pour que l'énergie absorbée soit négligeable et vérifie la relation:

$$\mu D < 0,01 \quad (1)$$

où μ est le coefficient d'adsorption linéaire d'énergie
et D le diamètre apparent des particules.

La réalisation de cette condition qui garantit une intensité maximale en diffraction de rayons X impose à ces minéraux des tailles qui doivent être inférieures ou égales à $2\mu\text{m}$.

Une particule d'argile se présente sous forme d'un empilement de feuillets qui lui confère une structure lamellaire. Le feuillet est constitué au minimum de deux couches structurales.

1.3.1/ Couche tétraédrique

La couche tétraédrique est formée par un enchaînement de petits tétraèdres liés par leurs trois sommets. Au centre de ces tétraèdres on trouve



des atomes de Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} . Les plans de base de chaque tétraèdre sont constitués par des atomes d'oxygène.

1.3.2/ Couche octaédrique

Elle est formée par l'enchaînement d'octaèdres, dont les sommets du motif sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles qui forment un assemblage hexagonal compact. Les centres peuvent être occupés par les cations tels que Al^{3+} et Fe^{3+} ou Mg^{2+} et Fe^{2+} . Lorsque deux sites octaédriques adjacents sur trois sont occupés par des cations divalents, la couche est «dioctaédrique», si trois sites adjacents sont occupés par des cations divalents on parle alors de couche «trioctaédrique». Dans les deux cas la neutralité électrique est observée.

1.3.3/ Types de minéraux argileux

Selon la constitution des feuillets on distingue trois types de minéraux argileux [22-24]:

1.3.3.1/ Minéraux à 7Å

Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par une structure comprenant une couche tétraédrique et une couche octaédrique du type (1:1) et dont l'épaisseur du feuillet est de 7 Å. Ils appartiennent à la famille de la Kaolinite dont la formule chimique est $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

1.3.3.2/ Minéraux à 10 Å

Les minéraux de ce groupe ont des feuillets comportant une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques de type tétra-octa-tétra (2:1). L'empilement des feuillets est iono-covalent de trois (3) couches élémentaires oxygénées et hydroxylées : une couche à coordinance octaédrique autour d'un ion Al^{3+} ou Mg^{2+} comprise entre deux couches à coordinance tétraédrique autour d'un ion Si^{4+} . Dans le cas idéal, ces ensembles sont neutres : $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ou $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$.



La **montmorillonite**, qui est le constituant majoritaire de la bentonite, est un représentant de ce groupe de minéraux. Chaque couche de la montmorillonite est similaire à un cristal bipériodique. Les deux périodes (a et b) sont orthogonales avec un rapport 3 ($b/a = 3$). L'unité structurale des montmorillonites est donc toujours orthohexagonale. La structure de la montmorillonite (figure I-2) est basée sur celle de la pyrophyllite et du talc [25] :

- Les deux faces des feuillets de la *pyrophyllite* sont formées par l'empilement hexagonal de SiO_4 tétraédrique formant ainsi deux couches tétraédriques. Les deux sommets libres du tétraèdre sont complétés par des groupes OH et forment ainsi une couche double hexagonale appelée couche octaédrique contenant six positions par unité de structure. Quatre, de ces six positions, sont occupées par des atomes Al et forment un hexagone plan. Les atomes Al n'occupent que les deux tiers des positions possibles, pour ces atomes il existe trois arrangements possibles [25] :
 - Un arrangement centro – symétrique ;
 - Deux arrangements non centro – symétriques.

Ces deux derniers sont similaires et dérivent du premier par changement des positions des atomes d'aluminium Al, suite à une rotation $3-b/3$ ou $b/3$.

- Le modèle du *talc* dérive de celui de la pyrophyllite avec le remplacement des quatre atomes Al par six atomes Mg. Les atomes Mg occupent tous les sites octaédriques de la couche centrale. L'arrangement est centro – symétrique. La formule chimique de base du talc est : $8\text{SiO}_2 \cdot 4\text{MgO}_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ [25].

La formule structurale de la montmorillonite comme celle de la pyrophyllite est décrite comme suit : **20 ions O^{2-} , 4 ions OH^- , 4 ions Al^{3+} et 8 ions Si^{4+}** . Ce modèle est donc un modèle ionique, en effet dans cette représentation idéale, les liaisons Si–O par exemple sont des liaisons covalentes partielles. Si l'empilement des feuillets est bien ordonné dans les



vermiculites (à un point tel que des monocristaux macroscopiques peuvent être obtenus), il n'en est pas de même pour les smectites. Le nombre de

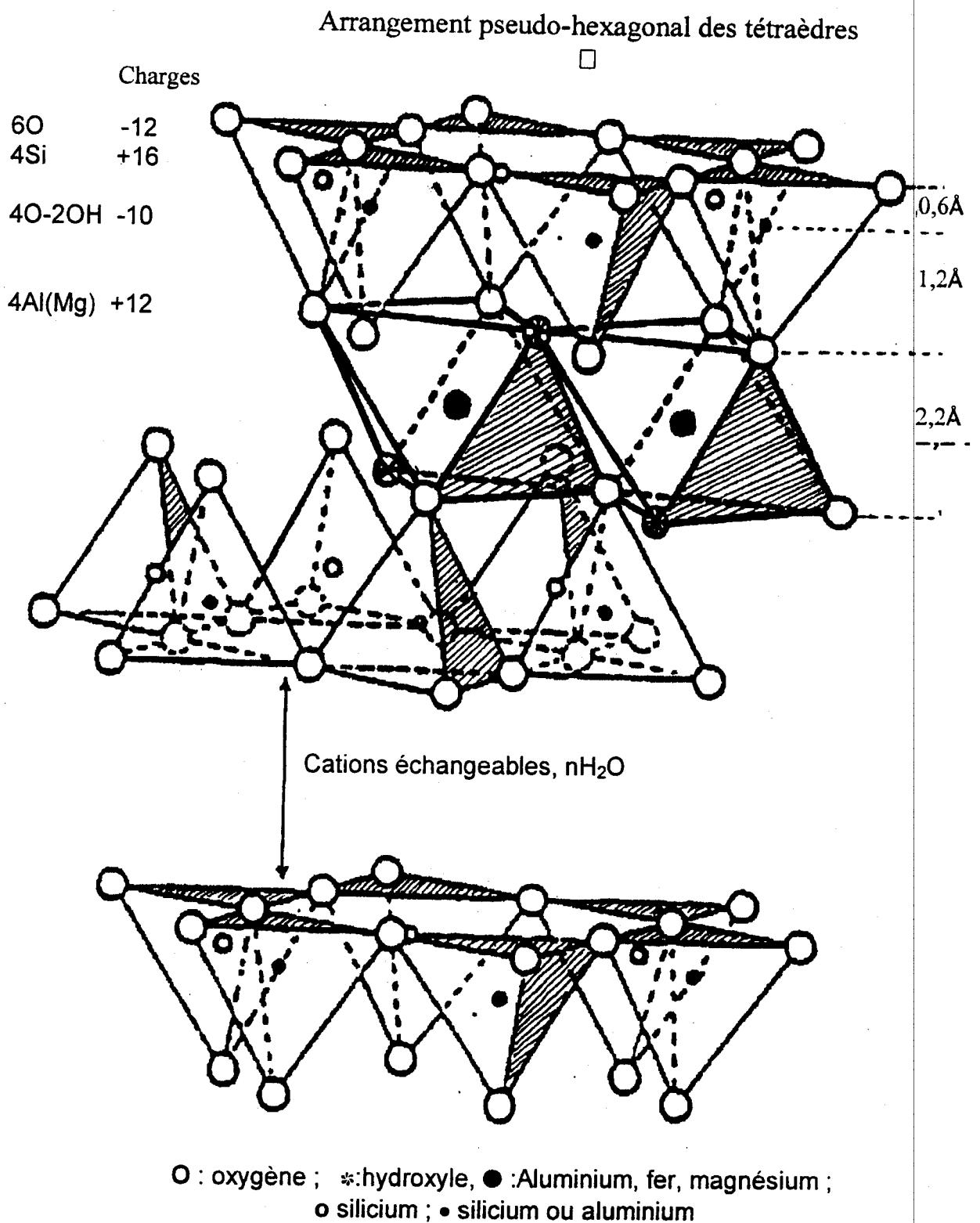


Figure I-2 : Structure de la montmorillonite



feuilletés ordonnés suivant un arrangement quasi-monocristallin ne dépasse pratiquement jamais une centaine dans les poudres ou dans des dépôts orientés préparés par sédimentation [25].

La caractéristique essentielle est de posséder entre les feuillets un certain nombre de couches d'eau d'où une distance interfoliaire variable. A 400°C et à l'état sec, l'espacement entre les feuillets est compris entre 9,4 et 10 Å [26], ce qui confère aux argiles gonflantes des surfaces très élevées de l'ordre de $750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [26]. Les surfaces externes de ces feuillets sont formées d'atomes d'oxygène en arrangement non compact laissant apparaître des cavités ditrigonales. Celles-ci sont importantes car elles peuvent «encastrenter» dans une certaine mesure les espèces intercalées entre les feuillets.

1.3.3.3/ Minéraux à 14 Å

Ils sont constitués par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques de type (2 : 1 : 1). La chlorite est un représentant de cette famille.

1.4/ Modification structurale des argiles

L'avantage du modèle ionique, des phyllosilicates, permet de localiser les échanges créés par des remplacements d'atomes [11,13]. Le remplacement peut être total ou partiel. Il existe deux types de remplacement [27].

1.4.1/ Remplacement ne créant pas de charge

Il est observé dans le cas des remplacements d'atomes de même électrovalence : Fe^{3+} remplace Al^{3+} par exemple.

1.4.2/ Remplacement créant une charge négative

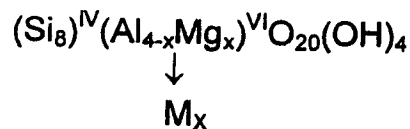
Dans les argiles gonflantes des substitutions ioniques confèrent aux feuillets une charge négative. L'électrovalence créée ne dépasse pas une unité de charge [25]. Les substitutions peuvent se produire en position :



- octaédrique comme dans la montmorillonite où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} , ou l'hectorite ou la laponite dans lesquelles le Mg^{2+} est substitué par Li^+ .
- tétraédrique, comme dans la beidellite ou les vermiculites où Si^{4+} est substitué par Al^{3+} .

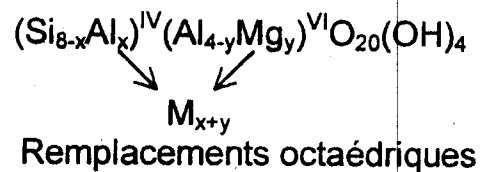
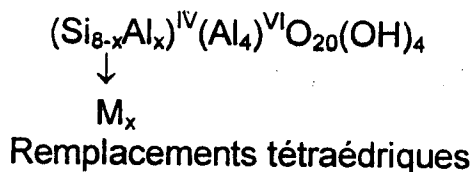
1.4.2.1/ Séries dioctaédriques [25]:

- La montmorillonite acquiert sa charge à partir du remplacement octaédrique des atomes Al par des atomes Mg. La formule structurale est comme suit :



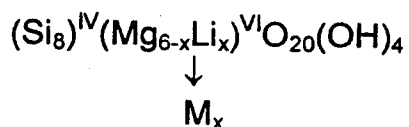
Les chiffres IV et VI indiquent les positions tétraédriques et octaédriques. Le symbole M_x indique la présence des cations compensateurs donnant x valence par maille. La charge x est en général comprise entre 0,5 et 0,9. Le remplacement de Fe^{3+} par Al^{3+} et de Fe^{3+} par Mg^{2+} , est majeur.

- La beidellite est caractérisée par les remplacements tétraédriques avec x égal environ à 0,9. Néanmoins, des remplacements octaédriques peuvent donner une charge (x+y) allant jusqu'à 1,20.

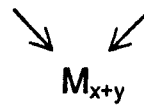
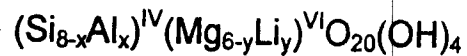


1.4.2.2/ Séries trioctaédriques [25]:

- L'hectorite est équivalente à la montmorillonite et doit sa charge au remplacement du Mg par Li. La charge x est de l'ordre de 0,6 à 0,7 par maille. Sa formule est :



- Comme la beidellite, la saponite est trioctaédrique avec une charge approximativement égale à 1 selon que les remplacements soient tétraédriques ou bien octaédriques.

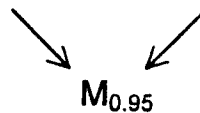
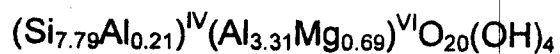


1.4.2.3/ Le modèle HMM ou modèle de Hofmann, Marshall et Hendriks [25]

Le modèle HMM, qui est basé sur des résultats d'analyses chimiques et de DRX (données analytiques) des argiles, stipule que *la somme des atomes silicium et des atomes métalliques présents dans la structure est toujours 12 ou 14 atomes par unité de maille. Autrement dit il n'existe que deux séries de structures distinctes : les dioctaédriques et les trioctaédriques.*

A partir de ce modèle théorique, ces auteurs ont réussi à calculer la charge de la structure par maille. L'écart entre celle-ci et celle déduite à partir de la mesure de la C.E.C n'excède pas 20 %. A titre d'exemple les charges octaédrique et tétraédrique de la montmorillonite dont la C.E.C. est de 1,14 meq/g sont :

- Théoriques : 0,8 et 0,95



Ici on a un ajout de 3% d'aluminium pur.

- Mesurées à partir de la CEC : 0,5 à 0,9

La charge négative peut aussi provenir du remplacement des groupes OH^- par O^{2-} . Le déficit de charge de proton est le résultat de l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . La présence des remplacements créant une charge négative est fondamentale dans la détermination des propriétés des smectites. Cette charge acquise par la maille est nécessairement neutralisée par des cations compensateurs situés à l'extérieur de la structure de la maille, la cohésion des particules est assurée par les forces polaires ou ioniques ainsi créées.

La localisation de la charge et sa valeur permettent de classer les argiles. Les smectites ont une charge de 0,4 à 1,2 électron par maille, en position octaédrique (montmorillonite, hectorite et laponite) ou tétraédrique (beidellite). Les vermiculites ont une charge de 1,2 à 1,8 électron par maille, en grande partie en position tétraédrique.

1.5/ Hydratation et déshydratation des argiles

La charge négative ni trop faible ni trop élevée, créée par les substitutions ioniques, confère aux argiles leur caractère gonflant en milieu polaire, principalement dans l'eau. L'eau interfeuillet est considérée comme la cause du gonflement des argiles (tableau I-1) [28,29,30]. En effet ce dernier est le résultat de l'intercalation d'un certain nombre de couches d'eau entre les feuillets de l'argile.

Tableau I-1 : Gonflement de la montmorillonite du WYOMING d'après Bradley et al [31]

Nombre de couches d'eau	Espace interfeuille (Å)
0	9,6
1	12,5
2	15,5
3	18,5
4	21,5

Les cations compensateurs, situés dans l'espace interfoliaire, permettent de coordonner les molécules du solvant et dépasser le seuil des forces attractives au fur et à mesure que l'argile gonfle. Si la charge est plus importante, les forces attractives ne peuvent plus être surmontées.



Cependant dans la plupart des suspensions, et à fortiori dans les poudres et dépôt argileux, les feuillets forment des agrégats « désenchevêtrés » latéralement, qui en se connectant entre eux forment une porosité lenticulaire à l'échelle de quelques microns. Cette porosité se ferme au fur et à mesure que le solvant gonflant est éliminé. Les surfaces internes, interfoliaires, des agrégats sont euclidiennes, c'est à dire strictement bidimensionnelle [32], alors que les surfaces extérieures par suite du désenchevêtrement latéral partiel, sont rugueuses et fractales [33].

La dispersion ne dépend pas de la basicité du milieu, mais dépend de la nature du cation échangeable. Le gonflement est illimité dans le cas des cations monovalents Na^+ , Li^+ , H^+ ou Ag^+ [8,12] et par conséquent permettent d'obtenir une dispersion maximale. L'hydratation, dans le cas des cations bivalents, est généralement limité à trois couches d'eau. Les cations polyvalents limitent la dispersion. Le gonflement et la dispersion sont liés d'une manière frappante. Tout traitement qui inhibe le gonflement, inhibe la dispersion. En effet, une montmorillonite-Li chauffée à 200°C perd complètement sa capacité d'échange, d'hydratation et de dispersion. Le phénomène s'explique par le passage du Li^+ échangeable dans les lacunes de la couche tétraédrique, du fait de son faible encombrement [39].

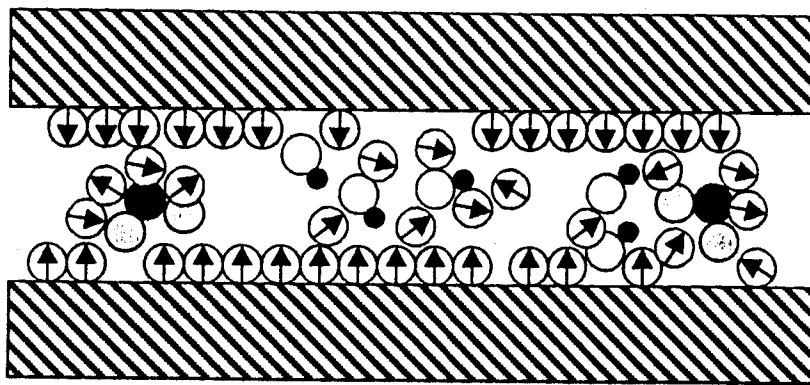


Figure I-3 : Illustration de l'effet polarisant des cations dans l'espace interfoliaire des argiles sur les molécules d'eau.

● : cation, ○ : OH^- , ⊕ : H_2O et ⊙ : H_3O^+

Les forces de dispersion proviennent du moment dipolaire des molécules d'eau qui pénètrent entre les feuillets en les séparant. Ainsi l'hydratation des feuillets et des cations compensateurs se trouvent reliés (figure I-3).

Dans les montmorillonites, les substitutions sont désordonnées, diminuant ainsi la cohésion entre les feuillets ce qui facilite la dispersion. Dans ce cas les cations monovalents se fixent dans des cavités hexagonales (couches hydratées) et peuvent neutraliser localement toutes les charges négatives du feuillet. Par contre les cations divalents ont tendance à quitter les cavités hexagonales pour s'associer à la couche d'eau d'hydratation. L'aluminium de la couche tétraédrique peut être substitué par du fer et du titane alors que dans la couche octaédrique il peut être substitué par Mg, Fe, Zn, Ni, Li ou Cr [8,25]. Le cuivre peut être substitué par le baryum [20].

Le champ électrique engendré par la charge négative est d'autant plus intense que cette charge est importante et proche de la surface des feuillets, autrement dit en sites tétraédriques. Ce champ confère à l'eau interfoliaire, des argiles gonflantes, un taux de dissociation extrêmement élevé ($K_{\text{eau}} = [\text{H}^+].[\text{OH}^-]$ peut aller jusqu'à 10^{-7}) [34]. Les ions hydroxyles sont concentrés autour des cations compensateurs, tandis que les protons diffusent rapidement dans l'ensemble des molécules d'eau situées à plus grande distance des cations [35].

Dans les suspensions très diluées, seuls subsistent des agrégats de quelques feuillets [36]. Lorsque la charge de l'argile est compensée par des cations très peu polarisant, à ce stade les feuillets sont isolés [37] et la notion de milieu organisé interfoliaire perd évidemment son sens.

Dans une suspension d'argile les particules négatives sont sollicitées par les forces antagonistes : les forces répulsives électrostatiques et les forces d'attraction de Van Der Waals. Si les forces répulsives sont importantes, les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats ainsi la stabilité de la suspension est assurée, par contre dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a phénomène de floculation [38].



1.6/ La capacité d'échange ionique de la bentonite

La capacité d'échange ionique (CEC) est liée à la charge négative des feuillets. Celle-ci est due aux substitutions de type $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ dans la couche octaédrique et du type $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ dans la couche tétraédrique. La CEC représente la quantité totale de cations susceptibles d'être échangés. Chiu et al [20] ont mis au point une méthode d'utilisation d'électrodes à ions divalent pour la détermination de la capacité d'échange cationique des argiles. Cette méthode est rapide, simple, spécifique pour un ion donné et utile pour les études cinétiques.

Pour les cations plus gros que le Li^+ , la CEC disparaît à des températures plus élevées (en général, supérieures à 400°C). A ces températures, l'argile perd ses hydroxyles de constitution. Le départ des hydroxyles rend la couche octaédrique accessible aux cations de tailles plus grandes que celle du lithium [39]. Dans ce cas il faut noter la disparition simultanée de la CEC, de l'hydratation et la capacité de dispersion.

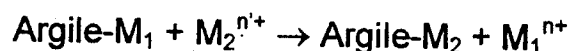
La localisation des cations échangeables est un facteur très important. Dans la kaolinite les cations échangeables sont localisés sur les bords des particules alors que dans les autres argiles ils sont localisés partiellement sur les bords et les faces des particules [8]. Pendant longtemps les auteurs ont admis que la totalité des cations échangeables de la montmorillonite se situaient entre les feuillets. Or ceci impliquerait des dimensions de particules bien plus grandes que celle observées. En se basant sur ce fait, d'autres localisations ont été proposées :

- Cations internes : ce sont des cations situés entre les feuillets, leur capacité d'échange est de l'ordre de 75 - 80 meq/100 g. d'argile. L'hydratation interne permet l'échange de ces cations par les ions présents dans le milieu dispersif.
- Cations superficiels : ils sont localisés à la surface des particules. Leur capacité d'échange est estimée à 20%. Ils sont responsables des propriétés des suspensions (pH, viscosité, ...). Ces cations superficiels se divisent en deux, les cations localisés sur :



- les faces (plans 001) des particules argileuses. Ils sont de même nature que ceux situés entre les feuillets mais se comportent différemment.
- la périphérie des feuillets, ils sont responsables des phénomènes de rigidité des gels et de la floculation.

On peut écrire les phénomènes d'échange comme suit [13] :



Des équilibres s'établissent en général rapidement, entre les cations en solution et les cations fixés, et l'on a :

$$\alpha \frac{[\text{M}_{1\text{sol}}]}{[\text{M}_{2\text{sol}}]^{n/n'}} = \frac{[\text{M}_{1\text{fixé}}]}{[\text{M}_{2\text{fixé}}]^{n/n'}} \quad (2)$$

α est un coefficient spécifique de l'argile et du couple de cations échangés. Cette équation a une conséquence fondamentale, elle montre que l'équilibre dépend de la concentration de la solution. Par exemple si l'échange est entre un ion monovalent et un divalent l'effet de l'ion monovalent est doublé alors que celui de l'ion divalent est multiplié seulement par $2^{1/2}$ lorsqu'on double la concentration des ions en solution [13].

III/ L'INTERCALATION DES ARGILES

III.1/ Généralités

Le nombre de réseaux cristallins inorganiques susceptibles d'accueillir des espèces atomiques ou moléculaires est considérable : le graphite, les composés intermétalliques (LaNi_5 , TiFe), les dihalogénures, les disulfures des métaux de transition (TaX_2 , NbX_2 , TiX_3 , ZrX_2 , SnX_2 , VX_2); les oxydes de métaux de transition (V_2O_5 , MoO_3 ), les halogénures, les oxyhalogénures des métaux de transition (FeOCl , VOCl , CrOCl); les phosphates acides de



métaux tétravalents, les zéolithes, les silices, les silicates lamellaires etc. ... La caractéristique commune à tous ces systèmes, est d'imposer un certain degré d'organisation aux espèces insérées. Les propriétés électroniques des réseaux vont depuis celles d'un isolant jusqu'à celles d'un métal. L'organisation peut être mono, bi ou tridimensionnelle [40]. Quant aux espèces insérées, elles vont de l'hydrogène atomique à la macromolécule. De grandes options sont offertes alors au développement des composés d'insertion : le développement de nouveaux matériaux d'une part et le développement de nouvelles voies de réactivités chimiques intercrystallines d'autre part.

L'intercalation de l'argile est une insertion d'espèces chimiques entre ses feuillets. Le phénomène est traduit par l'augmentation de l'espace interfoliaire observé par le déplacement des distances réticulaires d_{001} lorsque l'argile est soumise à la diffraction des RX. C'est cette modulation de l'écartement des feuillets qui a provoqué le retour aux argiles pour une utilisation dans le domaine catalytique. Celle-ci exploite les propriétés caractéristiques de l'argile en particulier la capacité d'échange cationique, le pouvoir adsorbant et l'aptitude du gonflement. En général l'ouverture de feuillets ne résiste pas à l'augmentation de la température. Les feuillets se collapsent en rejetant les espèces chimiques intercalées hors de l'espace interfoliaire. Les conditions de préparation de la montmorillonite pontée a permis une conception précise des structures poreuses bidimensionnelles avec un contrôle des propriétés [41], un des paramètres importants est l'étape de polymérisation de l'hydroxylation en solution pour obtenir le précurseur des piliers d'oxydes. Après calcination on obtient des argiles thermiquement stables avec une grande surface de contact.

II.2/ Les mécanismes d'insertions et d'adsorptions

H. Van. Damme, F. Bergaya et L. Gatinéau [10] ont utilisé des argiles gonflantes (la montmorillonite) comme des matrices d'accueil pour plusieurs types d'espèces chimiques. Outre, l'eau et les solvants polaires (alcools essentiellement), les argiles gonflantes sont susceptibles d'insérer toute



espèce neutre ou cationique (organique, inorganique ou organométallique). Les éléments métalliques peuvent être insérés sous forme de polyhydroxydes. En général la structure de ces derniers est mal définie excepté le polymère d'aluminium qui a reçu le plus d'attention [41].

Les mécanismes d'insertions possibles sont:

II.2.1/ L'échange cationique

Ce type d'échange est observé dans le cas de l'insertion des complexes $M(\text{bpy})_3^{2+ \text{ ou } 3+}$, $M(\text{O-Ph})_3^{2+ \text{ ou } 3+}$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2^+$, des ions alkylammonium, des colorants comme le bleu de méthylène ou de certains pesticides (méthyle viologène ...) [42].

II.2.2/ La protonation

L'acidité de l'eau interfoliaire, non directement liée aux cations échangeables, peut protoner des bases faibles telles que les amines aliphatiques et aromatiques [43]. Cette protonation peut être au moins partielle.

II.2.3/ La solvation des cations

De nombreuses molécules polaires telles que les cétones, les acides aminés, les alcools solvatent les cations interfoliaires même lorsque ce sont des alcalin ou des alcalino-terreux [44]. Dans de nombreux cas, la solvation se fait par pont hydrogène avec des molécules d'eau liées au cation. Des molécules non directement liées au cation peuvent également se lier aux premiers par pont hydrogène (cas de l'eau et du méthanol).

II.2.4/ La formation de complexes

Lorsque les cations échangeables sont des éléments de transition, il est fréquent d'observer la formation de complexes avec complexants typiques tels que l'éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA), la bipyridine ou les porphyrines. Dans le cas des smectites pontées par le cuivre, le benzène (et d'autres



arènes) forme avec ce dernier des complexes π . Suivant la quantité d'eau co-inserée l'interaction, Cu^{2+} -benzène, est faible (complexe jaune-brun) ou forte (complexe rouge) avec perte d'aromaticité [45].

II.2.5/ Transfert de charge avec le réseau

Peu fréquent, ce mécanisme implique un transfert de charge entre la molécule insérée et les ions Fe^{3+} présents en impureté dans les feuillets. Ce mécanisme est pour l'instant limité à la benzidine et au tétrathiafulvalène [46].

II.3/ Le pontage des argiles

Le pontage est un procédé qui a énormément suscité l'attention des chercheurs [47,48]. Son principe est de prendre une argile gonflante et d'y insérer entre les feuillets des espèces cationiques d'une taille suffisante selon une réaction d'échange cationique. Ces intercalaires doivent résister à l'augmentation de la température. Il s'agit donc d'insérer des espèces chimiques entre les feuillets de l'argile de manière à créer des «piliers» (oxydes) entre les feuillets par calcination (Figure I-4). Les caractéristiques recherchées lors du pontage des argiles sont les suivantes :

- Un écartement de feuillets important et stable thermiquement. Cet écartement est lié à la taille et à la nature du pilier.
- Une surface totale accessible et développée. Une surface élevée, importante implique que les piliers sont régulièrement distribués et que la distribution de la taille des pores est homogène [41].
- Une porosité importante, cette caractéristique est essentielle car d'une part la microporosité est liée à la densité des piliers et d'autre part il est évident si tout l'espace interfoliaire sera rempli alors aucune molécule ne pourra y accéder et à ce moment là la propriété de tamis moléculaire est perdue.
- Une acidité développée (acidité de Brønsted et/ou de Lewis).



II.3.1/ Pontage par des espèces organiques

Les travaux de pontage des argiles ont commencé par l'utilisation des agents organiques en particulier les amines. L'intercalation des smectites par des polycations dérivants d'amines (1-4 diazabicyclo2,2,2 octane) ont conduit à des tamis moléculaires stables jusqu'à plus de 300°C° présentant des ouvertures de 5,3 Å [49,50].

D'autre part Barrer et al [51] ont séparé les feuillets de l'argile par des ions tétraalkylammonium. Après chauffage ces ions introduits se décomposent et l'espace interlamellaire décroît.

Une calcination de ces intercalaires organiques en piliers oxydes rigides, permet d'obtenir des structures pontées de stabilité thermique relativement élevée [52].

Techniquement il est possible d'intercaler les argiles par des espèces organiques, mais leur utilisation dans le domaine catalytique est limitée. Ainsi les recherches se sont orientées vers des composés plus stables et de surfaces spécifiques plus importantes.

II.3.2/ Pontage par des composés minéraux

L'intercalation des argiles par des espèces chimiques minérales conduit à des matériaux présentant une bonne stabilité thermique et des surfaces spécifiques élevées. Sous l'effet du traitement thermique l'espèce minérale intercalée se décompose en oxyde et en eau, en libérant également des protons. Ces oxydes constituent des ponts ancrés aux feuillets conférant aux argiles une structure rigide présentant des propriétés remarquables pour des applications catalytiques. Le pontage a deux effets essentiels : la diminution de la capacité d'échange et l'augmentation de l'écartement interfeuillets. Les composés minéraux insérés ne sont pas nombreux.

Le cuivre est intercalé, en amas de 4-5 Å, dans la montmorillonite avec une réduction insitu des ions Cu^{2+} [53]. Ces intercalaires métalliques sont stables à des températures supérieures à 500 °C [53]. L'intercalation du nickel donne des distances interfeuillets inférieures à 14,5 Å [54] pour une

température supérieure à 250 °C. Yamanaka et al [55] ont intercalé la montmorillonite par du zirconium sous forme d'oxyde, ils ont obtenu des matériaux ayant une surface spécifique de 300 à 400 m²/g et une bonne stabilité thermique.

Le pontage des argiles avec du zirconium a fait l'objet de nombreuses recherches, les matériaux obtenus [56] sont composés de mélange de fractions d'argiles pontées et non pontées. La température de pontage peut conduire à deux différentes morphologies du produit final : à basse température on obtient des argiles ordonnées et thermiquement stables [56], à haute température une structure d'argile amorphe est obtenue. les piliers ZrO₂ sont présents, mais une température élevée avec un pH faible mène à une dissolution partielle de la structure d'argile. L'introduction du zirconium entre les feuillets de la montmorillonite augmente les propriétés acide des solides.

Carrado et al [4] ont inséré du fer sous forme de solutions [Fe(OCOCH₃)₇OH]⁺ dans la montmorillonite, après chauffage à 500°C le métal est sous forme oxyde. L'échantillon ainsi obtenu a un espacement de 16,7 Å et une surface de 300m²/g. Les montmorillonites pontées au gallium sont préparées par addition des solutions de Ga(OH)₃ [57]. La dimension des piliers Ga est similaire a celle des piliers d'Al dans les argiles correspondantes [57]. Les plus grands espacements stables sont observés pour le titane avec 28 Å à 700 °C [14] et le chrome avec 21 Å à 500°C [32, 58]. Ce dernier espacement interfeuillets est de 3 Å plus large que ceux obtenus avec l'aluminium et le zirconium. Les premiers travaux portés sur le pontage par le chrome d'une argile saturée au sodium ont été réalisés en 1979 par G.W. Brindley et S. Yamanaka [59].

Certains auteurs [4] ont effectué le pontage par des espèces mixtes telles que Al-Fe, Al-Cr, Les échantillons obtenus ont des meilleures performances en tant que catalyseurs, leurs surfaces sont de l'ordre de 600 m²/g et leurs porosités de 0,1 à 0,6 cm³/g. Les argiles pontées avec l'alliage Ga-Al présentent un espacement de 18Å [57], ces matériaux sont obtenus par



un traitement des suspensions des montmorillonites avec des solutions de nitrates partiellement hydrolysées.

Les métaux peuvent être insérés sous formes de polymères hydroxyles. Le polyhydroxylaluminium dont la composition chimique et structurale est bien définie (figure I-5) est celui qui a reçu le plus d'attention [4]. Les premiers travaux sur l'intercalation de polymères d'aluminium ont été effectués par Slaughter et Milne [60], Shem et al [61], ces auteurs ont obtenu des écartements interfoliaires de 15,5 Å. Brindley et al [21], ont préparé une solution polyhydroxyles d'aluminium de rapport OH/Al= 2 pour réussir un écartement de 17 Å à 500 °C et une surface de 500 m²/g. Ce résultat est confirmé par plusieurs travaux [7, 10, 21]. Lorsque les cations polynucléaires Al₁₃, sont introduits par l'intermédiaire de l'échange cationique entre les feuillets des smectites, ces minéraux acquièrent une microporosité importante. Lors de la calcination, le complexe se décompose pour former des ponts d'oxygène, par déshydratation et déshydroxylation, avec les feuillets. Ces réactions permettent d'obtenir une distribution plus ou moins uniforme des «piliers». Les smectites pontées deviennent des tamis moléculaires sélectifs avec une surface spécifique de 200 à 500 m²/g, capable d'adsorber des molécules dont le diamètre peut aller jusqu'à 9 – 10 Å [62].

Les argiles, en particulier la montmorillonite, sont aussi modifiées par des polymères de chrome (III) [1]. Dans ce cas, la plupart des auteurs [20] ont montré que la diminution de la capacité d'échange est liée à la quantité du polycation fixée. Plusieurs travaux ont permis d'identifier l'espèce cationique Cr(III) comme étant responsable de la formation des piliers [58]. Ces derniers sont instables au fur et à mesure que la température de calcination augmente. L'espacement de l'ordre 16,8 Å des feuillets d'une montmorillonite, pontée au polymère de chrome (III) (OH/Cr = 2), chute à 9,8 Å après calcination à 400°C [58]. Ce résultat montre l'effondrement pur et simple des piliers puisque 9,8 Å représente la distance interfoliaire d'une montmorillonite déshydratée. La stabilité thermique pour les argiles pontées au chrome reste un problème entier. Certains auteurs attribuent ce problème aux modes et aux précurseurs



de préparations des polymères de chrome (III). T. J. Pinnavia et al [32] proposent que les oligomères de chrome soient préparés par hydrolyse, à 95°C, à partir des nitrates de chrome par des carbonates de sodium au lieu de l'hydroxyde de sodium. Ces auteurs ont obtenu un espacement des feuillets de l'ordre de 27 Å et une surface spécifique de 430 m²/g.

L'échange des argiles pontées par les ions issus d'un métal de transition est suivi tout en respectant la stabilité physique et chimique. En effet, par DRX et ATG, Pusino et al [63] ont montré que l'argile pontée se dessèche à 120°C, et que le traitement acide est indépendant du métal de transition inséré.

III/ LES POLYMERES DE METAUX

De nombreuses recherches ont été menées dans le domaine de l'hydrolyse et de la polymérisation d'ions métalliques en solutions aqueuses. Plusieurs polyhydroxydes de métaux peuvent être synthétisés. Les conditions communes de préparations de ces produits sont les concentrations des sels de ces métaux et de l'hydroxyde (en général NaOH), de la température et du temps de maturation (mûrissement) [64]. Dans ce qui suit nous nous intéressons aux polymères d'aluminium, de fer, de cuivre et de chrome.

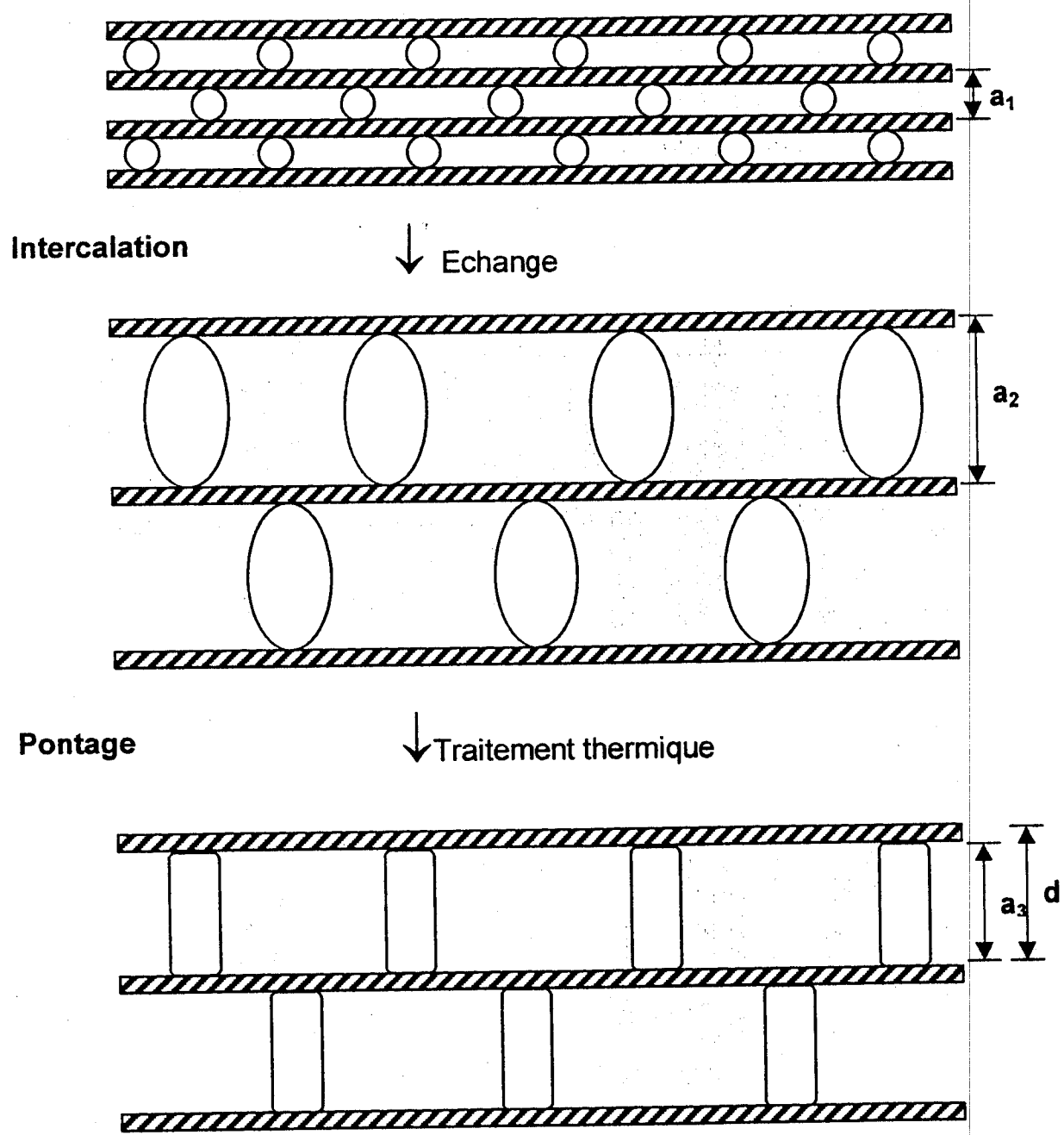


Figure I-4: Mécanisme du pontage et d'intercalation [1].



III.1/ Les polymères d'aluminium

Les sels d'aluminium sont des coagulants couramment utilisés pour le traitement des eaux usées. L'addition à l'eau d'un sel d'aluminium libère des ions Al^{3+} qui déstabilisent les colloïdes, lesquels s'hydrolysent et décantent en flocons. Des travaux relativement récents [64] sur la coagulation ont montré que l'ion Al^{3+} , ou plus précisément l'ion $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, ne peut exister qu'en très faibles concentrations. Des études par résonance magnétique nucléaire [64] ont montré au moment de l'addition du sel d'aluminium, et probablement au sein de l'eau traitée, l'existence:

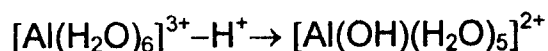
- Des formes monomériques $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ en faibles quantités.
- Quelques microcristaux de $\text{Al}(\text{OH})_3$ du type microgibbsite,
- Des polymères de tailles et de charges variées mais avec un rapport $\text{OH}/\text{Al} < 2$.

Suivant ce rapport OH/Al , ces polymères contiennent 6 à 400 atomes d'aluminium par unité structurale, et ce, selon les concentrations des réactifs et le temps de vieillissement de la solution.

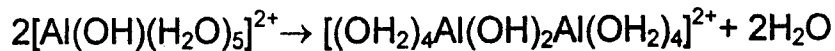
Le comportement [65] des ions de l'aluminium dans les solutions aqueuses à un pH inférieur au point isoélectrique indique qu'ils ont subi l'hydrolyse et la polymérisation. Les polycomplexes existent dans ces solutions pendant une durée considérable sans se précipiter sous forme d'hydroxydes. Les polymères ont tendance à croître spontanément si le temps de leur mûrissement est prolongé. L'unité de base de ces complexes est un cation d'aluminium entouré de molécules H_2O et/ou d'hydroxyles OH comme dans le cas du modèle octaédrique [65].

La formation des structures polymériques [66] passe par un processus à plusieurs stades :

- Hydrolyse d'un cation d'aluminium et déprotonation de l'une des six H_2O :

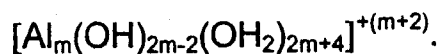


- Deux formes octaédriques déprotonées se combinent pour former un dimère :



Cet arrangement renferme le caractère d'un double pont OH, qui est également fondamental dans la structure de toutes les espèces polymériques successives.

- La polymérisation est la formation d'une chaîne d'octaèdres



- La chaîne est fermée lorsqu'elle contient six atomes d'aluminium donnant chacun une forme octaédrique avec six sites :



La polymérisation est favorisée par l'augmentation du pH du milieu, qui facilite la déprotonation et la déshydratation des unités octaédriques formées et ainsi l'obtention des polymères d'hydroxylaluminium. Elle est très lente dans les solutions diluées et devient plus rapide avec l'augmentation de la concentration. Notons, enfin, que le degré de polymérisation augmente avec le rapport OH/Al celui-ci atteignant la valeur limite de 3 [65].

La structure polynucléaire contenant 13 atomes d'aluminium $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (figure I-5) a attiré beaucoup d'attention. Cette structure est très stable dans les solutions aqueuses [67-69]. Elle représente un modèle structural différent de celui dont le centre de la structure polynucléaire est occupé par l'ion Al^{3+} avec une coordinence quartz. Cet ion central est entouré par 12 Al (O, OH, H_2O)₆ groupés en triades dans les quatre coins du tétraèdre central AlO_4 [66].

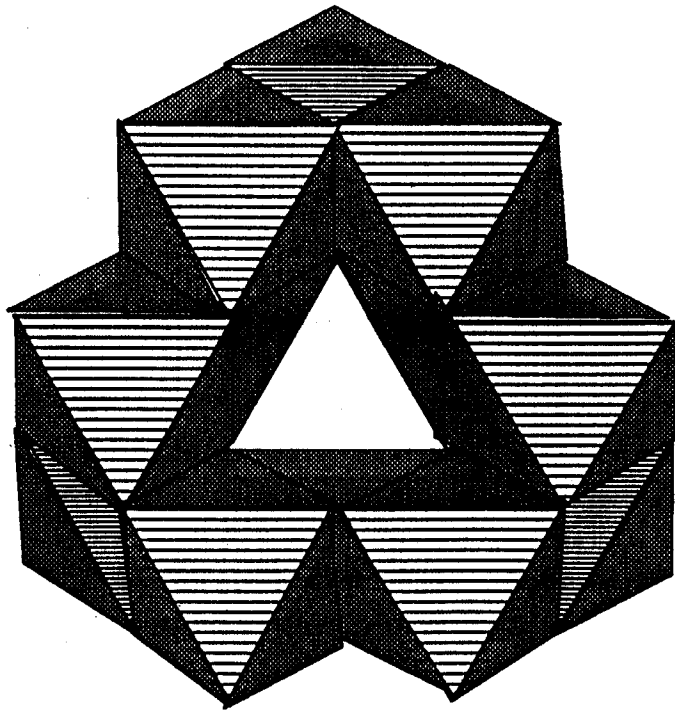


Figure I-5 : structure du polymère d'aluminium, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ selon la référence [66].

III.2/ Les polymères de fer et les polymères de cuivre

L'oligomère Al_{13} est stable et disponible commercialement, alors que les oligomères de fer et de cuivre ne le sont pas et doivent être préparés attentivement. Le pH optimal est assez étroitement fixé à 7,2 pour l'aluminium, alors qu'il est étalé de 5,5 à 8,5 pour le fer et 5,2 à 11 pour le cuivre. Ces pH ne doivent pas être confondus avec ceux du minimum de solubilité pour précipités d'hydroxydes de fer et de cuivre (respectivement 8 et 11) [70]. Les métaux, Fe(III) et Cu(II), s'hydrolysent et se polymérisent en donnant aux différents pH des produits de charges variables.



Le phénomène consiste en la formation de ponts hydroxo entre deux monomères. Le ligand pénètre dans la couche de solvation et expulse des molécules d'eau [70].



Le second pont hydroxo se défait rapidement par expulsion d'une troisième molécule d'eau et se transforme en un pont oxo. Certaines étapes du processus de polynucléation sont rapides et d'autres beaucoup plus lentes.

III.3/ Les polymères de chrome

De nombreuses recherches ont montré par différentes techniques que le chrome (III) forme des espèces polymérisées dont la nature est peut connue à ce jour. Une des premières études dans ce domaine est attribuée à Bjerrum et al [71] qui a postulé la présence de dimères à partir des mesures du pH. Parmi ces dimères : $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ et $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrOHCr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$ (Figure I-6). La structure proposée pour ce dernier est déduite à partir des mesures du point de congélation et des considérations d'équilibre.

Néanmoins, des recherches dans le domaine de la polymérisation du chrome (III) ont montré l'existence d'autres oligomères. Ainsi le trimère $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ a été obtenu par échange ionique [72, 73] à partir de produits de réactions d'hydrolyse. Cependant ni les mesures E.S.R, ni ceux de la susceptibilité magnétique n'ont permis de confirmer sa structure. Deux structures ont été suggérées : une triangulaire symétrique l'autre linéaire. Le tétramère $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6]^{6+}$ a aussi été mis en évidence, pour ce dernier plusieurs structures sont alors envisagées [74]. La déprotonation de $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6]^{6+}$ peut également donner deux isomères $[\text{Cr}_4\text{O}(\text{OH})_5]^{5+}$. D'autre oligomères sont signalés dans la littérature [75] en particulier des hexamères et plus récemment des chaînes à 12 chrome (III) sans que cela ne soit confirmé de façon certaine.



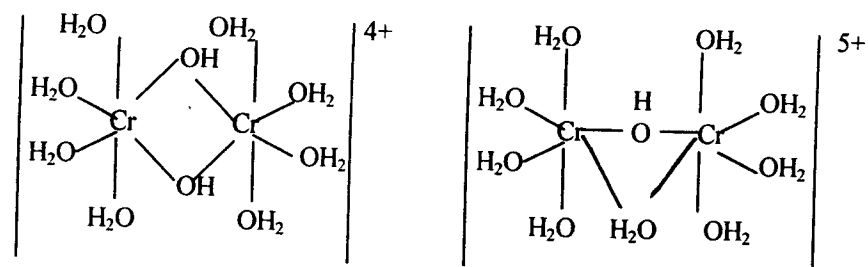
Les monomères, dimères, trimères, etc...., sont généralement identifiés à partir de leur spectre d'absorption dans le domaine UV – visible [74] lorsqu'ils sont analysés individuellement. Mais dans le cas des mélanges, ces espèces ont une absorbance dans pratiquement le même domaine de longueurs d'ondes (tableau I-2).

Tableau I-2 : Longueurs d'ondes d'absorption des oligomères polyhydroxyls de chrome (III)

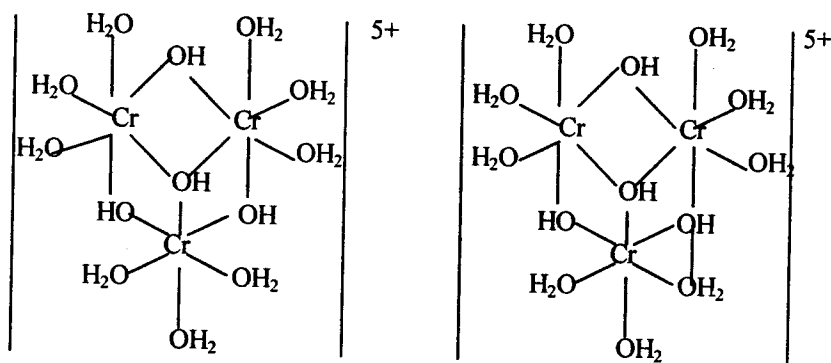
	Monomère	Dimère	Trimère	Tétramère	Hexamère
λ_{\min} (nm)	481	490	499	500	503
λ_{\max} (nm)	575	582	584	580	585

La réactivité et la stabilité de ces oligomères dépendent fortement de leurs structures [74]. Par exemple, le trimère compact dans lequel chaque chrome est relié aux deux autres par un total de trois pont hydroxyles est plus stable que le dimère à double pont. Le tétramère $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6]^{6+}$ est, quant, à lui, moins stable et beaucoup moins robuste que le trimère.





Dimères



Trimères

Figure I-6 : Structures de quelques oligomères polyhydroxyles de chrome (III), selon les références [71,72,73,74].

IV/ CHAMPS D'APPLICATIONS DES ARGILES

En raison de leurs propriétés, notamment leurs capacités d'échanges et la modulation de leurs structures, les argiles sont employées dans différents domaines :

- Arts et plastiques, ...
- Aménagements des barrages et des routes [76], forages, isolations ...
- Produits cosmétiques et pharmaceutiques (pansements antiacide,...),
- Chromatographie, terres adsorbantes et décolorantes [77],
- Catalyse (catalyseurs de crackage, ...) [78].
- Traitements des eaux, ...

IV.1/ Les argiles et la catalyse

Les argiles traitées et intercalées sont utilisées comme catalyseurs à cause de leurs propriétés de conduction thermique et leur caractère acide .

Les matériaux résultants du pontage possèdent une surface spécifique en moyenne de l'ordre de 200-400 m²/g, accessible aux gaz et aux vapeurs. Ils présentent une acidité signifiante et sont thermiquement stables.

IV.1.1/ La conversion des composés organiques

L'oxydation des molécules complexes aromatiques, fréquemment instables à des températures élevées a fait l'objet d'un grand déficit dans la chimie douce.

Les propriétés des argiles pontées, mentionnées ci-dessus, ont contraint ces matériaux à être utilisés comme catalyseurs particulièrement dans les réactions acides [79]. Les argiles pontées sont aussi utilisées dans les réactions catalytiques de nature redox, où les centres actifs sont capables de changer leurs états d'oxydation (la transition des ions métalliques : TMI). Il est important de contrôler l'aptitude au TMI pour oxyder des substrats organiques en phase liquide.



Les montmorillonites-Na échangées au Cu^{2+} s'avèrent être des catalyseurs polyvalents, elles peuvent faciliter la conversion de plusieurs molécules organiques [80, 81]. Récemment, il a été montré que l'argile dopée au cuivre peut être considérée comme une alternative aux catalyseurs de l'oxydation des alkylaromatiques et de l'hydroxylation du phénol [80, 82] en phase liquide. En effet, sur l'argile dopée au cuivre cette réaction est possible à basse température, Bahranowski et al. [2] ont étudié, en phase liquide, l'oxydation du toluène et des xylènes (o-, m-, p-) par du peroxyde d'hydrogène sur la montmorillonite pontée par l'aluminium et dopée au cuivre. Les résultats obtenus ont montré que ce catalyseur possède une activité significative pour l'oxydation des groupes de méthyles ainsi que pour l'hydroxylation des cycles aromatiques [27]. Ainsi l'acidité développée des saponites fait que ces dernières sont les meilleurs catalyseurs dans l'hydroconversion de l'heptane par rapport aux montmorillonites [84].

La bentonite modifiée au vanadium est un système actif pour la réduction catalytique sélective du NO avec l'ammoniaque [85], et la déshydrogénation du propane en propène [86].

Les argiles pontées par l'intermédiaire du polymère de chrome représentent des catalyseurs actifs pour la déshydrogénation du cyclohexane en benzène [58]. D'autre part le mélange ou l'alliage Zr-Al dérivé du $(\text{ZrOCl}_2\text{Al}_8(\text{OH})_{20})^{+4}$ a été aussi synthétisé et utilisé comme catalyseur dans l'hydrocraquage et l'oligomérisation du $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ [87]. Les montmorillonites pontées par espèces mixtes Al-Zr sont moins actives en réactions d'isomérisation [88] que celles pontées par du zirconium. Les produits crackés ont été formés en plus grande quantité sur les argiles pontées par le Zr et étaient dominant de loin sur les montmorillonites pillées par Zr relativement aux saponites [88]. Ceci est probablement dû à l'hydrogénation du métal, comme une conséquence d'un plus grand déséquilibre entre le métal et les fonctions acides [87].



Pour les argiles pontées par l'Al contenant les ions de métaux de transition, spécifiquement le Cr(III) et Fe(III) sélectivement incorporés chacun à l'intérieur des ponts ou dans l'espace interfoliaire, une comparaison de réactivité a été faite sur ces métaux obtenus concernant l'hydrocraquage du décane [58].

IV.1.2/ L'adsorption de polluants organiques

Les capacités adsorbantes, des argiles pontées, vis à vis des composés organiques ont intéressé plusieurs chercheurs. T.A. Wolfe et al. [89] ont utilisé la bentonite traitée, au trialkylammonium pour l'amélioration de l'adsorption des amines aromatiques. Ces mêmes auteurs [90] en traçant les isothermes d'adsorptions de onze (11) composés organiques sur la bentonite sodique sont arrivés à conclure que la bentonite naturelle, avec un traitement convenable, s'approche des capacités adsorbantes du charbon actif.

Dans les domaines du traitement des VOC_s (composés organiques volatils), J. F. Lee et al. [91] ont montré que les vapeurs de benzène, toluène et xylène se fixent bien sur des montmorillonites traitées au tétraméthylaluminium.

H. Van. Damme, F. Bergaya et L. Gatineau (1987) [10] ont utilisés des argiles gonflantes (la montmorillonite) comme des matrices d'accueil pour plusieurs types d'espèces chimiques. Outre l'eau et les solvants polaires, l'argile peut insérer toute espèce cationique organique ou organométallique. Ces espèces sont insérées entre les feuillets d'argile et donnent lieu à des nouvelles structures cristallines .

De grandes options sont offertes alors au développement des composés d'insertion : le développement de nouveaux matériaux d'une part et le développement de nouvelles voies de réactivités chimiques inter cristallines, d'autre part.



IV.2/ Application au traitement des eaux

L'utilisation de l'argile pour la fixation des polluants organiques et minéraux a attiré aussi l'attention de beaucoup de chercheurs [90]. La bentonite avait une utilisation limitée comme coagulant dans la purification des eaux brutes résiduelles. Certaines argiles sont utilisées comme adsorbants de composés organiques dans les eaux résiduaires [92]. L'augmentation de l'utilisation des herbicides dans l'agriculture a suscité l'intérêt des chercheurs quant aux mécanismes de l'interaction de ces composés avec le sol et plus particulièrement avec les argiles [57].

T. N. Keeran, R. Srinivasan et H. S. Fogles [93] ont utilisé des argiles traitées à l'hydroxylaluminium pour la fixation par adsorption des chlorodibenzodioxines qui sont des composées très toxiques dans les solutions aqueuses.

A. Pusino, G. Micera, C. Gessa et S. Petretto [63] ont employé la montmorillonite saturée avec les cations Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} pour la fixation de certains acides organiques toxiques provenant de la transformation des herbicides dans le sol, cette fixation s'est avérée très solide.

Danyun Liand et al [94] ont étudié l'effet du traitement de base dans la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles pontées et leurs isothermes d'adsorption des métaux lourds Cu^{2+} , Cr^{+3} , Pb^{+2} .

Récemment, des résultats très encourageants sur le taux d'abattement des paramètres épuratoires des eaux usées ont été obtenus, dans notre laboratoire. Les eaux des oueds Saïda et Mekerra ont été traitées par la bentonite modifiée par du fer, de l'aluminium et du cuivre [5, 6] et de leurs polymères. Meçabih [7] a montré que l'adsorption des matières organiques, contenues dans les eaux usées, est en multicouches sur bentonite modifiée alors qu'elle est en monocouche sur l'argile seule. Les capacités d'adsorption de ces matériaux varient de 570 - 1102 mg/g.



CHAPITRE II
PARTIE EXPERIMENTALE



I/ PURIFICATION DE LA BENTONITE

L'argile utilisée est une bentonite commercialisée sous le nom de «bentonite de forage» provenant du gisement de Maghnia (Hamman-Bouhrara) située à l'ouest de l'Algérie. Elle est formée principalement de montmorillonite et d'illite et contient beaucoup d'impuretés telles que le quartz, les carbonates et les matières organiques dont il faut se débarrasser avant l'intercalation et le pontage. La purification de la bentonite se déroule en plusieurs étapes :

- Elimination des grosses particules solides (organiques ou minérales).
- Broyage de l'argile .
- Lavage de l'argile plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer des composés tels que les carbonates, les matières organiques, les oxydes et hydroxydes de métaux, ... car ces derniers cimentent, en général, les particules d'argile entre elles .
- Séparation des particules argileuses (fines < 2 μm) des agrégats de tailles plus grandes tel que le quartz.
- Epuration chimique.
- Séchage à 110°C.

I.1/ Sédimentation de l'argile

Lorsqu'un matériau est dispersé dans un liquide, il subit une sédimentation naturelle. La vitesse de sédimentation (voir annexe) est fonction du liquide (densité et viscosité) et des particules (taille et densité). Si le liquide est l'eau et les particules sont supposées sphériques de diamètres d , la vitesse V peut être représentée par la relation :

$$V = 10^{-4} \cdot d^2 \text{ (cm/s)} \quad (3)$$

La sédimentation est un procédé simple permettant, entre autre, la séparation de l'argile à 2 μm . Le calcul reste donc approché, en particulier



pour les particules argileuses supposées sphériques [88]. Le quartz qui présente, généralement, des particules de diamètre important, se déposera en premier. Sa séparation des argiles et son élimination peut être effectuée simplement par une sédimentation. Selon la relation de la vitesse (3), ci-dessus, le temps de sédimentation de l'argile est trop long. Celui-ci est augmenté par la présence des impuretés organiques et par la floculation. L'utilisation d'une centrifugeuse (HETTICH Rotana/s) a permis d'obtenir des séparations très rapides avec un rendement estimé à 20% au lieu de 8 – 9 % sans centrifugation.

Expérimentalement, 50g de bentonite lavée, placés dans une bonbonne avec robinet, sont totalement dispersés dans 5 litres d'eau distillée par agitation forte pendant 2 heures. Ensuite on laisse au repos pendant 4 heures et on récupère, lentement pour ne pas perturber le milieu, les 2/10 qui dépassent le robinet. Le volume, récupéré, est placé dans une autre bonbonne et réajusté avec de l'eau distillée à 5 litres. On laisse reposer le tout pendant 17 heures. Après cette durée on procède de même que précédemment, mais les 2/10 sont placés dans des tubes de la centrifugeuse. Chaque tube, de capacité 15 cm^3 , est tapissé de papier filtre pour faciliter l'extraction de la pâte argileuse. Pour recueillir les particules argileuses inférieures à $2 \mu\text{m}$, il suffit de centrifuger 60 minutes à 2400 tours et prendre le contenu de chaque tube à un centimètre du fond. La pâte argileuse ainsi récupérée est séchée dans une étuve à 110°C .

1.2/ Epuration chimique de la bentonite

Le but de cette opération est d'éliminer les impuretés qui se trouvent dans l'argile comme les matières organiques, les sulfures, les hydroxydes et oxydes. 60g d'argile, sédimentaire, sont dispersés dans un bêcher contenant 750 ml d'eau distillée maintenue sous agitation, pendant 30 mn. On ajoute ensuite une solution tampon, de pH égal à 7,3, composée de :

- citrate de sodium 0,3 M, pour enlever l'aluminium de l'espace interfeuillet.



- bicarbonate de sodium 1M, pour la dissolution des composés amorphes minéraux et organiques .
- chlorure de sodium 2M.

Le mélange est chauffé à une température de 75 °C pendant 30 mn. On ajoute ensuite lentement 15 g de thiosulfate de sodium. Après 15 mn d'agitation, le mélange est refroidi puis filtré. L'argile est ensuite lavée deux fois par HCl (0,5M) pendant deux heures (traitement pour la destruction des carbonates). Après chaque opération, l'argile est filtrée puis lavée jusqu'à élimination du chlore (test au nitrate d'argent).

L'argile est ensuite redispersée dans 2,5 litres d'eau oxygénée à 30 volumes pendant une nuit puis chauffée à 70 °C afin d'éliminer les matières organiques. L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois avec une solution 0,5M en NaCl puis à l'eau distillée.

III/ PREPARATION DES SOLUTIONS ET DU POLYMERE DE CHROME

II.1/ Préparation des solutions

Les sels utilisés sont : les nitrates de chrome (III) et les chlorures de cuivre (II). chimiquement purs à 98%. Ils proviennent de Fluka AG, BuchsSG. L'eau utilisée pour la préparation des solutions est distillée et déminéralisée : $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M et CuCl_2 0,5 M.

II.2/ Préparation du polymère du Chrome

Le complexe utilisé dans les différentes intercalations de notre argile a été préparé à partir du nitrate de chrome 0,1M et du carbonate de sodium 0,1N. En effet, l'addition du carbonate de sodium à la solution aqueuse de nitrate de chrome provoque l'hydrolyse du cation de chrome. Mais cette hydrolyse est très lente à température ambiante [1].

Dans un erlenmeyer de 500 ml contenant 100 ml de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, sous agitation, on ajoute goutte à goutte (~2 gouttes/seconde) 200 ml de soude



0,1M (OH/Cr=2). Après un temps de mûrissement de 96 heures à 96°C on obtient une solution claire.

III/ INTERCALATION ET PONTAGE DE LA MONTMORILLONITE

III.1/ Par le polymère de chrome

L'argile a été modifiée selon le rapport massique métal/bentonite 0.0625 (5 m moles) car au delà de ce rapport la fixation du polymère de chrome ne dépasse pas les 7% [1].

III.2/ Par le Cuivre

Le cuivre en solution est intercalé dans la montmorillonite avec une réduction in situ des ions Cu^{2+} par un lavage répété avec une solution CuCl_2 0,5 M à la température ambiante, suivi d'un lavage à l'eau pour éliminer l'excès de sel [53].

III.3/ Calcination de l'argile intercalée

L'argile modifiée (par le pHCr, chrome et/ou le cuivre) est séchée à l'étuve à 110°C ensuite calcinée, sous air (~3 l/h) à 300, 350 et 400°C pendant 3 heures. La calcination est réalisée comme suit : 500 mg d'argile intercalée, sous forme de poudre, sont répandus en lit mince dans un tube de quartz placé dans un four tubulaire. La vitesse de chauffage est de 10°/minute.

IV/ CARACTERISATIONS DE L'ARGILE

La bentonite brute, purifiée et modifiée est caractérisée par différentes techniques :

- Mesures de *la granulométrie*, l'analyse est faite avec une tamiseuse à ultrasons FRITCH 03.502.



- Mesure de la **capacité au gonflement (Cg)** : 2 g de bentonite sont mis en suspension dans 20 ml d'eau distillée et placés dans une éprouvette graduée de 25 ml. Le tout est laissé au repos pendant 96 heures. La différence du volume de la bentonite après (V_2) et avant (V_1) absorption d'eau donne la capacité au gonflement selon :

$$C_g = (V_2 - V_1)/V_1 \quad (4)$$

- Analyses des **éléments minéraux** par SEM et EDS.
- Dosage des **composés organiques** par différence de masse avant et après calcination à 625°C (perte au feu).
- Mesures du **pH** et de la **conductivité (χ)** avec un appareil type Tacussel CD6N (à électrode de verre pour le pH et électrode Ag/AgCl pour la conductivité).
- Titrage conductimétrique de la bentonite échangée au baryum par une solution de sulfate de magnésium 0,1M et détermination de la **capacité d'échange cationique (CEC)** de l'argile et densité des ions échangeables (d_{Na^+}):
 - Une prise d'essai de 1 gramme de bentonite est mise en contact avec une solution 1M de chlorure de baryum. Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante, ensuite centrifugé. La pâte obtenue est lavée jusqu'à élimination totale des chlorures (test au nitrate d'argent négatif). La bentonite saturée au baryum est mise en suspension dans 50 ml d'eau distillée et déminéralisée.
 - Cette suspension de bentonite-Ba est agitée à température ambiante et titrée avec $MgSO_4$ 0,1 M.
 - L'exploitation des courbes $\chi = f(\text{volume } MgSO_4)$ permet de déterminer la CEC.
- **Analyses par DRX** à l'aide d'un diffractomètre Philips type PW 1800. La tension de cet appareil est de 40 kV, le courant est de l'ordre de 30 mA. Les



rayonnement sont les raies K_{α} (1,54 Å) du cuivre. Un filtre en nickel est utilisé pour éliminer le rayonnement K_{β} du cuivre.

- Mesures des **surfaces spécifiques**, sur 0,17 à 0,22 gramme, selon la méthode BET avec l'azote moléculaire (N_2) à 77°K comme adsorbant. L'appareil est un ASAP 2010 Micrometrics muni d'un système de pompage permettant d'établir un vide primaire puis secondaire à une pression inférieure à 10^{-7} torr en régime dynamique. Les échantillons ont été dégazés sous vide primaire dynamique pendant 2 heures à 120°C.

VI/ QUANTIFICATION DES MATIERES ORGANIQUES DES EAUX USEES

V.1/ Echantillonnage des eaux usées de la ville de Sidi Bel-Abbés

Les eaux usées sont prélevées juste à l'entrée de la station d'épuration située sur l'oued Mekerra à la sortie de la ville de Sidi Bel-Abbés. Les prélèvements ont été effectués à 13 heures tous les trimestres (trois périodes). Pour leur conservation, il faut tenir compte que certains germes peuvent réduire des sulfates, des composés azotés, des matières organiques, etc. ... A cet effet, les prélèvements sont conservés dans des bouteilles, de 1 litre, en polyéthylène à 4°C avec H_2SO_4 comme agent de conservation.

V.2/ Les matières organiques (MO)

Les matières organiques, contenues dans les eaux usées, ont été déterminées par calcination des matières en suspension (MES). Ces dernières, exprimées en mg/l, sont données par la formule suivante :

$$MES = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 1000}{V} \quad (5)$$

Où:

m_0 est la masse du disque, filtrant, lavé à l'eau distillée et séché à 105°C.

m_1 est la masse du même disque ayant servi à la filtration d'un volume V (100 ml) d'eau usée après séchage à 105°C.



La calcination des MES est réalisée à $625 \pm 5^\circ\text{C}$, pendant une heure, dans un four à mouffles. Si les masses des cendres des disques de masses m_0 et m_1 , calcinés, sont représentées respectivement par m_3 et m_4 alors la quantité des matières organiques MO est obtenue par :

$$\text{MO} = m_4 - m_3 \quad (6)$$

V.3/ Traitement des eaux usées par la bentonite purifiée et modifiée

A des masses de 10 à 30 mg de bentonite purifiée on ajoute 33,4 ml d'eau déminéralisée et distillée, ensuite 16,6 ml d'eau usée brute (volume total 50 ml). Si la bentonite est associée aux réactifs, à base de chrome ou de cuivre, l'ajout des volumes (eau déminéralisée et distillée, solutions de coagulants-floculants et eau usée) est tel que l'eau usée est diluée 3,3 fois et le rapport massique $M^{3+/2+}/\text{bentonite} = 0,0625$. Le tout est agité pendant 30 mn. Le taux de réduction des matières organiques (MO) est déterminé par l'indice de permanganate (PI) (voir annexes) à chaud selon les normes AFNOR (1994).



CHAPITRE III
CARACTERISATION DE LA
BENTONITE SEULE ET MODIFIEE



II/ L'ARGILE SEULE

I.1/ Analyse élémentaire de la bentonite

L'analyse chimique de l'argile naturelle brute [7] et purifiée a été réalisée par SEM (Scanning Electron Microscopy) et par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Le dosage des éléments et composés minéraux est réalisé sur des échantillons séchés à 110°C.

Tableau III-1 : Composition chimique de la bentonite brute et purifiée.

		Bentonite Brute		Bentonite purifiée	
		SEM(*)	EDS	SEM(*)	EDS
Espèces en % massique	SiO ₂	56,96	56,75	57,96	52,51
	Al ₂ O ₃	24,11	25,22	22,05	21,25
	Fe ₂ O ₃	2,56	1,80	2,83	2,25
	CaO	5,03	8,10	8,49	15,0
	Cl ₂ O	0,86	0,90	1,138	1,25
	MgO	3,12	2,70	2,37	2,37
	Na ₂ O	2,64	1,80	1,91	1,25
	K ₂ O	4,69	1,80	2,84	1,25
	TiO ₂	0,036	0,90	0,12	2,50
SiO ₂ /Al ₂ O ₃		2,36	2,25	2,62	2,47
Perte au feu (%)		8,20		12,19	

(*) selon la référence [7] et le présent travail

Les valeurs de la SEM, reportées sur le tableau III-1 sont des moyennes de dosages de six tests. Ces résultats montrent que la bentonite contient une quantité faible, mais non négligeable, de matières organiques. Lors de la purification le bicarbonate de sodium et l'eau oxygénée n'ont pas suffi à éliminer totalement les composés organiques. Par contre, l'aluminium de l'espace interfeuillet est éliminé et le taux des oxydes des éléments I_A et II_A est abaissé.

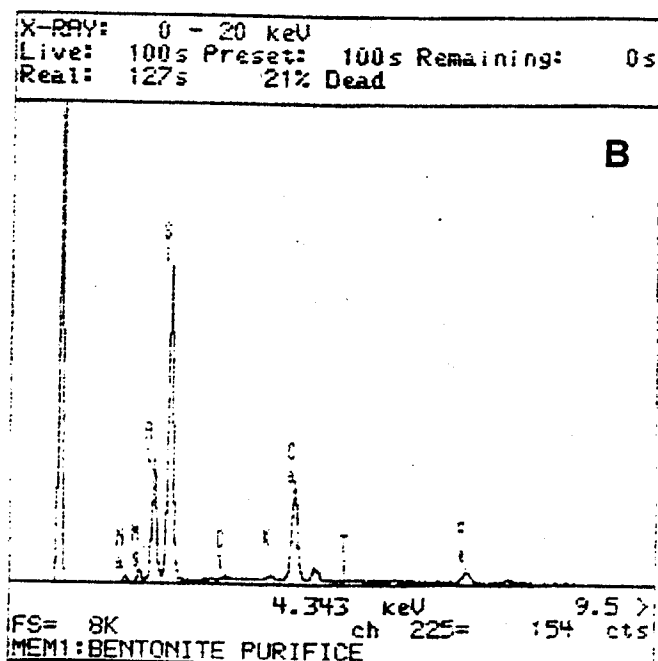
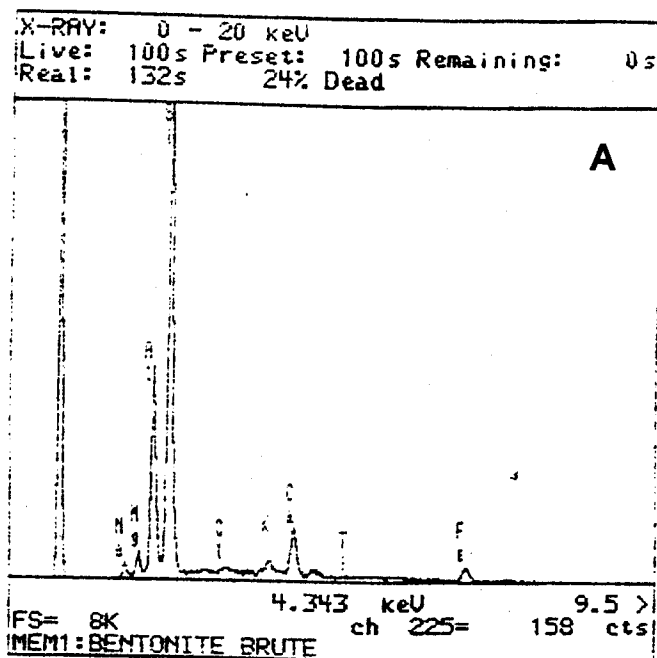


Figure III.1 : Spectres EDS de la bentonite brute (A) et purifiée (B).



Néanmoins, cette purification est insuffisante pour éliminer le calcium. Celui-ci serait très bien fixé superficiellement sur les feuillets, voire il aurait substitué partiellement le magnésium dans la masse. La valeur du rapport silice sur alumine ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,36$) indique que l'argile est une montmorillonite. Après purification ce rapport augmente du fait de l'élimination de l'excès d'Aluminium [95]. L'analyse des éléments minéraux est confirmée par EDS comme le montre la figure III-1.

1.2/ Principales propriétés de la bentonite de Maghnia

Les agglomérats de la bentonite, étudiée, ont une densité 1 g/cm^3 . Ce résultat tiré des mesures BET (voir § 1.4 ci-dessous) montre que l'argile est légèrement plus dense que les autres bentonites [19]. Cela est dû certainement à la présence d'impuretés, denses, non argileuses tel que les oxydes minéraux et le quartz.

L'analyse par tamiseuse à ultrasons a montré que la bentonite est composée de particules inférieures à $2 \mu\text{m}$ dont 62 % ont une taille de $1 \mu\text{m}$. Cette granulométrie est conservée après purification. La capacité au gonflement (Cg) de l'ordre de 4 est doublée après purification.

Une suspension de bentonite de 10 grammes dans un litre d'eau, déminéralisée et bidistillée, est basique. Cette basicité augmente de 15% après purification. Cette augmentation du pH peut être expliquée par l'élimination des sites acides, interfeuillets, de Lewis représentés par les ions Al^{3+} et de Brönsted représentés par les ions H_3O^+ .

La conductivité électrique χ d'une suspension de 0,5 g/litre d'eau faible est légèrement augmentée (de 5,5%) après purification de l'argile.

La capacité d'échange cationique (CEC), paramètre essentiel chez les argiles, est déduite à partir de la courbe de titrage (figure III-2) d'une suspension de bentonite saturée en baryum (voir CHII, § IV) par une solution de sulfate de magnésium. La valeur de CEC, qui passe de 0,85 à 0,90 meq/gramme d'argile après purification, confirme le type montmorillonite sodique de l'argile.



La CEC permet donc d'accéder à la densité d'ions Na^+ , échangeables, celle-ci est de $5,12 \cdot 10^{20}$ et $5,42 \cdot 10^{20}$ respectivement pour la bentonite brute et purifiée.

Le tableau III-2, ci-dessous regroupe quelques propriétés de l'argile naturelle brute et purifiée.

Tableau III-2 : Principales propriétés de la bentonite de Maghnia

	Bentonite brute	Bentonite purifiée
Densité (cm^3/g)	--	1
Granulométrie (μm)	2 à 1	2 à 1
Capacité gonflement C_g	3,86	8,27
, pH pour 10 g/l	9,1	10,7
χ (μS) pour 0,5 g/l	62,9	66,4
CEC (meq/g)	0,85	0,90

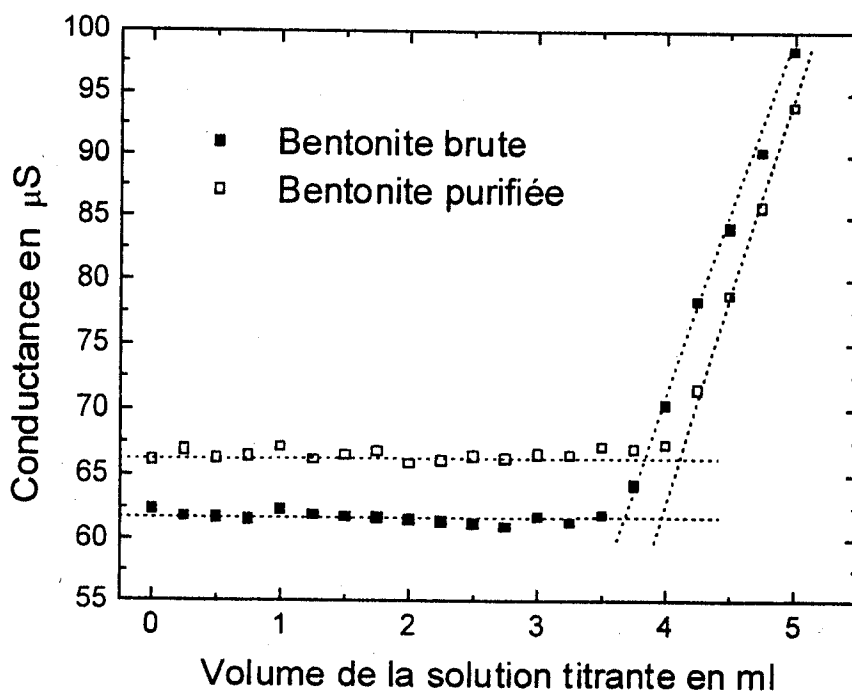


Figure III-2 : Conductance d'une suspension de bentonite-Ba titrée par une solution de sulfate de magnésium 0,1M.

I.3/ Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est particulièrement adaptée à l'étude de la structure des argiles. Les raies, des spectres, les plus intense correspondent aux réflexions perpendiculaires aux plans des feuillets et par conséquent elles sont représentatives des distances réticulaires d_{001} . Les distances interfeuillets sont déduites des d_{001} après soustraction des épaisseurs des feuillets. Les spectres, représentés par la figure III-3, montrent que l'argile est interstratifiée formée d'un mélange d'illite et de montmorillonite avec le quartz comme impureté cristalline majeure. L'illite indiquée par la réflexion des plans 004 représente environ 7,3 % de l'argile purifiée. Après purification le quartz est éliminé à 70%.

La distance réticulaire (d_{001}) positionnée à $2\theta = 5,8$ et $3,1$ respectivement pour l'argile brute et l'argile purifiée est caractéristique de la montmorillonite. Cette distance de $15,22 \text{ \AA}$ [7] passe à $25,42 \text{ \AA}$ après purification. Le déplacement de cette raie vers les faibles valeurs des angles de réflexion et son augmentation après purification indique que l'argile contient beaucoup d'eau. En effet le nombre de couche d'eau correspondant à $15,22 \text{ \AA}$ est égal à deux (02) alors qu'il dépasse quatre (04) lorsque la distance est $25,42 \text{ \AA}$ [31]. Ce résultat met, aussi, en évidence le bon caractère gonflant de la montmorillonite. La formule structurale probable de la montmorillonite, de la bentonite purifiée, est $(\text{Si}_{7,66}\text{Al}_{0,34})^{\text{IV}}(\text{Al}_{3,25}\text{Mg}_{0,31}\text{Fe}_{0,44})^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ce résultat est en parfait accord avec les analyses SEM et EDS.

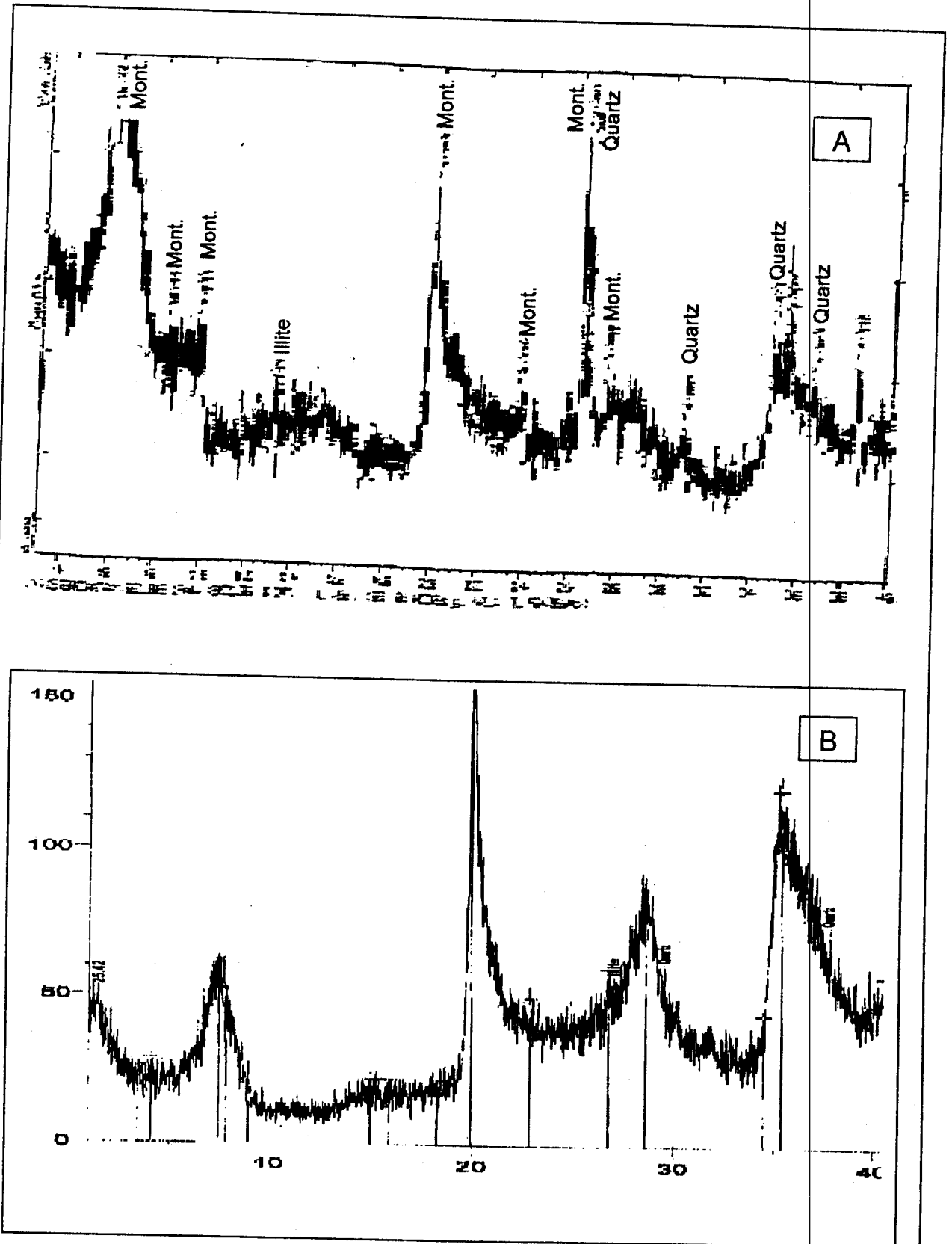


Figure III.2 : Spectres DRX de la bentonite naturelle brute (A) [7] et purifiée (B).

I.4/ Surface et texture de la bentonite

La mesure de la quantité de gaz physisorbé (N_2 , Ar, ...) à la surface d'un solide permet de déterminer son aire spécifique (m^2g^{-1}) et la distribution de la taille des pores. La mesure est faite le plus souvent, selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) développée d'après la théorie de Langmuir [96,97]. Ces auteurs ont établi l'équation de l'isotherme en tenant compte de la formation de multicouches dès le début de l'adsorption. Ils ont supposé qu'à l'équilibre la vitesse de formation des couches est égale à leur vitesse de disparition. Ce qui permis de formuler l'équation de B.E.T :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (7)$$

où P et P_0 : pression d'équilibre et pression saturante.

V : volume adsorbé à la pression P .

V_m : volume de gaz correspondant à une monocouche .

C : constante qui dépend du gaz .

Si le gaz est de l'azote adsorbé sur un solide de masse m , la surface est déduite selon la relation :

$$S = \sigma_{N_2} N \frac{V_m}{m \cdot V_M} = 4,35 \frac{V_m}{m} \text{ (en } m^2 \cdot g^{-1} \text{)} \quad (8)$$

Où : σ_{N_2} : Aire de la section moyenne de la molécule $N_2 = 16,1 \text{ \AA}^2$ à 76,87 K

N et V_M : Nombre d'Avogadro et volume molaire

Le volume V_m est tiré de la transformée linéaire de l'isotherme BET (figure III-3):

$$\frac{1}{V \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = f \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (9)$$

Où P/P_0 est la pression relative

La surface S est liée au volume poreux (V_p) et le rayon moyen (r_m) des pores supposés cylindriques et interconnectés (relation de Wheeler) :

$$S = 2 \frac{V_p}{r_m} = 2 \frac{V \cdot K}{m} \frac{1}{r_m} \quad (10)$$

Où : V = volume de gaz adsorbé à la pression P_0 (voir figure III-3, (A))

$K = 155 \cdot 10^{-5}$ pour N_2 (densité du gaz/densité du liquide)

L'isotherme de désorption de l'azote, reportée sur la même figure III-3A, est liée à la condensation capillaire du gaz à l'intérieur des pores. Barret, Joyner et Halanda [98] ont établi une équation permettant de prendre en compte la variation des surfaces spécifiques ou des volumes poreux en fonction des rayons moyens des pores. Le volume poreux des échantillons est estimé comme étant le volume du gaz adsorbé à la pression relative $P_0/P=0,95$. Le volume microporeux est déterminé en appliquant l'équation de Dubinin [99] qui postule l'existence d'une distribution gaussienne des micropores et de surfaces d'énergie isopotentielle parallèlement à la surface du solide :

$$\text{Log}V = \text{Log}V_{mp} - G_d \left(\log \frac{P}{P_0} \right)^2 \quad (11)$$

G_d : constante caractéristique de la distribution gaussienne.

Selon Dubinin, l'application de cette relation nécessite un domaine de pressions relatives compris entre 0,01 et 0,1. En reportant $\text{Log}V$ en fonction de $[\text{Log}(P/P_0)]^2$ on obtient par extrapolation à l'origine le volume microporeux V_{mp} . Ce volume est en relation étroite avec la taille des pores et des micropores comme le montre la figure III-4.

Les résultats des mesures BET, reportés sur le tableau III-4, sont très comparables à ceux de la littérature [1]. Ils montrent que la surface diminue de 70% environ lorsque la bentonite est calcinée, sous air pendant 3 heures, à 300°C. Le frittage de l'argile s'accroît lorsque la température augmente. De



l'ambiante ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) à 400°C , la bentonite perd 82,7% de sa surface. Le volume poreux diminue dans le même ordre de grandeur. Les particules d'argile s'agglomèrent, mais sans perdre leur caractère feuilleté. En effet, les valeurs des rayons moyens des pores sont très proches des distances interfeuilletés. Le volume poreux (V_p) est donc très représentatif de l'espace interfeuilletés. Celui-ci diminue lorsque la température de calcination augmente, l'argile se densifie par effet thermique.

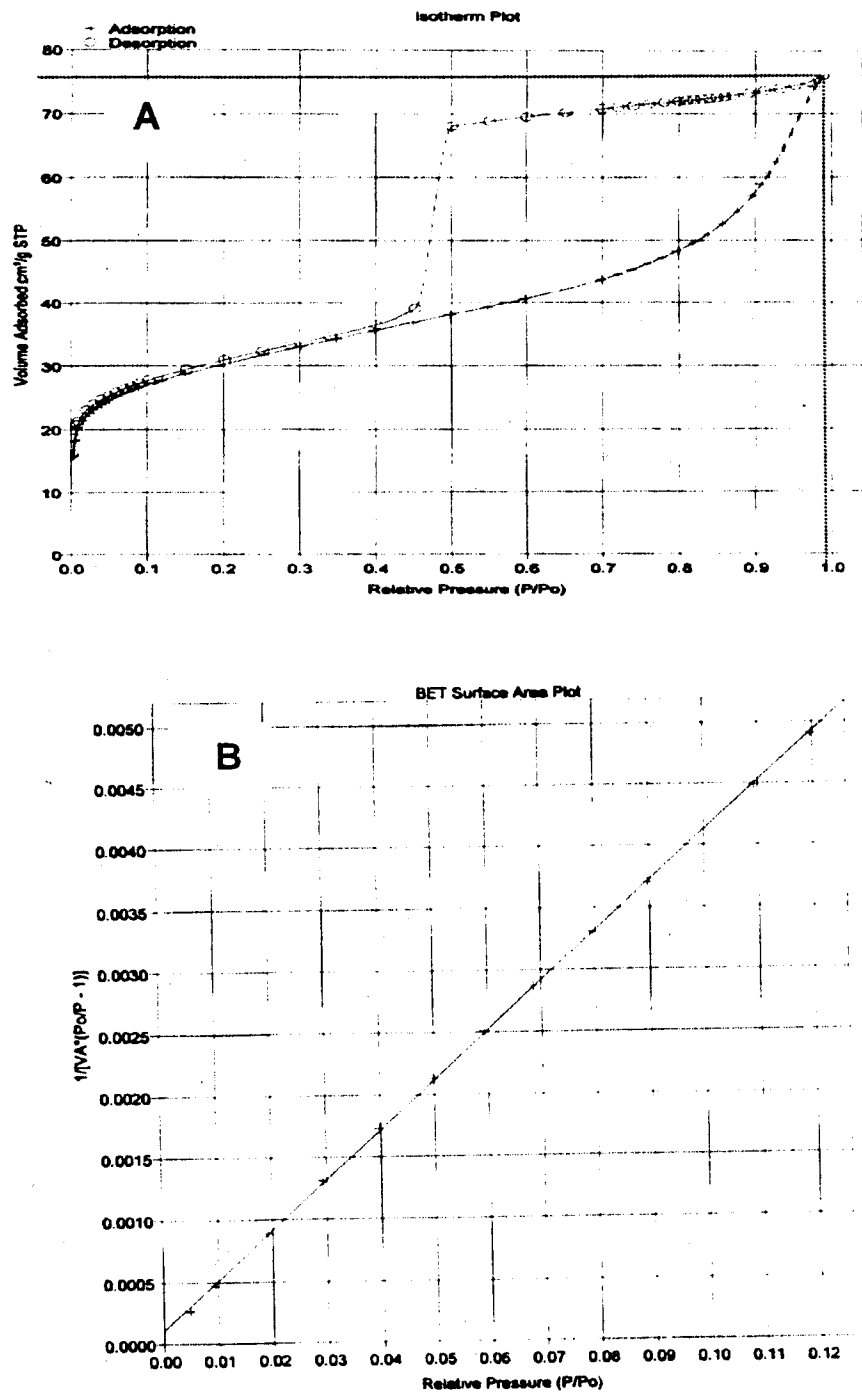


Figure III-3 : Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ (A) et enregistrement de la transformée linéaire BET (B) en fonction de la pression relative P/P₀ de la bentonite purifiée non calcinée.

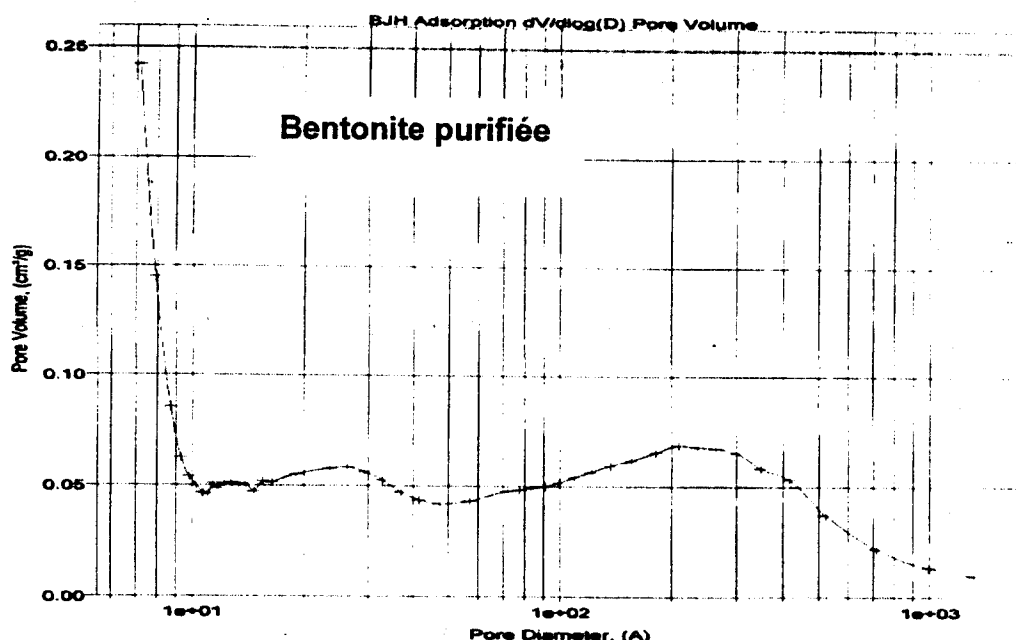


Figure III-4 : Volume microporeux (V_{mp}) en fonction de la taille des pores et micropores de la bentonite purifiée non calcinée.

II/ L'ARGILE MODIFIEE

II.1/ Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

II.1.1/ La bentonite modifiée au polymère de chrome (phCr/bentonite)

Sur le tableau III-3 nous avons reporté les valeurs des distances réticulaires en fonction des températures de calcinations (300, 350, 400°C). Les distances interfeuillet sont nettement plus faibles par rapport à celles de la bentonite seule non calcinée [101]. Au début du traitement thermique de la montmorillonite modifiée, il y a déshydroxylation progressive du phCr et formation de piliers oxydes (de chrome). La densité de ces derniers diminue comme le montre la diminution de l'intensité de la raie 001 (figure III-5) de 300

à 400°C. Les piliers s'effondrent au cours du temps [62]. Dans l'espace interfeuillet le chrome, et plus exactement l'oxyde de chrome, serait en amas. Le chrome ne favorise donc pas l'écartement des feuillets, de la montmorillonite, après calcination à 300, 350 et 400°C et l'acidité du système phCr/bentonite se trouve compromise.

Tableau III-3 : Distance réticulaire d_{001} (Å) de la bentonite modifiée et calcinée

Température (°C)	300	350	400
PhCr/Bentonite	11,51	10,04	10,55
Cu/Bentonite	9,51	12,18	13,34

II.1.2/ Bentonite modifiée par le cuivre (Cu/bentonite)

Contrairement au système phCr/bentonite, la distance interfeuillet augmente quand la bentonite modifiée au cuivre est calcinée, sous air, de 300 à 400°C (tableau III-3). Comparée à l'argile seule non calcinée, la distance reste faible. L'écart est plus faible après calcination à 400°C. La formation et la consistance des piliers (oxydes de cuivre) augmentent avec la température de calcination. Le phénomène de pontage est accentué, mais les piliers deviennent, avec la température, moins réguliers et volumineux comme le montre l'élargissement de la raie 001 sur la figure III-6.

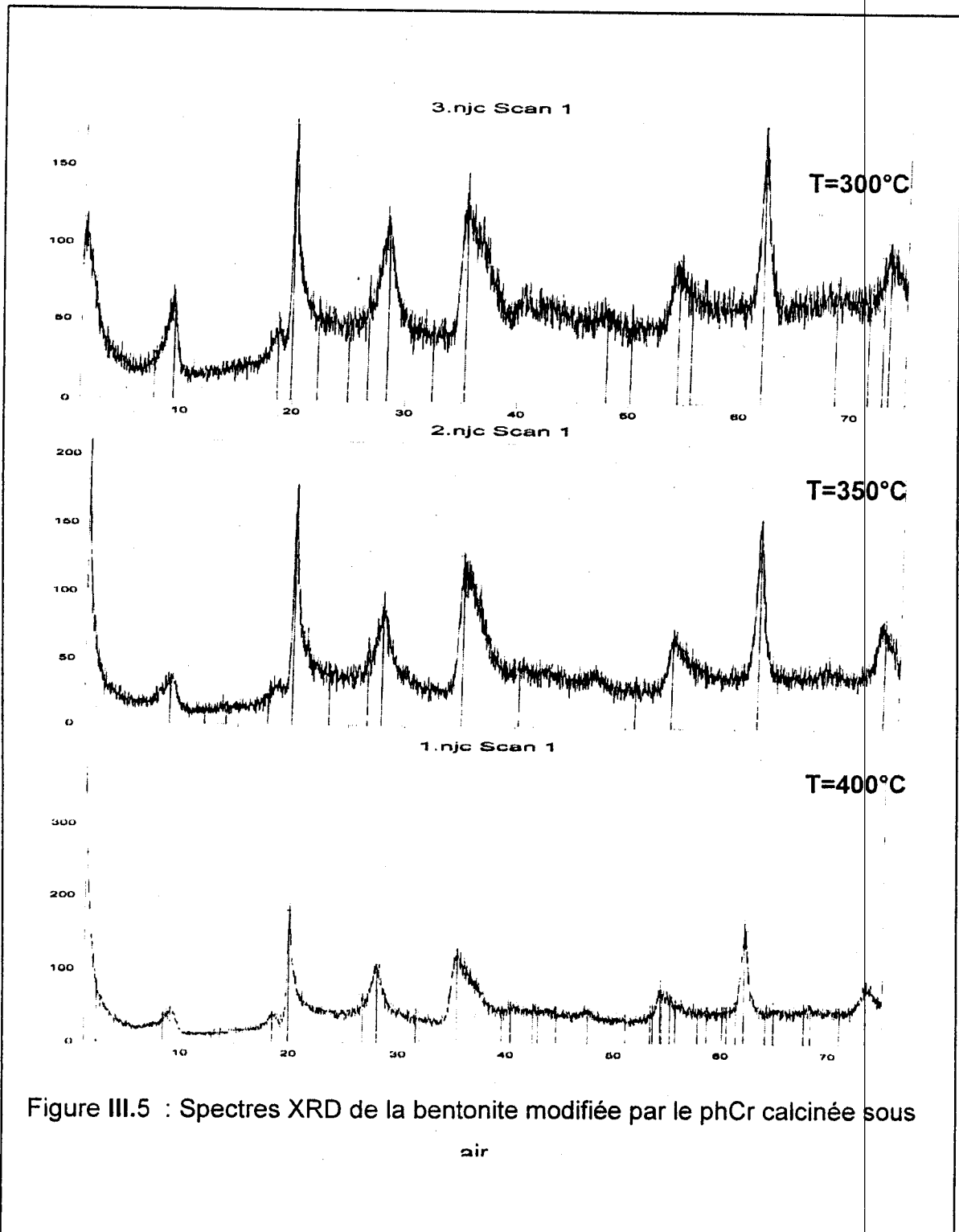


Figure III.5 : Spectres XRD de la bentonite modifiée par le phCr calcinée sous air

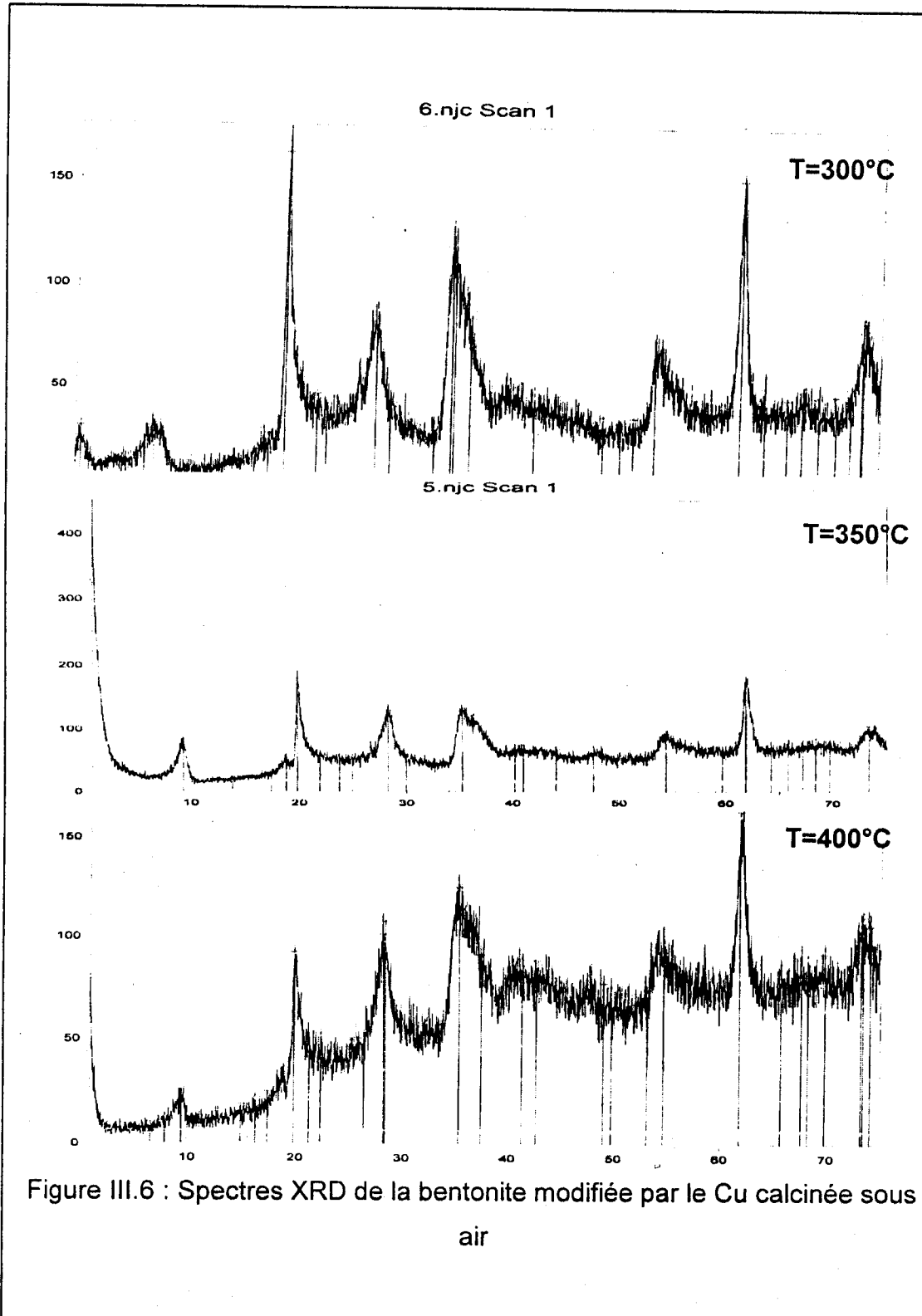


Figure III.6 : Spectres XRD de la bentonite modifiée par le Cu calcinée sous air



II.2/ Evolution des surfaces spécifiques et de la texture des échantillons

Les isothermes d'adsorption – désorption de l'azote (voir figure en annexes), sur tous les échantillons, sont de type II et IV selon la classification admise [96].

Tableau III-4 : Surfaces, volume poreux et rayon moyen des pores de la bentonite seule et modifiée à différentes températures de calcination.

	Temp.(°C)	Ambiante	300	350	400
Bentonite	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	620	192,05	149,15	108,03
	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,478	0,118	0,078	0,052
	r_m (Å)	15,43	12,32	10,53	9,71
PhCr/Bentonit	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	--	192,96	161,64	139,84
	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	--	0,209	0,187	0,161
	r_m (Å)	--	21,76	23,15	23,20
Cu/Bentonite	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	--	170,31	155,92	151,09
	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	--	0,187	0,190	0,167
	r_m (Å)	--	22,06	24,49	22,05

I.2.1/ Bentonite modifiée par le polymère de chrome

Les résultats des mesures BET, reportés dans le Tableau III-4, montrent que la réaction d'intercalation du phCr est bien mise en évidence par la stabilisation de la surface, de l'argile, à 300 °C. A cette température le pontage de l'argile résiste mieux au traitement thermique oxydant. Au delà de cette température, le volume poreux diminue ceci est due à la disparition des micropores. Ce résultat peut être expliqué par la diminution de la densité des piliers de chrome suite à leur effondrement. Cet effondrement ne serait que partiel, à 350 et 400°C, car les surfaces de phCr/bentonite sont supérieures à celles de la bentonite seule.

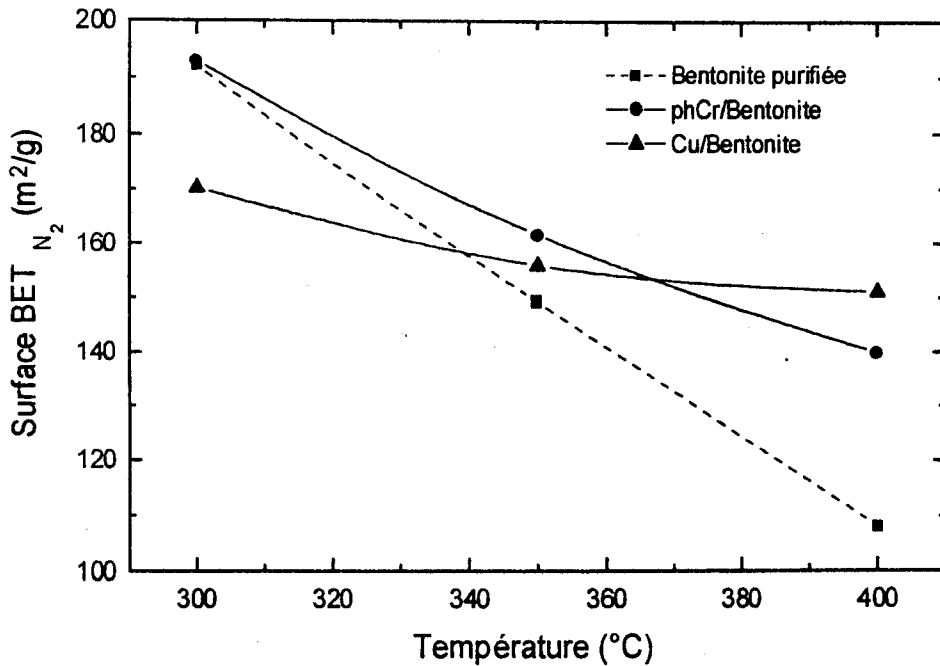


Figure III-7 : Evolution des surfaces spécifiques (BET_{N_2}), en fonction de la température de calcination, de la bentonite seule et modifiée

II.2.2/ Bentonite modifiée par le cuivre

Contrairement au système phCr/bentonite pour lequel les isothermes d'adsorption sont de type II, les isothermes de Cu/bentonite sont de type II et IV. Ce dernier est observé dans des calcination à 350°C (voir V versus P/P_0 en annexes). Dans le cas du type II, les courbes d'adsorption et de désorption coïncident, alors que le type IV présente une hystérésis due à une désorption trop importante, consécutive d'une condensation capillaire dans les pores et micropores. A température ambiante les ions Cu^{2+} seraient intercalés, dans la montmorillonite, sous forme complexes hexahydrates $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Ces derniers sont physisorbés à la surface des feuillets et entre les feuillets [100]. Après calcination, le cuivre de surface se fixe aux oxygènes des feuillets l'autre (interfeuillets) forme des piliers oxydes avec les oxygènes de l'air. Lors de la calcination à 350°C, le volume poreux augmente de 1,6% (par rapport au

volume à 300°C) suite à une restructuration du cuivre de surface en piliers. A 400°C, la densité de ces piliers diminue ce qui explique la diminution de la surface. Néanmoins, au-delà de 350°C, le cuivre augmente et stabilise les surfaces spécifiques de l'argile.

III/ CONCLUSION

Les différents résultats des propriétés de la bentonite de Maghnia ont montré que celle-ci est formée d'agglomérats denses (1g/cm^3) de 2 à 1 μm et basiques (pH de suspension de 10 g/litre : 9,1 – 10,7). La capacité au gonflement (Cg) de cette argile, très importante, passe de 4 à 8 après purification. La conductivité électrique χ d'une suspension de 0,5 g/litre de 62,9 μS , faible, est augmentée de 5,5% après purification. La capacité d'échange cationique (CEC) déduite à partir de la courbe de titrage d'une suspension de bentonite saturée en baryum est de 0,85 à 0,90 meq/g respectivement pour la bentonite brute et purifiée.

Les caractérisations par SEM, EDS et DRX ont montré l'argile étudiée est composée de quartz comme impureté majeure, d'illite et principalement de montmorillonite. Les distances interfeuillettes représentées par les d_{001} sont de 15,22 Å pour l'argile brute et 25,42 Å pour la purifiée. Cette dernière contient, dans l'espace interfeuillettes, au moins 4 couches d'eau. La formule structurale de la montmorillonite est $(\text{Si}_{7,66}\text{Al}_{0,34})^{\text{IV}}(\text{Al}_{3,25}\text{Mg}_{0,31}\text{Fe}_{0,44})^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Les mesures BET, de l'argile purifiée, ont montré que sa surface est égale à 620 m^2/g . Celle-ci diminue lorsque la bentonite est calcinée sous air à 300, 350 et 400°C. En effet, les valeurs de la surface sont respectivement 192,05, 149,15 et 108,03 m^2/g . Les résultats BET ont révélé aussi que les rayons moyens des pores, de la bentonite calcinée, sont très proches des valeurs des distances réticulaires d_{001} .

La bentonite modifiée par le chrome et le cuivre et calcinée, à 300, 350 et 400°C, a été caractérisée par DRX et par BET. Les résultats obtenus ont montré que pour le système pHCr/bentonite le chrome ne favorise pas, après calcination, l'écartement des feuillettes de la montmorillonite. En effet, Les

distances interfeuillets sont plus faibles par rapport à celles de la bentonite seule. Lors du traitement thermique oxydant de pHCr/bentonite , il y a déshydroxylation progressive du polymère de chrome ensuite formation de piliers oxydes. La surface de la bentonite est stabilisée à 300 °C. Lorsque la température de calcination augmente les d_{001} , la porosité et les surfaces diminuent. Ces résultats ont été expliqués par la diminution de la densité des piliers suite à leur effondrement. Celui-ci ne serait que partiel à 350 et 400°C, l'oxyde de chrome serait en amas dans l'espace interfeuillets, car les surfaces de pHCr/bentonite sont supérieures à celles de l'argile.

Pour le système Cu/bentonite , les ions Cu^{2+} seraient intercalés sous forme $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, physisorbés à la surface des feuillets et entre les feuillets de la montmorillonite. Après calcination la distance interfeuillets augmente de 300 à 400°C, le cuivre de surface est fixé aux oxygènes des feuillets l'autre forme des piliers oxydes. A partir de 350°C, le cuivre augmente et stabilise les surfaces spécifiques de l'argile : le phénomène de pontage est accentué par restructuration du cuivre de surface en piliers. Après calcination à 400°C, la surface ($\sim 151 \text{ m}^2/\text{g}$) du système Cu/bentonite est très supérieure à celles du système au chrome et de la bentonite.

CHAPITRE IV
TRAITEMENT DES EAUX USEES :
ADSORPTION DES MATIERES
ORGANIQUES SUR LA BENTONITE
MODIFIEE AVEC
DU Cr(III) ET DU Cu(II)



I/ INTRODUCTION

La demande mondiale en eau, cette matière première vitale, ne cesse d'augmenter. Une des sources utilisables, surtout dans les pays en manque comme l'Algérie, est l'eau usée traitée. Cette eau pourrait être recyclée vers les services collectifs (nettoisement, jardins publiques, ...) et l'agriculture. La valorisation de l'eau usée passe impérativement par l'utilisation de moyens d'épuration économiques. A cet effet, la recherche de nouveaux coagulants floculants à bon marché peut être orientée vers l'utilisation de matériaux naturels et abondants tel que les argiles [44] en particulier la bentonite.

Des résultats très encourageants sur le taux d'abattement des paramètres épuratoires (MES, DCO, DBO, ...), des eaux usées des oueds Saïda et Mekerra, ont été obtenus dans notre laboratoire [5 – 7]. La bentonite a été modifiée par du fer, de l'aluminium et du cuivre sous formes ioniques et polymères. Ces éléments ont été associés, à l'argile, individuellement et par deux. Z. Meçabih [7] a montré que les taux d'élimination des matières organiques (MO) varient de 76 à 87,75% sur les systèmes M_1-M_2 /bentonite (où $M_1-M_2 = Al-Cu, Fe-Cu$ et $Fe-Al$) et de 94 à 97,30% sur phM_1-phM_2 /bentonite. Les systèmes au fer et à l'aluminium étaient les plus performants en effet les capacités maximales (q_m) d'adsorption sont 889,5 et 1102,7 mg(MO)/g respectivement pour $Fe-Al$ /bentonite et $phFe-phAl$ /bentonite.

II/ MODELES D'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases. Les cas les plus courants sont l'adsorption d'un liquide et/ou d'un gaz (adsorbât) sur un solide (adsorbant). En adsorption physique les interactions adsorbât – adsorbant sont faibles (0 – 5 kcal) alors qu'elles sont fortes (~100 kcal) en adsorption chimique. Dans le premier cas la désorption de l'adsorbât est facile et totale, dans le second elle est difficile souvent irréversible. Ces phénomènes sont régis par lois et décrits par des modèles d'adsorption.



Les isothermes d'adsorption de Freundlich, de Langmiur et d'Elovich sont des modèles qui conviennent très bien dans le cas des interfaces liquide–solide et des milieux dilués. La linéarisation de leurs équations permet de connaître le mode d'adsorption, en monocouche dans les deux premiers cas et en multicouche dans le cas du dernier. Si x et m désignent les masses, respectivement, de l'adsorbât et de l'adsorbant la capacité d'adsorption est $q=x/m$. Celle-ci est liée à la capacité maximale d'adsorption (q_m) par $q=q_m \cdot \theta$ où θ est le taux de recouvrement des sites d'adsorption.

II.1/ Isotherme de Freundlich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q = \frac{x}{m} = K_F \cdot C^{1/n} \quad (12)$$

où C : concentration de l'adsorbât à l'équilibre

K_F et n : constantes ; n est proportionnel à l'énergie d'adsorption ($n=Q_0/RT$, Q_0 est la constante énergétique de distribution des sites d'adsorption, R la constante des gaz parfaits et T la température).

La linéarisation de l'équation (12) donne :

$$\text{Ln}q = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C \quad (13)$$

En traçant, donc, $\text{Ln}q$ en fonction de $\text{Ln}C$ on obtient K_F et n . Ce dernier permet par suite de déduire Q_0 .

II.2/ Isotherme de Langmiur

Cette isotherme est représentée par la relation :

$$q = q_m \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (14)$$

Cette équation (14) est linéarisable en :

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C}{q_m} \quad (15)$$

Le tracé de C/q en fonction de C donne la pente $1/q_m$ et l'ordonnée à l'origine $1/(K_F \cdot q_m)$ et par suite la constante d'équilibre de Langmuir K_F et la capacité maximale d'adsorption q_m .

II.3/ Isotherme d'Elovich

Ce modèle, qui est valable dans le cas d'une adsorption en multicouches, est défini par la relation suivante :

$$\frac{q}{q_m} = K_E \cdot C \cdot e^{q/q_m} \quad (16)$$

La linéarisation de l'équation (16) donne :

$$\ln \frac{q}{C} = \ln(K_E \cdot q_m) + \frac{q}{q_m} \quad (17)$$

Si l'on trace $\ln(q/C)$ en fonction de q , on obtient la pente $1/q_m$ et l'ordonnée à l'origine $\ln(K_E \cdot q_m)$ et par conséquent on déduit q_m et K_E .

III/ LES EAUX USEES DE LA VILLE DE SIDI BEL-ABBES

Le volume journalier des eaux usées urbaines, rejetées par la ville de Sidi Bel-Abbes, varie entre 9920 et 19805 m³. Ces eaux sont très chargées comme le montre les valeurs des paramètres (MES, DBO,...) de pollution reportés dans le tableau ci-dessous. Les valeurs de la DCO indiquent que la proportion des eaux résiduaires d'origines industrielles est faible, celles de la DBO₅ montrent que l'eau usée est purement domestique humaine [5]. On rappelle que pour ce type d'eau la DBO ne dépasse pas 300 mg/l. Le rapport DCO/DBO₅ est élevé ce qui impose un traitement physico-chimique



complémentaire au traitement biologique installé dans la station STEP à l'amont de la ville. La concentration moyenne, des trois périodes, des matières organiques (MO) est de 411,4 mg/l. Cette concentration des MO a été déterminée par calcination sous air à $625 \pm 05^\circ\text{C}$. Ces matières organiques MO représentent 60% des matières en suspension (MES).

Tableau IV-1 : Analyses physico-chimiques des eaux usées de la ville de Sidi Bel-Abbes.

Paramètre	Période 1 Prélèvement du 10/01/00	Période 2 Prélèvement du 08/04/00	Période 3 Prélèvement du 27/06/00
T°C	16	18	23
PH	7,3	7,5	7,4
Conductivité (mS)	2,45	2,13	1,87
MES (mg/l)	928	576	733
DCO (mg/l)	650	345	410
DBO ₅ (mg/l)	267	194	217
Nitrates (mg/l)	16	12	7
Nitrites (mg/l)	0,08	0,05	0,03
Azote (NTK) (mg/l)	45,2	51,3	69,8
Phosphore Total	28,60	20,13	43,72
K= DCO/DBO ₅	2,43	1,78	1,90
MO (mg/l)	556,8	345,6	439,8

IV/ TRAITEMENTS DES EAUX USEES PAR LA BENTONITE MODIFIEE

L'adsorption des MO des eaux usées de la ville de Sidi Bel-Abbes (diluées 3,3 fois) sur les différents systèmes est suivi par mesure de l'indice de permanganate (PI) [102]. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV-2.



Tableau IV-2 : Indice de permanganate (PI) en mg.O₂/l pour 50 cm³ d'eau usée, diluée 3,3 fois, traitée par différents systèmes

Masse (mg)	Bentonite	0	10	15	20	25	30
	Métal	0	0,625	0,938	1,250	1,563	1,875
PI (mgO ₂ /l)	Cr(III)	134,85	63,40	53,07	42,60	37,36	34,80
	Cu(II)	134,85	95,40	81,50	65,60	43,36	43,00
	Bentonite	134,85	85,04	69,04	57,04	56,24	52,17
	Cr/Bent.	134,85	81,84	59,44	53,00	40,23	40,42
	PhCr/Bent.	134,85	69,04	46,64	40,23	31,92	31,60
	Cu/Bent.	134,85	90,00	79,91	68,90	52,17	50,00
	Cu-Cr/Bent.	134,85	83,15	67,60	55,09	37,10	35,00

IV.1/ Traitements des eaux usées par CrCl₃, CuCl₂ et bentonite

Les résultats des traitements des eaux usées, par les chlorures de Cr(III) et Cu(II) seuls et la bentonite non modifiée, sont représentés sur la figure IV-1.

Le traitement de 50 ml d'eaux usées par le chlorure de chrome (III) donne 72,3% de réduction des matières organiques (MO) avec une masse de 1,536 mg.Cr³⁺. Ce taux correspond à 9,38 mg.Cr³⁺ pour un litre d'eau usée brute. Ce résultat est très supérieure à ceux obtenus par les coagulants classiques AlCl₃ et FeCl₃ lors des traitements des eaux usées des oueds Saïda et Mekerra [5,6]. Le chlorure de cuivre (II) est moins efficace, en tant que coagulant, que CrCl₃. En effet, avec la même quantité de métal, 1,536 mg.Cu²⁺/50 ml d'eau usée diluée (soit 9,38 mg.Cu²⁺/litre d'eau usée brute), le taux d'abattement des MO est de 65,72%. Quant la bentonite seule, avec 25 mg (soit 1,5 g par litre d'eau usée brute) le taux de fixation, 58,3%, des MO est nettement plus faible que ceux des chlorures de Cr(III) et Cu(II) [103]. Il faut noter que 25 mg de bentonite correspondes à 1,536 mg de métal pour un rapport métal/bentonite = 0,0625. Néanmoins, la stabilisation de l'adsorption des MO sur bentonite est atteinte à partir de 20 mg. Cette adsorption est en

monocouche sur bentonite seule, est peut être ajustée au modèle de Freundlich [7].

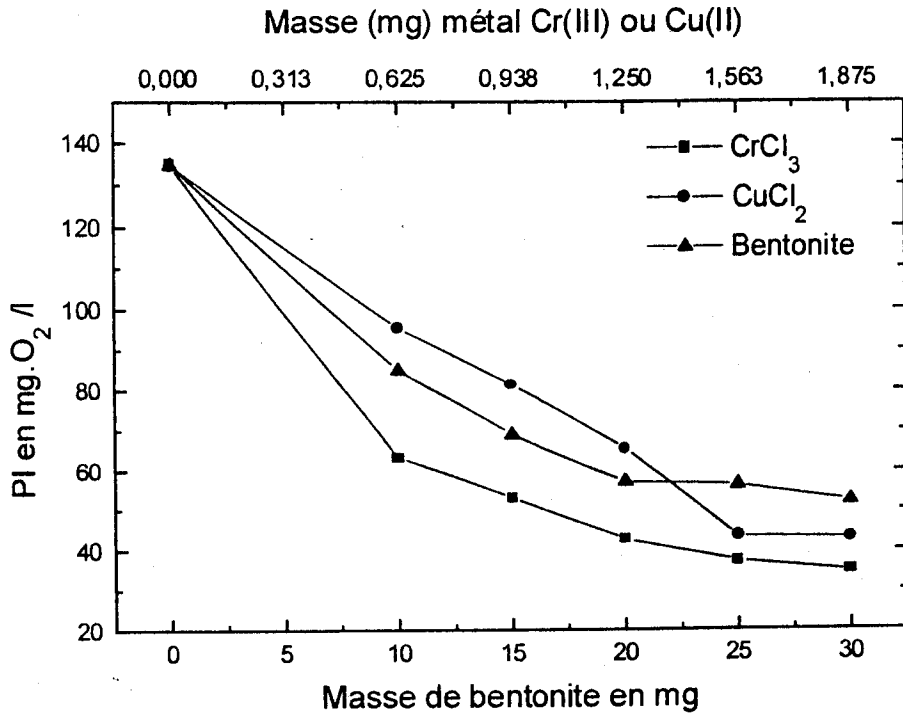


Figure IV-1 : Indice de permanganate (PI) pour 50 cm³ d'eau usée, diluée 3,3 fois, traitée par CrCl₃, CuCl₂ et la bentonite seule

IV.2/ Adsorption des MO sur bentonite modifiée au chrome (III)

Comme dans les cas précédents, la saturation des systèmes au chrome (III) par des MO est atteinte à partir de 25 mg de bentonite et 1,538 mg de Cr³⁺ (figure IV-2). Le taux de réduction des matières organiques par Cr/bentonite est de 70,16 % soit -2,15 % par rapport au sel de chrome CrCl₃. Par contre celui obtenu avec phCr/bentonite est nettement meilleur, en effet il dépasse de 6,15 % celui de Cr/bentonite. Ce résultat pourrait être expliqué par l'augmentation de la surface de contact des adsorbât organiques et du solide et par suite une augmentation de la capacité d'adsorption de ce dernier. Les

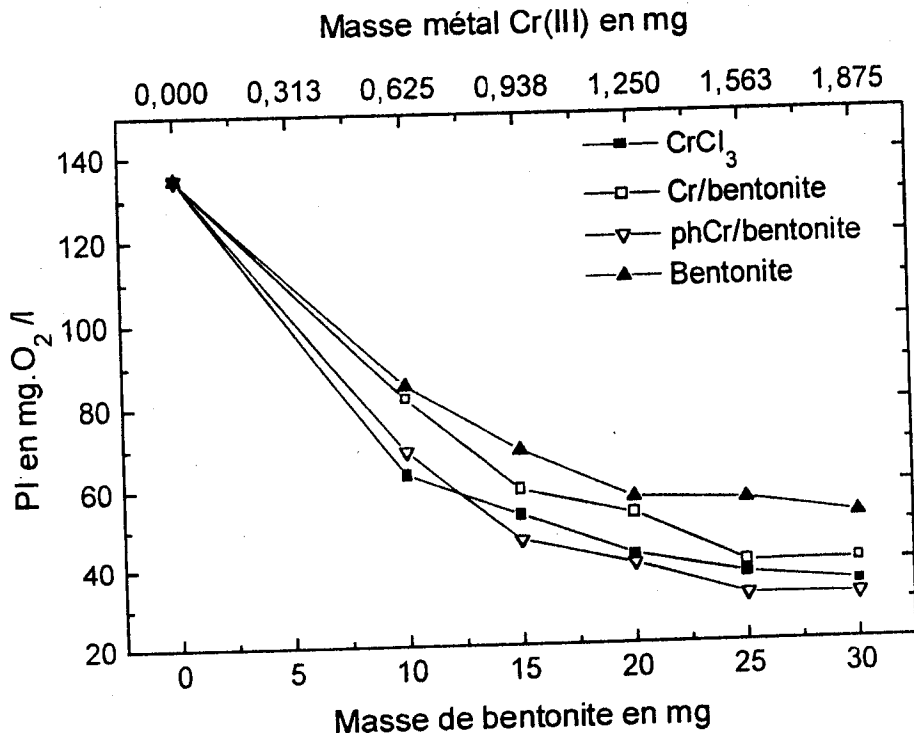


Figure IV-2 : Indice de permanganate (PI) pour 50 cm³ d'eau usée, diluée 3,3 fois, traitée par les systèmes au chrome (III) et la bentonite seule

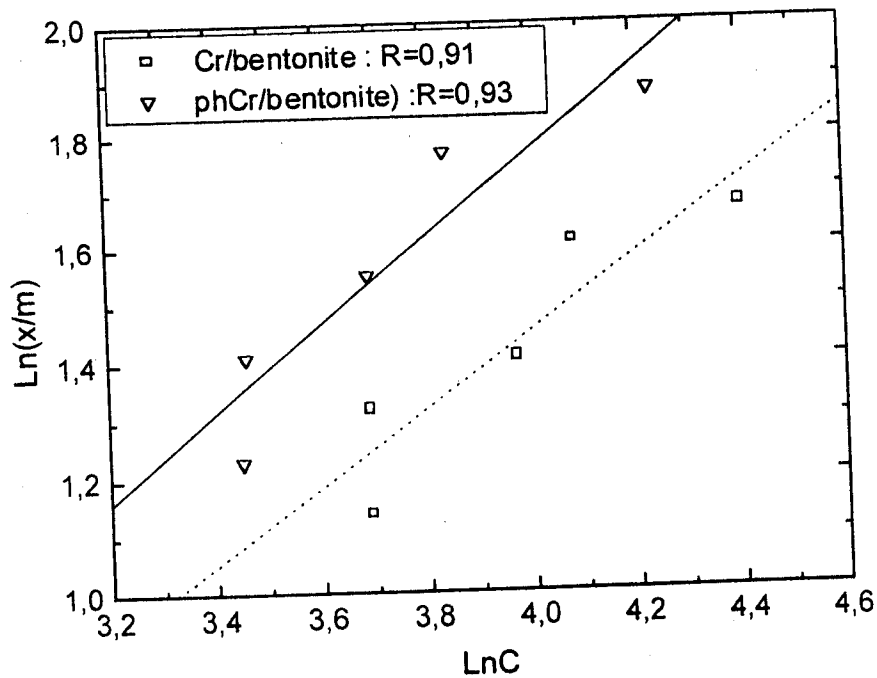


Figure IV-3 : Ajustement de l'adsorption des MO sur Cr/bentonite et phCr/bentonite au modèle de Freundlich.



adsorptions on pu être ajustées seulement au modèle de Freundlich avec des coefficients de régression linéaire de 0,91 pour Cr/bentonite et 0,93 pour phCr/bentonite (figure IV-3). Les constantes d'adsorption de Freundlich (K_F) sont, respectivement, 1,942 et 2,142. Les adsorptions des MO sur les systèmes au chrome (III) sont donc en monocouches. A température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$) les constantes énergétiques de distribution des sites d'adsorption (Q_0) pour Cr/bentonite et phCr/bentonite est respectivement 494,68 et 464,88 cal. Ces valeurs étant faibles l'adsorption des MO est purement physique. L'estimation des capacités d'adsorption (q_m) n'a pu être obtenue car les coefficient (R) de linéarisation des isothermes d'adsorption selon Langmiur et Elovich sont faibles (voir à titre d'exemple les figures données en annexes).

IV.3/ Traitement des eaux usées par Cu-Cr/bentonite

La quantité de métaux cuivre (II) et chrome (III) dans le système Cu-Cr/bentonite est 50% - 50% en masse. Ces échantillons sont testés pour voir s'il y a un effet de synergie entre les métaux d'une part et l'argile d'autre part. Les résultats (tableau IV-2 et figure VI-4) montrent que la saturation du système Cu-Cr/bentonite est atteinte à partir de 25 mg d'argile et 1,538 mg de métaux (0,769 mg Cu^{2+} et 0,769 mg Cr^{3+}). Le taux d'abattement des matières organiques (MO) obtenu sur ce système est de 70,67 %, ce résultat est très proche (+ 0,51%) du Cr/bentonite. Tout se passe comme si Cu-Cr/bentonite se comporte comme Cr/bentonite. Le rôle du cuivre (II) se réduit à un diluant du chrome ou bien il est lui-même adsorbé par la bentonite intercalée par le chrome (III) [94]. L'isotherme d'adsorption des MO peut être ajustée aux modèles de Freundlich ($R=0,95$) et de Langmiur ($R=0,96$) (figure IV-5), les constantes d'adsorption sont $K_F = 1,436$ et $K_L = 40,8$ l/mg. L'adsorption des MO sur Cu-Cr/bentonite est donc en monocouches. La linéarisation selon Langmiur donne une capacité d'adsorption maximale (q_m) pour ce système de 181,65 mg/g. Cette valeur est faible par rapport aux systèmes où Cr(III) est remplacé par Fe(III) ou Al(III) [7].

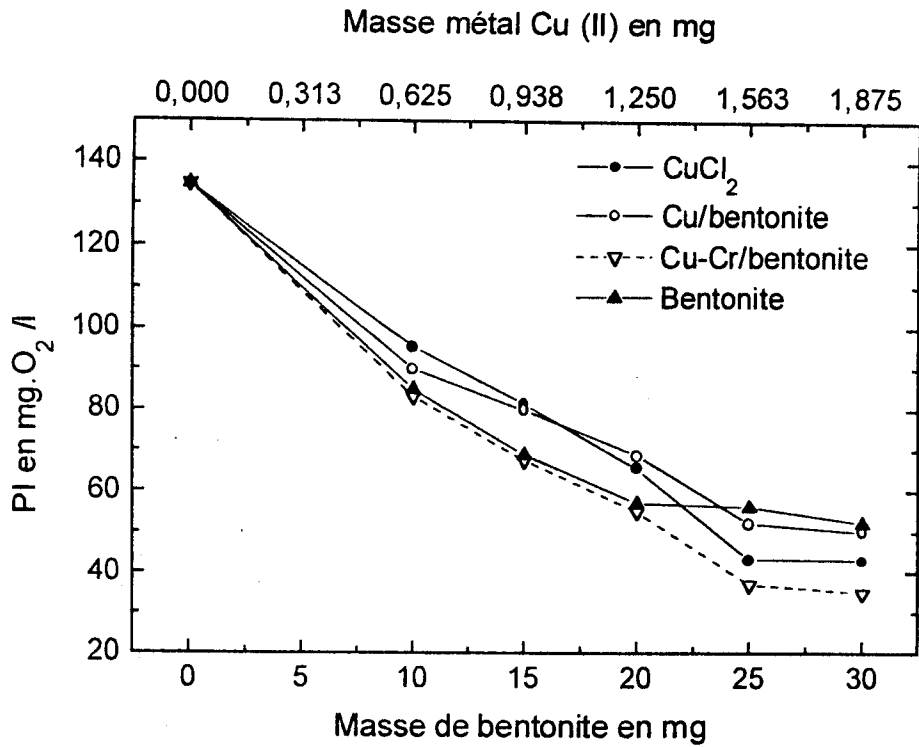


Figure IV-4 : Indice de permanganate (PI) pour 50 cm³ d'eau usée, diluée 3,3 fois, traitée par les systèmes au cuivre (II) et la bentonite seule

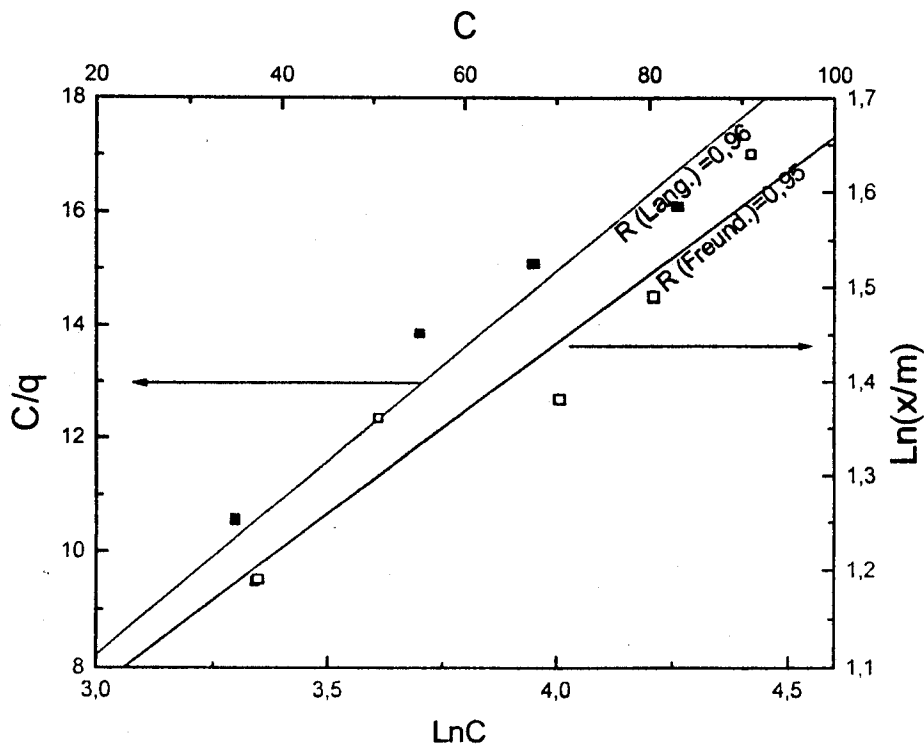


Figure IV-5 : Ajustements de l'adsorption des MO sur Cu-Cr/bentonite aux modèles de Freundlich (□) et de Langmiur (■)



IV.4/ Adsorption des matières organiques (MO) sur Cu/bentonite

Dans les mêmes conditions de comparaison de tous les systèmes à base de bentonite, Cu/bentonite est le système le moins adsorbant. Le taux de fixation des MO sur ce dernier est de 58,75 % (figure IV-4). Ce résultat est obtenu par la bentonite seule, donc Cu^{2+} est sans effet sur la capacité d'adsorption de l'argile. Ces ions Cu^{2+} seraient échangés par la montmorillonite [94]. Les linéarisations de l'isotherme d'adsorption des MO sur Cu/bentonite selon Langmiur et Elovich ne sont pas possibles, celle selon Freundlich est médiocre (coefficient de régression linéaire $R=0,88$, voir figure IV-6).

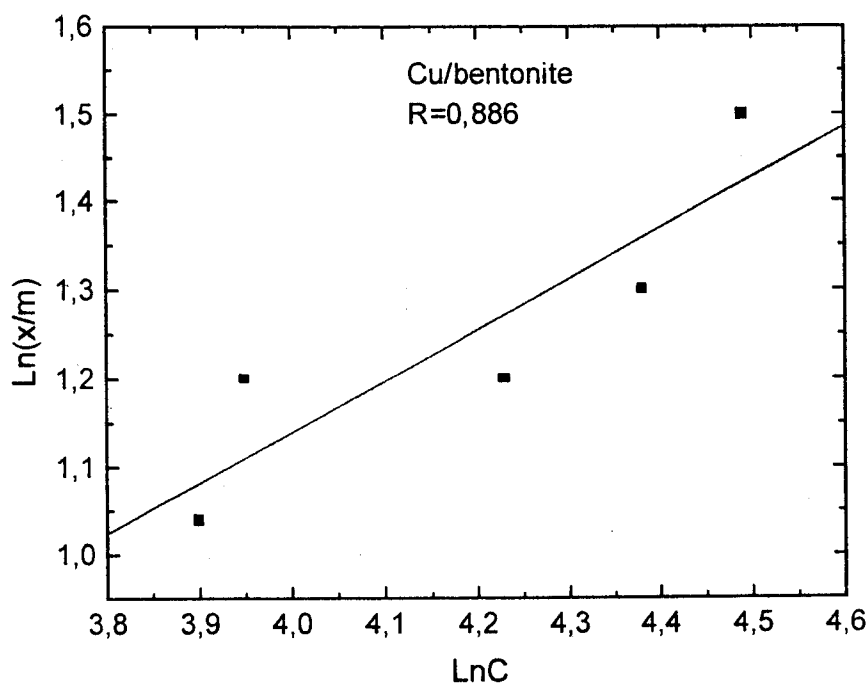


Figure IV-6 : Ajustement de l'adsorption des MO sur Cu/bentonite selon le modèle de Freundlich

VI CONCLUSION

Des sels de cuivre (CuCl_2), de chrome (CrCl_3) et des systèmes à base de ces métaux et de bentonite ont été appliqués pour fixer les matières organiques (MO) de l'eau usée diluée (3,3 fois) de la ville de Sidi Bel-Abbes. Cette eau est très chargée en particulier en MES dont 60% représentent des MO. Les résultats sont déduits des mesures de l'indice de permanganate en fonction des masses des métaux et de l'argile. Avec 9,38 mg de métal par litre d'eau usée brute le taux d'abattement des matières organiques (MO) est respectivement 65,72 % avec CuCl_2 et 72,3 % avec CrCl_3 . Ce dernier coagulant est meilleur par rapport aux coagulants classiques FeCl_3 et AlCl_3 . Quant aux systèmes à base de bentonite, les résultats montrent que la saturation de l'adsorption des MO est atteinte à partir de 1,538 mg (Cu^{2+} ou Cr^{3+}) et de 25 mg d'argile soit respectivement 9,38 mg et 1,5 g par litre d'eau usée sans dilution. Les taux de réduction (abattement) des MO sont récapitulés dans la figure IV-7.

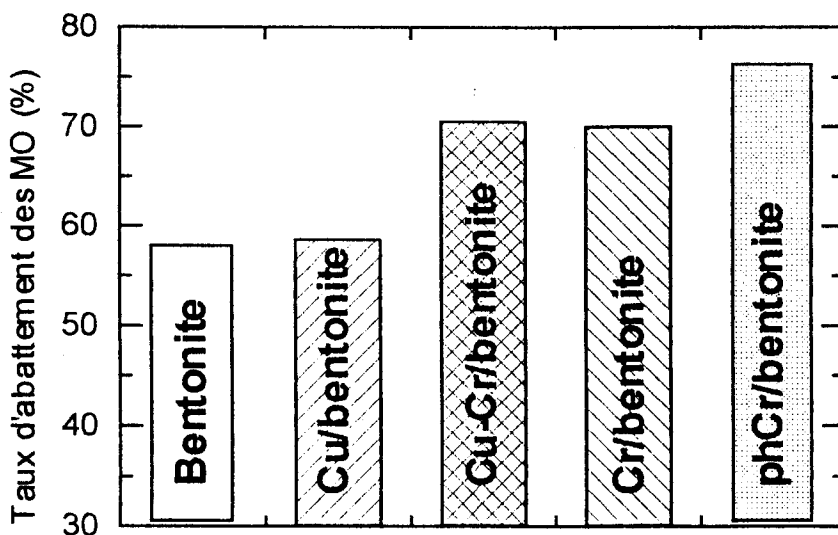


Figure IV-7 : Taux de fixation des MO (en %) de l'eau usée brute de la ville de Sidi Bel-Abbes sur bentonite modifiée pour des systèmes à (9,38 mg.métal +1,5 g bentonite)/litre

Le pHCr/bentonite est le meilleur système pour fixer (76,30%) les matières organiques des eaux usées de la ville de Sidi Bel-Abbes. Les systèmes Cu-Cr/bentonite et Cr/bentonite sont aussi intéressants avec des taux de 70 % environ. Le cuivre seul paraît sans effet sur la capacité adsorbante de la bentonite en effet les taux de fixation des MO sur l'argile et Cu/bentonite sont très peu différents (~58%). Pour les systèmes au chrome Cr/bentonite et pHCr/bentonite l'adsorption des MO est en monocouche, elle est ajustée seulement au modèle de Freundlich où les constantes (K_F) respectives sont 1,942 et 2,142. La capacité maximale d'adsorption (q_m) des MO sur le système Cu-Cr/bentonite est 181,65 mg/g.

CONCLUSION GENERALE

Une argile naturelle la bentonite de Maghnia (ouest d'Algérie) a été purifiée et caractérisée par différentes techniques. Les différents résultats ont montré que celle-ci est formée d'agglomérats denses (1g/cm^3) de 2 à $1\ \mu\text{m}$ et basiques (pH : 10,7). La capacité au gonflement ($C_g = 8$ après purification) de cette argile est très importante. La conductivité électrique (χ) est faible, $66,4\ \mu\text{S}$ après purification. La capacité d'échange cationique (CEC) d'une suspension de bentonite, purifiée, saturée au baryum est de $0,90\ \text{meq/g}$.

Les caractérisations par des méthodes physiques SEM, EDS, DRX et BET ont montré que la bentonite de Maghnia est composée de quartz comme impureté majeure, d'illite et principalement de **montmorillonite** [1, 5-7, 41]. Les distances interfeuillettes sont de $15,22\ \text{\AA}$ pour l'argile brute et $25,42\ \text{\AA}$ pour la purifiée. Cette dernière a une surface de $620\ \text{m}^2/\text{g}$ et contient, dans l'espace interfeuillettes, au moins 4 couches d'eau. La formule structurale de la montmorillonite déduite des mesures DRX, SEM et EDS est $(\text{Si}_{7,66}\text{Al}_{0,34})^{\text{IV}}(\text{Al}_{3,25}\text{Mg}_{0,31}\text{Fe}_{0,44})^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Les valeurs de la surface sont $192,05$, $149,15$ et $108,03\ \text{m}^2/\text{g}$ pour la bentonite calcinée sous air, respectivement, à 300 , 350 et 400°C . Pour ces échantillons les rayons moyens des pores sont très proches des valeurs des distances interfeuillettes représentés par les distances réticulaires d_{001} .

L'argile purifiée a été intercalée avec du chrome (Cr^{3+} et polyhydroxles de chrome (III), phCr) et du cuivre (II) ensuite calcinée à 300 , 350 et 400°C . Les caractérisations par DRX et BET ont montré que le chrome sous forme phCr (système phCr/bentonite) ne favorise pas l'écartement des feuillettes de la montmorillonite. En effet, Les distances interfeuillettes sont plus faibles par rapport à celles de la bentonite seule. Lors du traitement thermique oxydant de phCr/bentonite , il y a déshydroxylation progressive du polymère de chrome ensuite formation de piliers oxydes. Lorsque la température de calcination augmente la distance interfeuillettes (d_{001}), la porosité et la surfaces diminuent. Ces résultats ont été expliqués par la diminution de la densité des piliers suite

à leur effondrement. Celui-ci ne serait que partiel à 350 et 400°C, l'oxyde de chrome serait en amas dans l'espace interfeuillet, car les surfaces de phCr/bentonite sont supérieures à celles de l'argile seule.

Les ions Cu^{2+} seraient physisorbés sous forme $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ entre les feuillet, et en surface, de la montmorillonite. Après calcination la d_{001} augmente de 300 à 400°C, le cuivre de surface est fixé aux oxygènes des feuillet l'autre forme des piliers oxydes. A partir de 350°C, le phénomène de pontage est accentué par restructuration du cuivre de surface en piliers. Après calcination à 400°C, la surface ($\sim 151 \text{ m}^2/\text{g}$) du système Cu/bentonite est très supérieure à celles des systèmes au chrome et de la bentonite.

La bentonite intercalée par du chrome (III) et du cuivre (II) a été appliquée pour fixer les matières organiques (MO) de l'eau usée de la ville de Sidi Bel-Abbes. Cette eau est très chargée en, particulier en MES dont 60% représentent des MO. Les résultats sont déduit des mesures de l'indice de permanganate (PI) en fonction des masses des métaux et de l'argile. La saturation de l'adsorption des MO est atteinte à partir de 1,538 mg (Cu^{2+} ou Cr^{3+}) et de 25 mg d'argile pour une eau diluée 3,3 fois. Ce résultat correspond à 9,38 mg de métal et 1,5 g d'argile par litre d'eau usée sans dilution.

phCr/bentonite est le meilleur système pour fixer les matières organiques (76,30%) des eaux usées de la ville de Sidi Bel-Abbes. Les systèmes Cu-Cr/bentonite et Cr/bentonite sont aussi intéressants avec des taux de 70 % environ. Le cuivre seul paraît sans effet sur la capacité adsorbante de la bentonite ($\sim 58\%$ des MO). L'adsorption des MO, en monocouche sur Cr/bentonite et phCr/bentonite, est ajustée seulement au modèle de Freundlich ($K_F = 1,942$ et $2,142$). La capacité maximale d'adsorption (q_m) des MO sur le système Cu-Cr/bentonite est $181,65 \text{ mg/g}$.

Un traitement de l'eau usée a été réalisé avec les sels CrCl_3 et CuCl_2 seuls. Avec 9,38 mg de métal par litre d'eau usée brute le taux d'abattement des matières organiques (MO) est respectivement 65,72 % avec CuCl_2 et 72,3 % avec CrCl_3 . Ce dernier est meilleur par rapport aux systèmes Cu-Cr/bentonite et Cr/bentonite et même par rapport aux coagulants classiques AlCl_3 et FeCl_3 . Quant au CuCl_2 , il est plus efficace pour éliminer les MO par rapport à l'argile seule.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- 1) A. Maoui, *Synthèse d'un catalyseur à base de bentonite pontée au chrome*, Thèse de magister, Sidi Bel Abbès, 1994.
- 2) K. Bahranowski, M. Gasiór, A. Kielski, J. Podobiski, E. M. Serwicka, L. A. Vartikian et K. Wodnicka. *Copper-doped alumina-Pillared montmorillonites as catalysts for oxidation of toluene with hydrogen peroxide*. *Clay minerals*, **34**, 79-87, 1999.
- 3) P. Ravinoranathan, P. Malla, P. B. Komameni, S., Roy. R. *Catal. Lett.* , **6**, 401-408, 1990.
- 4) K. A. Carrado, A. Kostapapas, S. L. Suib, R. W. Coughlin. *Physical and chemical stabilities of pillared clay containing transition metal ions*. *Solid. State Ionics*, **22**, 117-125, 1986.
- 5) F. Morsli. *Choix d'un système d'épuration des eaux usées de l'oued de Saida. Nouvelle approche du traitement de ces eaux par la combinaison: bentonite-polyhydroxyaluminium*. Thèse de magister, 1998.
- 6) H. Belhadi. *Traitement des eaux usées de l'oued Mekerra par la bentonite modifiée par des monométaux: Al, Fe, Cu et leurs polymères*. Thèse de magister, 1999.
- 7) Z. Meçabih. *Traitements des eaux usées de l'oued Mekerra par la bentonite modifiée par des bimétaux Fe-Al, Fe-Cu, Al-Cu et leurs polymères phFe-phAl, phFe-phCu, phAl-phCu*. Thèse de magister, 1999.
- 8) J. Mering, *gonflement, dispersion et hydratation des argiles*, Ints – Nation, de recherche chimique appliquée, France, *bull. Gr. Fr. Argiles*, **14**, 115 – 123, 1978.
- 9) C. Vanree, F.A. Weststrate, C.G. Meskers et C. N. Bremmer, *Dessing aspects and permeability testing of natural clay and bentonite liners*, *géotechnique*, **42**, 1992.
- 10) H. Van. Damme, F. Bergaya et L. Gatinéau. *contraintes structurales sur la réactivité dans les argiles et les solides très divisés*. *J. chim. phys*, **84** N°9, 1075-1082, 1987.
- 11) I. Suratman. *Contribution à l'étude de la cinétique de la stabilisation du gonflement des argiles*. Thèse de Docteur –Ingénieur France, **241**, 1985.
- 12) C. De La Calle, H. Sequet et H. Pezerat, *Glissement de feuillets accompagna certains échanges cationiques dans les monocristaux de vermiculites*, *Bull. argiles . Fr* , **27** – 113, 1975 .



- 13) S. Cailler, S. Henin et M. Rautureau. *Minéralogie des argiles*, Masson et C^{ie}, tomes I et II, Paris 1982.
- 14) J. Sterk, *Synthesis and properties of titanium oxide cross linked montmorillonite*, *Clays and clay minerals*, **34 n° 6**, 658-664, 1986.
- 15) Mabillot, *Le forage d'eau, guide pratique*, Edition Eyrolles, 78-94, 1971.
- 16) M. Robert, *Principe de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons X*, *Ann. Agron.*, **26**, 4, 363, 399, 1975.
- 17) C. Garacia et P. Parigot, *Boues de forages*, Edition technique, France, 188, 1986.
- 18) R.J. Lopez, *Bentonite and coal waste transformation*, *Fuel and Energy Abstrat*, **36** Issue 4, 1995.
- 19) W. Barru, *Bentonite agglomerates, technique et documentation*, France, 1985.
- 20) Y. C. Chiu, L. N. Huang, C. M. Uang et J. F. Huang. *Determination of Cation Exchange capacity of clay Minerals by Potentiometric Titration Using Divalent Electrode*, *Colloids and Surfaces*, **46**, 327- 337, 1990.
- 21) G. M. Brindley et R. E. Semplels. *Préparation and properties of some hydroxylaluminium beidellites* *Clays and clay minerals*, **12**, 229-237, 1977.
- 22) C. H. Mauguim. *Bull. Soc. Fr. Min. Crist*, **51**, 285, 1928.
- 23) C. H. Mauguim. *Bull. Soc. Fr. Min. Crist*, **53**, 279, 1930.
- 24) S. B. Hendriks. *Zeit crist*, **71**, 296, 1929.
- 25) J. Mering, *Smectites*, In . *Soil components*, Giesekink Edition, Springer, verlag, Berlin, **2**, 1975.
- 26) D. Tessier, *Etude Expérimentale de l'organisation des matériaux du sol*, INRA, PARIS, 1984.
- 27) K. Bahranowski, J. Janas, T. Machej, E. M. Serwicka et L. A. Vartikian. *Vanadium doped titana-pillared montmorillonite clay as catalyst for selective catalytic reduction of NO by ammonia*. *Clay Miner*, **32**, 665-672, 1997.



- 28) S. Kacha, *Valorisation des bentonites algériennes, application au traitement des eaux résiduaires de l'industrie textile*, Thèse de magister, 1994.
- 29) D. Haffad. *Valorisation des bentonites Algériennes. Application au raffinage du sucre - roux*. Thèse de magister, Sidi Bel Abbes, 1991.
- 30) G. Didier. *Gonflement cristallin et macroscopique des montmorillonites sa révision*, Thèse de docteur-ingenieur. France, **110**, 1972.
- 31) S. M. Bradley, R. A. Kydd, R. Yamdagni, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **413**, 1990.
- 32) T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou and S. D. Landau. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, **4783-4785**, 1985.
- 33) H. Van Damme and J. J. Fripiat, *A Fractal Analysis of Adsorption processes by pillaring swelling*, *J. Chem. Phys.*, **82**, **2785-2789**, 1985.
- 34) J. J. Fripiat et H. Van Damme. Materials Research Society, 1986.
- 35) R. Youillaux, P. Salvador, C. Vandermeersche et J. J. Fripiat. *Is. J. chem*, **6**, **337**, 1968.
- 36) J. Hougardy, W. E. Stone et J. J. Fripiat. *J. Chem. Phys.*, **64**, **3840**, 1976.
- 37) J. J. Fripiat, J. Cases. M. François et M. Letellier. *J. coll. Int. SC*, **89**, **378**, 1982.
- 38) R. E. Grim and N. Guven. Elsevier, Amsterdam, 1978.
- 39) L.G. Shultz, *Lithium and potassium absorption, Clay and clay minerals*, **17**, **115 - 149**, 1969 .
- 40) R. M. Barrer. Hydrothermal Synthesis of zeolites. Academic press, 1982.
- 41) F. Mokhtari. *Synthèse et caractérisation d'argiles pontées à l'Aluminium et au titane*. Thèse de magister, 1991.
- 42) T. J. Pinnavaia, *Science*, **220**, **365**, 1983.
- 43) E. F. Vansant et J. B. Uyrterhoaven, *clay and clay miners*, **10**, **81**, 1973.
- 44) F. Annabi. Bergeya, M. I. Cruz, L. Gatineau et J. J. Fripiat. *Clay Miner*, **15**, **225**, 1980.



- 45) H. Van Damme, M. Crespin, F. Obrecht, M. I. Cruz et J. J. Fripiat. *J. Colloid Interf. Sci.*, **66**, **43**, 1987.
- 46) P. G. Slade et M. Raupach. *Clay and Clay Miner.*, **30**, **297**, 1982.
- 47) J. E. Brydon-Kodama. *Am. Miner.*, **51**, **875**, 1966.
- 48) D. D. Carstea. *Clay and Clay Miner.*, **16**, **231**, 1968.
- 49) J. Shabtai, N. Frydman and R. Lazar, *Proc 6th int Congr Catalysis, London, the chemical society*, **660**, 1977.
- 50) J. Shabtai, *chim ind (MILAN)*, 1979.
- 51) R. M. Barrer. *Hydrothermal Synthesis of zeolites*. Academic press, 1982.
- 52) Vieira Coelho, G. Poncelet, *Pillared Layered Structures*, Elsevier Appl. Sci., in I. V. Mitchell (Editor), **185**, 1990.
- 53) P. B. Malla, P. Ravindranathan, S. Komarneni, R. Roy, *Intercalation of copper metal clusters in montmorillonite*, *Nature*, **351**, **555-557**, 1991.
- 54) S. Yamanaka and G. W. Brindley, *Clays and clay minerals*. **26**, **21-24**, 1978.
- 55) S. Yamanaka and G. W. Brindley, *Clays and clay minerals*. **27**, **119-124**, 1979.
- 56) E. M. Farfan Torres, E. Sham, P. Grange. *Pillared clays: preparation and characterization of Zirconium pillared montmorillonite*, *Catal Today*, **15**, **515-526**, 1992.
- 57) A.V. Coelho and G. Poncelet, *Gallium, aluminium, and mixed gallium-aluminium, pillared montmorillonite, preparation and characterization*. Elsevier. App. Cat. Sci., **77**, **303-314**, 1991.
- 58) M. Sychev, V. H. de Beer, R. A. Van Santen, R. Prihod'ko, V. Goncharuk, *Some Aspect of The Preparation and Catalytic Activity of Chromia Pillared Montmorillonite*, *Studies of surface science and catalysis*, **84**, **267-274**, 1994.
- 59) S. M. Bradley, R. A. Kydd, R. Yamdagni, *Magn. Res. Chem.*, **28**, **746-750**, 1990.
- 60) M. Slaughter et J. H. Milne. *Clay and clay min.* **7**, **114-124**, 1960.



- 61) M. J. shem et C. I. Rich. *Soil Science Amer. Society Proceedings*, **26**, 33-36, 1962.
- 62) S. Moreno, R. Sun Kou, R. Molina and G. Poncelet. *Al-, Al, Zr-, and pillared Montmorillonites and Saponites : Preparation, Characterisation and Catalytic Activity in Heptane Hydroconversion*, *Journal of Catalysis*, **182**, 174-185, 1999.
- 63) A. Pusino, G. Micera, C. Gessa et S. Petretto. *interaction of dictofopand diclofop methyl with Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} saturated montmorillonite clay and clay minerals*. **37.N°6**, 558-562, 1989.
- 64) F. Fiessinger et J. L. Bersillon. *Prépolymérisation de l'hydroxyde d'Aluminium pour la coagulation des eaux*, *Tribune du cebedeau*, **339**, 51-67, 1977.
- 65) J. D. Hem et C. E. Roberson, *form and stability of aluminium hydroxyde complexes in dilute solution*, U.S. Geol. Survey water – supp, paper, **A**. 1972.
- 66) J. FIJAL. *Physico-Chemical studies of the structure of Fluor-hydroxy and hydroxyaluminium of smectites*. *Mineralogia Polinica*, **19. N°1**, 41-63, 1988.
- 67) J. Y. Bottero, J. N. Cases, F. Fiessinger et J. E. Poirier, *Studies on hydrolyzed aluminium chloride species – 1, Nature of aluminium species and composition of aqueous solutions*, *J. Phys. Chim*, **84**, 2933 – 2939, 1980.
- 68) J. Y. Bottero, J. N. Cases, J. P. Marchall, J. E. Poirier et F. Fiessinger, *^{27}Al studies of partially neutralized dilute solutions of aluminium chloride*, *Bull, soc, chim, Fr*, (**11 – 12** . Pt . 1), 439 – 444 , 1982.
- 69) T.J. Pinnavaia, Tzou Ming – Shin, S. D. Landau, Raythatha, et H. Rasik, *On the pillaring and delamination of smectite clay catalysis by polyoxocations of aluminium*, *J. Molecular catalysis*, **27**, 195 – 212 , 1984.
- 70) M. F. Edeline, *L'épuration physico – chimique des eaux : théorie et technique*, Edition Cebedoc, sprl, Liège, 1998 .
- 71) N. Bjerrum. *ph. D ; dissertation*, Copenhagen, 1908.
- 72) R. W. Kolczkowski et R. A. Plane. *Inorg. Chem.* ,**3**, 322, 1964.
- 73) J. E. Finholt, M. E. Thompson et R. E. Connick. *Inorg. Chem.* **20**, 4151, 1981.

- 74) H. Stunzi et W. Marty. *Inorg. Chem.*, **22**, 2145, 1983.
- 75) M. Thompson et R. E. Connick. *Inorg. Chem.*, **20**, 2279, 1981.
- 76) J. Ambroise. *Elaboration des liants pouzzolaniques à moyenne température, étude de leurs propriétés physico chimique et mécaniques*. Thèse doctorat LYON, 1984.
- 77) G. B. clay minerals groupe of the mineralogical soc, *Clay mineral bull*, **n°2**, 1984.
- 78) M. Evan. *D. M. C nature LONDON*, **162**, 199, 1984.
- 79) D. E. W. Vaughan. *Pillared clays- a hisorical perspective. Catal. Today*, **2**, 187-198, 1988.
- 80) T. A. Wolfe, T. Demirel et E.R.Bauman. *Adsorption of organic pollutant on montmorillonite treated with amines*. *Journal WPCF*, **58.N°1**, 86-77, 1986.
- 81) G. J. J. Bartley, R. Burch, *Appl. Catal*, **28**, 209-221, 1986.
- 82) D. E. W. Vaughan. *Pillared clays- a hisorical perspective. Catal. Today*, **2**, 187-198, 1988.
- 83) K. Bahranowski, R. Dula, M. Labanowska et E. M. Serwicka. *ESR study of Cu centers supported on Al-, Ti, and Zr-pillared montmorillonite clay. Appl. Spectro.*, **50**, 1439-1445, 1996.
- 84) S. Moreno, R. Sun Kou et G. Poncelet. *Hydroconversion of Heptane over Pt/Al-Pillared Montmorillonites and Saponites, Journal of Catalysis*, **162**, 198-208, 1996.
- 85) K. Bahranowski, M. Gasior, A. Kielski, J. Podobinski, E. M. Serwicka, L. A. Vartikian et K. Wodnicka. *Physico chemical characterization and catalytic properties of copper doped alumina pillared montmorillonite. Clays clay miner*, **46**, 98-102, 1998.
- 86) K. Bahranowski, R. Dula, R. Grabowski, B. Swierkosz, E. M. Serwicka et K. Wcislo. *Vanadium containing pillared montmorillonites as catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. Europacat abstract volume, Maastricht, II*, 210, 1995.
- 87) E. M. Farfan Torres, E. Sham, P. Grange. *Pillared clays : preparation and characterization of Zirconium pillared montmorillonite, Catal Today*, **15**, 515-526, 1992.

- 88) A. Matrode Bashi. Préparation et propriétés physico chimiques d'uns montmorillonite zirconium. Thèse. Doctorat. Univ de Montpellier. 1985.
- 89) T. A. Wolfe, T. Demiral et E. R. Baumann. *intéraction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants, clay and clay minerals* . **33 N°4**, 301-311, 1985.
- 90) T. A. Wolfe, T. Demirel et E.R.Bauman. *Adsorption of organic pollutant on montmorillonite treated with amines* . Journal WPCF, **58.N°1**, 86-77, 1986.
- 91) J. F. Lee, M. M. Motland, C. T. Chiou, D. E.Kille et S. A. Boyd. *Adsorption of benzen, toluene and xylene by two tetramethyl amonium smectites having different charge densities* . *Clays and Clay minerals*, **38.N°2**, 113-120, 1990.
- 92) A. Bellaloui, D. Plee, P. Meriaudeau, *Appl. Catal.*, **L7**, 63, 1990.
- 93) 93/ T. N. Keeran, R .Srinivasan et H. S. Fogles. *Dioxon sorption by hydroxylaluminium treated clays*. *Clay and clay minerals*. **37 N°5**, 487-492, 1989.
- 94) Danyun Liand, A. Scala et Yi Hua Ma, *Adsorption and characterization of Base , treated piklared clays*. *Adsorption*, **2**, 227-235, 1996.
- 95) P. Duchaufour, *Précis de Pédagogie*, ed. Masson Paris, 1974.
- 96) S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc*, **60**, 309, 1938.
- 97) B. Khoumeri, *Etude de la texture de solides poreux, non poreux et microporeux par adsorption d'azote*, D. E. A U. S. T. L Montpellier, 1990.
- 98) E. P. Barret, L. G. Joyner, P. H. Halanda, *J. Am. Chem. Soc*, **73**, 373, 1951.
- 99) J. J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli, *Chimie physique des phénomènes de surfaces*, Masson et Cie, 1971.
- 100) K. Bahranowski, R. Dula, M. Labanowska and E. M. Serwicka, *Applied Spectroscopy*, Vol. **50**, N°11, 1439 – 1445 ,1996.
- 101) A. Z. Bouyakoub, H. Hiereche et S. Kacimi, *caractérisation de la bentonite pontée par le chrome*, 7^{ème} Journée Algérienne de Catalyse, Tlemcen, 29-30 octobre, 2000.

- 102) NORME FRANCAISE, Détermination de L'oxydabilité Au Permanganate de Potassium (indice de permanganate), NF T90 012, IN: Recueil de Normes Françaises : qualité de l'eau, Ed. AFNOR, 314-319, 1994.
- 103) A. Z. Bouyakoub, H. Hiereche et S. Kacimi, *treatment of waste water by chromium, chromium-manganese pillared clay*, 1^{er} Séminaire Méditerranéen sur l'Eau et l'Environnement, Constantine, 5-6 juin, 2000.
- 104) NORME FRANCAISE, Détermination des matières en suspension, NF T90 105, IN: Recueil de Normes Françaises : qualité de l'eau, Ed. AFNOR, 273-277, 1994.
- 105) NORME FRANCAISE, Détermination de la demande chimique en oxygène, NF T90 101, IN: Recueil de Normes Françaises : qualité de l'eau, Ed. AFNOR, 472-478, 1994.
- 106) NORME FRANCAISE, Détermination de la demande biochimique en oxygène, NF T90 103, IN: Recueil de Normes Françaises : qualité de l'eau, Ed. AFNOR, 647-651, 1994.
- 107) NORME FRANCAISE, Dosage des nitrates et des nitrites : méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire, NF T90 012, IN: Recueil de Normes Françaises : qualité de l'eau, Ed. AFNOR, 314-319, 1994.
- 108) NORME FRANCAISE, Dosage des orthophosphates, des polyphosphates, et des phosphores total (méthode par spectrométrie), NF T90 023, IN: Recueil de Normes Françaises : qualité de l'eau, Ed. AFNOR, 356-366, 1994.
- 109) NORME FRANCAISE, Dosage de l'azote Kjeldahl, NF T90 110, IN: Recueil de Normes Françaises : qualité de l'eau, Ed. AFNOR, 515-521, 1994.



ANNEXES



1/ Vitesse de décantation des colloïdes

$$V_0 = g / 18\mu (\rho_s - \rho_l) d^2$$

Ou g : accélération de la pesanteur

μ : viscosité dynamique

ρ_s, ρ_l : masses volumiques de la particule et du fluide

d : diamètre de la particule

2/ Capacité d'échange cationique (CEC)

CEC = milliéquivalents de cation échangeable/100g d'argile

$$= \text{m.e.q de Na}^+ \text{ échangée} / 7,4\text{g}$$

$$= 0.6756756.1000 / 7,4 = 675,6756 / 7,4 = 91,3075 \text{ meq/100g d'argile}$$

$$\text{CEC} = 0,913075 \approx 0,90 \text{ meq / g.}$$

On peut déterminer une autre grandeur : La densité de charge (d_{Na^+}) par maille.

$$\text{CEC} = 0,90 \text{ m.e.q/ g c'est à dire } (0,90.10^{-3}) (6,02.10^{23}) \text{ ions}$$

$$= 5,478.10^{20} \text{ ions Na}^+.$$

$$\text{Donc } d_{\text{Na}^+} = 5,42.10^{20} \text{ ions Na}^+.$$

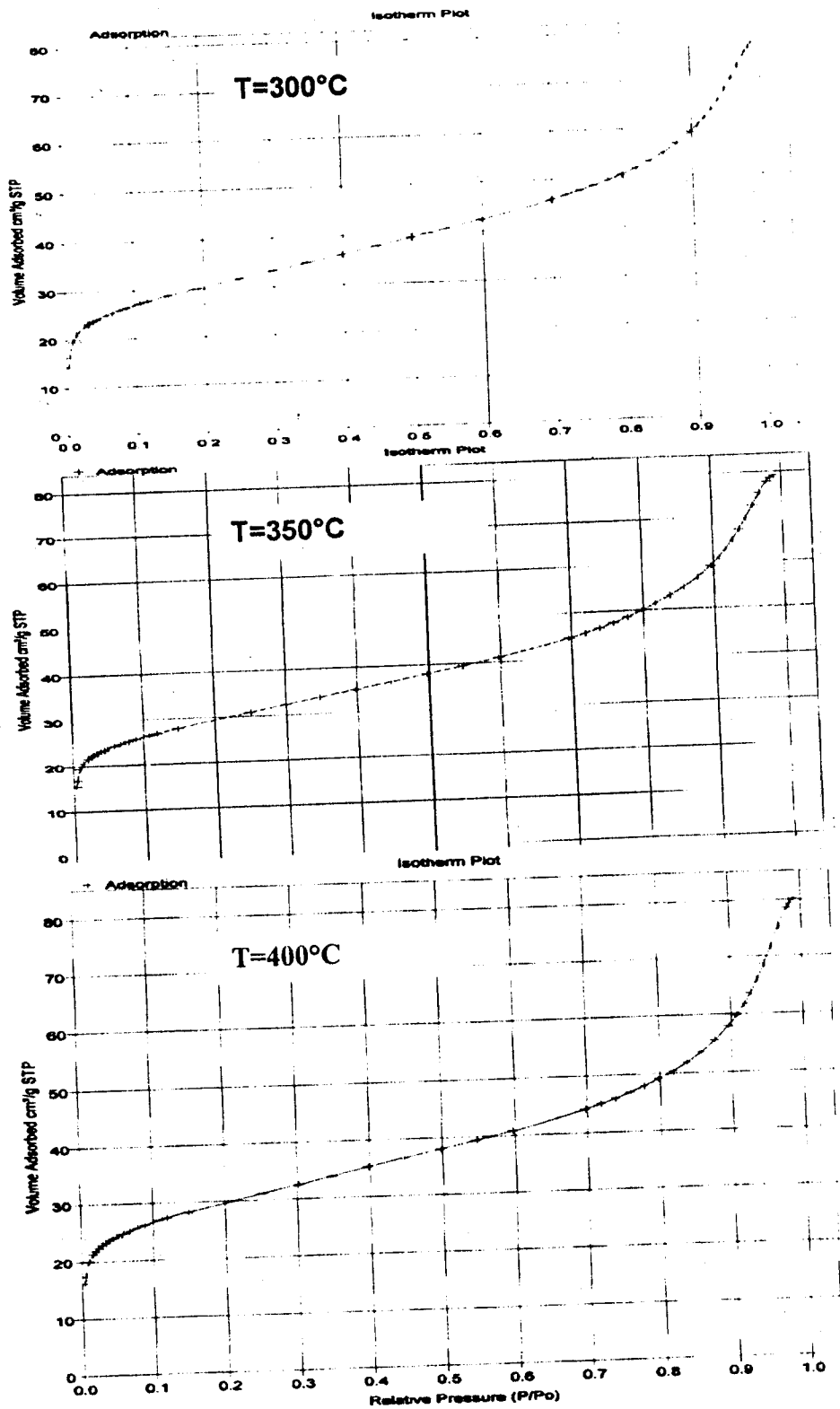


Figure 1 : isothermes d'adsorption de la bentonite purifiée et modifiée par le pHCr et calcinée sous air

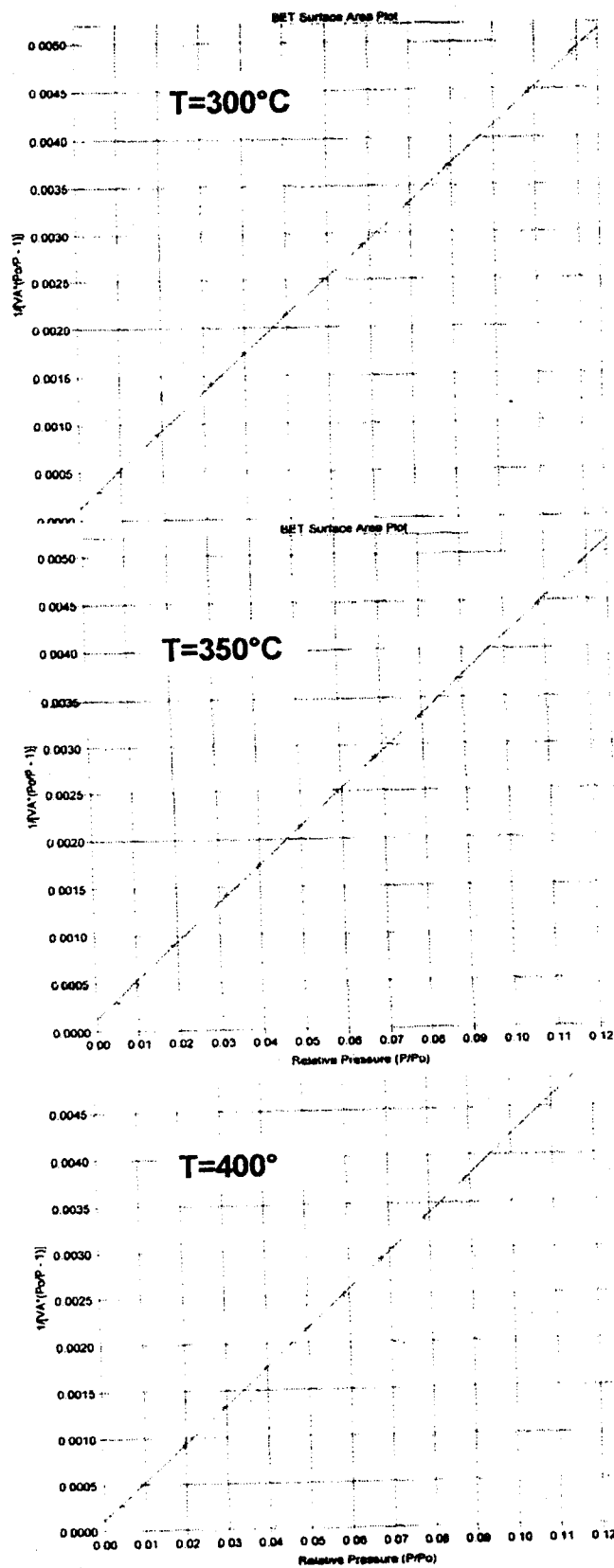


Figure 2: calcul des surfaces BET : de la bentonite purifiée et modifiée par le PhCr et calcinée sous air

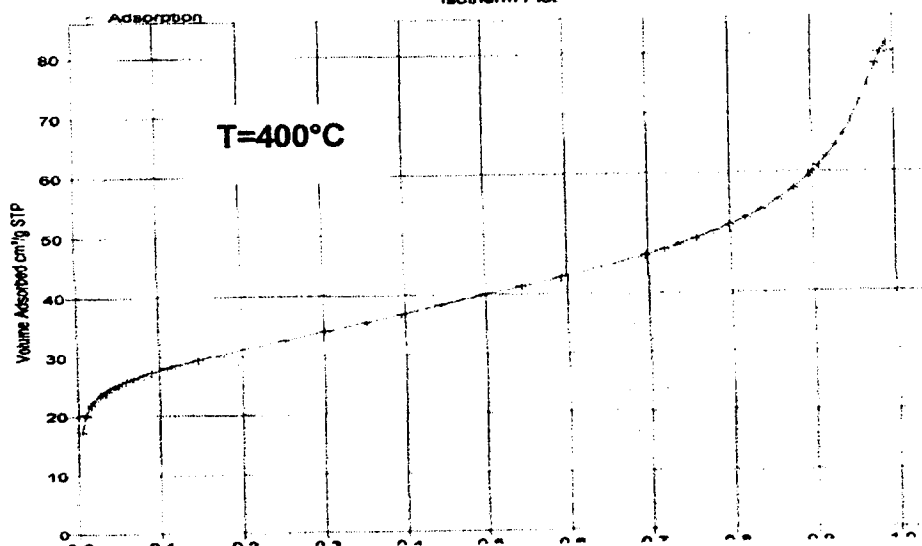
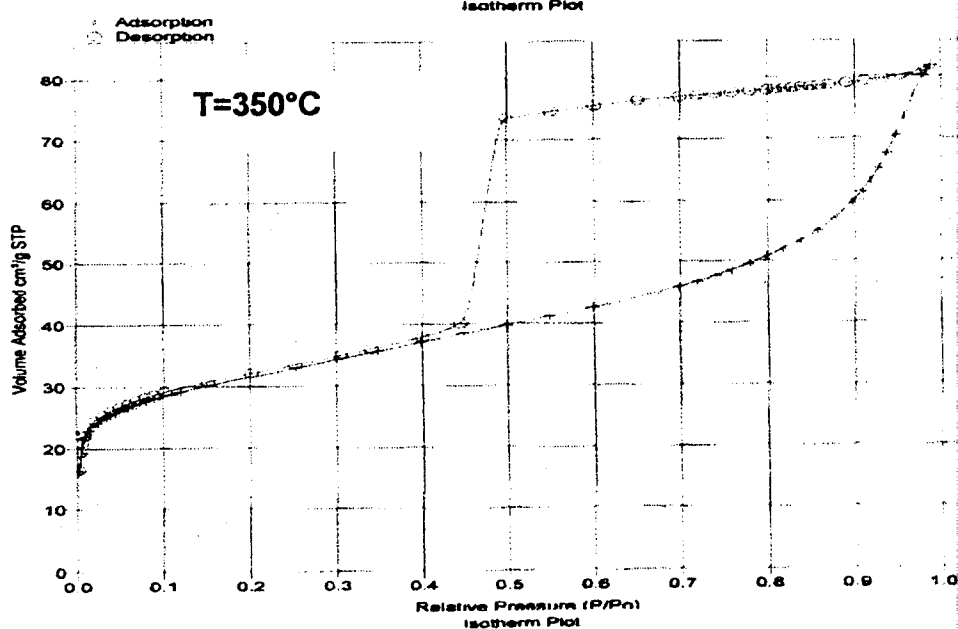
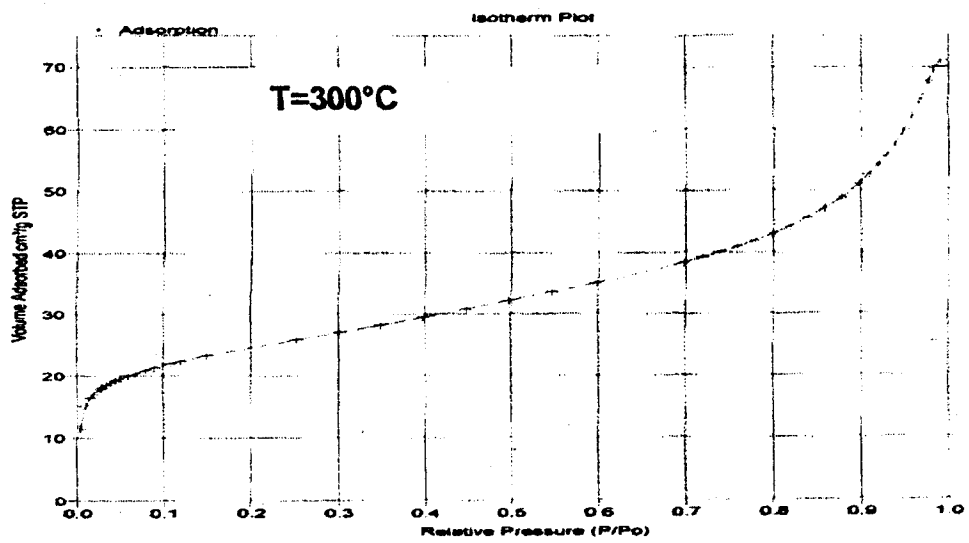


Figure3 : isothermes d'adsorption de la bentonite modifiée par le Cu et calcinée sous air

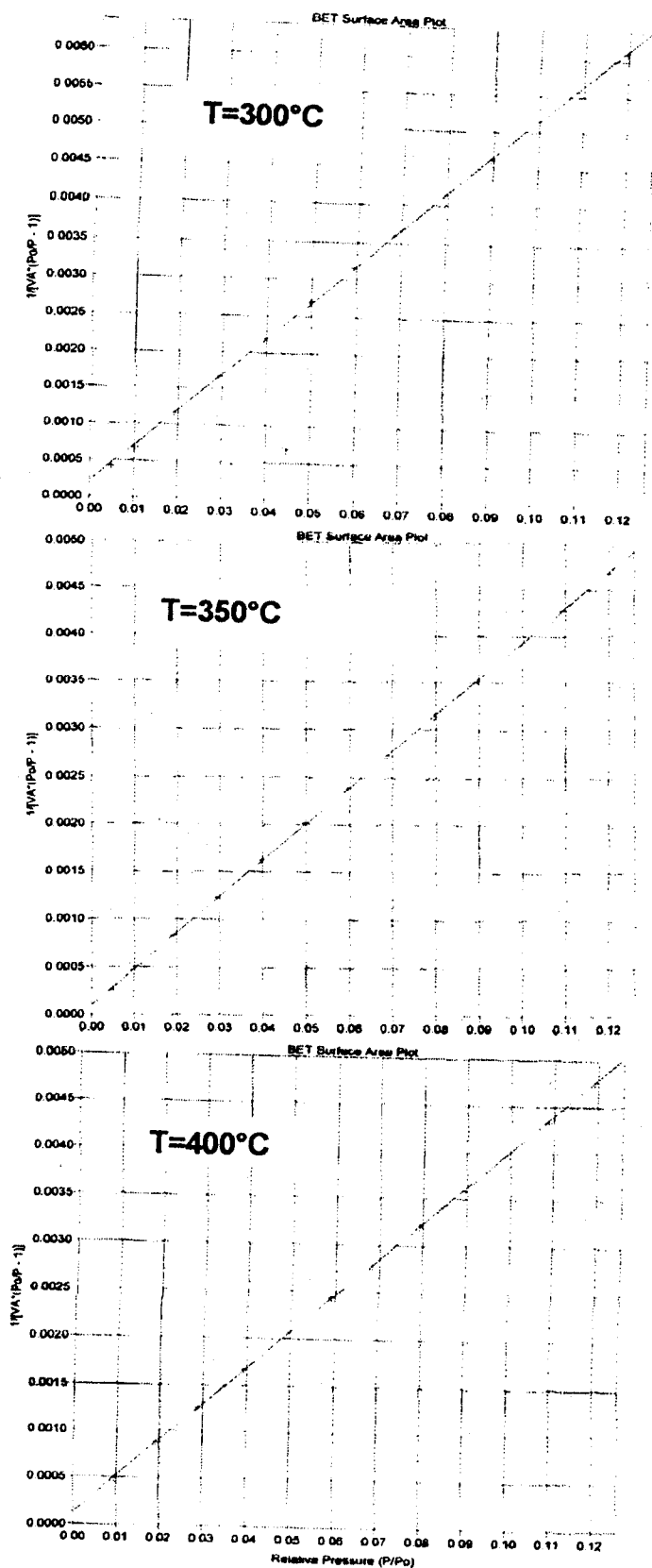


Figure 4: calcul des surfaces BET de la bentonite modifiée par le Cu calcinée sous air

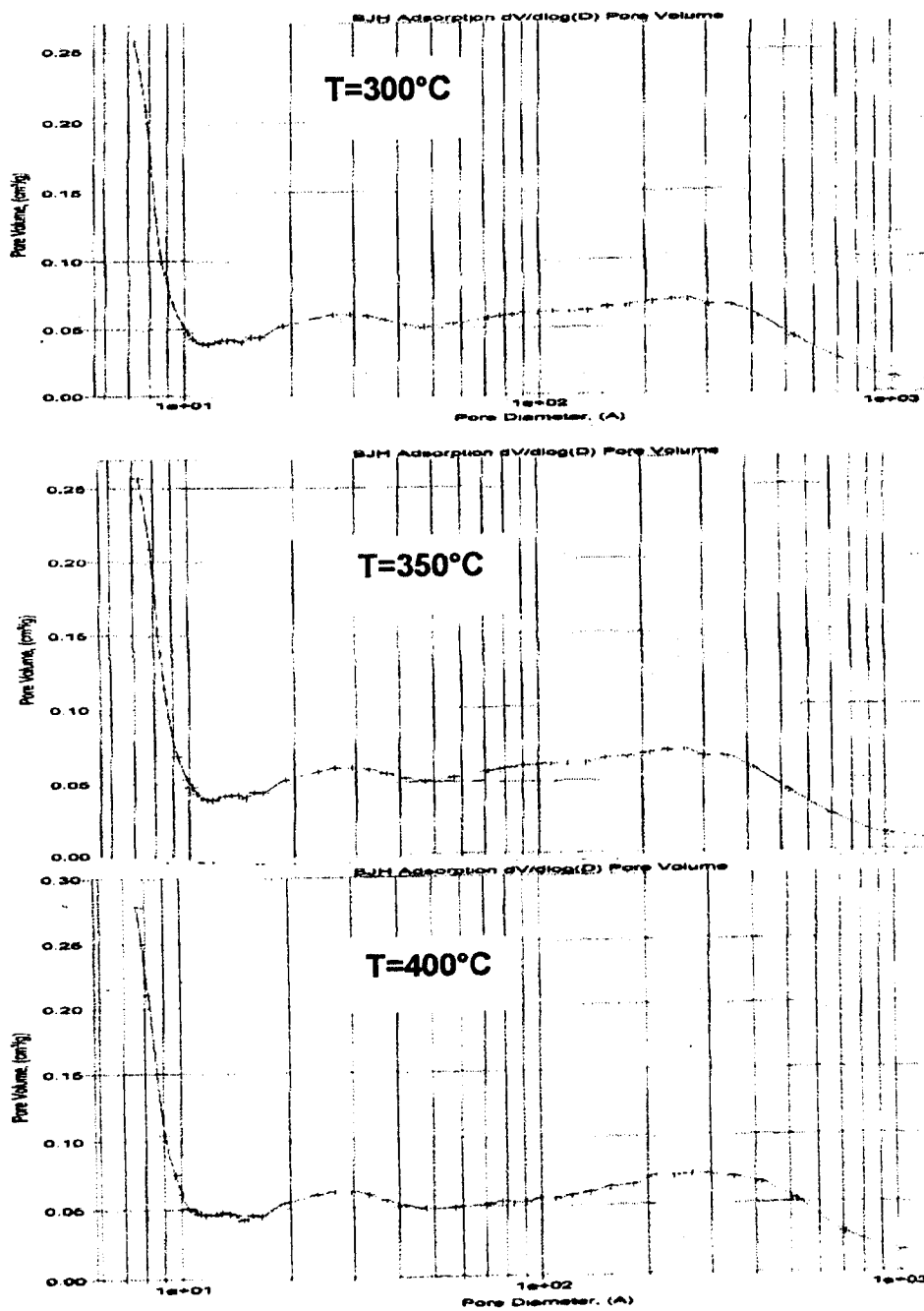


Figure 5 : Distribution poreuse de la bentonite purifiée et modifiée au PhCr à différentes températures de calcination

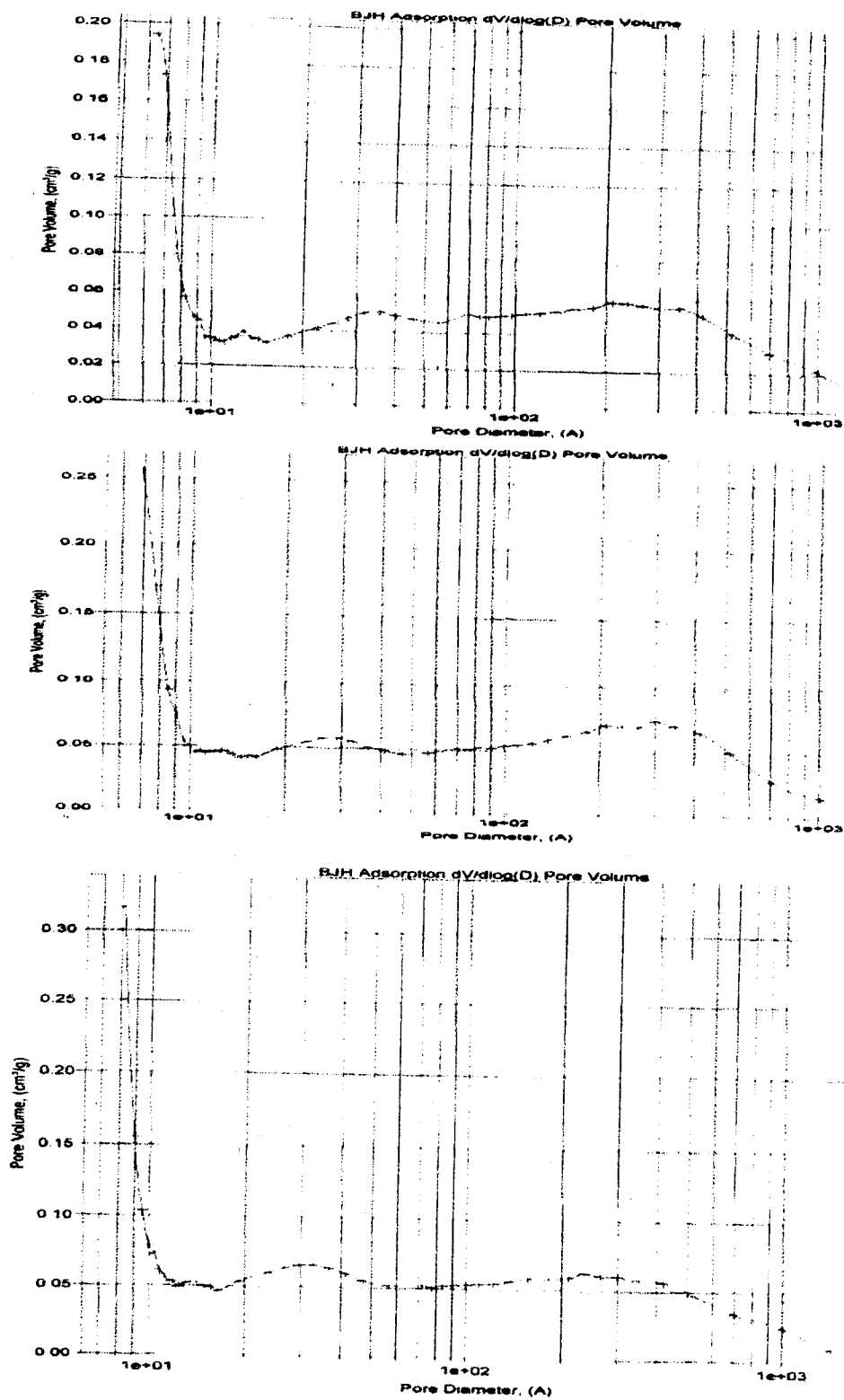


Figure 6 : Distribution poreuse de la bentonite modifiée par le Cu à différentes températures de calcination

4/ Détermination de l'oxydabilité au KMnO_4 (PI) [102]

Mode opératoire

Prélever une prise d'essai d'eau de 25ml, s'il s'agit d'une eau usée brute sans traitement, il faut diluer 20 fois l'échantillon (25 ml dans 500 ml d'eau distillée) par contre, si l'eau brute est traitée par l'un des réactifs de coagulation-floculation, le surnageant dans ce cas est dilué 10 fois (25 ml dans 250 ml d'eau distillée).

- Transférer la prise d'essai dans le récipient d'essai (tube à essai) .
- Ajouter 5 ml plus ou moins 0.05 ml d'acide sulfurique : $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=2 \text{ mol/l}$ et mélanger en agitant doucement .
- Placer le récipient dans le bain d'eau, pendant 10 min plus ou moins 2 min.
- Ajouter 5 ml plus ou moins 0.05 ml de solution de permanganate de potassium à 2 mmol/l et démarrer le chronométrage.
- Après 10 min plus ou moins 15 secondes, ajouter 5 ml plus ou moins 0.05 ml de la solution d'oxalate de sodium à 5 mmol/l, et attendre que la solution se décolore.
- Titrer pendant que la solution est encore chaude avec la solution de permanganate de potassium à 2 mmol/l jusqu'à l'apparition d'une coloration rose pale persistante pendant encore 30 secondes.
- Noter le volume de solution de permanganate consommé, soit V_1 .

Essai à blanc

- Un essai à blanc est effectué en parallèle avec le même mode opératoire, mais en remplaçant la prise d'essai par 25 ml d'eau distillée.
- Noter le volume de solution de permanganate consommé, soit V_0 .
- Observer la solution obtenue pour le titrage de la solution de permanganate :
 - Ajouter 5 ml plus ou moins 0.05 ml d'oxalate de sodium ;
 - Titrer avec la solution de permanganate (2 mmol/l), jusqu'à l'apparition d'une coloration rose pale persistante pendant environ 30 secondes ;

- Noter le volume de solution de permanganate consommé, soit V_2 .

5/ Détermination de la matière en suspension (MES) [104]

Mode opératoire

Laver le disque filtrant avec de l'eau distillée, le sécher à $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ jusqu'à une masse constante, on laisse refroidir en dessiccateur on le pèse à 0,1 mg près (M_0), le filtre est placé dans l'équipement de filtration, le dispositif d'aspiration ou de pression est mis en marche, ensuite l'échantillon est versé progressivement sur le filtre jusqu'à ce que le récipient soit vide. Ce dernier est rincé avec 10ml environ d'eau distillée qui passera dans le filtre.

Le filtre est mis à nouveau dans l'étuve pour séché à $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ puis il est refroidit au dessiccateur et pesé à 0,1mg près (M_1).

Détermination de la DCO [105]

Mode opératoire

Introduire dans l'appareil à reflux, 10ml de la prise d'essai.

Ajouter 5ml de la solution de bichromate de potassium et quelques granules régulateurs d'ébullition.

Ajouter lentement et avec précaution, 15ml d'acide sulfurique-sulfate d'argent, en refroidissant la fiole sous l'eau courante froide.

Relier le réfrigérant à la fiole , et porter à ébullition à reflux pendant 2 heures.

Laisser refroidir et laver les parois interne du réfrigérant à l'eau distillée.

Débrancher le réfrigérant de la fiole, compléter à environ 75ml avec de l'eau et refroidir à température ambiante.

Titrer l'excès de bichromate avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence de 1 ou 2 gouttes de la solution d'indicateur à la ferroïne.

Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc parallèlement à la détermination avec le même mode opératoire mais en remplaçant la prise d'essai par 10 ml d'eau distillée.

Expression de résultats

La demande chimique en oxygène DCO, exprimée en mg / l, est donnée par la formule :

$$DCO = \frac{8000c(V_1 - V_2)}{V_0}$$

où :

c : la concentration en moles/l, de la solution de sulfate de Fe(II) et d'ammonium.

V_0 : le volume en ml, de la prise d'essai avant la dilution éventuelle.

V_1 : le volume en ml, de la solution de sulfate de Fe(II) et d'ammonium, utilisé pour l'essai à blanc.

V_2 : le volume en ml, de la solution de sulfate de Fe(II) et d'ammonium, utilisé pour la détermination.

6/ Détermination de la DBO₅ [106]**Mode opératoire**

Préparer l'eau de dilution soit à partir d'eau distillée ou de rivière.

Préparer l'échantillon pour l'essai.

Introduire l'échantillon à un volume connu dans une fiole jaugée, amener au volume à l'aide de l'eau de dilution et homogénéiser, tout en assurant un PH compris entre 6 et 8.

Remplir complètement un flacon d'incubation avec ce mélange et boucher hermétiquement afin qu'il ne reste aucune bulle d'air à l'intérieur.

Doser l'oxygène dissous dans le mélange.

Pratiquer un essai témoin en dosant l'oxygène dissous

Expression de résultats

La demande biochimique en oxygène DBO₅, exprimée en mg(O₂)/ l, est donnée par la formule :

$$F(T_0 - T_5) - (F - 1) (D_0 - D_5)$$

Où :

D_0 : la teneur en oxygène, exprimée en mg/l, de l'eau de dilution au moment de remplissage des flacons.

D_5 : la teneur moyenne en oxygène, exprimée en mg/l, de l'eau de dilution au bout de 5 jours d'incubation.

T_0 : la teneur en oxygène, exprimée en mg/l, de l'une des dilutions au moment de remplissage des flacons.

T_5 : la teneur en oxygène, exprimée en mg/l, de l'une des dilutions au bout de 5 jours d'incubation.

F : le facteur de dilution correspondant, exprimé sous la forme du rapport, entre le volume (V_1) de la fiole dans laquelle a été effectuée la dilution, et le volume (V_e) d'échantillon introduit dans celle-ci :

$$F = \frac{V_1}{V_e}$$

7/ Dosage des nitrites et des nitrates [107]

Mode opératoire

Préparation de la colonne de réduction

Remplir la colonne de réduction, de granules de cadmium cuivrés, en utilisant de petits tampons de laine de verre de verre à chaque extrémité.

Mise en route de l'appareillage

Monter l'ensemble instrumental, en respectant les instructions générales du constructeur de l'appareil, sans la colonne de réduction.

Plonger la sonde d'échantillonnage dans l'eau et les différentes tubulures dans les réactifs et mettre en marche la pompe.

Lorsque toutes les tubulures sont remplies, insérer la colonne de réduction.

Mettre en fonction l'enregistreur et le spectromètre et laisser l'ensemble atteindre l'équilibre. vérifier pendant cette période que la segmentation par l'air et le comportement du reflux des réactifs sont satisfaisants.

Préparation des solutions d'étalonnage et calibrage

Préparer juste avant emploi au moins cinq solutions d'étalonnage par dilution de la solution étalon de nitrate dont les concentration $c(N)$ couvrent la gamme des concentration en azote des échantillons à analyser.

Préparer au moins une solution étalon supplémentaire par dilution de la solution étalon de nitrite, dont la concentration en azote $c(N)$ est égale à celle de l'une des solution étalon préparées précédemment.

Mesure :

- Rincer chacun des récipients du répartiteur d'échantillon avec la solution qui lui est destinée : solutions d'étalonnage, blanc (eau), échantillons à analyser ;
- Charger le répartiteur d'échantillons dans l'ordre suivant :

Solutions d'étalonnage par ordre des concentrations croissantes ;

- 2 blancs ;
- 10 échantillons ;
- 1 blanc ;
- 10 solutions d'étalonnage ;
- Etc.

Exploitation des résultats :

- Tracer une courbe d'étalonnage en portant les absorbances obtenues pour chaque solution d'étalonnage, en fonction de la concentration $c(N)$, correspondante.
- La courbe doit être linéaire et passer par l'origine ;
- Déduire la concentration totale en azote nitreux et nitrique pour chaque échantillon à partir de la courbe d'étalonnage ;
- Pour le dosage des nitrates, calculer la concentration en azote nitrique en déduisant de la concentration totale en azote (nitreux + nitrique) $c(N)$, celle de l'azote nitreux déterminée soit selon la présente norme sans l'étape de réduction, soit selon la norme **NF T90-013**.



8/ Dosage des phosphates [108]

Mode opératoire

prise d'essai : en général, prélever une prise d'essai de l'échantillon de 50ml.

Si l'échantillon est chargé, prélever une prise d'essai de volume inférieur ou effectuer une dilution préalable.

Minéralisation : Introduire la prise d'essai, dans un ballon de 250 ml. Ajouter 5ml d'acide sulfurique concentré, et 5ml de la solution de sulfates de sodium. Porter à ébullition et évaporer jusqu'à disparition des fumées blanche. Poursuivrai ensuite le chauffage pendant 90mn. Reprendre le résidu avec de l'eau et rincer plusieurs fois de façon à obtenir au total 150ml de solution. Ajuster la PH entre 1,5 et 2,5 contrôler au PH mètre, avec la solution d'hydroxyde de sodium à 120g/l. Refroidir à température ambiante, filtrer si nécessaire, compléter à 120 ml avec de l'eau.

Dosage : Prélever 20ml de cette solution ou un volume inférieur de façon à ce que la quantité de phosphore dans cette n'excède pas 20 µg. Introduire dans une fiole jaugée de 25 ml. Effectuer le dosage spectrométrique par rapport au terme zéro de la gamme d'étalonnage comme indiqué, après avoir éventuellement ajuster au volume après l'ajout des réactifs.

Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions de minéralisation et de dosage en remplaçant la prise d'essai par de l'eau distillée.

Expression de résultats

La teneur en phosphore totale, C_3 , de l'échantillon, exprimée en mg(P)/l, est donnée par l'expression :

$$C_3 = K \cdot d_1 \cdot d_2 \cdot \frac{200}{V} (A_E - A_B)$$

où :

K : est pente de la courbe d'étalonnage, mg(P)/l et par unité d'absorbance.

d_1 : est le facteur de dilution éventuelle de l'échantillon avant minéralisation.

d_2 : est le facteur de dilution dû au prélèvements dans le minéralisât du volume utilisé pour le dosage.

V : est le volume, en ml , de la prise d'essai.

A_E : est l'absorbance de la solution d'essai spectrométrie.

A_B : est l'absorbance de l'essai à blanc.

9/ Dosage de l'azote [109]

Mode opératoire

prise d'essai : prélever une prise de l'échantillon d'au moins 50ml de façon à ce qu'elle contienne entre 0,2 et 20mg d'azote

Minéralisation : Introduire la prise d'essai, dans un ballon, muni d'un dispositif régulateur d'ébullition. Ajouter 1 gr de catalyseur, et le cas échéant un agent antimoussant. Ajouter 10ml d'acide sulfurique concentré. Placer un entonnoir sur le ballon avec la tige plongeant le col. Porter lentement à ébullition et évaporer jusqu'à disparition des fumées blanches. Forcer ensuite le chauffage pendant au moins 2h. laisser refroidir à température ambiante.

Distillation et dosage : Traverser si nécessaire dans l'appareil de distillation, la contenu du ballon ainsi que les eaux de rinçages. Introduire 50ml d'hydroxyde de sodium, admettre la vapeur qui assure l'entraînement de l'azote ammoniacal. Procéder au dosage de l'une des manières suivante :

- Dosage direct
- Dosage en retour

Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions de minéralisation et de dosage que pour la prise d'essai.

Expression de résultats

La teneur en azote, exprimée en mg(N)/ l, est donnée par l'expression :

$$\frac{(V_0 - V_2)c \times 1000 \times 14}{V}$$

où :

V_2 : est le volume, en ml, de solution d'hydroxyde de sodium, utilisé pour le dosage.

V_0 : est le volume, en ml, de solution d'hydroxyde de sodium, utilisé pour l'essai à blanc.

c : est la concentration, en mol/l, de la solution d'hydroxyde de sodium, utilisé pour le dosage.

V : est le volume, en ml, de la prise d'essai.

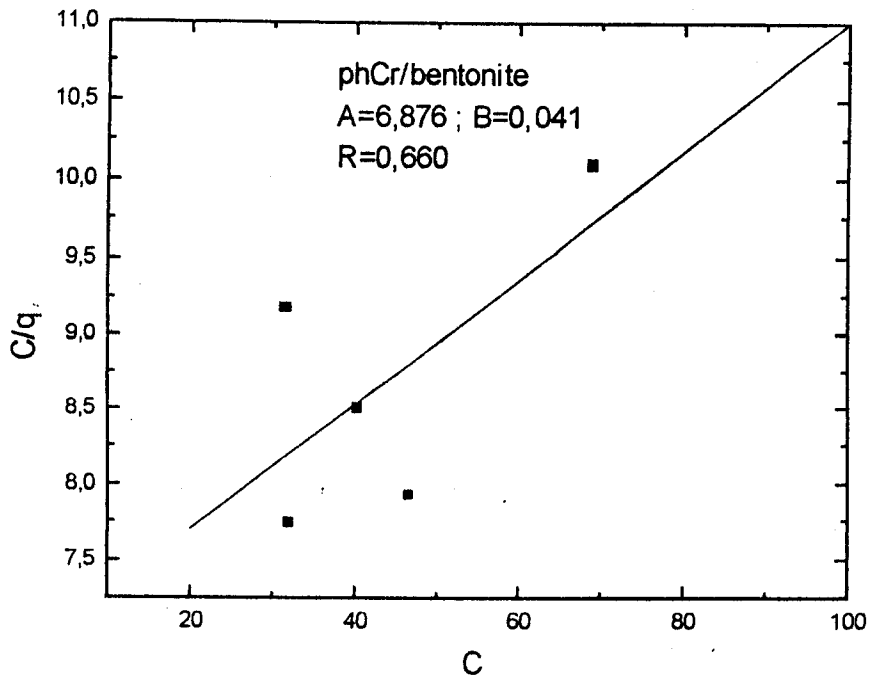


Figure 6 : Ajustement de l'adsorption des MO sur phCr/bentonite au modèle de Langmiur

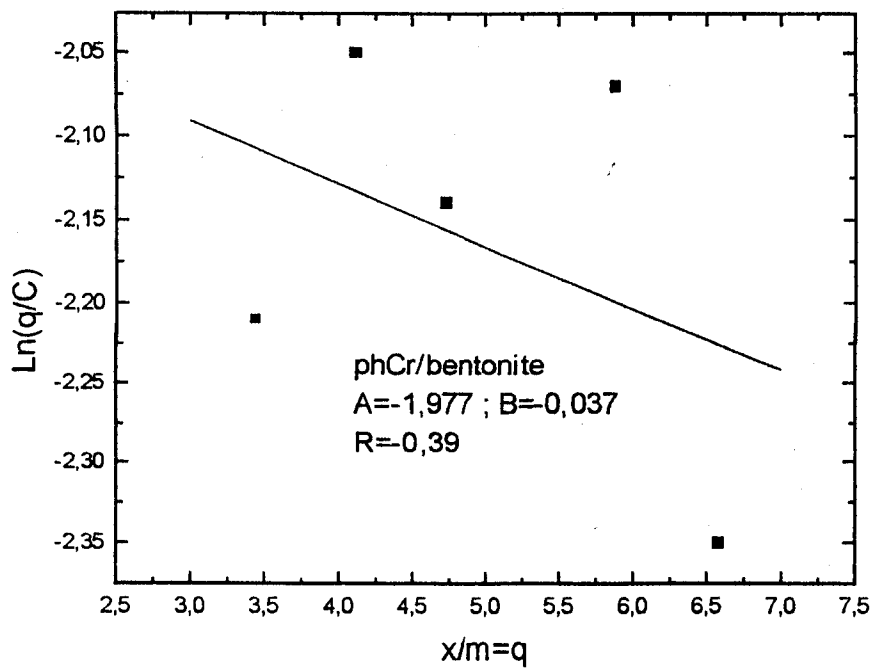


Figure 7 : Ajustement de l'adsorption des MO sur phCr/bentonite au modèle d'Elovich