REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Modification d'une argile Algérienne : Application industrielle

---

Présenté par

Cherfaoui Zakaria

Proposé et Dirigé par

Yous Radhia

Khaladi Razika

Promotion 2019

Remerciment

Le grand merci c'est à Dieu le très haut qui m'a aidé de réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'algérienne des eaux (ADE), sous la direction de madame Djezzar Souad.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, Mme yous Radhia, et Co-encadreur Madame khalladi Razika, Dr à l'université Yahia Faress de Médéa pour tous les efforts qu'elles ont consentis tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Leurs encouragements, leurs précieux conseils et la confiance qu'ils m'ont toujours témoignée ont été d'une grande aide.

Je tiens à remercier très sincèrement Mme Cherifi Hakima, Dr à l'Université de Yahia Fares de Médéa, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Hadidi Noureddine, Dr à l'Université de Yahia Faress de Médéa, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce jury.

Je remercie vivement madame Djezzar Souad chef de laboratoire Algérienne des eaux et toute l'équipe de laboratoire (ADE) Pour les aider et leur patience durant mon travail.

Enfin, J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A ma mère Bouzeffour Malika et à mon père Cherfaoui Said que Dieu les préserve,

A mon frère et ma sœur,

A mes meilleurs amis Abdou , Oussama et Ayoub,

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Zakaria

تلخيص :

يتعلق هذا العمل بإجراء دراسة تجريبية لامتصاص(II) Fe على عينة من الطين من منطقة مغنية. تم تعديل البنتونيت المستخدم بواسطة مادة Dodecyl Sodium Sulfate الفاعلة بالسطح ، ومن ثم من الضروري تعديل هذا الطين مع ثلاثة أنواع من البنتونيت المعدل (BM1، BM2، BM3) من كتلة مختلفة من SDS. في هذه الدراسة ، حققنا في قدرة امتصاص الحديد (II) على البنتونيت الخام والمعدّل.

تم تحسين شروط الامتزاز باستخدام برنامج JMP 7.0 Experiment Plan. لسرعة التحريك الثابتة ، تم إجراء التحسين من أجل العديد من المعلمات مثل الوقت ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة والتركيز الأولي للحديد والتركيز الأولي للدعم. تُستخدم القيم التي تم العثور عليها عن طريق التحسين لاحقًا لكتابة آلية الإدمصاص على البنتونيت الثلاثة المعدلة ، وتم الحصول على أقصى كمية ممتصة 73.11 ملغم / غرام باستخدام BM1 وتتبع الحركية نموذج الطلب الزائف الثاني. من ناحية أخرى ، يحاكي طرازا Langmuir و Freundlich الأيزوثرم في امتصاص الحديد.

الكلمات المفتاحية : البنتونيت. البنتونيت المعدل ؛ الامتزاز. الحديد، خطة الخبرة.

Résumé :

Ce travail porte sur une étude expérimentale d'adsorption du Fe(II) sur un échantillon argileux de la région de Maghnia. La bentonite utilisée a été modifiée par le tensioactif Dodécyle Sulfate de Sodium (SDS), il s'agit alors de modifier cette argile à trois types de bentonite modifié (BM1, BM2, BM3) de différentes masse de SDS. Dans cette étude, nous avons étudié le pouvoir d'adsorption du Fer(II) sur la bentonite brute et modifiée.

Les conditions d'adsorption sont optimiséesen utilisant le logiciel de plan d'expérience JMP 7.0. Pour une vitesse d'agitation fixée, l'optimisation est réalisée pour différents paramètres comme le temps, le pH, la température, la concentration initial du fer et la concentrationinitiale du support. Les valeurs trouvées par optimisation sont utilisées par la suite pour d'écrire le mécanisme d'adsorptionsur les trois bentonites modifiées. Une quantité maximale adsorbée 73.11 mg/g est obtenu avec BM1 et la cinétique suit le modèle du pseudo second ordre. D'autre part les modèles de Langmuir et de Freundlich simulent bien l'isotherme d'adsorption du fer.

Mot clés : bentonite ; bentonite modifiée ; adsorption ; Fer ; plan d'expérience ;

Abstrat :

This work concerns an experimental Fe (II) adsorption study on a clay sample from the Maghnia region. The betonies used has been modified by the surfactant Codicil Sodium Sulfate (SDS), it is then necessary to modify this clay with three types of modified betonies (BM1, BM2, BM3) of different mass of SDS. In this study, we investigated the adsorption capacity of Iron (II) on raw and modified betonies.

Adsorption conditions are optimized using the JMP 7.0 Experiment Plan software. For a fixed stirring speed, the optimization is carried out for various parameters such as the time, the pH, the temperature, the initial concentration of the iron and the initial concentration of the support. The values found by optimization are used later to write the adsorptive mechanism on the three modified betonies. A maximum adsorbed quantity 73.11 mg / g is obtained with BM1 and the kinetics follow the pseudo-second order model. On the other hand, the Langmuir and Freundlich models simulate the adsorption isotherm of iron.

Key words: bentonite; modified bentonite; adsorption; Iron; experimental design.

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I: pollution de l'eau par les métaux lourds

I.1 La pollution de l'eau 5

I.1.1 Pollution naturelle 5

I.1.2 Pollution industrielle 5

I.2 Les métaux lourds 6

I.2.1 Définition 6

I.2.2 La toxicité 6

I.2.3 Source d'émission 7

a. Source d'origine naturelle 7

b. Les sources d'origine artificielle 7

I.2.4 Contamination des métaux lourds 8

a. Contamination des sols 8

b. Contamination de l'eau 8

c. Contamination de l'air 9

I.2.5 Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement 9

a. Effet sur l'environnement 9

b. Effet sur la santé 9

I.2.6 Les rejets des métaux lourds dans l'eau 9

I.3 Pollution des eaux par le fer 10

I.3.1 Propriétés physiques et chimiques du fer 10

I.3.2 Origine et source du fer dans l'environnement 11

I.3.3 Toxicité du fer 11

Chapitre II : Dépollution de L'eau par Adsorption sur la Bentonite

II.1 Adsorption 12

II.1.1 Définition 12

II.1.2 Matériaux adsorbants 12

II.2.3 Les types d'adsorption 12

a. L'adsorption physique 12

b. L’adsorption chimique 13
II.1.4 Cinétique d’adsorption 14
II.1.4.1 Modèle pseudo-premier ordre 15
II.1.4.2 Modèle pseudo-second ordre 15
II.1.5 Isothermes d’adsorption 15
II.1.6 Types d’isothermes d’adsorption 16
II.1.7 Classification des isothermes d’adsorptions 17
II.1.8 Modèle d'isotherme d'adsorption 18
a. Modèle de Langmuir 19
b. Le modèle de Freundlich 19
II.2 Bentonite 20
II.2.1 Définition 20
II.2.2 Types de bentonites 20
II.2.2.1 Bentonites naturelles 20
II.2.2.2 Bentonites activées 21
II.2.2.3 Propriétés des bentonites 21
a. L'hydratation et le gonflement 21
b. Capacité d'échange cationique 21
c. Colloidalité 22

Chapitre III : Optimisation par des Plans D’expériences

III.1 Définition 24
III.2 Méthodologie des plans d'expériences 25
III.2.1 La recherche des facteurs influents 25
III.2.2 La modélisation 25
III.2.3 L'optimisation 26
III.3 Différents types de plans d'expériences 26
III.3.1 Plans factoriels complets à deux niveaux 26
III.3.2 Plans fractionnaires à deux niveaux 26
III.4 Notion d’espace expérimental 27
III.5 Notion des surfaces de réponse 29
III.6 Matrice d’expériences 29

III.7 Notion de l'effet d'un facteur 30
III.7.1 Signification des coefficients a_0 a_1 31
a. Signification de a_0 31
b. Signification de a_1 31
III.7.2 Notion d'interaction 32
III.7.3 Calcul de l'effet d'un facteur 32
III.7.4 Interaction entre deux facteurs 33
III.8 Notion de modélisation mathématique 34
III.8.1Modèle polynomial (modèle postulé) 34
III.8.2 Le modèle de l'expérimentateur 35
III.9 Les hypothèses d'interprétation 35

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV.1 Matériels et produits 37
IV.2 Procédures expérimentales 38
IV.2.1 Modification de la bentonite 38
IV.2.2 Caractérisation de bentonite 38
IV.2.2.1 Humidité 38
IV.2.2.2 Masse volumique apparente 39
IV.2.2.3 Masse volumique réelle 39
IV.2.2.4 Surface spécifique par unité de volume 39
IV.2.2.5 Surface spécifique par unité de masse 40
IV.2.2.6 pH 40
IV.2.2.7 pH_0 40
IV.2.2.8 Conductivité électrique 40
IV.2.2.9 Analyse par spectroscopie IR 40
IV.2.2.10 Dosage du métal par Spectrophotomètre UV-vis 41
IV.3 Procédés d'adsorption 41
IV.4 Utilisation de plan d'expérience 42
IV.4.1 Etude paramétrique de l'adsorption d'un métal lourd (Fer) sur la bentonite 42

IV.4.2 Domaine expérimental 42

Chapitre V : Résultats et Discussions

V.1 Caractérisation physico-chimique de la bentonite 43
V.2 Résultats de spectroscopie IR de la bentonite 43
V.3 Résultats due plan d'expérience 47
V.3.1 Modélisation et évaluation des effets des paramètres 49
V.3.2 Etude de l'effet des facteurs sur les réponses 50
V.3.3 Determination de l'optimum 52
V.4 Etude paramétrique de l'adsorption sur la bentonite modifiée 55
V.4.1 Étude cinétique 55
V.4.2 Détermination expérimentale du type d'adsorption 59
V.4.2.1 Linéarisation des isothermes d'adsorption 60
a. Linéarisation par le modèle de Langmuir 60
b. Linéarisation par le modèle de Freundlich 61
Conclusion générale 63
Références bibliographiques
Annexe

Liste des figures

Figure I.1 : contamination des sols 8

Figure II. 1 : Adsorption physique des ions à la surface la couche passive 13

Figure II.2 : Adsorption chimique conduisant à l'amincissementde la couchepassive 14

Figure II. 3: Classification d'isothermes selon BDDT(Brunauer, Deming, Deming, Teller) 16

Figure II.4 : Classification des isothermes d'adsorption 17

Figure V.1: Spectre IR de la bentonite brute 44

Figure V.2 : Spectre IR de BM 1 45

Figure V.3 : Spectre IR de BM 2 45

Figure V.4 : spectre IR de BM 3 46

Figure V.5 : Histogramme des facteurs du modèle 49

Figure V.6 : Courbe d'influence de tempsSur le rendement d'adsorption 50

Figure V.7 : Courbe d'influence de pH sur le rendement d'adsorption 50

Figure V.8 : Courbe d'influence de la température sur le rendement 51

Figure V.9 : Courbe d'influence de la concentration initiale du fer (II) surle rendement 51

Figure V.10 : Courbe d'influence de la concentration initiale de bentonite surle rendement d'adsorption 51

Figure V.11 : Courbes d'isoréponse et surface de réponse du rendementenFonctionde la concentration initiale de fer et du temps 52

Figure V.12 : Courbes d'isoréponse et surface de réponsedu rendement ennfonction de laconcentration initiale de fer et du pH 53

Figure V.13 : Courbes d'isoréponse et surface de réponse du rendementenfonction de laconcentration initiale de fer et du Température 53

Figure V.14 : Courbes d'isoréponse et surface de réponsedu rendement en fonction de laconcentration initiale de fer et du concentrationinitiale de bentonite 54

Figure V.15: Evolution de la quantité adsorbée sur BM1, BM2, BM3 55

Figure V.16: Application des modèles cinétiques d'adsorption du fer (II) surBM1 57

Figure V.17 : Application des modèles cinétiques d'adsorption.du fer (II) surBM 2 57

Figure V.18 : Application des modèles cinétiques d'adsorption du fer (II) surBM 3 58

Figure V.19 : Isotherme d'adsorption sur BM1, BM2, BM3 59

Figure V.20: Ajustement à la loi de Langmuir sur BM1, BM2, BM3 60

Figure V.21: Ajustement à la loi de Freundlich sur BM1, BM2, BM3 61

Liste des tableaux

Tableau I.1: Normes de rejet d'effluent en Algérie 10

Tableau II.1 Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique 14

Tableau II.2. Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux 22

Tableau IV.1: Différents matériels utilisés 37

Tableau IV.2: Différents produits utilisés 37

Tableau IV.3: Quantités du tensioactif utilisé pour la modification 38

Tableau IV.4 : Valeur des paramètres étudiés 43

Tableau V.1 : Les résultats de caractérisation de la bentonite 44

Tableau V.2 : Rassemble les groupements existants dans les échantillons d'argiles 46

Tableau V.3. Résultats des expériences réalisées 48

Tableau V.4 : Les conditions optimales 54

Tableau V.5 : Paramètres cinétiques d'adsorption de par la bentonite brute 58

Tableau V.6 : Les paramètres de Freundlich et Langmuir 62

Liste des abréviations

A : la surface spécifique par unité de masse**.**

Abs : Absorbance.

BM 1 : Bentonite modifié 1.

BM 2 : Bentonite modifié 2.

BM 3 : Bentonite modifié 3.

b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions Expérimentales.

B.D.D.T : Brunauer, Deming, Deming,Teller.

$\mathbf{C_0}$: Concentration initiale de Fer(II) (mg/l).

$\mathbf{C_b}$: Concentration initiale de bentonite (g/l).

Ce : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

CEC : La capacité d'échange cationique.

$\mathbf{d_p}$: le diamètre d'une grain de bentonite (2µm).

$\mathbf{FeSO_4}$: Sulfate de Fer.

H (%) : pourcentage de l'humidité.

$\mathbf{HNO_3}$: Acide nitrique.

HCl : Chlorure d'hydrogène.

IR : Infrarouge.

JMP : Jean-Marc Parent.

$\mathbf{K_F}$**:** constantes tenant compte la capacité d'adsorption.

$\mathbf{k_2}$ constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g mol-1 min-1),

$\mathbf{k_1}$: constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min-1).

MSR : La méthodologie de surface de réponse.

NaCl : Chlorure de Sodium.

NaOH : Hydroxyde de Sodium.

$\mathbf{pH^0}$: pH initial.

$\mathbf{q_m}$: Capacité maximale d'adsorption (caractéristique de la formation de monocouche de molécules adsorbées) (mg/g).

$\mathbf{q_e}$: Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

R : Rendement d'adsorption.

$\mathbf{R^2}$: coefficient de corrélation.

SDS : Sodium Dadécyl Sulfate.

Trans : Transmission.

UV : Ultra Violet.

W : Vitesse d'agitation (tr/min).

1/n : constantes tenant compte la capacité d'adsorption.

λ : la longueur d'onde.

ρ_{app} : masse volumique apparente.

Introduction Générale

Introduction Générale

La qualité de l'eau, a travers l'histoire, a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacé, par une grande part, par l'activité humaine. Dans les pays développé et ceux en voix de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration a cause des divers des industries chimiques rejetés dans la nature [1].

Parmi les substances qui représentent un risque potentiel pour la nature, figure les métaux lourds, qui sont des micropolluants de la nature. En effet, ils peuvent entrainer des nuisances à l'environnement même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles, car leur toxicité se développe par bioaccumulation.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Cette dernière présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et apporté ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement où plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement des effluents aqueux[1].

Divers chercheurs ont montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir des solutions. Parmi ces matériaux naturels, les argiles ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption. Parmi ces matériaux, la bentonite est caractérisée par leur abondance dans la nature et leur capacité de rétention des polluants.

Le travail présenté dans ce mémoire, s'inscrit dans le cadre de la préparation et l'application de nouvelles bentonites modifiées. L'objectif de notre travail est de réaliser une étude paramétrique expérimentale de l'adsorption du Fer(II) sur ces matériaux argileux locaux (de Maghnia) a été réalisée les conditions optimales de l'adsorption de Fer (II) ont été déterminées, en se basant sur le rendement comme réponse unique en utilisant le logiciel de plan d'expérience JMP 7.0. Plusieurs paramètres ont été étudiés pour améliorer l'efficacité du traitement : le temps de contact, le pH, la température, la concentration initiale de Fer(II) et la concentration initiale de bentonite.
Ce manuscrit s'organise en deux parties **:** Dans la première partie, nous exposons une étude bibliographique subdivisée en trois chapitres :

Chapitre I : pollution de l'eau par les métaux lourds.

Chapitre II : méthodes de dépollution de l'eau par adsorption sur la bentonite.

Chapitre III : modélisation et optimisation par les plans d'expériences.

La seconde partie concerne la partie expérimentale où la procédure expérimentale, les méthodes d'analyses et les résultats sont présentés. Enfin une conclusion générale clôture ce travail en résumant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I
pollution de l'eau par les métaux lourds

I.1. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de micro organismes extérieurs, de produits chimiques ou de déchets industriels. Cette pollution due principalement aux activités humaines entraîne une dégradation de la qualité de l'eau et perturbe le milieu aquatique.

On distingue plusieurs types de pollution de l'eau parmi lesquels :

- La pollution agricole avec les déjections animales, les nitrates et les phosphates contenus dans les engrais, ainsi que les pesticides ;
- La pollution industrielle avec les produits chimiques que rejettent les industries et les eaux évacuées par les usines ;
- La pollution domestiques avec les eaux usées rejetées des toilettes, les savons de lessive, les détergents, le chlore (eau de javel) pour la désinfection de l'eau et le plomb qui compose les tuyaux ;
- La pollution par les hydrocarbures (vidanges) etc. [2].

On résume ces types de en deux grandes familles de pollution :

I.1.1. Pollution naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de L'activité humaine.

Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contacte de l'eau avec les gisements minéraux peut par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic,…etc. des irruptions volcanique, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures…peuvent aussi être à l' origine de pollutions.

I.1.2. Pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont au contraire caractérisés par leur très grande diversité suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriels.

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera notamment les industries agro-alimentaire, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuire.

Parmi les principaux types de polluants, on distingue :

- Les matières organiques fermentescibles constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux
- Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates) provenant essentiellement de
- l'agriculture et des effluents domestiques
- Les hydrocarbures
- Les métaux lourds [3].

I.2. Les métaux lourds

I.2.1. Définition

Les métaux lourds sont généralement définis comme des éléments métalliques naturels dont la masse volumique est supérieure à 5000kg/m^3. Ils sont présents naturellement dans notre environnement et utilisés massivement dans l'industrie [4].

Généralement émis sous forme de très fines particules, ils sont transportés par le vent et se disséminent dans les sols et les milieux aquatiques, contaminant ainsi la flore et la faune, et se retrouvant dans la chaîne alimentaire.

Certains métaux sont essentiels à l'organisme, d'autres n'ont aucune fonction biologique. Mais même indispensables, ils peuvent s'avérer toxiques à forte concentration ; mais leur toxicité ne dépend pas seulement de cette concentration, elle est aussi fonction de leur spéciation, c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle ils sont présents dans notre environnement. Focus sur les métaux lourds les plus toxiques et les moyens de les éviter [4].

I.2.2. La toxicité

Les métaux lourds sont naturellement présents à de faibles doses dans la nature et dans les organismes vivants. Mais, dépassé un certain seuil, ils deviennent d'autant plus dangereux qu'une fois dans l'organisme, ils s'éliminent très difficilement.

Leur toxicité constante augmente pour l'organisme ne cesse de s'aggraver : des simples allergies jusqu'à des maladies sévères du système cardiovasculaire ou, ingérés à fortes doses, des modifications neurologiques, voire chez les personnes sensibles, une diminution des performances intellectuelles et du développement physique [5].

I.2.3. Source d'émission

Les ions métalliques présents dans l'environnement peuvent provenir de deux sources principales :

a. Source d'origine naturelle

Les métaux lourds se trouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques, les gisements naturels deviennent des sources de contamination des eaux les situations suivantes :

- L'exploitation des mines.
- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments.
- Des éruptions volcanique terrestres ou-sous marines.

b. Les sources d'origine artificielle

L'activité humaine n'apporte aucun changement dans les volumes des métaux lourds existants. Il n'y ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la réparation des métaux lourds. Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries (**voir tableau I.1**), le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie, … . La circulation routière génère des pollutions aux plombs et zinc [6]. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc, des pesticides,…) [7].

I.2.4. Contamination des métaux lourds

a. Contamination des sols

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. On parle de contamination d'un sol lorsque sa teneur en élément trace est supérieure à la concentration naturelle, mais sans influence sur la qualité du sol [8].

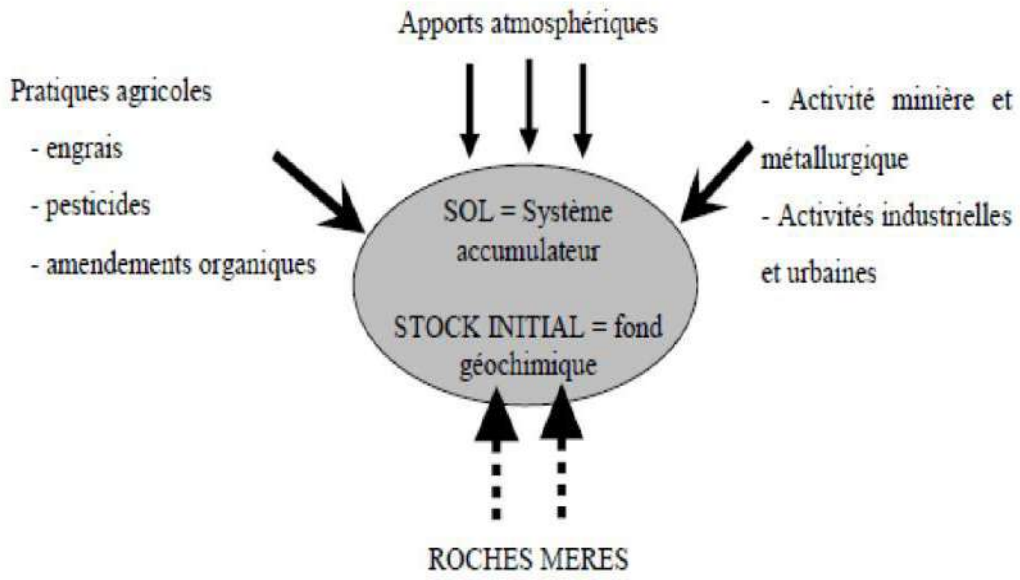


Figure I.1 : contamination des sols

b. Contamination de l'eau

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption.

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes :

- Les eaux usées domestiques et industrielles,
- La production agricole,
- Les polluants atmosphériques,
- Les anciennes décharges [9].

c. Contamination de l'air

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent ailleurs, après un transport sur de très longues distances. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

- ✓ Sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles dont la pression de vapeur saturante est élevée.
- ✓ Sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion [10].

I.2.5. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement

a. Effet sur l'environnement

La contamination de la faune conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson [11,12].

b. Effet sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres [13,14].

I.2.6. Les rejets des métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées.

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.)Les normes de rejet d'effluent en Algérie sont présentées dans le tableau I.1 [15].

Tableau I.1: Normes de rejet d'effluent en Algérie [14].

Métal	Concentration (mg/g)
Al	**3**
Cd	**0.2**
Cr	**0.5**
Fe	**3**
Mg	**1**
Hg	**0.01**
Nb	**0.5**
Pb	**0.5**
Cu	**0.5**
Zn	**3**

I.3. Pollution des eaux par le fer

Le fer occupe la quatrième place juste après l'aluminium dans la classification d'abondance des éléments dans la croûte terrestre. Le fer est présent dans des minerais comme oxydes, hydroxydes ou sulfures. Les déchets majeurs de l'industrie sont constitués par des hydroxydes et chlorures de fer. Les propriétés désherbantes (sulfate ferreux), pesticides, contre la chlorose (sulfate ferrique) et fertilisante (phosphate ferrique) sont exploitées en agriculture [16].

I.3.1. Propriétés physiques et chimiques du fer

Propriétés physiques	**Propriétés chimiques**
Point de fusion : 1 538 °C	**Symbole : Fe**
Point d'ébullition : 2861 °C	**Masse atomique : 55 ,845**
Énergie de fusion : 13, 8 kJ·mol^{-1}	**Masse volumique : 7,875 g·cm^{-3}**
Energie de vaporisation : 349, 6 kJ·mol^{-1}	**Rayon atomique : 140 pm (156 pm)**
Volume molaire : 7, 09×10^{-6} m^3·mol^{-1}	**Configuration électronique : [Ar] 3d^6 4s^2**
Couleur : Blanc argenté, reflets gris	**Oxyde : amphotère**

I.3.2. Origine et source du fer dans l'environnement

On trouve généralement le fer dans les eaux de surface sous forme de sels contenant du Fe(III) lorsque le pH est supérieur à 7. La plupart de ces sels sont insolubles et sont précipités ou adsorbés sur différentes surfaces. Par conséquent, la concentration de fer dans les eaux bien aérées est rarement élevée.

En milieu réducteur, comme dans certaines eaux souterraines, certains lacs ou certains réservoirs, et en l'absence de sulfure et de carbonate, on peut trouver du Fe(II) soluble en concentration élevée. La présence du fer dans des sources naturelles d'approvisionnement en eau est attribuable à la décomposition de la roche et des minéraux, aux eaux acides de drainage des mines, aux eaux de lessivage de décharges contrôlées, aux effluents d'égouts ainsi qu'aux rejets des secteurs industriels qui traitent le fer [17].

I.3.3. Toxicité du fer

L'ingestion de grandes quantités de fer produit une hématochromatose; dans cette affection, les mécanismes normaux de régulation n'agissent plus efficacement et il se produit des lésions de tissus par suite de l'accumulation du fer. La consommation soutenue d'aliments acides cuits dans des plats en fer a aussi causé, dans certains cas, des lésions tissulaires [17].

L'ingestion de grandes quantités de comprimés de fer a déjà provoqué des intoxications chez de jeunes enfants. On considère que trois grammes de sulfate de Fe(II) constituent la dose létale pour un enfant de deux ans.

La dose létale pour un homme adulte est comprise entre 14 et 17,5 g. Il se fait une bonne consommation de suppléments de fer (une étude cite le chiffre de 14 % des femmes pré ménopausées) sans qu'on rapporte d'effets toxiques, sinon des troubles gastro-intestinaux. Il semble que l'on n'a observé aucun signe de toxicité par le fer d'origine alimentaire dans la population en général.

Puisque l'absorption est régulée, les organes ne sont généralement pas exposés au fer en forte concentration. Les sources pharmaceutiques de fer et certains états pathologiques tels que l'hématochromatose essentielle, ainsi que la thalassémie majeure (laquelle nécessite bon nombre de transfusions sanguines) conduisent à des concentrations élevées en fer. Plusieurs personnes souffrant d'une surcharge en fer sont davantage exposées à des néoplasmes [17].

Chapitre II
Dépollution
de L'eau par Adsorption
sur la Bentonite

II.1. Adsorption

II.1.1. Définition

C'est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. L'adsorption est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre [18].

II.1.2. Matériaux adsorbants

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

- ✓ les charbons actifs, à base de bois ou de noix de coco, qui sont les adsorbants les plus couramment utilisés.
- ✓ les zéolithes.
- ✓ le gel de silice.
- ✓ les adsorbants synthétiques (résines, macromolécules) [18].

II.1.3. Types d'adsorption

a. L'adsorption physique :

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [19, 20].

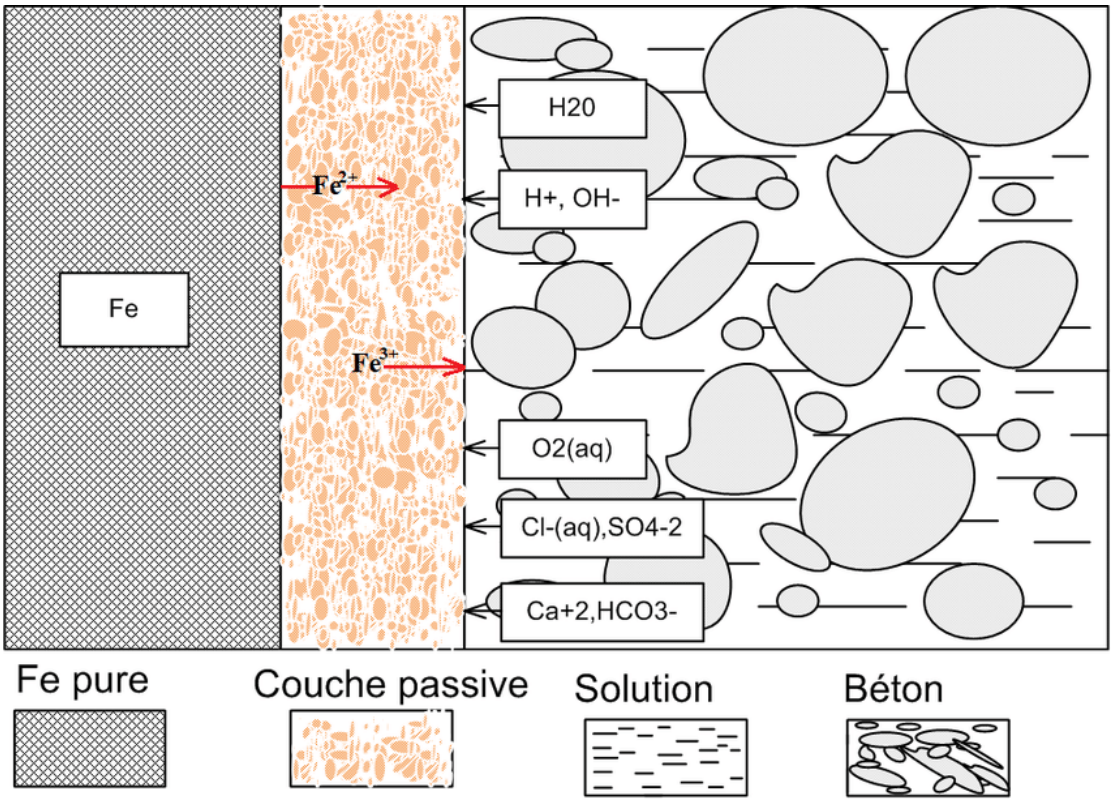


Figure II. 1 : Adsorption physique des ions à la surface de la couche passive **[21].**

b. L'adsorption chimique

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la formation de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Elle est essentiellement irréversible et engendre une couche mono moléculaire, on peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et des isobares. Généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées [22- 24]. La différence entre l'adsorption physique et chimique est résumée dans le tableau II.1.

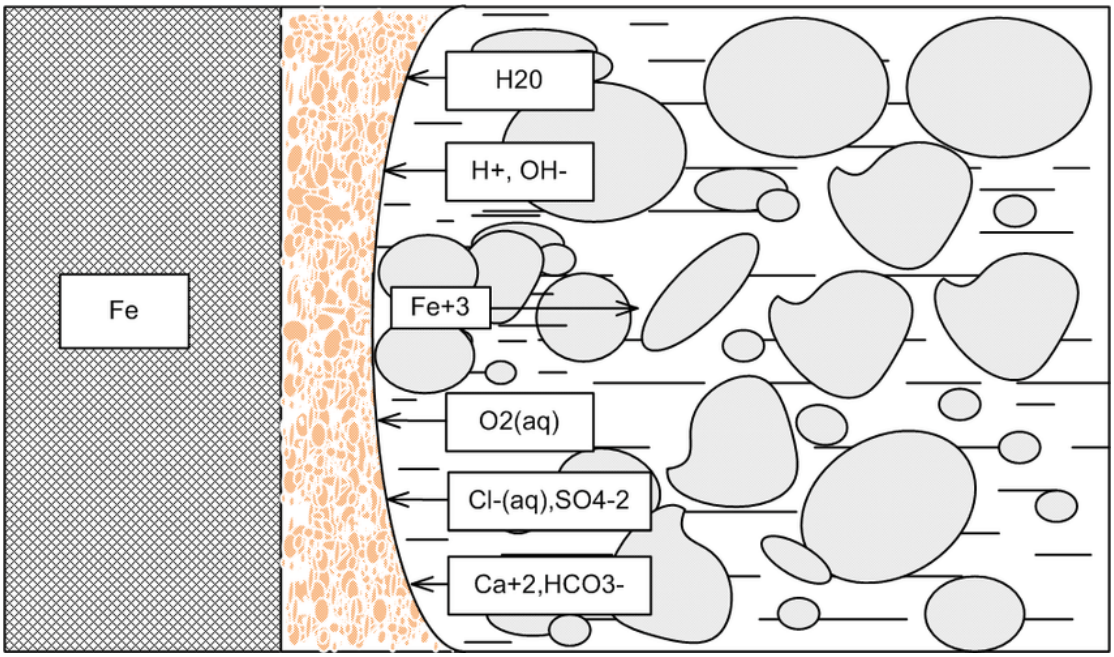


Figure II.2 : Adsorption chimique conduisant à l'amincissement de la couche passive **[21].**

Tableau II.1 Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

PROPRIETES	**Physisorption**	**Chimisorption**
Chaleur d'adsorption	**Favorisée par une baisse de la température.**	**Favorisée par une température élevée**
Vitesse	**Rapide (elle ne requiert pas d'énergie d'activation).**	**Moyenne (elle requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus)**
Liaison entre liquide et solide	**Physique, type Van Der Waals.**	**Chimique, type covalent plus caractère ionique**
Etat de surface	**Adsorption en multicouche possible**	**Adsorption en monocouche**
Réversible	**Très réversible**	**Difficilement réversible**

II.1.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [25].

Il a été montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [26,27].

II.1.4.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren est basé sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \text{(II.1)}$$

Avec : **qe**: quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($mg.g^{-1}$), **t**: le temps de contact (min), $\mathbf{k_1}$: constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation **(II.1)** donne la formule ci-dessous:[28]

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}\, t \qquad \text{(II.2)}$$

II.1.4.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et Mc Kay peut être exprimé par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \text{(II.3)}$$

L'intégration de l'équation (II.3) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \qquad \text{(II.4)}$$

Avec : $\mathbf{k_2}$ **:** constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($g\ mol^{-1}\ min^{-1}$),

$\mathbf{q_e}$: la quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($mg.g^{-1}$).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo-second ordre taux $\mathbf{k_2}$ peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/qt en fonction de t [29,30].

II.1.5. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les

mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non…, et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [31,32].

II.1.6. Types d'isothermes d'adsorption

Un certain nombre de modèles décrit les différents types d'isothermes d'adsorption. En outre, les différentes isothermes s'arrêtent à une pression de saturation; pression qui dépend du système adsorbat- adsorbant et de la température.

Il est décrit dans la littérature six types d'isothermes d'adsorption selon la classification B.D.D.T. (Brunauer, Deming, Deming,Teller). La forme générale de ces isothermes est présentée sur la figure (II.3). Où, N_A est le nombre d'atomes adsorbés, P est la pression et P_0 la pression initiale du système.

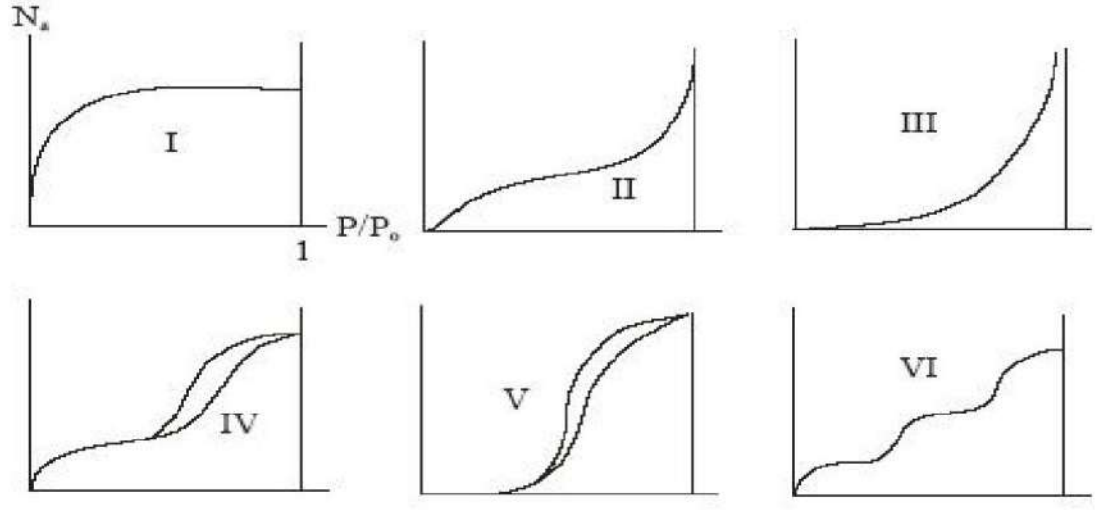


Figure II. 3: Types d'isothermes selon BDDT

Les isothermes de type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une adsorption monocouche, malgré l'augmentation de la pression : Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

Les isothermes de types II et III sont caractérisées par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre, elles sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. C'est une adsorption multimoléculaire.

Les isothermes de type IV et V sont associées aux adsorbants plutôt méso poreux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

L'isotherme d'adsorption à marches du type VI a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre « adsorption multicouche » sur une surface non poreuse [33,34].

II.1.7. Classification des isothermes d'adsorptions

L'allure de la courbe des isothermes varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et Coll en quatre principales classes (figure II.4). Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [35].

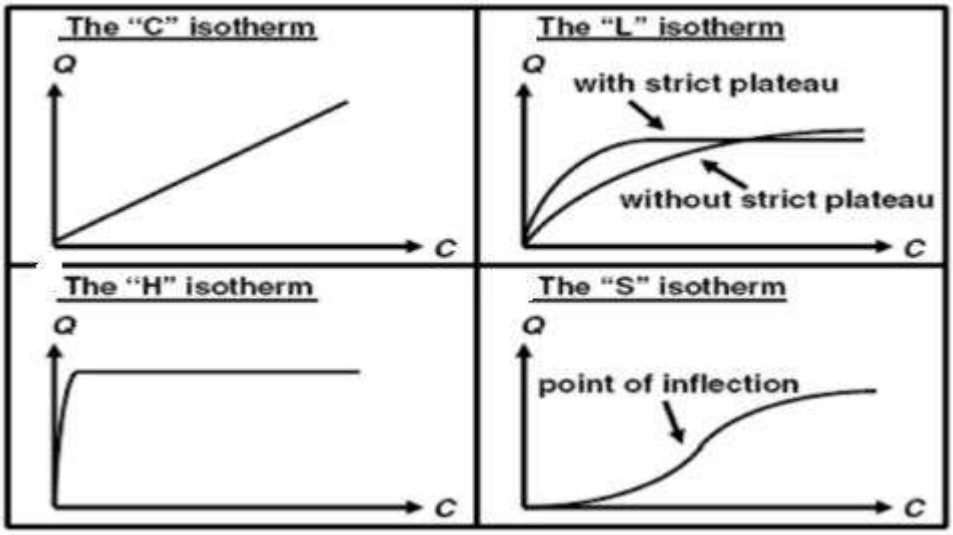


Figure II.4 : Classification des isothermes d'adsorption [33].

S : Sigmoïde ; L : Langmuir ; H : Haute affinité ; C : partition Constante

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses. Où, le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté. Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.

L'orientation des molécules à la surface. Où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface selon la nature des charges de la surface. Enfin, les interactions

attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Classe S

La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée ; les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent par des interactions entre molécules adsorbées sur une surface.

Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont criés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [36].

II.1.8. Modèles des isothermes d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit

de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

a. Modèle de Langmuir

Selon Langmuir (1915), l'équilibre, est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m}\frac{1}{C_e} \text{(II.1).}$$

q_e : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ;

C_e: est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions Expérimentales.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I) en $1/q_e$ en fonction de$1/C_e$ permettent de déterminer $q_m$et b [37].

b. Le modèle de Freundlich

D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) ; le modèle empirique basé sur la relation entre la quantité adsorbée q_e et la concentration résiduelle du soluté C_e, selon la relation suivante [38] :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(II.3)}$$

La Linéarisation et la représentation graphique de l'équation (II.3) permettent de déterminer K_f et n [37] :

$$\ln q_e = \ln \mathcal{K}_f + \frac{1}{n} ln C_e \qquad \text{(II.4)}$$

Avec :

q_e: Quantité adsorbée a l'équilibre ;

C_e: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption ;

K_F: constantes tenant compte la capacité d'adsorption ;

1/n: constantes tenant compte la capacité d'adsorption

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0.1 < n < 0.5$) sont caractéristiques d'une bonne

adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0.5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « 1/n » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou 1/n) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [38].

II.2. La Bentonite

II.2.1. Définition

Le terme bentonite a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique. C'est une argile qui se compose essentiellement de minéraux du type smectite (groupe de la montmorillonite) et est formée à partir de cendres, de tufs ou de verres volcaniques, ou bien de roches sédimentaires [37].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [37].

Il en existe deux catégories, la bentonite sodique et la bentonite calcique**.** Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou inter stratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés, les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [38,39].

II.2.2. Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont : Bentonite sodique naturelle, Bentonite calcique naturelle, Bentonite active,

II.2.2.1. Bentonites naturelles

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel :

- ✓ Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- ✓ Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation [40].

II.2.2.2. Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques.

Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium.

Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [41].

II.2.2.3. Propriétés des bentonites

a. L'hydratation et le gonflement

En présence d'eau, une bentonite peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile.Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllo silicates, il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance inter foliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets [40,41].

Les applications de la bentonite sont utilisées dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, cosmétique,…etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [42].

b. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la

charge totale (i.e., charge de surface et structurale). La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre (7) [43].

Plusieurs méthodes pour déterminer la CEC ont été engendrées. Au début, la détermination du CEC des argiles a été effectuée en saturant l'argile par un cation puis en éliminant l'excès du sel utilisé pour le traitement. Ce cation est échangé par plusieurs cycles d'échange/lavage par un autre cation. Les solutions recueillies sont employées pour la détermination de la quantité du cation remplacé [44].

D'autres méthodes ont été proposées par l'utilisation de surfactants cationiques, des ions cobalt héxamine,silverthiourea. Cuivré bis-éthylène diamine, ou cuivré triéthylèn et étramine [45].

Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux [46].

Minéral	Surface interne (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface totale (m^2/g)	C.E.C (miliéquiv. /100g)
Kaolinite	**0**	**10-30**	**10-30**	**5-15**
Illite	**20-55**	**80-120**	**100-175**	**10-40**
Smectites	**600-700**	**80**	**700-800**	**80-150**
Vermiculite	**700**	**40-70**	**760**	**100-150**
Montmorillonite	**750-800**	**80**	**880**	**50-150**
Chlorite	**-**	**100-175**	**100-175**	**10-40**

c. Colloidalité

La Colloidalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux, et les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH^- fortement liés, autour du quel gravité un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeables) [47].

Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

Chapitre III
Optimisation par les Plans D'expériences

III.1. Définition

Un plan d'expériences (Design of Expriment) est une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais en utilisant un modèle postulé.

Les plans d'expériences sont apparus en 1925 avec les travaux de Fisher, les premières applications ont été pour l'agriculture dont l'importance était de réduire le nombre d'expériences (simulation) pour connaître l'influence de différents paramètres [48].

Le Docteur G. Taguchi, dans les années 70, a su rendre les plans d'expériences plus lisibles et exploitables pour l'industrie où l'on peut les retrouver aujourd'hui à tous les niveaux.

Les plans d'expériences sont applicables à de nombreuses disciplines et à toute les industries à partir du moment où l'on cherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt y et des variables xi (III.1) [49] :

$$y = f\ (x_i) \qquad \text{III.1}$$

La méthode des plans d'expériences cherche à déterminer une relation entre 2 types de grandeurs :

- **La réponse**: qui correspond à la grandeur physique étudiée ;
- **Les facteurs**: qui correspondent aux grandeurs physiques modifiables par

L'expérimentateur et sensées influer sur les variations de la réponse.

La construction d'un plan d'expériences consiste à extraire du domaine expérimental, un nombre suffisant N de combinaisons particulières afin d'estimer, avec une incertitude à la fois minimale mais aussi homogène, les p inconnues du modèle (additif ou polynomial) tout en respectant au mieux les contraintes techniques et économiques de l'étude. La méthode des plans d'expériences peut être utilisée dans deux types d'investigations :

- Les études de criblage ou screening,
- Les études de surface de réponse (MSR).

La technique du screening permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème. On recherche

pourquoi la réponse varie (en fonction de quels facteurs). En plus des facteurs influents il est également possible d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur la réponse.

Dans une application de la méthodologie de surface de réponse (MSR), les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs et interactions précédemment jugés influents. Cette étude est davantage quantitative, le but étant de déterminer comment la réponse varie [50].

III.2. Méthodologie des plans d'expériences

Pour l'élaboration d'un plan d'expériences, on passe généralement par les trois étapes suivantes :

III.2.1. La recherche des facteurs influents

Cette étape consiste à répondre à un ensemble de questions concernant l'influence des

Facteurs considérés sur le phénomène étudié : Parmi tous les facteurs susceptibles d'influer sur la réponse, lesquels ont une influence significative ? Que vaut cette influence ? Y'a t il des interactions entre ces facteurs ?

Une fois les facteurs influents sont bien déterminés et leurs influences est quantifiées, on passe au second stade [51] :

III.2.2. La modélisation

Dans cette phase, on cherche quelle est la forme de l'influence définie dans la première étape : linéaire, courbe.... et quelle est l'équation mathématique régissant, avec une précision donnée, la variation du phénomène en fonction des facteurs influents.

La modélisation d'une réponse se fait en choisissant des points expérimentaux dont le nombre est au moins égal à la somme des effets, des interactions et des effets quadratiques. Ainsi on définit une matrice de n lignes et k colonnes, où n est le nombre d'expériences et k est le nombre des effets.

III.2.3. L'optimisation

Après la détermination de la forme graphique et analytique de notre réponse, il est primordial d'aller chercher les conditions expérimentales donnant le meilleur résultat. Cette étape nécessite préalablement une connaissance assez profonde du phénomène étudié [50].

III.3. Différents types de plans d'expériences

Deux grandes familles de plans d'expériences sont présentes [50]:

III.3.1. Plans factoriels complets à deux niveaux

Ces plans permettent l'étude de k facteurs à raison de deux niveaux (-1, +1) par facteur. Ils renferment toutes les combinaisons possibles des k facteurs à leurs deux niveaux. Pour étudier k facteurs, sur la base des plans factoriels à deux niveaux, il faut réaliser 2k essais, d'où le nom de plans 2k donné à cette famille de plans.

La matrice des essais comporte k colonnes et 2k lignes. Elle se construit de la façon suivante :

- Colonne du 1er facteur : alternance de -1 et +1.
- Colonne du 2éme facteur : alternance de -1 et +1 de 2 en 2
- Colonne du 3éme facteur : alternance de -1 et +1 de 4 en 4

Le domaine expérimental est présenté dans l'espace des facteurs à k dimensions. Les points expérimentaux sont situés aux sommets du polyèdre.

III.3.2. Plans fractionnaires à deux niveaux

Les plans fractionnaires à deux niveaux sont des plans optimaux, permettant de réduire la charge expérimentale, proposée par un plan factoriel complet, en focalisant sur les effets les plus intéressants.

Un plan factoriel complet comporte 2k essais et permet d'estimer, non seulement les effets des facteurs, mais aussi toutes leurs interactions possibles.

De ce fait, on est toujours amenées à faire plus d'essais pour collecter moins d'informations car les interactions d'ordre supérieur ou égal à 2 sont négligeables et ne peuvent rien nous apporter.

La solution proposée par les plans fractionnaires consiste à utiliser pour l'étude de k facteurs les matrices des effets des plans complets 2^{k-p}.

L'avantage de ces plans est évident : la charge expérimentale est divisée par 2p par rapport aux premiers plans, p est le nombre de facteurs aliasés « confondus » délibérément, c'est-à-dire qui ont des niveaux de même alternance dans la matrice des expériences [51].

III.4. Notion d'espace expérimental

L'expérimentateur s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai, elle s'appelle la **réponse**, la valeur de cette grandeur dépend de plusieurs paramètres que l'on désigne facteurs. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau**.**

L'étude de l'influence des facteurs est limitée par deux bornes : la borne inférieure (niveau bas, noté -1) et la borne supérieure (niveau haut, noté +1).

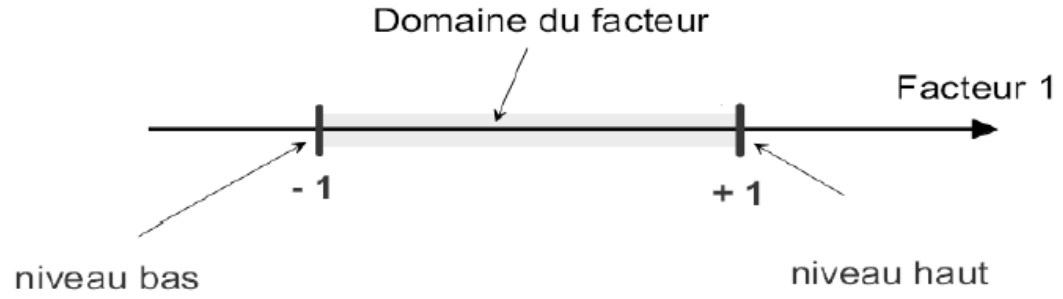


Figure III.1 : Le domaine de variation du facteur compris entre le niveau bas et le niveau haut

La valeur x1 du facteur 1 et la valeur x2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental. Un plan d'expérience est représenté par un ensemble des points expérimentaux (Figure III.2).

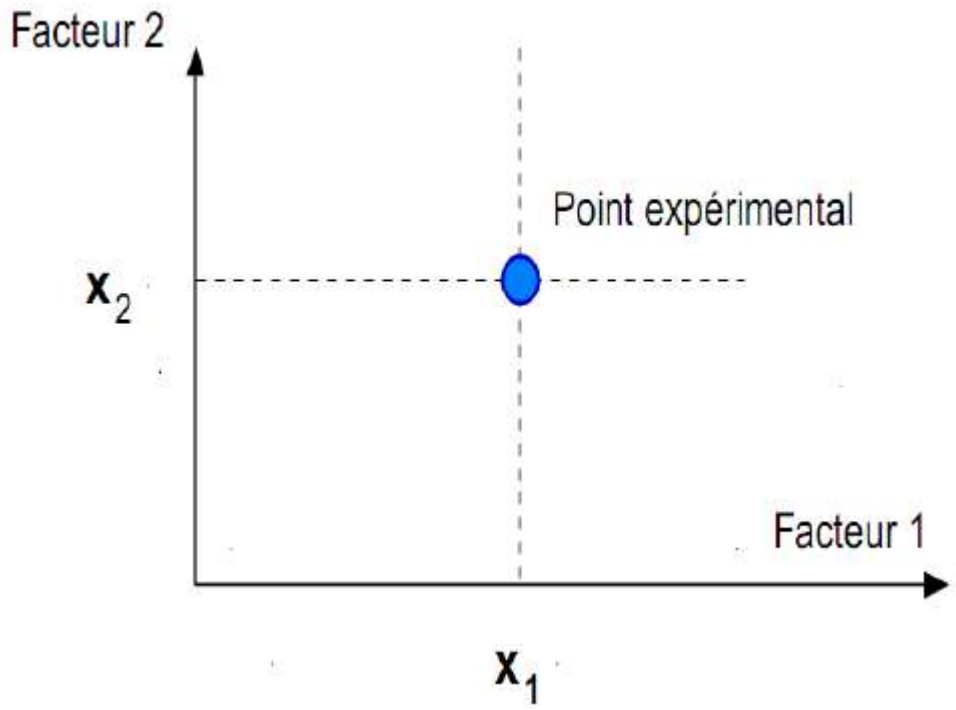


Figure III.2 : Les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux

Le domaine d'étude est une zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais.

Une étude c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure III.3).

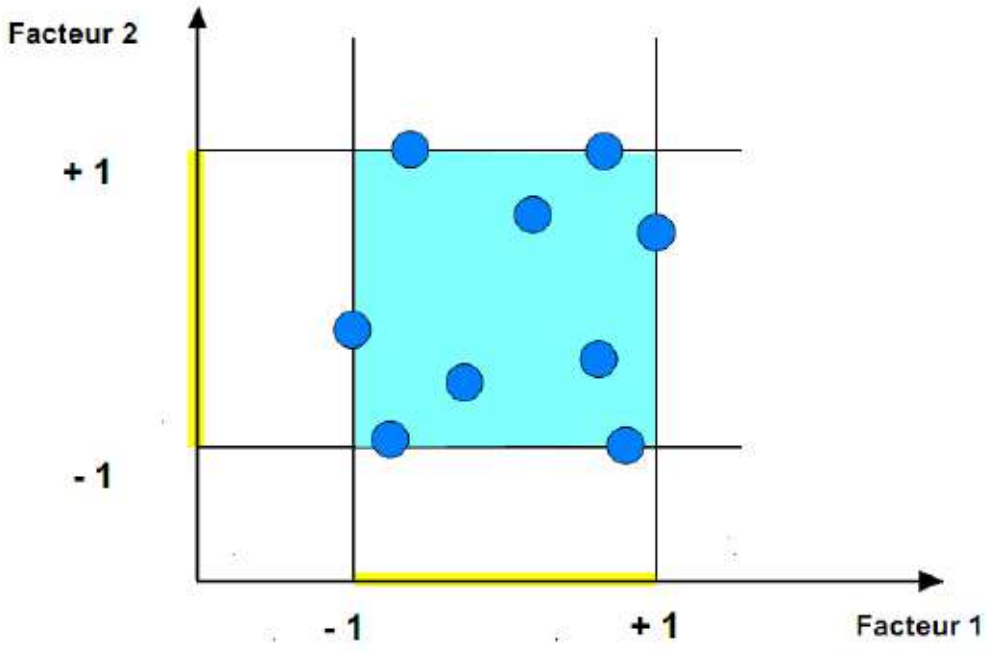


Figure III.3: Les points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude.

III.5. Notion des surfaces de réponse

Un des grands avantages de la méthode des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme du graphique « la méthodologie des surfaces de réponse (MSR)».

On notera l'utilisation courante du sigle d'origine anglo-saxonne RSM, mis pour Réponse Surface Méthodologie. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative. Les graphiques permettent également de manière plus communicative lors d'une réunion de tirer plus rapidement des conclusions figure (III.6) [50].

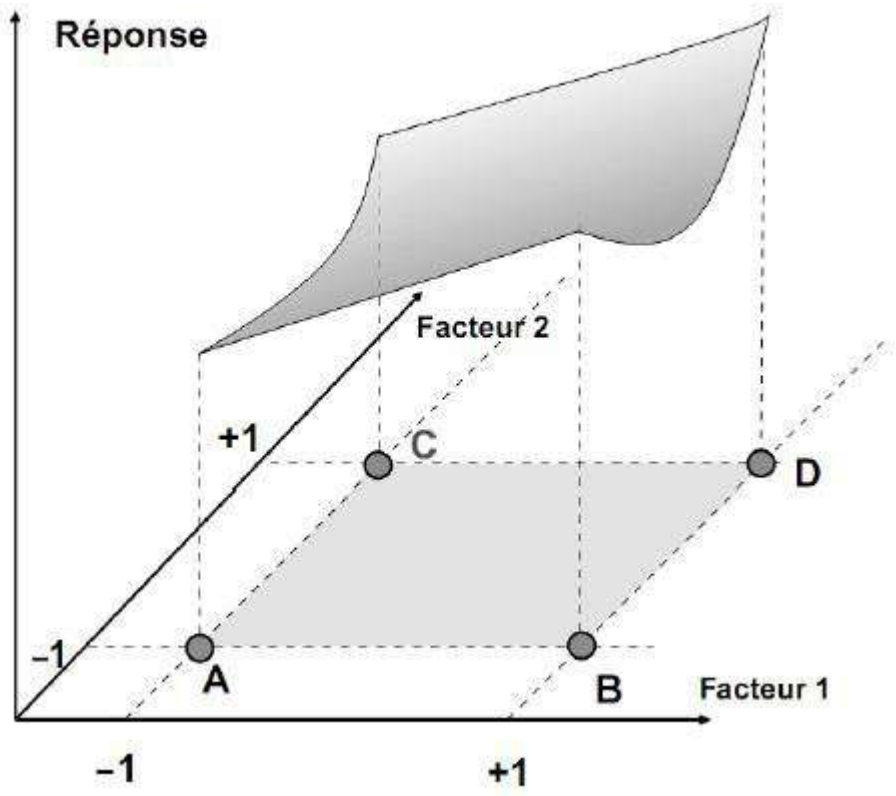


Figure III.4 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude
Forment la surface de réponse.

III.6. Matrice d'expériences

La matrice d'expériences est le tableau qui indique le nombre d'expériences à réaliser avec la façon de faire varier les facteurs et l'ordre dans le quel il faut réaliser les expériences.

Ce tableau est composé de +1 et -1, autrement dit, il ne prend en considération que les valeurs maximales et minimales d'une série de réponses, donc, en présence de deux facteurs, et chaque facteur prend deux niveaux, soit par exemple la matrice suivante :

Tableau III.1. Représentation d'une matrice d'expérience

Nombre D'expériences	X_1	X_2	X_{12}	Y
1	-1	-1	+1	Y_1
2	+1	-1	-1	Y_2
3	-1	+1	-1	Y_3
4	+1	+1	+1	Y_4

Dans cet exemple, on réalisera 4 expériences, la colonne de gauche de la matrice d'expériences indique le numéro de l'expérience. La deuxième, troisième et quatrième colonnes montrent les niveaux des facteurs X_1, X_2 et X_1X_2. La dernière colonne de la matrice d'expériences, représente les réponses Y.

III.7. Notion de l'effet d'un facteur

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. Cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. A la fin du plan d'expériences, on a un système de n équations (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi à priori) [52].

Ce système possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues.

Il y a n équations et p + n inconnues. Pour le résoudre, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. A titre d'exemple, nous traitons un plan à deux facteurs, le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 \qquad \text{III.2}$$

Avec:

-Y: est la réponse.

-X_i: Représente le niveau attribué au facteur i.

-a_0: Est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude.

-a_1: Est l'effet (ou l'effet principal) du facteur 1.

-a_2: Est l'effet (ou l'effet principal) du facteur 2.

-a_{12}: Est l'interaction entre les facteurs 1 et 2.

Les quatre points d'expériences apportent quatre équations :

$$y_1 = a_0 + a_1x_{1,-1} + a_2 x_{2,-1} + a_{12} x_{1,-1}x_{2,-1} \quad \text{(III.3)}$$

$$y_2 = a_0 + a_1x_{1,+1} + a_2 x_{2,-1} + a_{12} x_{1,+1}x_{2,-1} \quad \text{(III.4)}$$

$$y_3 = a_0 + a_1x_{1,-1} + a_2 x_{2,+1} + a_{12} x_{1,-1}x_{2,+1} \quad \text{(III.5)}$$

$$y_4 = a_0 + a_1x_{1,+1} + a_2 x_{2,+1} + a_{12} x_{1,+1}x_{2,+1} \quad \text{(III.6)}$$

III.7.1. Signification des coefficients a_0 a_1

a. Signification de a_0

Si nous donnons à x_1 et à x_2 la valeur zéro, nous définissons le centre du domaine d'étude.

La relation (III.2) devient alors [52] :

$$y_0 = a_0 \quad \text{(III.7)}$$

Le coefficient a_0 est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude, la formule (III.2) montre également que a_0 peut être considéré comme la moyenne des quatre réponses.

b. Signification de a_1

Donnons la valeur zéro à x_2. La relation (III.3) devient [51]:

$$y = +a_0 + a_1x_1 \quad \text{(III.8)}$$

Puis donnons maintenant successivement à x1 les valeurs -1 et +1, on obtient les deux réponses y- et y+ :

$$y_- = +a_0 - a_1 \quad \text{(III.9)}$$

$$y_+ = +a_0 + a_1 \quad \text{(III.10)}$$

D'où :

$$a_1 = \frac{1}{2}(+y_+ - y_-) \qquad \text{(III.11)}$$

y- : Est la valeur de la réponse pour le point de coordonnées x_1= -1 et x_2= 0. Aucune expérience n'a été réalisée en ce point mais, si l'on utilise les relations précédentes, on vérifie qu'y_- : Est la moyenne des réponses au niveau bas du facteur 1, en effet :

$$y_- = \frac{1}{2}(+y_1 + y_3) \qquad \text{(III.12)}$$

On montrerait de même que y_+ est la moyenne des réponses au niveau haut du facteur1:

$$y_+ = \frac{1}{2}(+y_2 + y_4) \qquad \text{(III.13)}$$

Le coefficient a1 est donc la demi-différence entre ces deux moyennes. On peut dire aussi que a1 représente la moitié de la variation de la réponse quand on passe du niveau bas au niveau haut du facteur 1

Ce résultat est important car il donne la signification du coefficient a1. C'est la variation de la réponse due au facteur 1 seul, quand on passe du centre du domaine d'étude au niveau haut de ce facteur ; a_1 s'appelle l'effet du facteur 1.

III.7.2. Notion d'interaction

L'interaction traduit une variation de l'effet d'un facteur en fonction du niveau d'un autre facteur. On dit qu'il y a une interaction entre deux facteurs si l'effet moyen de l'un n'est pas le même suivant que l'on se place au niveau bas ou au niveau haut de l'autre L'interaction entre deux facteurs x1 et x2 sera, considérée comme un nouveau facteur que l'on notera x1x2. Une interaction entre deux facteurs sera qualifiée d'interaction d'ordre 2, Une interaction entre trois facteurs sera qualifiée d'interaction d'ordre 3 [50].

III.7.3. Calcul de l'effet d'un facteur

Reprenons la formule qui donne l'effet du facteur 1 :

$$a_1 = \frac{1}{4}(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4) \qquad \text{(III.14)}$$

Le calcul pratique d'un effet est le suivant : on multiplie chaque réponse par le signe correspondant de la colonne du facteur, on additionne les produits et l'on divise la somme par le nombre d'expériences.

Il est simple de présenter l'effet d'un facteur comme l'indique la figure (III.5) où l'on fait appel au plan de coupe yox1 passant par $x_2 = 0$ pour le facteur 1.

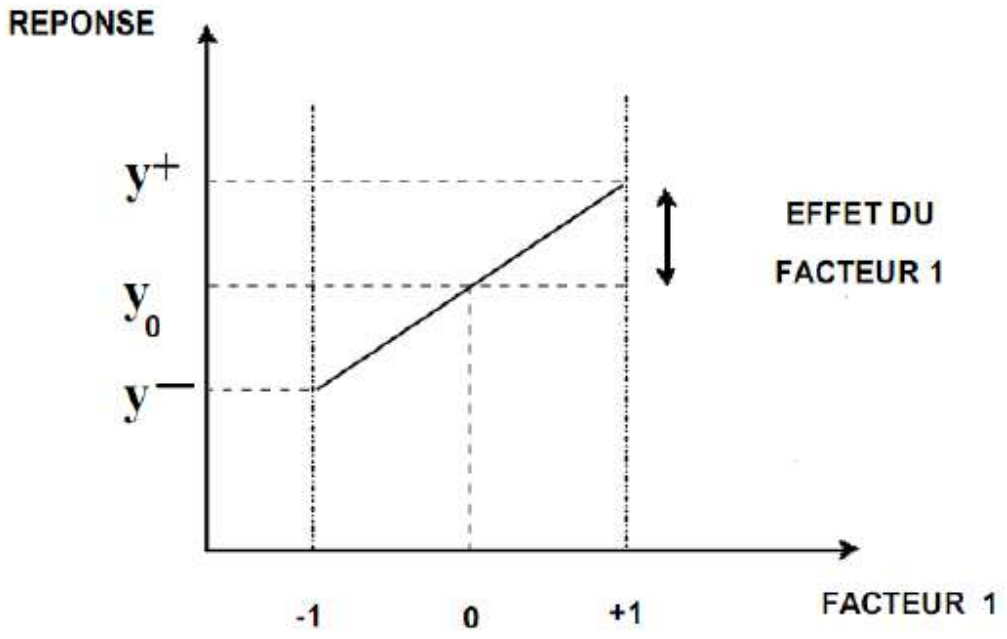


Figure III.5 : La variation de la réponse entre le centre du domaine d'étude et le niveau haut du facteur 1 dans le plan moyen du facteur 2

III.7.4. Interaction entre deux facteurs

On peut définir l'effet d'un facteur pour un autre niveau de l'autre facteur, en particulier, on peut introduire l'effet d'un facteur soit au niveau -1, soit au niveau +1 de l'autre facteur.

- L'effet du facteur 1 au niveau -1 du facteur 2 est la demi-différence entre y2 et y1.
- L'effet du facteur 1 au niveau +1 du facteur 2 est la demi-différence entre y_4 et y_3.

Si ces deux effets sont égaux, on dit qu'il n'y a pas d'interaction entre les facteurs. Si ces deux effets sont différents, on dit qu'il y a interaction entre les deux facteurs. Il y a donc interactions lorsque l'effet d'un facteur dépend du niveau de l'autre facteur.

Par définition, la valeur de l'interaction notée E_{12} est la demi-différence entre l'effet du facteur 1, e+, au niveau haut du facteur 2 et l'effet du facteur 1, e-, au niveau bas du facteur 2. On a [53] :

$$E_{12} = \frac{1}{2}(e_+ + e_-) \qquad (III.15)$$

En développant :

$$E_{12} = \frac{1}{4}(+y_1 - y_2 - y_3 + y_4) \qquad (III.16)$$

Si l'on compare la valeur de E_{12} à celle de a_{12}, on constate qu'elle lui est égale. Si l'on faisait le même calcul pour le facteur 2, en prenant les niveaux haut et bas du facteur 1, on trouverait que l'interaction est la même et qu'elle est égale, elle aussi à a_{12}.

III.8. Notion de modélisation mathématique

La méthode des plans d'expériences repose essentiellement sur la création etl'exploitation de modèles de la fonction objective (réponse). Il est donc naturel d'analyser dans les détails cette composante primordiale [50].

III.8.1. Modèle polynomial (modèle postulé)

On choisit à priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$Y = a_0 \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \cdots . + \sum a_{ii} {x_i}^2 + \cdots .. + \sum a_{ij\ldots Z} x_i x_j \ldots x_z \qquad (III.16)$$

Où :

Y : Est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

x_i : Représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai.Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} : Sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

Le coefficient a_0 représente toujours la moyenne des réponses mesurées Y des N expériences du plan.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle à priori".

III.8.2. Le modèle de l'expérimentateur

Deux compléments doivent être apportés au modèle précédemment décrit. Le premier complément est le "**manque d'ajustement**". Cette expression traduit le fait que le modèle a priori est fort probablement différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié. Il y a un écart entre ces deux modèles. Cet écart est le manque d'ajustement (lack of fit en anglais). Le second complément est la prise en compte de la nature aléatoire de la réponse.

En effet, si l'on mesure plusieurs fois une réponse en un même point expérimental, on n'obtient pas exactement le même résultat. Les résultats sont dispersés. Les dispersions ainsi constatées sont appelées erreurs expérimentales. Ces deux écarts, manque d'ajustement et erreur expérimentale, sont souvent réunis dans un seul écart, notée **e**. Le modèle utilisé par l'expérimentateur s'écrit alors :

$$Y = a_0 \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + + \cdots . + \sum a_{ii} {x_i}^2 + \cdots .. + \sum a_{ij\ldots z} x_i x_j \ldots x_z + e \qquad \text{(III.17)}$$

III.9. Les hypothèses d'interprétation

Tous les plans fractionnaires posent le même problème d'interprétation des résultats. Comme on n'effectue pas toutes les expériences du plan complet, on ne peut pas obtenir la valeur de toutes les interactions. Il faut créer soi-même des informations supplémentaires de remplacement. Ces informations supplémentaires doivent être réalistes et compatibles avec l'étude menée. Elles sont introduites sous forme d'hypothèses et elles demandent à être vérifiées avant la conclusion de l'étude. Les hypothèses de travail les plus souvent retenues sont les suivantes :

• Hypothèse 1

Les interactions d'ordre 3 (interaction entre 3 facteurs) ou d'ordre plus élevé sont considérées comme négligeables.

On élimine ainsi un grand nombre d'inconnues. Mais attention cette hypothèse peut parfois être mise en défaut.

• Hypothèse 2

Si un contraste est nul, cela peut signifier : - que les effets et les interactions aliasés sont tous nuls. C'est l'hypothèse est la plus probable et c'est celle que nous retiendrons sous le nom d'hypothèse 2.

- que les effets et les interactions aliasés se compensent. Cette hypothèse est peu probable et nous ne la retiendrons pas.

• Hypothèse 3

Si deux contrastes sont faibles, on supposera que leur interaction l'est aussi. Si un contraste est faible et l'autre fort, on supposera que leur interaction est faible. • Hypothèse 4

Si deux contrastes sont forts, on se méfiera de leur interaction qui peut l'être également.

Les hypothèses présentées ici sont très souvent vérifiées mais, il arrive parfois qu'elles soient mises en défaut. Il est toujours possible d'en adopter d'autres en fonction du problème traité et des risques encourus. Pour une bonne analyse des résultats il est prudent de toujours bien préciser les hypothèses d'interprétation que l'on a retenues.

Chapitre IV
Partie expérimentale

IV.1. Matériels et produits

Au niveau du laboratoire Algérien de l'eau, il existe divers produits chimiques et équipements modernes et avancés, ce qui facilite plusieurs expériences pour gagner du temps. Certaines d'entre elles sont citésdans les tableaux suivants :

Tableau IV.1: Différents matériels utilisés

Matériels	Marques
Spectrophotomètre (UV)	HACH DR/4000U
pH mètre	Adwa AD1000
Conductimètre	Adwa AD1000

Tableau IV.2: Différents produits utilisés

Produits	Marques
$FeSO_4$	Chem-lab NV
HNO_3 (65%)	Chem-lab NV
HCL (0.1N)	SIGMA-ALDRICH
NaOH (0.1N)	Chem-lab NV
SDS	Panreac
NaCl	Chem-lab NV

IV.2. Procédures expérimentales

IV.2.1. Modification de la bentonite

Les expériences sont réalisées à une température T= 30°C avec une vitesse d'agitation W=250 tours/min. Le mode opératoire suivant a été réalisé :

1) Préparer une solution de HNO_3de concentration 1 mole/L, prendre une quantité de cette solution dans un bécher, ajouter une quantité m de réactif de modification (tensioactif SDS CMC = 2.3 g/l. Les valeurs de m sont présentées dans le tableau suivant ci-dessous (Tableau IV.3) :

Tableau IV.3: Quantités du tensioactif utilisé pour la modification

	Tensio-actif (SDS)		
Bentonite modifié	**BM 1**	**BM 2**	**BM 3**
Concentration (CMC)	**0.1**	**1**	**5**
Concentration (g/l)	**0.23**	**2.3**	**11.5**
m (mg)	**46**	**460**	**2.3**

Après dissolution complète, ajouter 10 g de l'argile, laisser sous agitation pendant 16 heure t= 8h+ 8h. Laver le solide et le mettre dans une étuve pour séchage.

IV.2.2. Caractérisation de la bentonite

IV.2.2.1. Humidité

L'humidité est la présence d'eau ou de vapeur d'eau dans l'air ou dans une substance (linge, argile, produit chimique, etc.).Le terme humidité utilisé dans le domaine de la chimie correspond à une présence anormale d'eau dans une matièreétudiée (bentonite). Celle-ci peut être sous forme de liquide, ou de vapeur d'eau.

Prendre 0.01 g (m_0) de bentonite, sécher à l'aide d'étuve pendant 48h à une température 75 °C, après peser l'échantillon séché (m_1)

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100$$

H (%) : pourcentage de l'humidité.

m_0 : masse de bentonite avant le séchage(g).

m_1 : masse de bentonite après le séchage(g).

IV.2.2.2. Masse volumique apparente

La masse volumique apparente de la bentonite peut varier en fonction du mode de manutention, selon qu'il est plus ou moins tassé ou, au contraire, aéré. Dans le but de déterminer la valeur de la masse volumique apparente, nous avons utiliséune éprouvette de 10 ml, mettre une masse m_0 de bentonite, pour noté V_0 voila la relation ci-dessous :

$$\rho_{app} = \frac{m_0}{V_0}$$

ρ_{app} : masse volumique apparente (g/cm^3).

IV.2.2.3. Masse volumique réelle

C'est le rapport de la masse de la bentonite (m_0) sur le volume réel auquel on a soustrait le volume des pores (ouverts et fermés). Dans une même éprouvette et même bentonite, ajouter l'éthanol à l'aide d'une pipette jusqu'à l'occupation totale du vide par l'éthanol. Lire le volume de l'éthanol ($V_{éth}$=0.008cm^3) et calculer la masse volumique réelle en utilisant l'équation

$$\rho_{réele} = \frac{m_0}{V_0 - \text{Véth}}$$

$\rho_{réele}$: Masse volumique réelle (g/cm^3).

IV.2.2.4.Surface spécifique par unité de volume

Quand les particules de la bentonite sont sphériques. La surface spécifique est alorsla surface totale des particules individuelles divisée par son volume par la relation :

$$S = \frac{6 \quad C_b}{d_p \quad \rho_{app}}$$

S :surface spécifique par unité de volume (m^2/m^3).

C_b : la concentration optimale de bentonite.

d_p : le diamètre d'une grain de bentonite (2µm).

ρ_{app} : masse volumique apparente.

IV.2.2.5.Surface spécifique par unité de masse

La surface spécifique désigne le rapport de la superficie de la surface réelle de bentonite (par opposition à sa surface apparente) et de la quantité de matière de bentonite.

$$A = \frac{6}{\rho_{réelle} \quad \rho_{app}}$$

A : la surface spécifique par unité de masse(m^2/m^3)

IV.2.2.6. pH

Pour la mesure du pH des échantillons, nous avons utilisé un pH-mètre Adwa AD1000muni d'une électrode combinée (Bioblockv Scientific). Mettre 1g de bentonite dans 10 ml d'eau, agiter bien puis mesurer le pH.

IV.2.2.7. pH^0

Pour évaluer l'effet de pH initial sur l'efficacité de l'adsorption et déterminer le pH optimale de celle-ci, et pour éviter la précipitation du métal**,** Dans des flacons en verre de 125ml ajouter le NaCl et 100ml l'eau distillée, ajuster le pH (2, 4, 6, 8, 10, 12) avec HCl et NaOH.

IV.2.2.8. Conductivité électrique

Il est difficile de dires les matières qui provoquent un changement dans la conductivité proviennent de minéraux naturels ou de polluants. Seule l'analyse de l'eau en laboratoire indique avec précision la nature des minéraux dissous dans la solution (1g de bentonite dans 10ml d'eau).

IV.2.2.9. Analyse par spectroscopie IR

Le spectrophotomètre infrarouge permet par sa rapidité d'effectuer des déterminations qualitatives et même quantitatives tel que, l'indentification des groupes fonctionnels par la présence ou non des bandes caractéristique de ces groupes, et dans le cas des argiles tel que OH, Si-O -M (M=Al, Mg, Fe, Na).

IV.2.2.10. Dosage du métal par Spectrophotomètre UV-vis

Le domaine UV s'étale entre 10 et 400 nm mais la plupart des spectroscopes ont comme limites 190 à 400 nm. De plus, ces appareils permettent aussi d'accéder aux longueurs d'ondes visibles, entre 400 et 750 nm. Avant de rentrer dans les détails, commençons en disant que les deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectroscopie UV-visible seront sa longueur d'onde d'absorption maximale (l_{max}) et son coefficient d'absorption (e_{max}) à lmax donné. Précisons que la l_{max} correspond à la longueur d'onde la mieux absorbée par la molécule, et e_{max} l'aptitude plus ou moins importante à absorber les photons à cette longueur d'onde.

IV.3. Procédés d'adsorption

Notons que les solutions d'adsorption du Fer(II) ont été préparées à partir du produit Sulfate de Fer ($FeSO_4$).La concentration de Fer(II) a été calculée en utilisant la courbe d'étalonnage de l'absorbance par spectrophotomètre UV-Vis à la longueur d'onde = 300 nm.(voir l'annexe).

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

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

$$q = \left(\frac{C_0 - C}{m} \right) V$$

Posant C_B = m/v, l'équation (1) devient alors :

$$q = \frac{C_0 - C}{C_B}$$

Le taux d'élimination (ou Le rendement) E est défini par l'équation :

$$E = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right).100$$

IV.4. Utilisation de plan d'expérience

IV.4.1. Etude paramétrique de l'adsorption d'un métal lourd(Fer) sur la bentonite

La préparation de l'expérimentation consiste d'abord à rechercher tous les facteurs pouvant influer sur le processus étudié, puis les domaines d'étude de chacun des facteurs. Les résultats issus des expériences précédentes ont montrés que l'adsorption de fer par les argiles utilisées est influencée par les paramètres étudiés : Le temps (x_1), le pH(x_2), la température(x_3),la concentration initiale de fer(x_4) et la concentration initiale de support(bentonite)(x_5).

Le choix de ces paramètres est basé sur les résultats réalisés sur l'adsorption d'un Métal lourd (Fe) par la bentonite dans les conditions classiques. Dans le but d'optimiser ces paramètres et d'étudier leur influence et leurs interactions sur le rendement d'adsorption, nous avons utilisé un plan d'expérience de type factoriel 2^5 où 2 représente le nombre de niveaux de variation de chaque facteur et n=5 en exposant signifie le nombre de ces facteurs.

L'objectif de notre étude est d'obtenir un modèle prévisionnel de la réponse étudiée, ainsi que les conditions optimales, et ce, avec un minimum d'essais et un maximum de crédibilité.

Le logiciel (JMP 7.0) a été utilisé pendant toute l'étude statistique afin d'obtenir les coefficients, l'erreur type de chaque coefficient, les effets et d'autre paramètres statistique d'ajustement du modèle.

IV.4.2. Domaine expérimental

Un choix adéquat des domaines de variation des paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié. Avant d'organiser les essais d'adsorption qui nous permettront de répondre aux questions qui restent pendantes, il est

impératif de définir le domaine d'étude de chacun des facteurs. D'après notre étude, le domaine expérimental choisi est le suivant dans le tableau IV.4 :

Tableau IV.4 : Valeurs des paramètres étudiés

FACTEUR	NOTATION	NIVEAU (-1)	NIVEAU (+1)
Temps (min)	x_1	**5**	**120**
pH	x_2	**3**	**9**
Température(C°)	x_3	**20**	**61**
Concentration initiale de Fer (mg/l)	x_4	**13.5**	**500**
Concentration initiale de support (g/l)	x_5	**1**	**4**

Ces valeurs sont obtenues après avoir effectué des recherches bibliographiques sur des thèses, mémoires de magister et des articles de 2010 jusqu'à 2019.

Les expériences sont réalisées dans des conditions expérimentales décrites dans les parties précédentes, les pH sont fixés après le contact de la concentration du fer et la concentration du support par l'ajout de la solution HCl (0.1N) et NaOH(0.1N).La vitesse d'agitation fixée est 250 tr/min .

La matrice contient 35 essais avec 3 répétitions au centre des différents domaines de variation des facteurs et ce, pour minimiser l'erreur type. La méthode des plans d'expériences nécessite un codage sur les niveaux des facteurs, la valeur codée (+1) est affectée à la valeur réelle maximale de chaque paramètre, la valeur codée (-1) est affectée à la valeur réelle minimale de chaque paramètre. La valeur codée (0) est affectée à la valeur réelle intermédiaire (moyenne) de chaque paramètre

Chapitre V

Résultats et discussions

V.1. Caractérisation de la bentonite

Les résultats de la caractérisation de la bentonite sont regroupés dans le tableau ci-dessous (V.1) :

Tableau V.1 Résultats de caractérisation de la bentonite

Les paramètres	Les résultats
Humidité (%)	**11**
Masse volumique apparente (g/cm3)	**0,952**
Masse volumique réelle (g/cm3)	**4**
Surface spécifique par unité de volume (m2/m3)	**5514,7**
Surface spécifique par unité de masse (m2/m3)	**1,96**
pH	**10**
pH◦	**8**
Conductivité (us)	**495**

V.2.Résultats de spectroscopie IR de la bentonite

Les figures V.1, V.2, V.3 et V.4 présentent les spectres IR de la bentonite brute et modifiée. Les pics caractéristiques sont regroupés dans le tableau V.2.

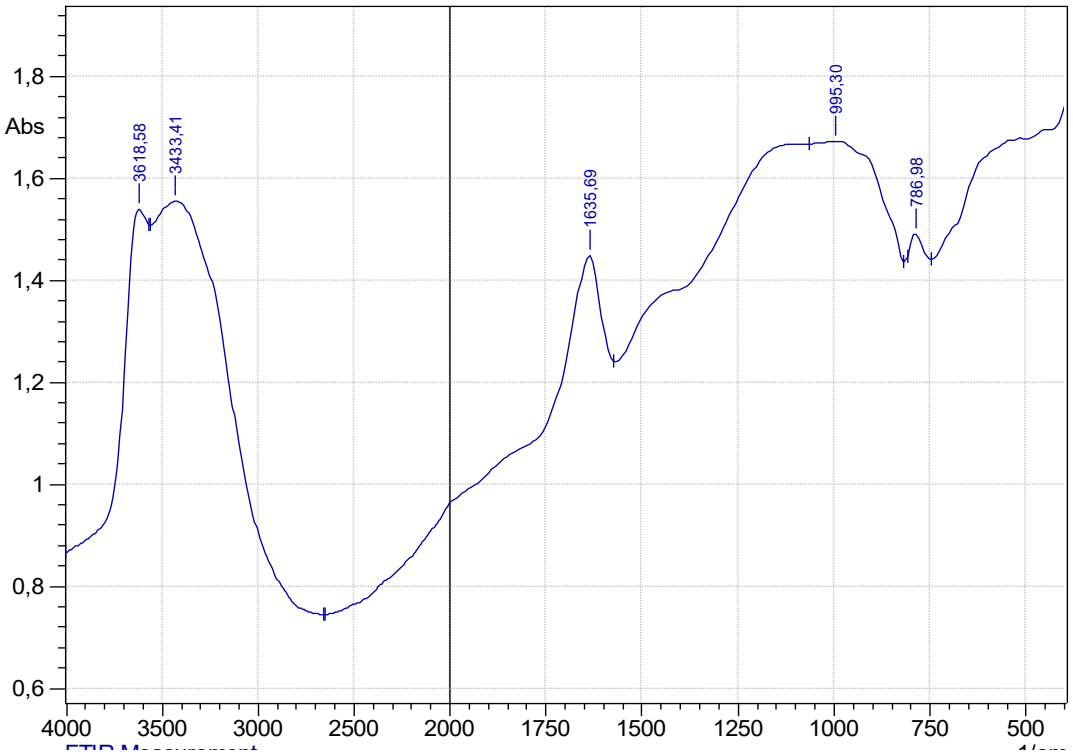


Figure V.1: Spectre IR de la bentonite brute

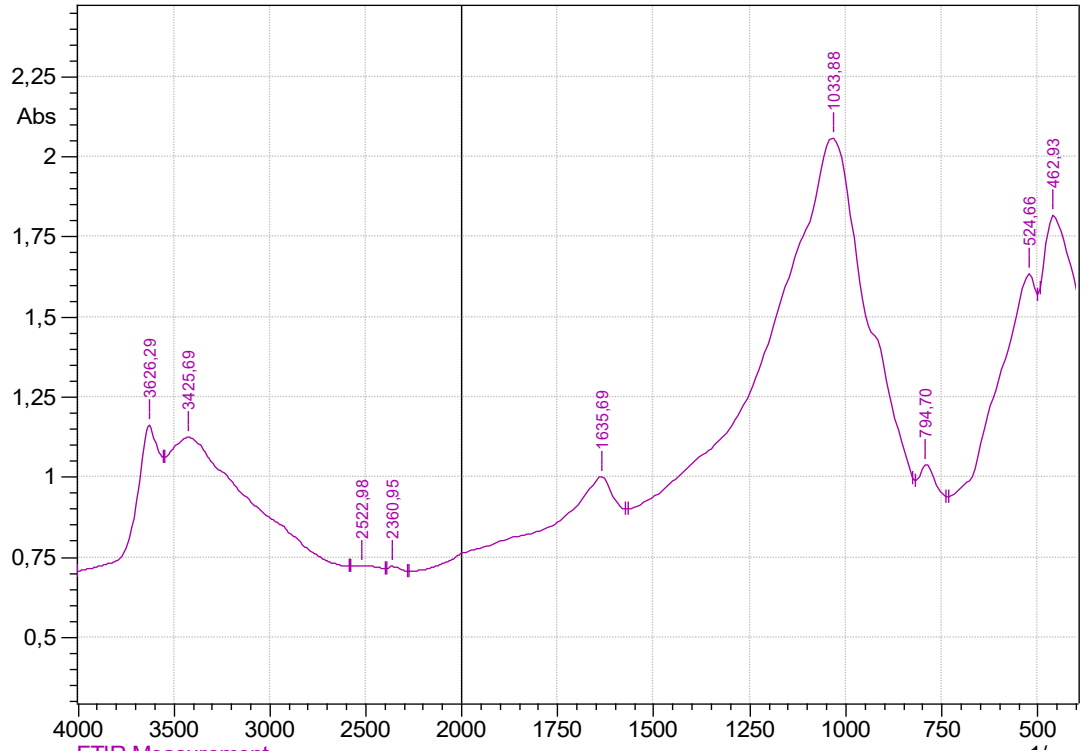


Figure V.2 : Spectre IR de BM 1

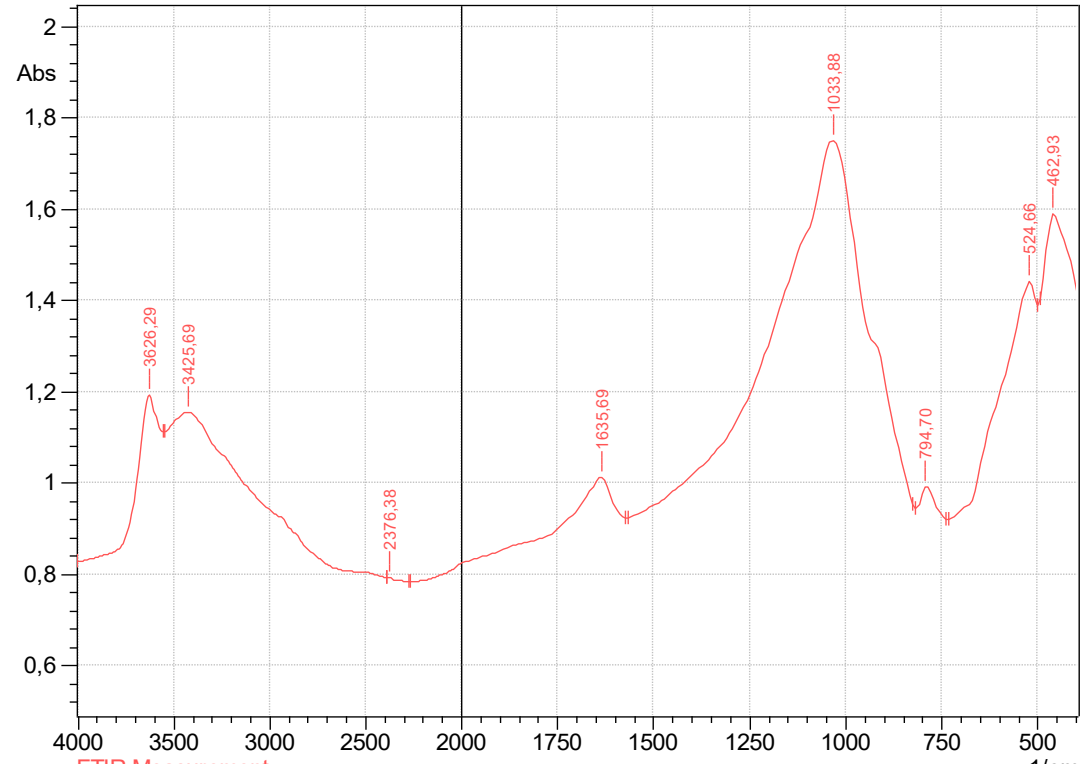


Figure V.3 : Spectre IR de BM 2

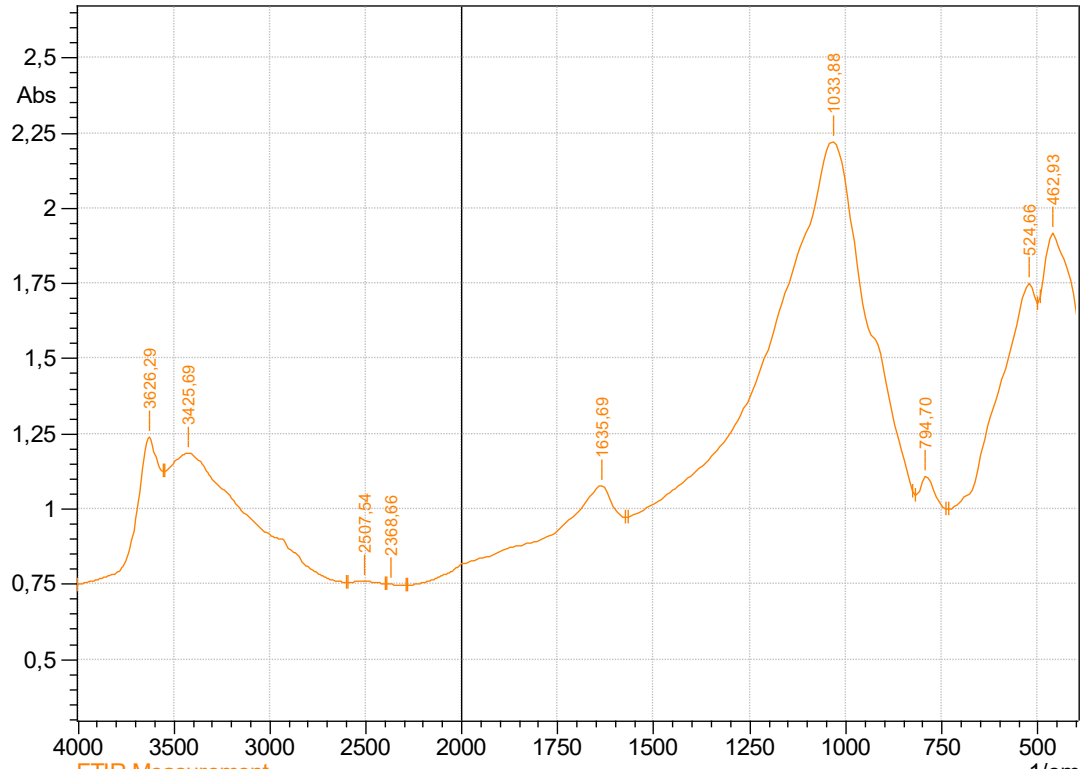


Figure V.4 : spectre IR de BM 3

Tableau V.2 : Rassemble les groupements existants dans les échantillons d'argiles.

Bentonite brute		**Bentonite modifié (1, 2, 3)**	
nombre d'onde (cm⁻)	**les groupements fonctionnels**	**nombre d'onde (cm⁻)**	**les groupements fonctionnels**
3618.58	liaison O-H libre	3425.69 - 3626.29	liaison O-H libre
3433.41	liaison O-H liée (liaison hydrogène	2360.95 – 2622.98	triple liaison des nitriles
1635.69	liaison C=O des cétones aliphatiques	1033.88	liaison C-N
995.30	liaison C-H	794.70	liaison C-H de CH2
786.98	liaison C-H de CH2	462.93 – 524.66	liaison ≡C-H

D'après cette analyse. On remarque une bande fine d'absorption de bentonite brute de 3618.58 cm⁻ .Cette bande d'absorption provient des vibrations de valence et moyenne intensité. Les deux bondes larges de 3433.41 cm⁻, 1635.69 cm⁻ ont des vibrations de valence et forte intensité.

Par contre les deux dernières bondes d'absorption 995.30cm^{-},786.98cm^{-} proviennent des vibrations d'élongation et moyenne intensité.

Par apport à les bentonites modifiés (1, 2, 3) on remarque les trois bondes fines d'absorption de 3425.69cm^{-} - 3626.29cm^{-} et 1033.88cm^{-} avec provient des vibrations de valence et moyenne intensité. La bonde de 794.70cm^{-} possède des vibrations d'élongation et moyenne intensité. Et la dernière bonde a une forte intensité avec des vibrations d'élongation.

Le traitement subit aux argiles qu'il soit chimique ou thermique provoque des cassures et des modifications au niveau des liaisons.

V.3. Résultats de plan d'expérience

Les résultats obtenus concernant le rendement d'adsorption et les différents Facteurs x_{ij} du modèle sont regroupés dans le tableau (V.3) :

Tableau V.3.Résultats des expériences réalisées

N° d'expériences	Pattern	Temps	pH	Température	C_0	C_b	Rendement
1	++−++	1	1	-1	1	1	99,1004132
2	−+−++	-1	1	-1	1	1	92,4495784
3	+−−+−	1	-1	-1	1	-1	97,9056296
4	00000	0	0	0	0	0	96,3401464
5	++−−−	1	1	-1	-1	-1	/
6	+++++	1	1	1	1	1	25,297396
7	−−+−+	-1	-1	1	-1	1	/
8	−+−−−	-1	1	-1	-1	-1	/
9	++−+−	1	1	-1	1	-1	97,3432288
10	++−−+	1	1	-1	-1	1	/
11	−+−−+	-1	1	-1	-1	1	/
12	−−−++	-1	-1	-1	1	1	97,2312576
13	−++−+	-1	1	1	-1	1	/
14	−−+−−	-1	-1	1	-1	-1	22,0537185
15	+++−+	1	1	1	-1	1	/
16	−+−+−	-1	1	-1	1	-1	97,8483716
17	+++−−	1	1	1	-1	-1	67,0589778
18	+−+−+	1	-1	1	-1	1	49,0568741
19	−−++−	-1	-1	1	1	-1	99,1105924
20	+−−−−	1	-1	-1	-1	-1	59,9900889
21	++++−	1	1	1	1	-1	96,4092872
22	−−−+−	-1	-1	-1	1	-1	98,6245356
23	−−−−+	-1	-1	-1	-1	1	40,4328296
24	+−+++	1	-1	1	1	1	95,7845388
25	−++−−	-1	1	1	-1	-1	69,4624
26	+−−−+	1	-1	-1	-1	1	/
27	00000	0	0	0	0	0	96,3401464
28	−−−−−	-1	-1	-1	-1	-1	48,3028593
29	−−+++	-1	-1	1	1	1	98,2542672
30	+−+−−	1	-1	1	-1	-1	41,7523556
31	−++++	-1	1	1	1	1	99,6462728
32	00000	0	0	0	0	0	96,3401464
33	+−−++	1	-1	-1	1	1	99,0851444
34	+−++−	1	-1	1	1	-1	99,2416496
35	−+++−	-1	1	1	1	-1	98,9871696

V.3.1. Modélisation – évaluation des effets des paramètres

Un modèle mathématique a été adopté, pour établir la relation entre le rendement d'adsorption (R%) et les paramètres étudiés : le temps, le pH, la Température, la concentration initiale de fer et la concentration initiale de support.

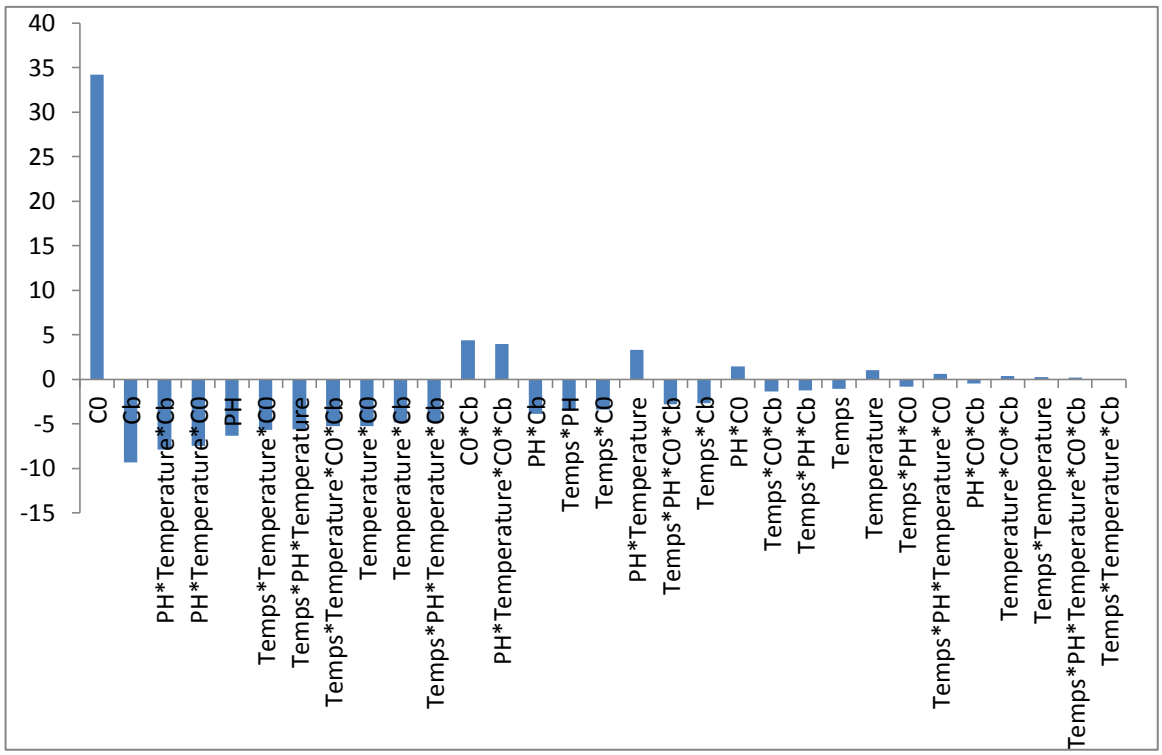


Figure V.5 : Histogramme des facteurs du modèle

La stratégie de planification expérimentale adoptée repose sur une modélisation par plan factoriel complet 2^5 tenant compte de toutes les interactions doubles entre les facteurs.

$$Y=l_0 + l_1x_1 + l_2x_2 + l_3x_3 + l_4x_4 + l_5x_5 + l_{23}x_2x_3 + l_{14}x_4$$

Les contrastes sont obtenus avec un logiciel ou avec le calcul de Box. On les simplifie en tenant compte des hypothèses d'interprétation (Hypothèse 1) :

$l_0=a_0+a_{135}+a_{245}+a_{1234}=a_0$ $\quad$ $l_1=a_1+a_{35}+a_{234}+a_{1245}=a_1+a_{35}$

$l_2=a_2+a_{45}+a_{134}+a_{1235}=a_2+a_{45}$ $\quad$ $l_3=a_3+a_{15}+a_{124}+a_{2345}=a_3+a_{15}$

$l_4=a_4+a_{25}+a_{123}+a_{1345}=a_4+a_{25}$ $\quad$ $l_5=a_5+a_{13}+a_{24}+a_{12345}=a_5+a_{13}+a_{24}$

$l_{12}=a_{12}+a_{34}+a_{235}+a_{145}=a_{12}+a_{34}$ $l_{14}=a_{14}+a_{23}+a_{125}+a_{345}=a_{14}+a_{23}$

Le modèle correspondant au système étudié s'écrit :

$$Y=62.26 - 1.07x_1 - 6.35x_2 + 1.05x_3 + 34.19x_3 - 9.30x_4 - 3.50x_1x_2 + 0.27x_1x_3 - 3.42x_1x_4 - 2.57x_1x_5 + 3.33x_2x_3 + 1.46x_2x_4 - 3.86x_2x_5 - 5.23x_3x_4 - 4.82x_3x_5 + 4.39x_4x_5 - 5.61x_1x_2x_3 - 0.85x_1x_2x_4 - 1.23x_1x_2x_5 - 5.68x_1x_3x_4 - 0.01x_1x_3x_5 - 1.38x_1x_4x_5 - 7.45x_2x_3x_4 - 7.88x_2x_3x_5 - 0.49x_2x_4x_5 + 0.39x_3x_4x_5 + 0.63x_1x_2x_3x_4 - 4.77x_1x_2x_3x_5 - 2.8x_1x_2x_4x_5 - 5.25x_1x_3x_4x_5 + 3.97x_2x_3x_4x_5 + 0.17x_1x_2x_3x_4x_5$$

Le modèle mathématique obtenu est le suivant :

$$\mathbf{Y=62.26 - 5.89x_1 - 11.17x_2 - 1.52x_3 + 30.33\ x_4 - 7.57x_5 - 8.73x_1x_2 - 0.09x_1x_4}$$

Cette équation montre bien la relation entre le rendement de l'élimination du fer en fonction du temps de contact, pH, température, C_0 et C_b., ainsi que les interactions temps de contact- pH, et temps de contact- C_0.Ce modèle exprime les effets de chaque paramètre comme il a été démontré par la figure V.5.

V.3.2.Etude de l'effet des facteurs sur les réponses

L'effet de chaque facteur sur la réponse est représenté sur les figures (V.6, V.7, V.8, V.9 et V.10.

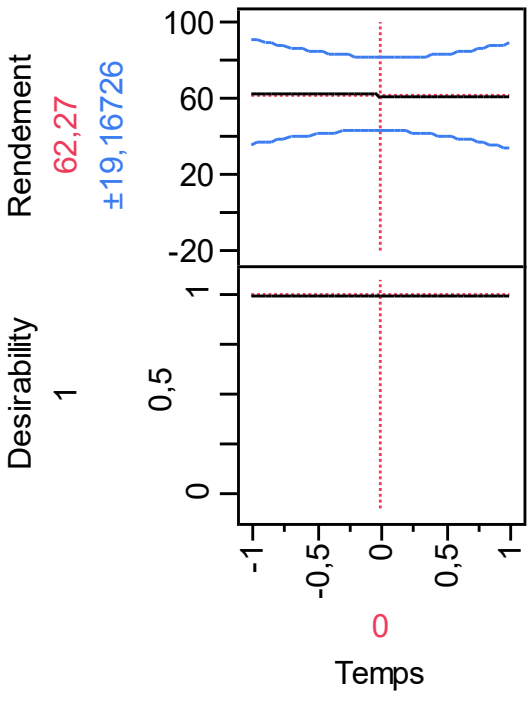


Figure V.6 : Courbe d'influence de temps Sur le rendement d'adsorption

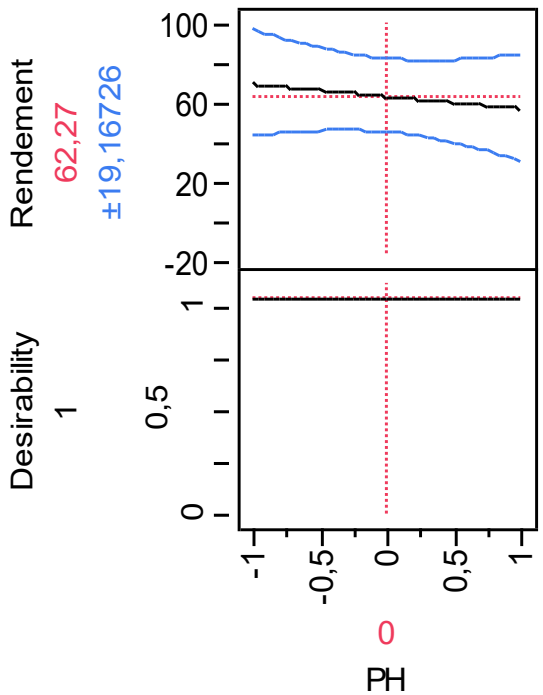


Figure V.7 : Courbe d'influence de pH sur le rendement d'adsorption

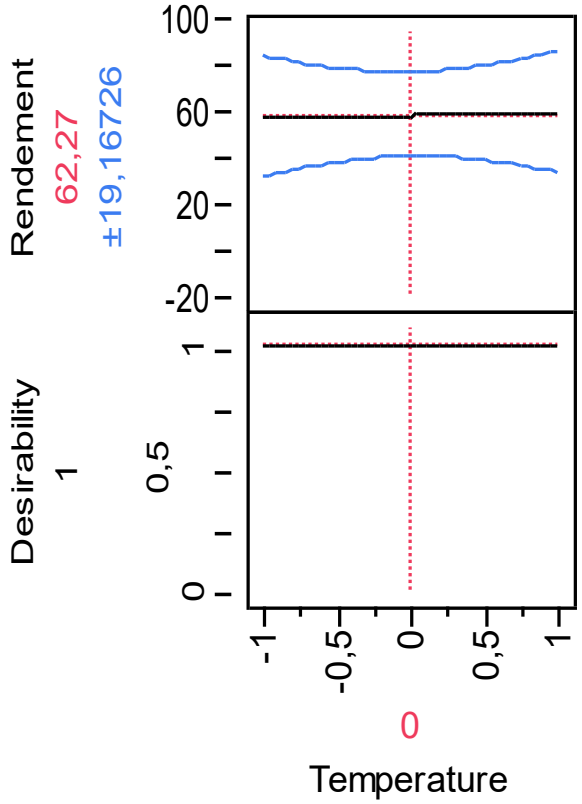


Figure V.8 : Courbe d'influence de la température sur le rendement

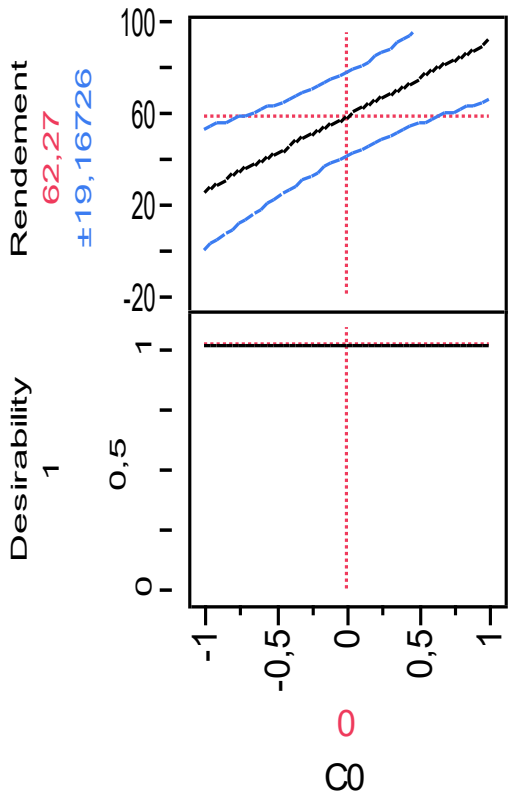


Figure V.9 : Courbe d'influence de la concentration initiale de fer (II) sur le rendement

.

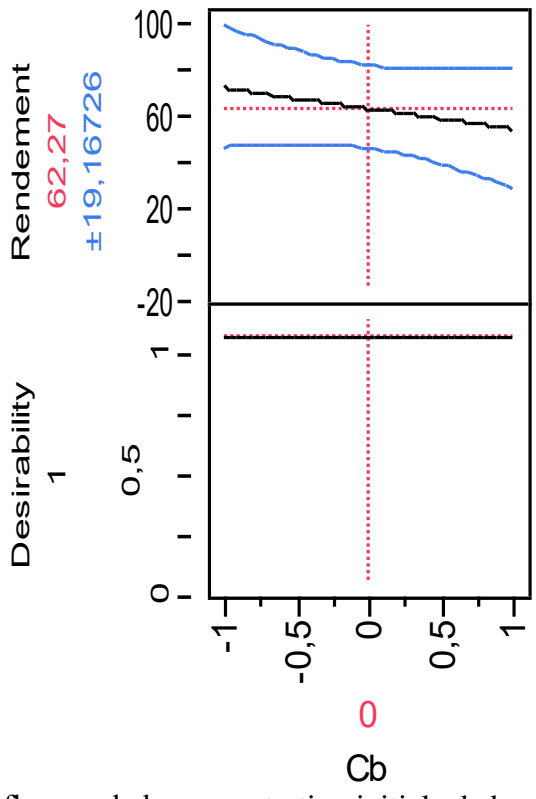


Figure V.10 : Courbe d'influence de la concentration initiale de bentonite sur le rendement d'adsorption.

La concentration initiale de Fer(II) [x_4] est le facteur le plus important, la valeur positive de sont coefficient montre que l'augmentation de la concentration de Fer(II) provoque une amélioration de rendement.

Le deuxième facteur important dans le processus d'adsorption est la concentration initiale de support [x_5],la valeur négative de son coefficient siginifie qu'il faut baisser la concentration initiale de support pour améliorer le rendement.

Le troisième facteur important est le pH [x_2], la valeur négative de son coefficient montre que la diminution de pH résulte un bon rendement.

Les deux derniers facteurs le temps et la température [x_1][x_3] ne sont pas importans vus leurs valeurs de coefficients,donc leurs effet sur le rendement n'est pas valide.

V.3.3. Determination de l'optimum

Des présentations schématiques des réponses en fonction des facteurs, sous forme de courbes isoréponse, en surface, obtenues à partir de modèle sont données en figures V.11, V.12, V.13 et V.14.

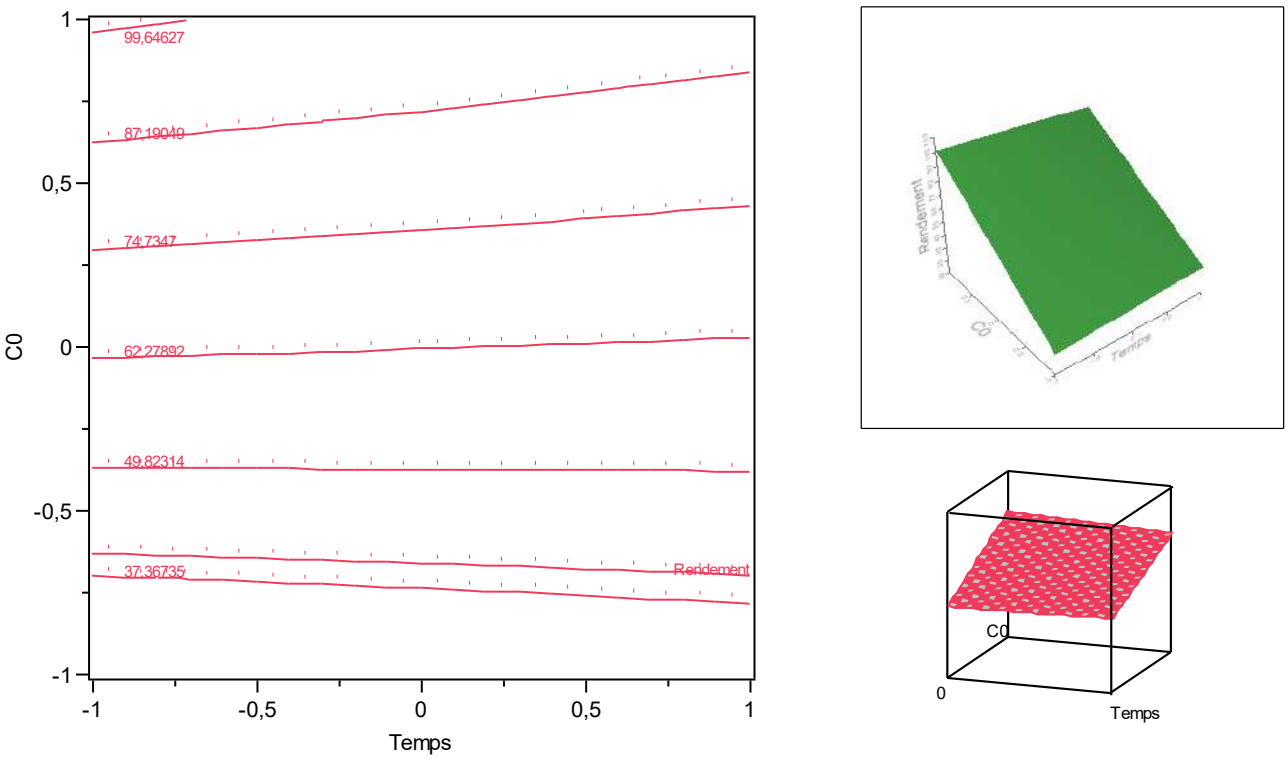


Figure V.11 : Courbes d'isoréponse et surface de réponse du rendement en fonction de la concentration initiale de fer et du temps.

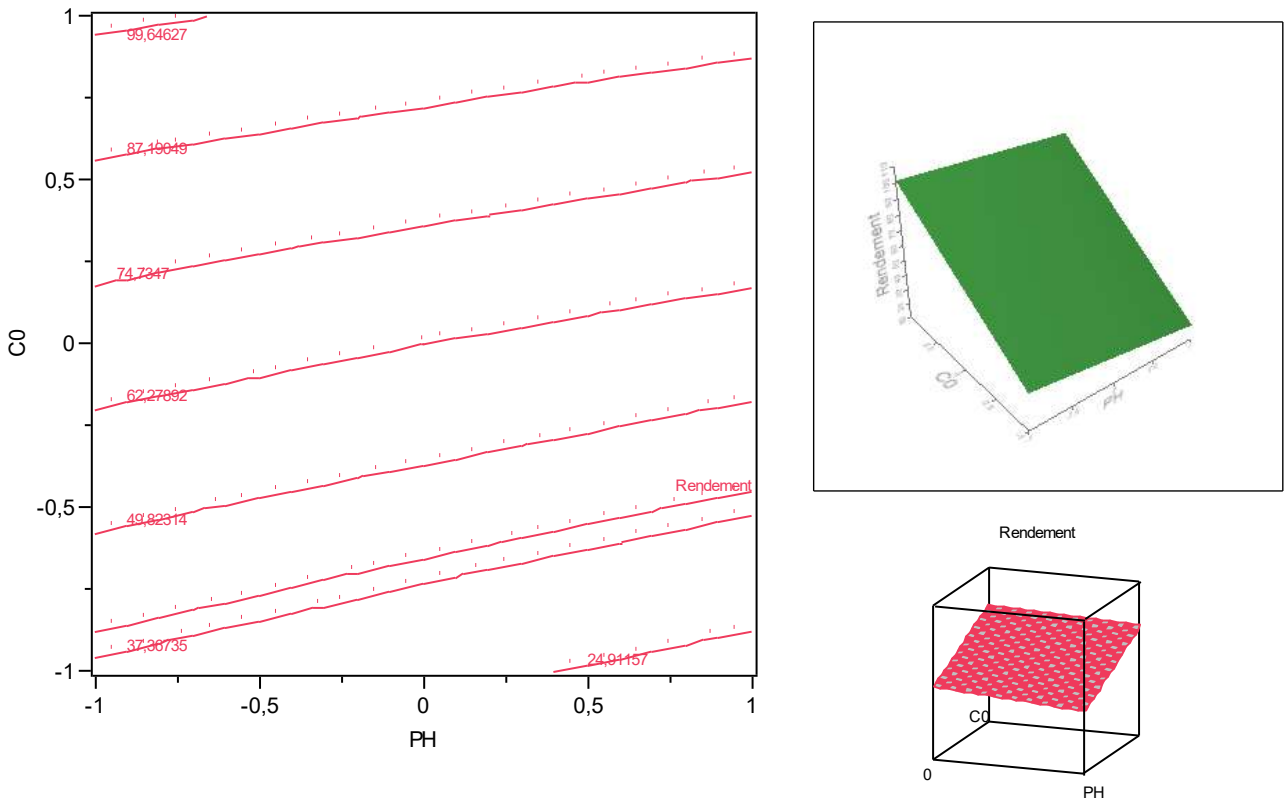


Figure V.12 : Courbes d'isoréponse et surface de réponse du rendement en fonction de la concentration initiale de fer et du pH.

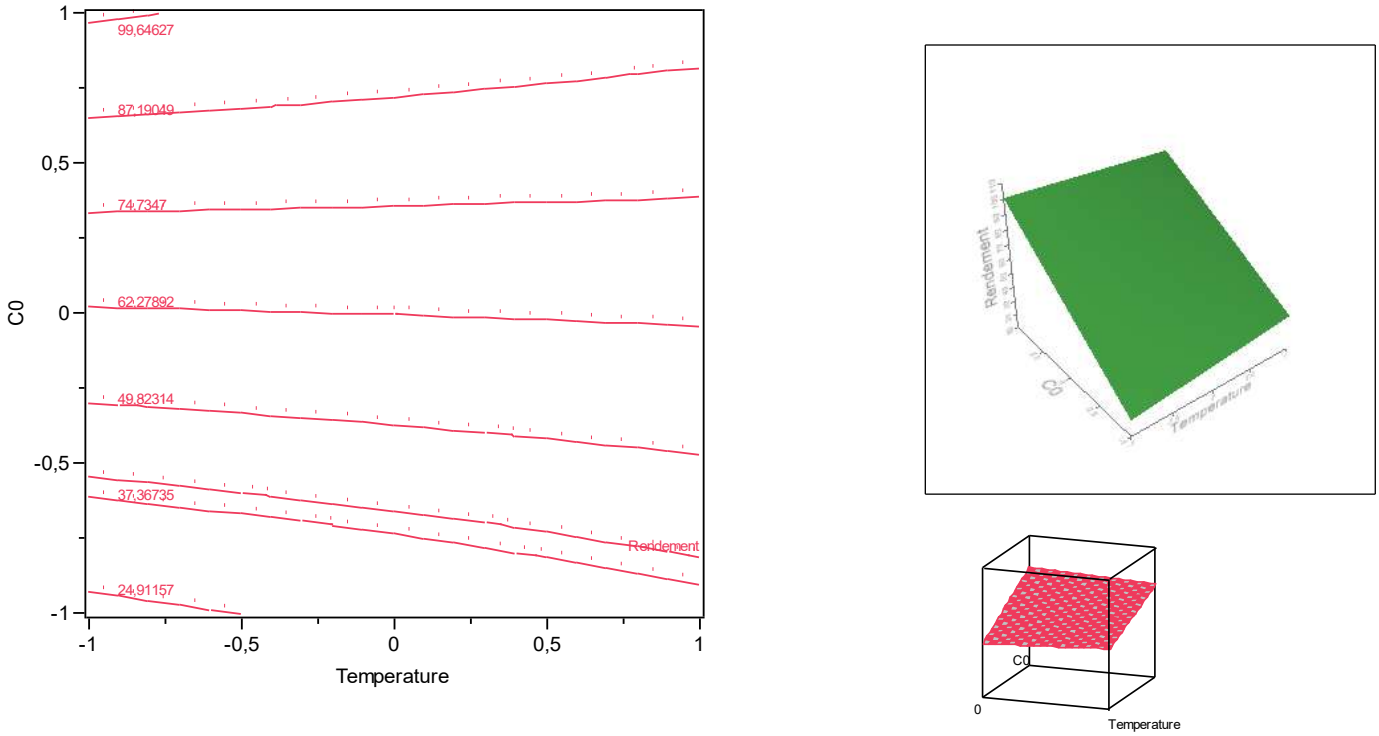


Figure V.13 : Courbes d'isoréponse et surface de réponsedu rendement en fonction de la concentration initiale de fer et du Température**.**

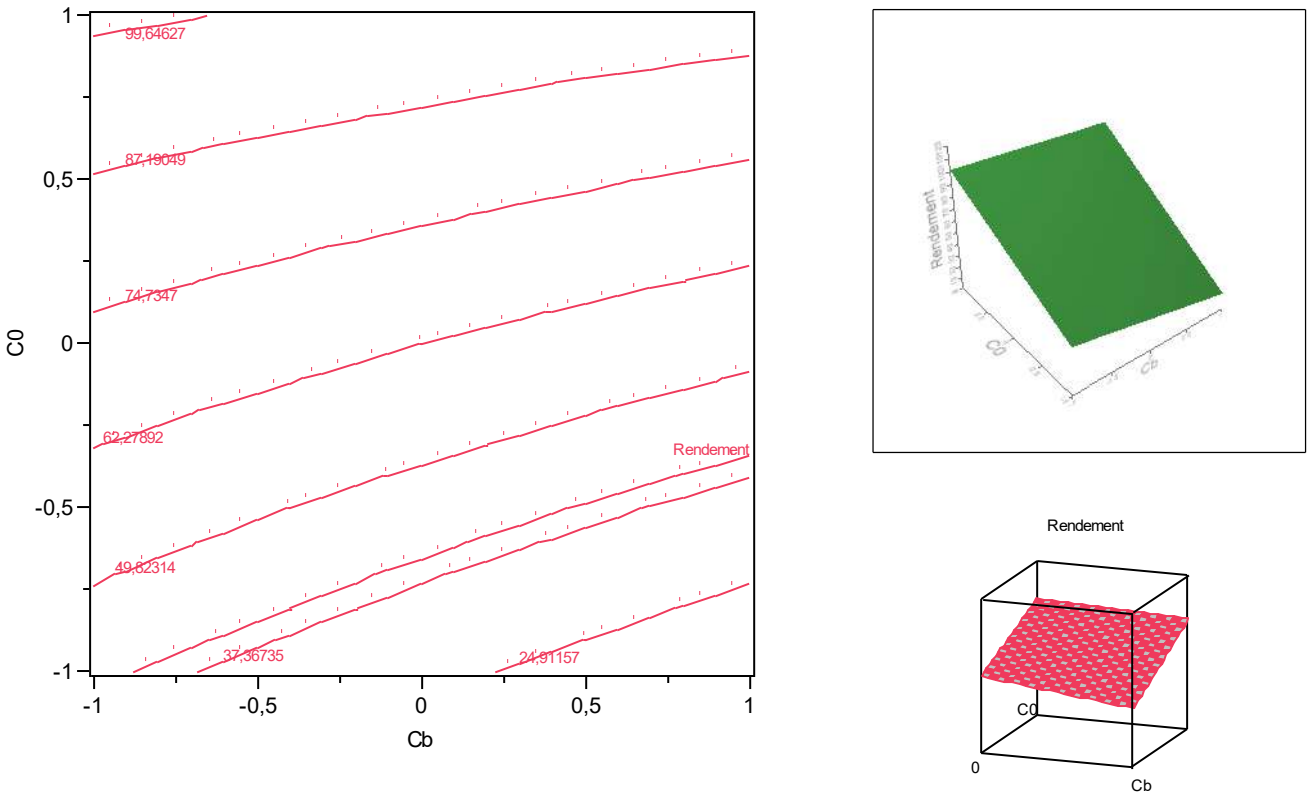


Figure V.14 : Courbes d'isoréponse et surface de réponse du rendement en fonction de la concentration initiale de fer et du concentration initiale de bentonite.

A partir des représentations graphiques, ci-dessous, nous pouvons conclure que les conditions optimales qui conduisent à une capacité d'adsorption maximale pour le fer (Fe) sont :

Tableau V.4 : Les conditions optimales

FACTEURS	VALEURS OPTIMALES
Temps (min)	**120**
pH	**7**
Température (C^o)	**21**
Concentration initiale de Fer (mg/l)	**128**
Concentration initiale de support (g/l)	**1.75**

Les valeurs optimales trouvées pour les différents paramètres sont utilisées par la suite pour réaliser des expériences qui permettent de confirmer la fiabilité de cette analyse statistique.

V.4. Etude paramétrique de l'adsorption sur la bentonite modifiée

V.4.1.Étude cinétique

L'étude cinétique de l'adsorption des ions de Fer (II) sur les trois bentonites modifiées a été réalisée selon un protocole expérimental bien détaillé dans le chapitre précédent. Afin de déterminer la cinétique d'adsorption du fer étudié, et puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

Les expériences sont effectuées en utilisant les conditions optimisées à: la concentration l'adsorbant C_b = 1.75 g/l, adsorbats C_0 Fe = 128 mg/l, volume de solution ; Vs = 250 ml, vitesse d'agitation W = 250 tr/min, température =21 C°, pH = 7.

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du Fer(II) sur la bentonite, les résultats de l'évolution de la quantité d'adsorption en fonction du temps sont présentés dans la figure ci-dessous.

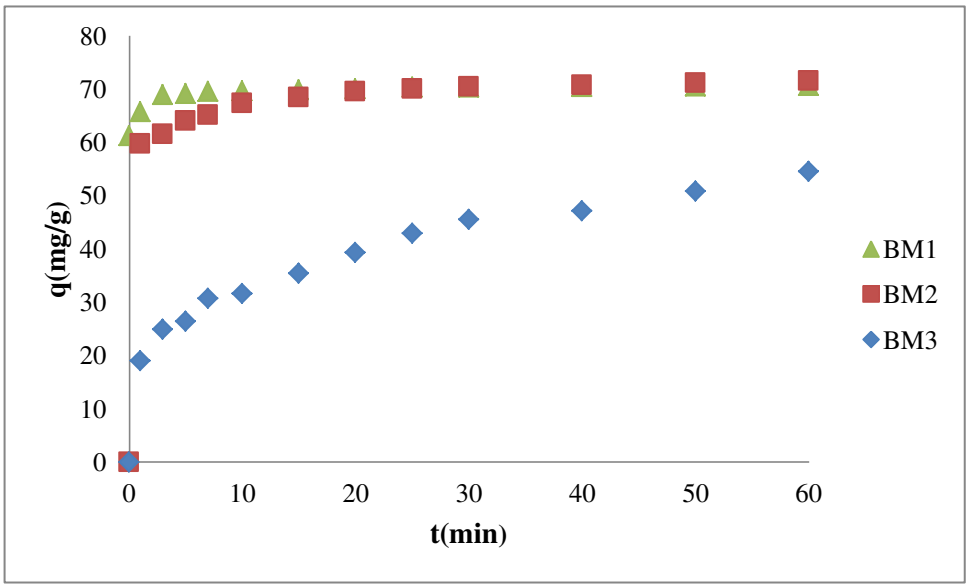


Figure V.15: la cinétique d'adsorption sur BM1, BM2, BM3

L'évolution des cinétiques de fixation du fer sur les argiles ou sur la bentonite modifiée démontre avant tout la réversibilité des échanges mis en jeu et la nature physique des interactions adsorbant- fer.

Les résultats trouvés montrent que la cinétique d'adsorption du Fer (II) sur les bentonites modifiées (BM1, BM2, BM3) présente les mêmes allures, ces allures peuvent être devisées en trois parties :

La première partie s'étale jusqu'a t= 20min pour BM1 et BM2, et pour le BM3 elle s'étale jusqu'à t=30 min. Elle est caractérisée par une forte adsorption, l'évolution rapide de la courbe pendant les premières minutes d'adsorption, peut être expliquée par le fait qu'au début adsorption il y a plus de site actifs disponible à la surface d'adsorbants qu'après certains temps de contacte.

La deuxième partie s'étale jusqu'à t= 40min pour les trois bentonites modifiées. Elle est caractérisée par une adsorption lente.

La dernière partie (t > 40min) montre que l'adsorption de trois bentonites modifiées Atteint le niveau de saturation.

Nous concluons que, dans ces conditions, l'équilibre est atteint après un temps de 40 min, et qui correspond à des quantités d'adsorption de 73mg/g, 71 mg/g, 60 mg/g pour la BM1, BM2 et BM3 respectivement. Ce qui démontre la diminution des quantités adsorbées avec l'augmentation de la quantité de SDS ajoutée à la bentonite.

Modèles de la cinétique

Cette étude est basée sur les résultats de l'effet du temps de contact. Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption du métal lourd de la solution sur la bentonite brute, deux modèles cinétiques sont testés: le modèle de pseudo-premier ordre (II.2), le modèle de pseudo-second ordre (II.4). Les paramètres cinétiques donnés dans le tableau (V.6) sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des figures (V.16, V17, V.18).

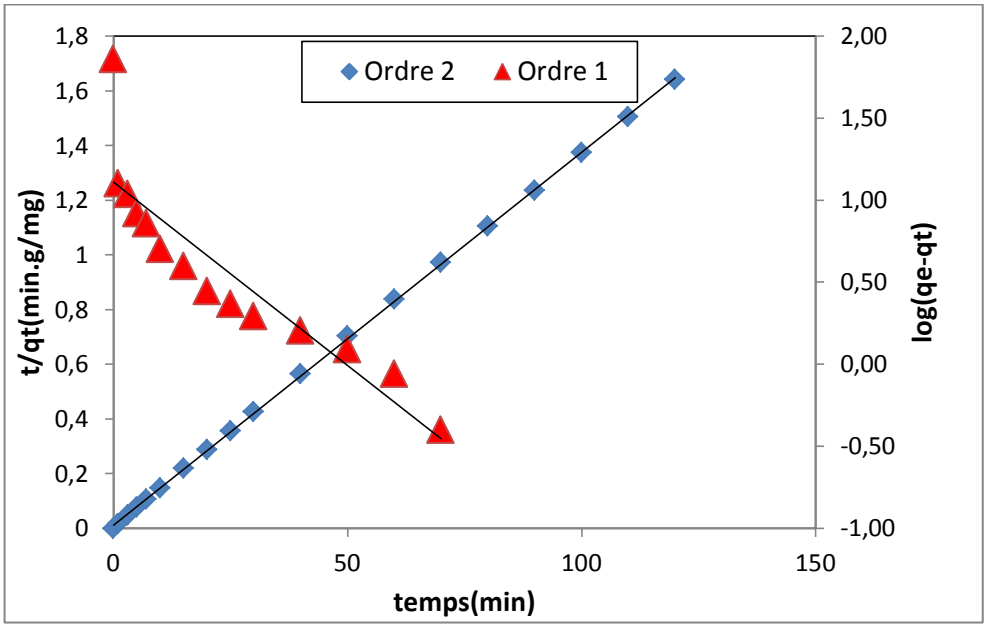


Figure V.16: Application des modèles cinétiques d'adsorption du fer (II) sur BM1

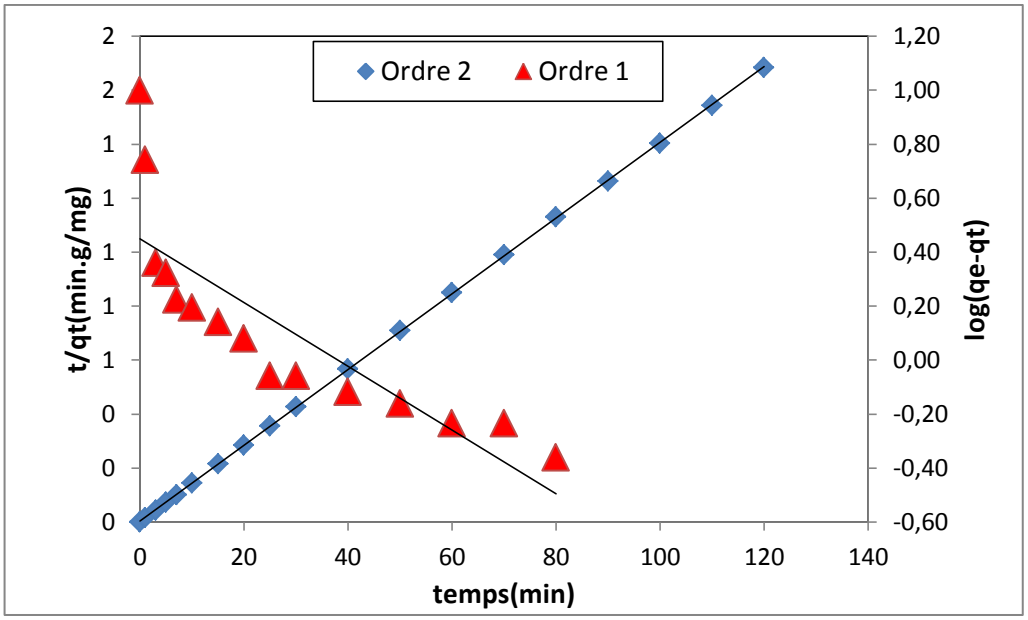


Figure V.17 : Application des modèles cinétiques d'adsorption du fer (II) sur BM 2

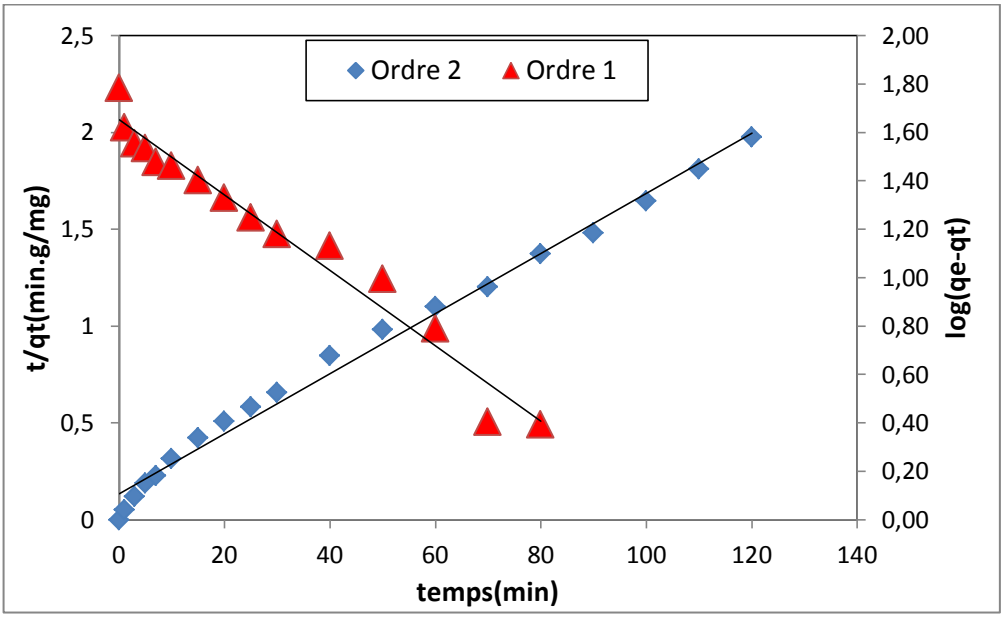


Figure V.18 : Application des modèles cinétiques d'adsorption du fer (II) sur BM 3

D'après les figures (V.16, V.17, V.18), l'adsorption de fer(II) sur la bentonite brute suit le modèle de pseudo-second ordre; ces résultats sont confirmés par les valeurs de coefficient de corrélation et les valeurs théoriques de q_e trouvées (tableau V.5).

Tableau V.5 : Paramètres cinétiques de l'adsorption sur la bentonite brute

	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre		
	q_e (exp) (mg/g)	q_e(calc) (mg/g)	k_1	R^2	q_e(calc) (mg/g)	k_2	R^2
BM 1	73.11	12.85	0.050	0.813	83.33	0.011	0.999
BM 2	71.25	2.81	0.025	0.696	333.33	0.006	1
BM 3	60.70	44.87	0.034	0.966	43.95	1.180	0.990

D'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau(V.6) qui sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires. On remarque que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit parfaitement les résultats expérimentaux. Les coefficients de régression sont plus importants que dans le cas du pseudo second ordre et sont très proches de

l'unité. Ceci confirme la linéarité des points. On peu conclure que l'adsorption de fer (II) par les trois bentonites modifiées suit le modèle de pseudo-second ordre.

V.4.2 Détermination expérimentale du type d'adsorption

L'exploitation des résultats selon les lois de Freundlich et de Langmuir est réalisée en considérant une dose fixe en adsorbant (1.75g/l) et des concentrations initiales variables en Fer (25 à 300 mg/l).

La variation de q_e en fonction de Ce représentée dans la figure (V.19) ci-dessous nous permet de déterminer la classe d'isotherme d'adsorption.

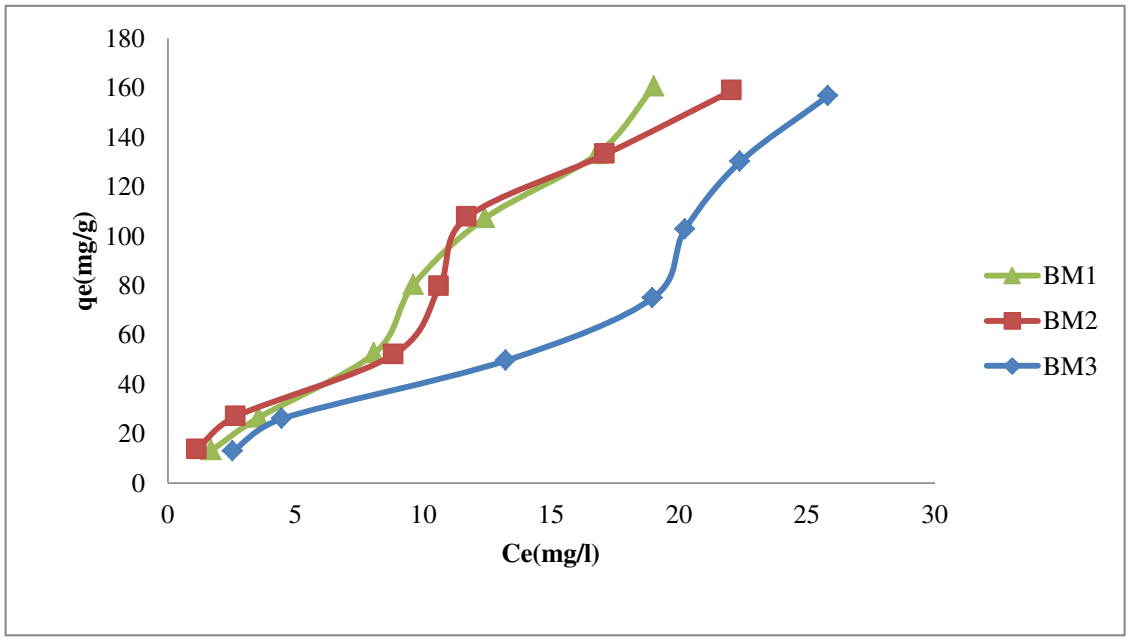


Figure V.19 : Isotherme d'adsorption sur BM1, BM2, BM3

Les courbes tracées montrent que l'isotherme d'adsorption est de classe S, Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée ; les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de

l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface.

V.4.2.1.Linéarisation des isothermes d'adsorption

Pour mieux interpréter les données de l'effet de la concentration initiale en Fe (II), des modèles d'adsorption classiques, Langmuir (V.1) et Freundlich (V.2), ont été utilisés pour décrire l'équilibre entre les ions de Fe (II) et les trois bentonites modifiées (BM 1) (BM 2) (BM 3).

I. Linéarisation par le modèle de Langmuir

La linéarisation de l'équation de Langmuir conduit à l'utilisation de l'équation linéaire:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m}\frac{1}{C_e}$$

Le tracé 1/q en fonction de $1/C_e$, on pourra déterminer les valeurs des constantes qm et b.

Les droites tracées sont représentées dans la figure (V.20) ci-dessous.

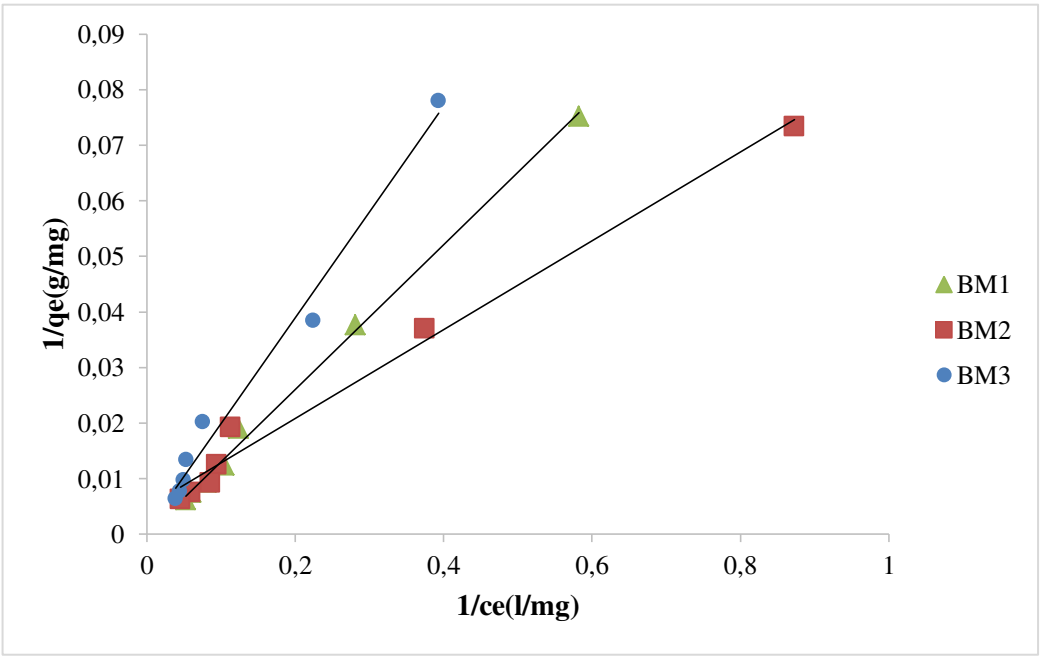


Figure V.20: Ajustement à la loi de Langmuir sur BM1, BM2, BM3

II. Linéarisation par le modèle de Freundlich

La linéarisation de l'équation correspondante au modèle de Freundlich conduit à :

$$\ln q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_F$$

En utilisant cette équation, on pourra déterminer les paramètres de Freundlich K_f et 1/n.

Le tracé de la courbe : Ln q_e = f (Ln C_e) (figure V.21) correspond à une droite

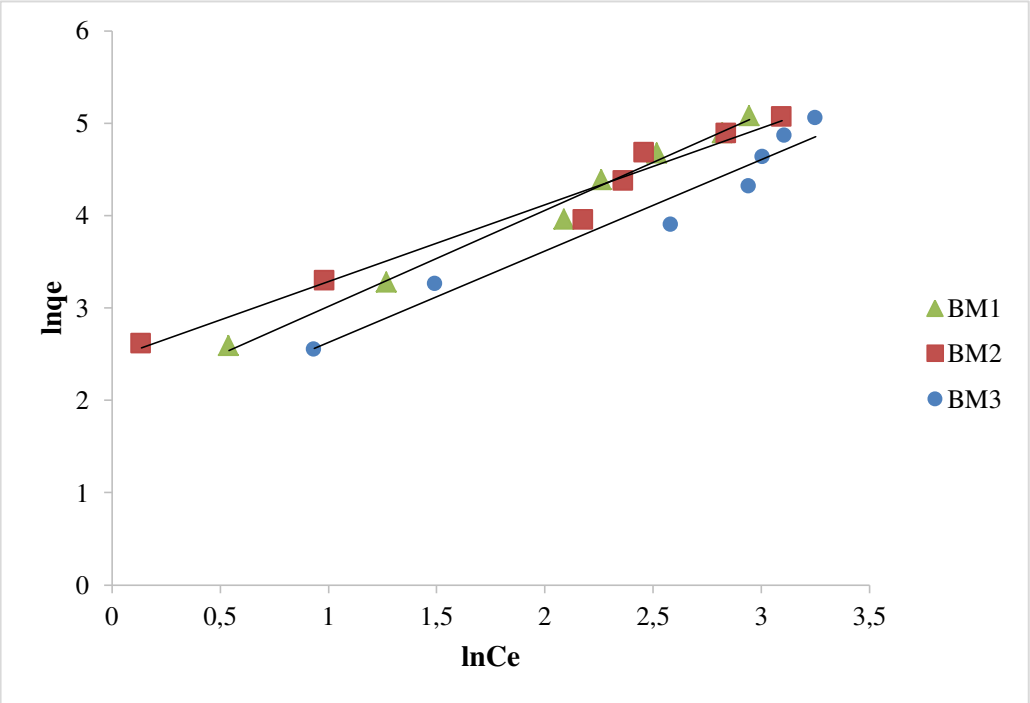


Figure V.21: Ajustement à la loi de Freundlich sur BM1, BM2, BM3

Les diverses constantes déduites des équations des droites obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau V.6 : Les paramètres de Freundlich et Langmuir

	Freundlich				Langmuir		
	1 /n	n	K_F	R^2	b (l/mg)	q_m(mg/g)	R^2
BM 1	1.040	0.691	7.199	0.990	0.0003	25000	0.996
BM 2	0.832	1.202	11.623	0.970	0.061	204.08	0.986
BM 3	0.988	1.012	5.134	0.955	0.005	1111.11	0.982

L'application des formes linéarités des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que ces deux modèles peuvent être adaptés et que les rendements d'élimination du fer varient dans le même sens avec les deux modèles. On constate également une meilleure adsorbabilité du fer dans le cas de la bentonite de Maghnia modifiée par ajout de différentes masses de tensioactif. , il est évident que le mécanisme d'adsorption par l'isotherme de Langmuir qui a le facteur de corrélation le plus élevé, par rapport au modèle de Freundlich. Donc et d'après la théorie de Langmuir indique la nature homogène de la surface des bentonites utilisées.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés en vue de la dépollution des eaux contaminées par des cations métalliques tels que le Fer(II) dans l'eau. Le procédé d'élimination de ces espèces métalliques est basé sur la technique d'adsorption dont la performance et l'efficacité dépendent en grande partie de la nature du support utilisé comme adsorbant.

Dans cette étude, l'adsorption de Fer(II) est menée par la bentonite brute et modifiées. Afin d'optimiser les conditions d'adsorption de métal, différents paramètres ont été étudiés: le temps, le pH, la température, la concentration initiale de Fer et la concentration initiale de bentonite (support), avec une vitesse d'agitation fixée : 250 tr/min. L'adsorption de métal lourd, en revanche, a des résultats déférents, selon la nature de la bentonite et selon la nature de métal.

La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser le rendement d'élimination du fer par adsorption en fonction des paramètres opératoires selon un modèle linéaire de 1 er ordre. Ce modèle quantifie d'une part, l'influence de chaque paramètre sur le rendement et d'autre part, montre l'interaction entre ces paramètres. Il permet de prévoir le rendement d'élimination sans avoir recours à l'expérimentation.

L'étude paramétrique expérimentale de l'adsorption du Fe (II) sur les échantillons d'argiles a montré que :

- L'effet de la concentration initiale du fer est positif = 34.194038 donc la concentration initiale joue un rôle important sur adsorption de fer
  .
- L'interaction de trois paramètres ; pH*la température*C_b donne un effet négatif sur l'adsorption de fer avec une valeur de -7.885744.

- Les valeurs optimales des paramètres étudiés pour l'adsorption du Fe (II) sont : le temps : 120min, le pH : 7, la température : 21C°, $[Fe(II)]_0$ = 128mg/l,$[support]_0$ =1.75g/l.

- les cinétiques d'adsorption présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption de fer(II) par les bentonites modifiées dés les premiers minutes de contact, suivi d'une augmentation relativement lente jusqu'à atteindre l'état l'équilibre.
- l'équilibre est atteint après un temps de 40 min. Ce qui démontre la diminution des quantités adsorbées avec l'augmentation de la quantité de SDS ajoutée à la bentonite.

- La quantité maximale q_e pour BM1 selon le modèle pseudo second ordre = 83.33mg/g, est comparable avec la quantité adsorbée expérimentale = 73.11mg/g.

- Les résultats expérimentaux de cette étude sont compatibles avec le modèle de Langmuir et de Freundlich, L'isotherme d'adsorption obtenue est de type S. Le modèle de Langmuir est applicable au système considéré.

- D'après Freundlich la constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Dans ce travail la bentonite modifiée 1 a une adsorption modérée ($0.5 < n > 1$). Et pour les deux types de bentonites modifiées (2 et 3) qui signifient une faible adsorption ($n>1$).

Il est important de signaler à la fin de ce travail que l'exploitation de ce genre d'étude est très intéressante, l'influence de la modification avec le tensioactif été négative en terme de concentration ajoutée. A l'avenir il serait intéressant de poursuivre cette étude en utilisant d'autres modifications permettant d'augmenter l'efficacité de la bentonite.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Ferhat Mourad, co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de floculant minérale et biologique. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouezou .

[2] OLIVIER KIMA (média terre, le système d'information mondial francophone pour le développement durable) https://www.mediaterre.org/afrique-ouest/actu,20150830173937.html (30 Mai 2015) (consultée le 12 avril 2019).

[3].BOUKERCHE chahinaz et BAAZIZE chahira. Adsorption des métaux lourds (chrome et cadmium) par l'utilisation des adsorbants naturels : l'argile (bentonite)).Mémoire de Master, Université de boumerdes, 2018

[4] le Dr Pierre Souvet et le Dr Patrice Halimi (l'Association Santé Environnement France (ASEF)), www.asef-asso.fr . le 6 juin 2017. (consultée le 12 avril 2019).

[5] le Dr Jean-Pierre Willem (Les dégâts des métaux lourds : Prévention et détoxicatinaturelle) Guy Trédaniel éditeur, France ,le 19 septembre 2014.

[6] Nora SEDIRA (Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes) Mémoire de MAGESTER, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras 2012,2013.

[7] AKSAS HAMOUCHE (étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels) thèse doctorat, boumerdes 2012-2013

[8] E. Fourest (Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés) Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993)

[9] P. Duverneuil, B. Fnouillet, C. Chaffot,(Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents), État de l'art, Édition Lavoisier Technique et Documentation. Paris. (1997).

[10]. M. Dietrich Klinghardt,(Les métaux lourds et leurs effets sur la santé), Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich. le 14 mai (1998).

[11] USEPA : Agence américaine de la protection de l'environnement (United States Environnemental Protection Agency): base de données IRIS (Integrated Risk Information System), http://www.epa.gov/iris (consulté 15avril 2019)

[12] Classification de l'union européenne, http://www.kémi.se/nclass/default.asp (consulté le 20avril2019)

[13] http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french_toxtalk_w99.shtml (consulté le 20avril 2019).

[14] ATSDR: Agence américaine des substances toxiques et du registre des maladies (Agency for Toxic Substances and DISEASE Registry), http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html (consulté le 20avril 2019)

[15] Décret exécutif N° 93-160 Du 10 juillet 1993 réglementant les rejets effluents liquide industriel.

[16] Behrouz ESHGHI MALAYERI (Décontamination des sols contenant des métaux lourds à l'aide de plantes et de microorganismes) thèse de doctorat , Université Henri Poincaré, Nancy 1 en Biologie des Organismes, le 21 octobl'el995

[17]https://www.canada.ca/content/dam/canada/health-canada/migration/healthy-canadians/publications/healthy-living-vie-saine/water-iron-fer-eau/alt/water-iron-fer-eau-fra.pdf novembre 1987 (consulté le 25avril 2019)

[18]https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-adsorption-3468/FUTURA SCIENCE. 1/1/2019 (consulté le 28 février 2019)

[19] Tomlin C. D. SThe pesticide manual: a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème edition (1997).

[20] Laffranque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. Phytoma, 449, 49-51 (1993).

[21] Tran Van Quan , https://www.researchgate.net/figure/Adsorption-physique-des-ions-a-la-surface-la-couche-passive_fig2_323468672 , Mar 2016 (consulté le 28fevrier2019)

[22] Chitoure S.E.."Chimie des surfaces introduction a la catalyse" ,2eme adition, "Chimie physique des phénomènes de surface"(1981).

[23] Slasli.M.A. "Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale ". Thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel. (2002)

[24] Beckman-C. "La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules", Chitoure S.E.."Chimie physique des phénomènes de surface".(1979) (1999)

[25] Guignard D. L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris. (1992).

[26] Degremont E.GPolyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France. (1996).

[27] Perche F. Adsorption de polycarboxylates et lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Belgique. (2004).

[28] Langeren., «—About the theory of so-called adsorption of soluble substances‖ Handlinger», Vol. 24, 1-39, (1898).

[29] Y.S. Ho; G. McKay., « —Kinetic model for lead (II) sorption onto peat‖ Adsorp». Sci. Technol., 16, 1-39, (1998).

[30] Y.S. Ho.,« —Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non linear methods». Water. Res.40, 119-125, (2006).

[31] A. Benard, Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p. (2003)

[32] C. Blanchard, Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p. (2000)

[33] S. Brunauer, p. H. Emmet and E Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am, Chem. Soc, 60, 309- 309. Solid-Gas interface volume 1, Edward Arnold Ltd, London. (1967)

[34] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. J. Teller on a theory of the Van Der Waals adsorption of gases. Journal of the American Chemical Society. 62, 1723-1732. (1940)

[35] Otabbong, « Chemistry of Cr in somme swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate » Commun. In Soil Sci. Plant Anal., 21(9,10), 687- 703, (1990).

[36] G.E. Schubert, E. Sinner, G. Otten, « Resistanze des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach folsäureinjektion » Virch. Arch. Abt. Path. Anat , 353, 207- 220, (1997).

[37] J. Huang, Y. Liu, Q. Jin, X. Wang, J. Yang, « Adsorption of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified Attapulgite clay » Journal of Hazardous Materials, 541-548, (2007).

[38] S. ljivic, M. Smiciklas, I. Plecas, I. Mitric, The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties on to retention of Cu2+ ions. Chemical Engineering Journal, 148, 80–88 ,(2009.)

[39] J. Goupy, Erreur de dérive et choix de l'ordre des essais d'un plan d'expérience factoriel. Revue de statistique appliquée, vol.37 (1), 5-22. (1989).

[40] BOUGDAH N. ; «etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite»;Mémoire de Magister; Université 20 AOUT 55, Skikda; (2007).

[41] K. Norrish, The swelling of montmorillonite, Disc. Faraday Soc. 18, 120-134. (1954)

[42] H. Ben Rhaiem, D. Tessier and C. H. Pons, Comportement hydrique et evolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation;I, Cas des montmorillonites calciques. Clay Minerals 21, 9-29. (1986)

[43] BOUAZZA F.; « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées»; Mémoire de Magister; Université abou bekr belkaid – Tlemcen;(2012).

[44] M. Janek, G.Lagaly, « Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study ». Colloid Polym Sci 281, 293-301, (2003).

[45] L. Orsini, J.C. Remy, « Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols.Science du sol », 4, 269-275, (1976).

[46] L. Orsini, J.C. Remy, « Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols.Science du sol », 4, 269-275, (1976).

[47] M. Yardakoc, M. Akcay, Y. Tonbul, F. Ok, K. Yardakoc, « Microporous and Mesoporous Materiials » 111,211, (2008).

[48] R Issaadi, F Garin, C Chitour , G Maire :Catalytic behaviour of combined palladium acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Part I. Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons; Applied Catalysis A: General 207 , 323–332,(2001).

[49] Ronald Aylmer Fisher, Statistical Method for research workers, Oliver and Boyd, Ed.Edinburgh. (1925).

[50] Azddine Karoutte, Utilisation des cendres volantes pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction, Ecole Hassania des travaux publics (2003).

[51] L. Dascalescu, A. Tilmatine, F. Aman, M. Mihailescu, Optimisation of electrostatic separation processes using response surface modeling. IEEE. Trans. Ind. Appl, vol 40, pp. 53-59. (2004).

[52] Jacques Goupy, Les plans d'expériences. Revue MODULAD. (2006)..

[53] Monique Le Guen, La boite à moustache pour sensibiliser à la statistique. Bulletin de méthodologie sociologique, 73, 43-64. (2002).

Annexes

Tableau 1 : les résultats de l'absorbance de Fer

Abs	C Fe (II)
0,11	**5**
0,18	**10**
0,24	**15**
0,33	**20**
0,37	**25**
0,46	**30**

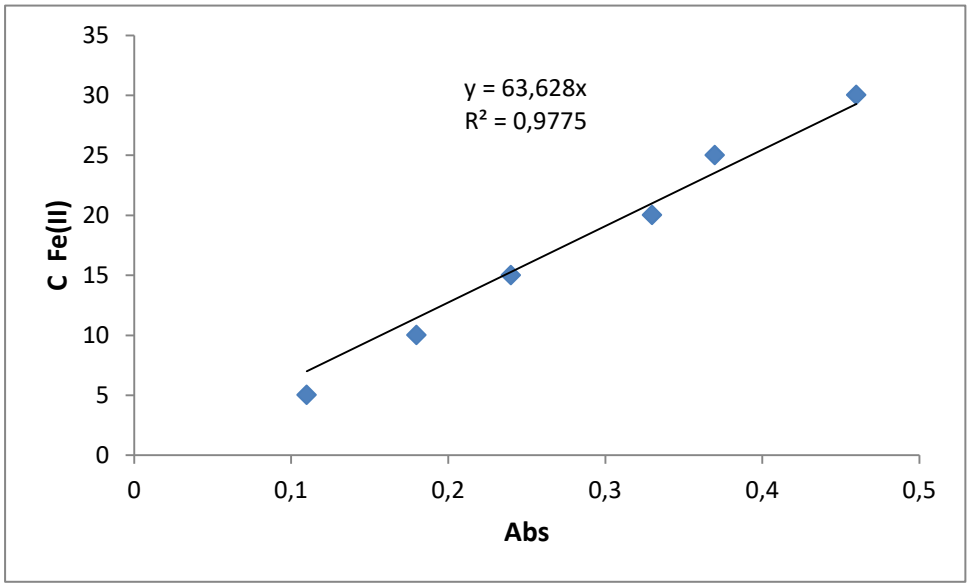


Figure 1 : le courbe détalonnage

Analyse spectroscopie IR des argiles : (Transmission en fonction de la longueur d'onde)

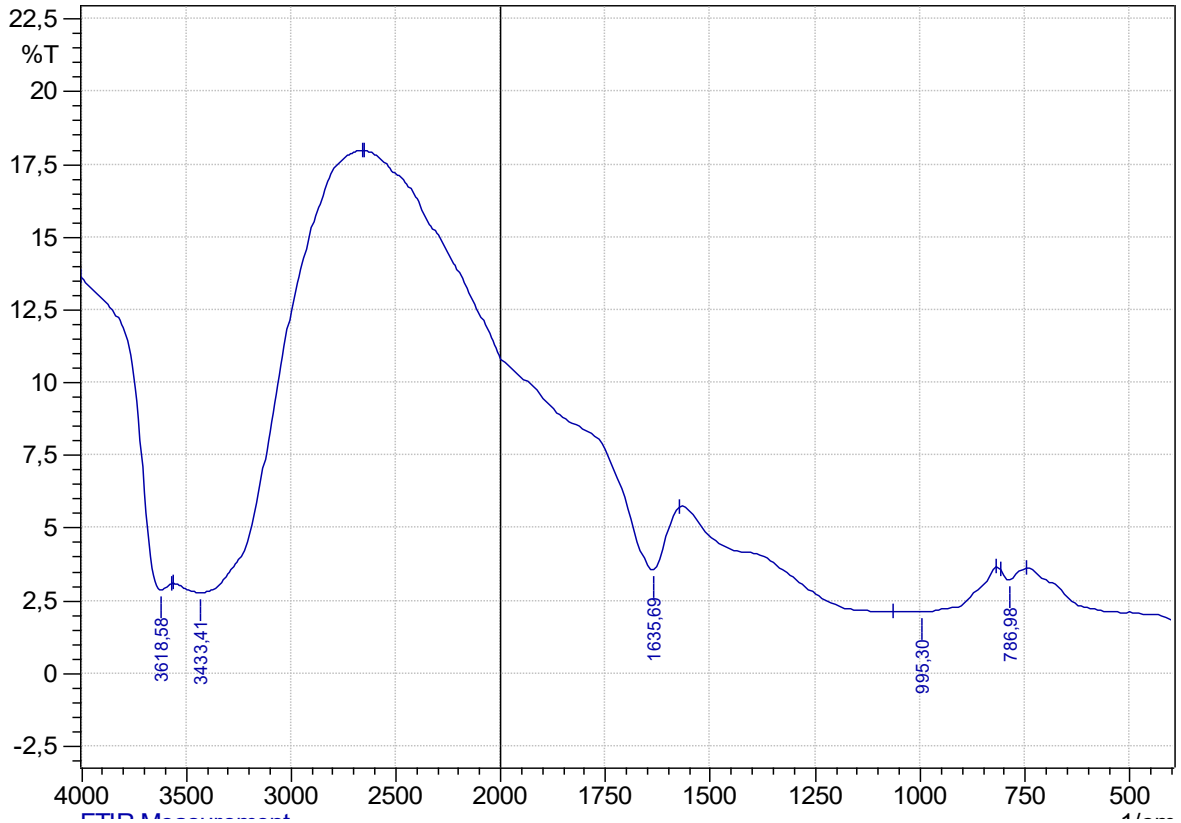


Figure 2 : Spectre IR de la bentonite brute

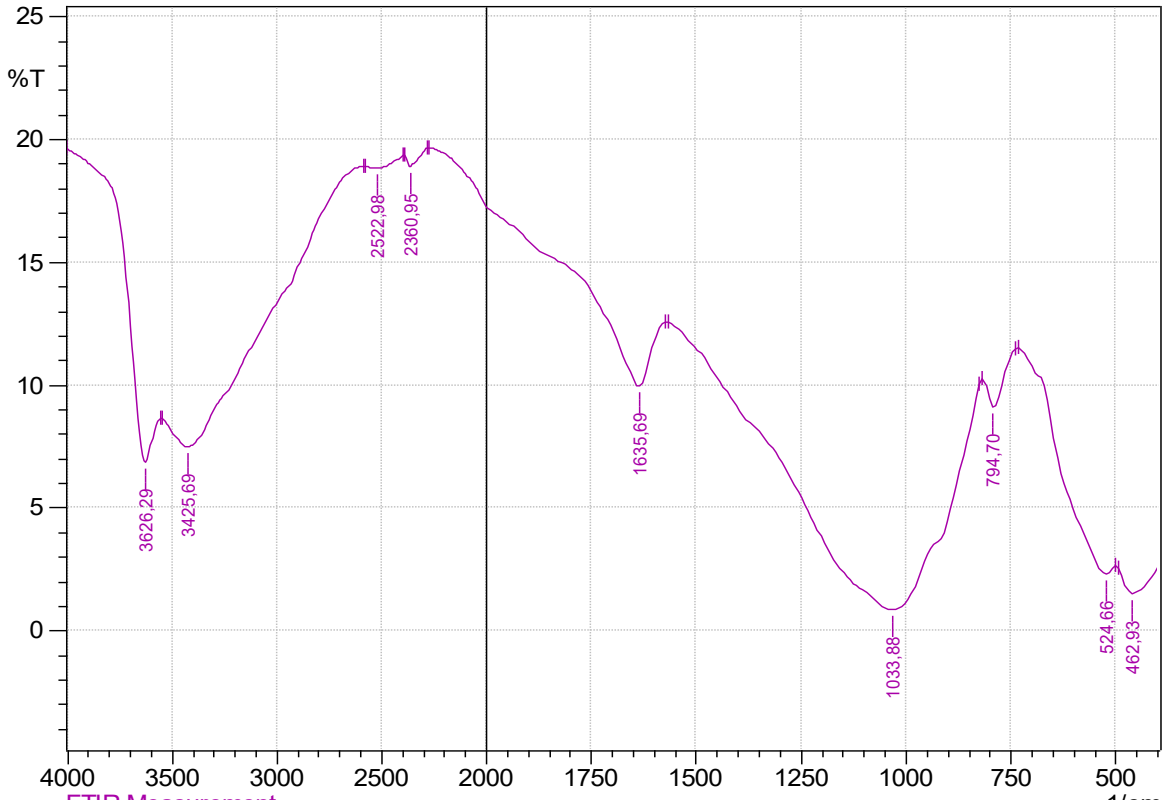


Figure 3 : Spectre IR de la BM 1

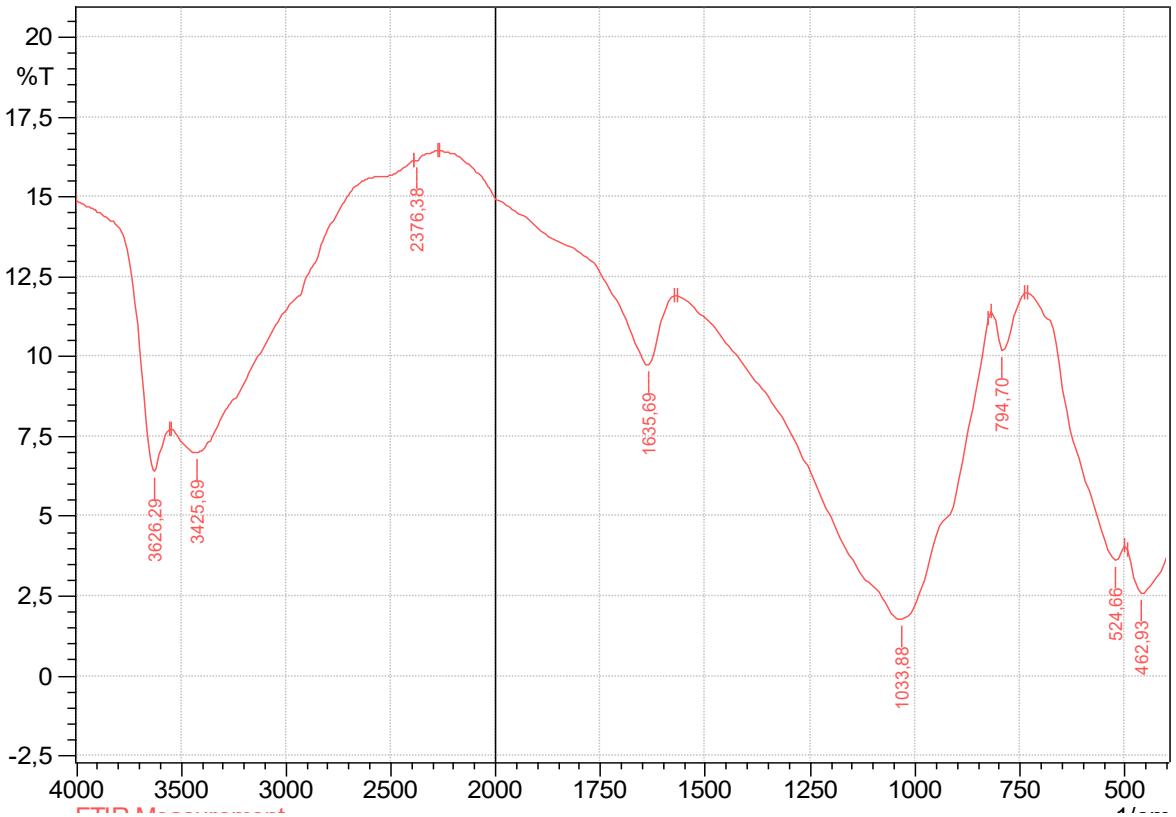


Figure 3 : Spectre IR de la BM 2

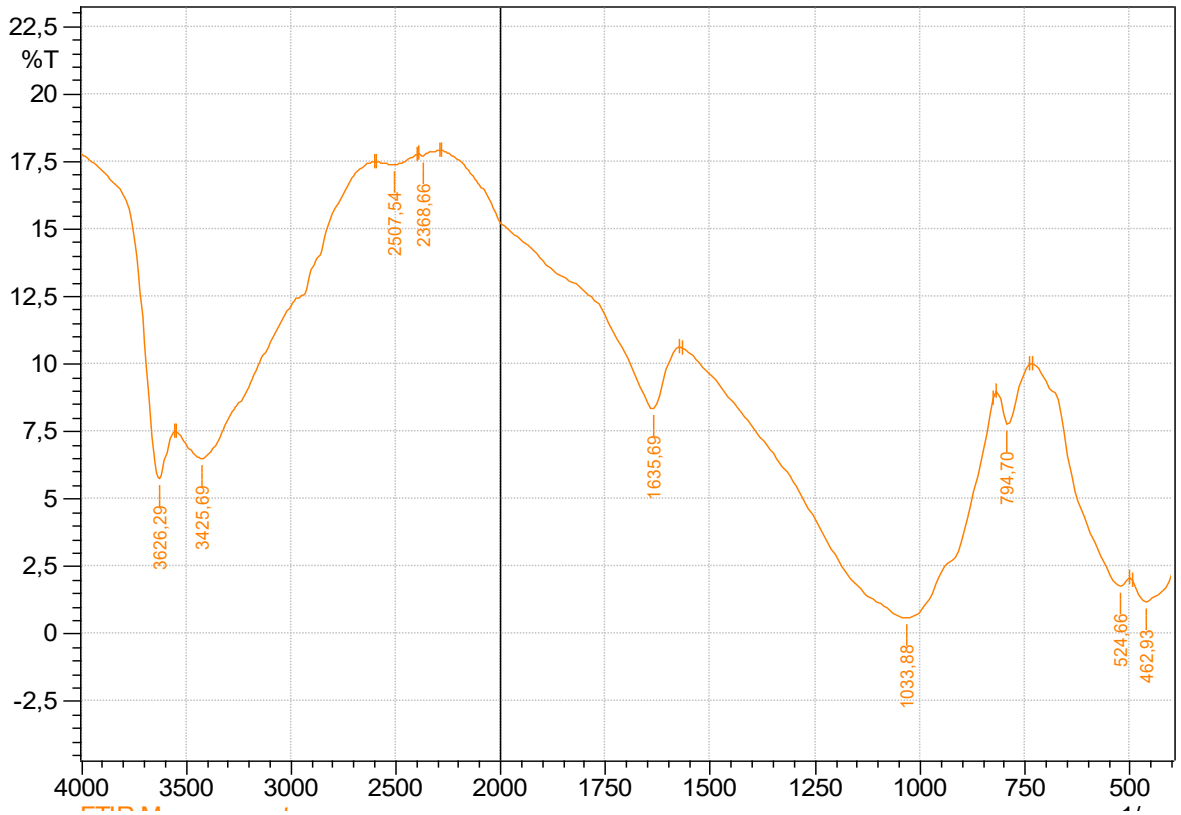


Figure 4 : Spectre IR de la BM 3



Bentonite brute



Bentonite modifiée 1 (BM 1)



Bentonite modifiée 2 (BM 2)



Bentonite modifiée 3 (BM 3)



Sulfate de Fer ($FeSO_4$)



Tensio - actif (SDS)



Spectrophotomètre DR/4000U (HACH)



pH mètre Adwa AD1000