

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

## MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie  
Option : Chimie de l'Environnement

Présenté par :  
Mme AMIROUCHE LEILA épouse OUTIOUA

Sujet :

*Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes.*

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. HOCINE KADI	professeur	UMMTO	Président
Mr. ABDELHAMID ELIAS	Maître de Conférences (A)	UMMTO	Rapporteur
Mr. SAID TEZKRATT	Maître de Conférences (A)	UMMTO	Examineur
Mr. AHCENE CHAOUCHI	Maître de Conférences (A)	UMMTO	Examineur
Mme. MALIKA MAKHLOUFI	Maître de Conférences (B)	UMMTO	Examinatrice

Soutenu le : / / 2011

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*Je remercie profondément Monsieur Abdelhamid ELIAS, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.*

*Je remercie vivement Monsieur H. KADI, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur S. TEZKRATT, Maître de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, de m'avoir accepté dans son laboratoire (LCAGC) et pour son aide et ses orientations.*

*Je suis très honorée qu'il ait accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.*

*Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Madame M. MAKHLOUFI, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou et Monsieur A. CHAOUCHI, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.*

*Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser le travail d'analyse et de caractérisation en particulier Yasmine Hadj- larbi, Zohra Halem, et Mourad Hellouene.*

*Pour finir, j'adresse mes remerciements à ma famille, mon mari, tous mes amis. Merci pour votre soutien.*

## **DEDICACES**

*A mon père*

*A ma mère*

*A mon époux Saïd*

*A mon très cher neveu Zakaria*

*A mes sœurs : Zohra et Nassima*

*A mes frères : Akli, Khaled, et Hamza*

*A ma belle famille*

*A tous mes amis (es)*

# **Sommaire**

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>A. PARTIE THEORIQUE</b>	
<b>A.1. Les argiles .....</b>	<b>3</b>
A.1.1. Classification et structure des minéraux argileux .....	3
a) structure de minéraux argileux .....	3
b) classification des argiles .....	5
A.1.2. Structure des smectites .....	6
A.1.3. Les bentonites .....	8
A.1.3.1. Origine de la bentonite .....	8
A.1.3.2. Structure et composition de la bentonite .....	8
A.1.3.3. Application des bentonites .....	11
A.1.4. Propriétés des argiles .....	12
A.1.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC) .....	12
A.1.4.2. Propriétés colloïdales .....	13
A.1.4.3. Gonflement .....	14
A.1.4.4. Rétention des métaux par les argiles .....	14
A.1.4.5. Les modèles de sorption .....	15
a) Les modèles de complexation de surface .....	16
b) Théorie des échangeurs d'ions .....	17
<b>A.2. Adsorption – Isothermes d'adsorption .....</b>	<b>18</b>
a) Classification des isothermes .....	18
b) Modèles des isothermes d'adsorption .....	20
- Isothermes de Freundlich	
- Isothermes de Langmuir	
- Isothermes de B.E.T	
<b>A.3. Pollution et environnement .....</b>	<b>21</b>
A.3.1. Généralités sur les métaux lourds .....	22
A.3.1.1. Cuivre .....	22

---

A.3.1.2. Zinc .....	23
A.3.1.3. Pollution par les métaux lourds et effets sur l'environnement.....	23
A.3.2. Généralités sur les margines.....	24
A.3.2.1. Composition des margines .....	25
A.3.2.2. Caractéristiques physico-chimiques .....	25
A.3.2.3. Les composés phénoliques.....	26
A.3.2.3.1. Monomères aromatiques.....	26
A.3.2.3.2. Les composés phénoliques à haut poids moléculaire.....	27
A.3.2.4. Toxicité des margines.....	27
a) Impacts des margines sur le sol et les nappes phréatiques .....	28
b) Impacts des margines sur les cours d'eaux.....	28
c) Toxicité des composés phénoliques .....	28
<b>A.4. Les micro-ondes .....</b>	<b>29</b>
A.4.1. Historique .....	29
A.4.2. Techniques et mise en œuvre des micro-ondes .....	29
A.4.2.1. Les ondes électromagnétiques .....	29
A.4.2.2. Description et fonctionnement du four à micro-ondes .....	30
A.4.3. Principe et mécanisme de chauffage par micro-ondes .....	32
A.4.3.1. Interaction onde-matière .....	32
A.4.3.2. Transfert de chaleur .....	33
A.4.4. Avantages spécifique des micro-ondes .....	35
A.4.5. Réalisation des réactions sous irradiation micro-ondes .....	35
A.4.6. Synthèse des argiles pontées assistée par les micro-ondes .....	36
<b>A.5. Plans d'expériences .....</b>	<b>36</b>
A.5.1. Introduction .....	36
A.5.2. Définitions .....	37
a- Notion d'espace expérimental .....	37
b- Notion de surface de réponse .....	39
A.5.3. Modélisation mathématique .....	39
a- Modèle polynomial .....	39
b- Le modèle de l'expérimentateur .....	40
A.5.4. Estimation des effets .....	40
A.5.5. Plans factoriels complets à k facteurs $2^k$ .....	42
a- Construction de la matrice d'expériences : algorithme de Yates .....	42

b- Notion d'interaction – Calcul des effets .....	43
---	----

## **B. PARTIE EXPERIMENTALE**

B.1. Traitement de la bentonite brute .....	44
B.1.1. Préparation des échantillons d'argile.....	44
B.1.2. Principes de la méthode de traitement .....	44
B.1.3. Procédures expérimentale de traitement.....	45
B.2. Caractérisation des bentonites brute et traitée .....	46
B.2.1. Fluorescence X.....	46
B.2.2. Diffraction des rayons X (DRX) - Analyse minéralogique.....	46
B.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	46
B.2.4. Spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	47
B.2.5. Analyse BET (surface spécifique, volume et taille des pores).....	47
B.2.6. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) .....	48
B.2.7. Détermination de la perte au feu (PAF) .....	48
B.2.8. Taux d'humidité.....	48
B.2.9. Densité.....	49
B.2.10. Mesure du Ph.....	49
B.2.11. Granulométrie .....	49
B.2.12. Indice de gonflement (IG).....	49
B.2.13. Colloïdalité.....	50
B.3. Dosage des solutions aqueuses de Cu (II) et de Zn (II).....	50
B.3.1. Préparation des solutions aqueuses mères de Cu (II) et de Zn (II).....	50
B.3.1.1. Préparation de la solution aqueuse de cuivre (II).....	50
B.3.1.2. Préparation de la solution aqueuse de zinc (II).....	50
B.3.2. Procédure de dosage.....	50
B.3.2.1. Préparation de la solution de dithizone .....	51
B.3.2.2. Dosage du zinc.....	51
B.3.2.3. Dosage du cuivre.....	52
B.4. Etude de la sorption du Cu (II) et du Zn (II) sur les bentonites-Na.....	53
B.4.1. Etude cinétique.....	53
B.4.1.1. Conditions classiques.....	54
B.4.1.2. Conditions sous irradiations micro-ondes .....	54

B.4.2. Etude paramétrique de la sorption du Cu (II) et du Zn (II) sur la bentonite-Na sous irradiations micro-ondes.....	56
B.5. Etude de l'adsorption des composés phénoliques par la bentonite-Na.....	57
B.5.1. Préparation des margines.....	57
B.5.2. Dosage des composés phénoliques dans les margines.....	57
B.5.3. Cinétique d'adsorption des composés phénoliques sur la mont-Na.....	58
B.5.3.1. Conditions classiques.....	58
B.5.3.2. Conditions sous irradiations micro-ondes.....	59
B.5.4. Etude paramétrique sous irradiations micro-ondes .....	59

## C. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

### Chapitre I. Caractérisation de la bentonite naturelle (brute) et de la bentonite sodique purifiée

I.1. Caractéristiques de la bentonite naturelle .....	61
I.2. Analyses chimiques.....	63
I.3. Diffraction des rayons X (DRX) - Analyse minéralogique .....	64
I.3.1. Analyse par DRX de la Bentonite brute.....	65
I.3.2. Analyse par DRX de la Bentonite sodique purifiée .....	66
I.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	68
I.4.1. Analyse par MEB de la Bentonite brute .....	68
I.4.2. Analyse par MEB de la Bentonite sodique purifiée .....	70
I.5. Spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	71
I.6. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) .....	73
I.7. Analyse BET (surface spécifique, volume et taille des pores) .....	74
Conclusion .....	78

### Chapitre II: Etude de sorption du Cu (II) et du Zn (II) sur la bentonite sodique sous l'effet des irradiations micro-ondes

II.1. Etude des cinétiques de la sorption du Cu (II) et du Zn (II) .....	80
II.1.1. Cinétique dans les conditions classiques.....	80
II.1.2. Cinétique de sorption sous irradiations micro-ondes .....	82

---

II.1.3. Variation des pH des suspensions argileuses en fonction du temps.....	83
II.2. Etude paramétrique de la sorption du Cu (II) et du Zn (II) par les bentonites-Na sous irradiations micro-ondes .....	84
II.2.1. Effet du pH .....	85
II.2.2. Effet de la masse de la bentonite-Na.....	86
II.2.3. Effet de la concentration initiale en cations métalliques .....	86
II.2.4. Etude paramétrique – modélisation – évaluation des effets des paramètres..	87
Conclusion .....	89
 <b>Chapitre III. Etude de la sorption des composés phénoliques (C.P.) par la bentonite-Na sous irradiations micro-ondes</b>	
III.1. Etude cinétique de la sorption des composés phénoliques (C.P.) sur la bentonite-Na...91	
III.1.1. Etude cinétique dans les conditions classiques .....	91
III.1.2. Etude cinétique sous irradiations micro-ondes .....	93
III.2. Etude paramétrique de l'adsorption des composés phénoliques par la bentonite-Na sous irradiations micro-ondes .....	94
III.2.1. Effet du pH .....	95
III.2.2. Effet de la masse de l'argile .....	96
III.2.3. Effet de la concentration des margines en composés phénoliques .....	96
III.2.4. Etude paramétrique – modélisation – évaluation des effets des paramètres.....	96
Conclusion .....	98
 <b>Conclusion générale .....</b>	<b>99</b>
 <b>Références bibliographiques .....</b>	<b>102</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>107</b>

# **Introduction générale**

## Introduction générale

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

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

De son côté, l'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile, laisse deux sous-produits qui sont les grignons gras et les eaux de végétation ou margines. Les margines, rejets acides et polluants du fait de leur richesse en matières organiques posent de sérieux problèmes de contamination. Leurs effets nocifs dérivent en grande partie de leur contenu en composés phénoliques qui inhibent la croissance des microorganismes. De ce fait, le rejet de ces effluents dans les rivières et les égouts, sans aucun traitement préalable, pose de sérieux problèmes pour le système aquatique, le sol et les nappes phréatiques. Il est donc nécessaire de procéder à leur traitement et à leur valorisation à fin de minimiser leur impact sur l'environnement.

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. Divers chercheurs ont ainsi 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 de solutions. Parmi ces matériaux naturels, les argiles ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption et la catalyse. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption, une importante surface spécifique et leur abondance dans la nature (plus de 99 % de la composition du sol).

L'objectif essentiel de notre travail consiste à expérimenter de nouvelles conditions de sorption de certains cations métalliques (cuivre et zinc) et de composés organiques (composés phénoliques) sur des bentonites Algérienne qu'on a purifié, sodifié et caractérisé par différentes techniques d'analyse.

Ainsi, nous allons étudier les effets des irradiations micro-ondes dans diverses conditions opératoires sur le pouvoir de sorption du Cu (II), du Zn (II) et des composés phénoliques composant les margines par les bentonite-Na.

Ce mémoire comporte plusieurs parties et chapitres:

La première partie concerne une synthèse bibliographique, essentiellement sur:

- les caractéristiques des argiles en général et de la bentonite en particulier
- un aperçu sur la pollution par les métaux lourds et l'impact des margines sur l'environnement.
- l'utilisation des micro-ondes et la planification d'expériences dans le domaine de la chimie.

- La deuxième partie est consacrée à la description des procédures expérimentales et des moyens utilisés dans l'ensemble des expériences effectuées.

- La troisième partie est réservée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations. Elle est subdivisée en trois chapitres dont:

- Le premier concerne la caractérisation de la bentonite brute, l'élaboration de la bentonite sodique (bentonite-Na) et sa caractérisation par: l'analyse chimique, l'analyse des phases par diffractions des rayons X, la mesure de la surface spécifique, l'analyse par spectroscopie infrarouge et microscopie électronique à balayage MEB.
- Le deuxième fera l'objet d'une étude concernant le pouvoir de sorption du cuivre et du zinc par les bentonites-Na dans les conditions classique et sous irradiations micro-ondes.
- Le troisième concerne l'étude du pouvoir d'adsorption des composés phénoliques, présents dans les margines, par les bentonites-Na dans les conditions classiques et sous micro-ondes.

# ***Partie Théorique***

## A. Partie Théorique

### A.1. Les argiles

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2\mu\text{m}$ ) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [1].

Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, quartz, feldspaths), au sein d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes [2].

#### A.1.1. Classification et structure des minéraux argileux

##### a) Structure de minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates; empilements de feuillets bidimensionnels silicatés.

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de **Tétraèdres** siliceux  $\text{SiO}_4$  et d'une couche d'**octaèdres** alumineux, ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1) (**figure A.1**).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  [3]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédrique  $\text{O}^{2-}$ . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire (**figure A.2**).

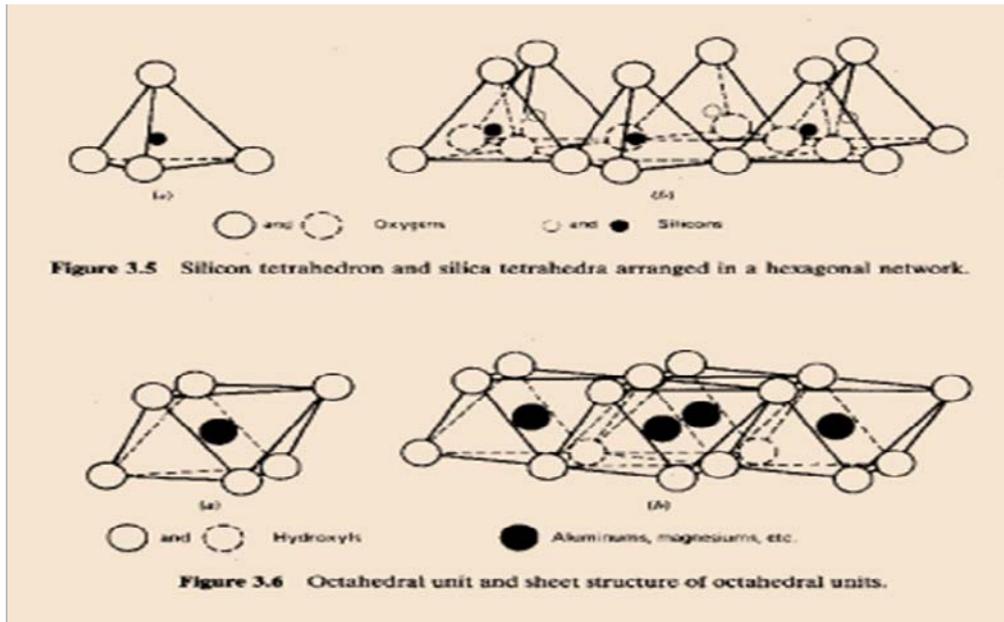


Figure A.1 : Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres.

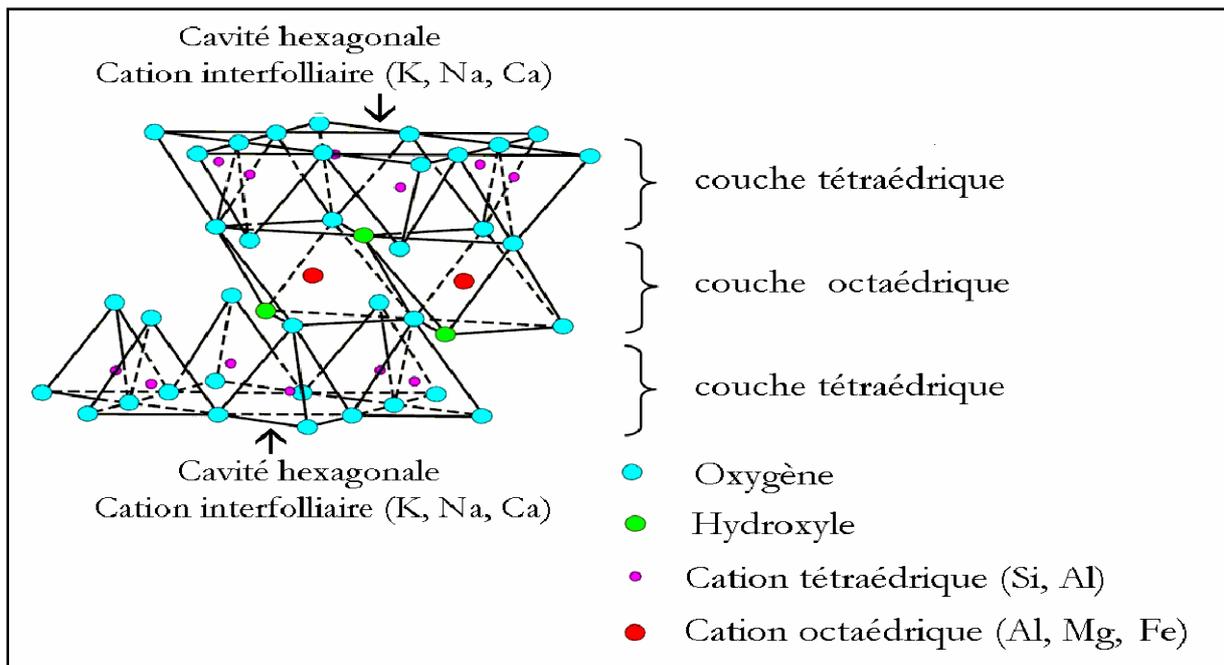


Figure A.2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $Al^{+3}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

**b) Classification des argiles**

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [4]:

**b.1) Minéraux de type 1:1 (ou T-O)**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ  $7,1 \text{ \AA}$ . A ce type correspond le groupe de la kaolinite.

**b.2) Minéraux du type 2:1 (ou T-O-T)**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique varie de  $9,4$  à  $15 \text{ \AA}$  selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspond les groupes du talc, des **smectites**, des vermiculites et des micas.

**b.3) Minéraux du type 2 :1 :1 (ou T-O-T-O)**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédriques inter foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ  $14 \text{ \AA}$ , à ce type correspond le groupe de la chlorite.

**b.4) Minéraux inter stratifiés**

Il existe bien entendu des minéraux interstratifiés, formés d'un empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents.

Lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement peut s'avérer gonflant. C'est le cas de la kaolinite-montmorillonite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica, l'illite-montmorillonite.

**Tableau A.1: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.**

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O      T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T      T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H <sub>2</sub> O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O      T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; margin-top: 5px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> </div>

T = couche de tétraèdres, O = couche d'octaèdres

### A.1.2. Structure des smectites

Ce type de phyllosilicates est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2 :1). Les minéraux le plus importants de cette famille sont **montmorillonite**, la beidellite, l'hectorite et la saponite [4].

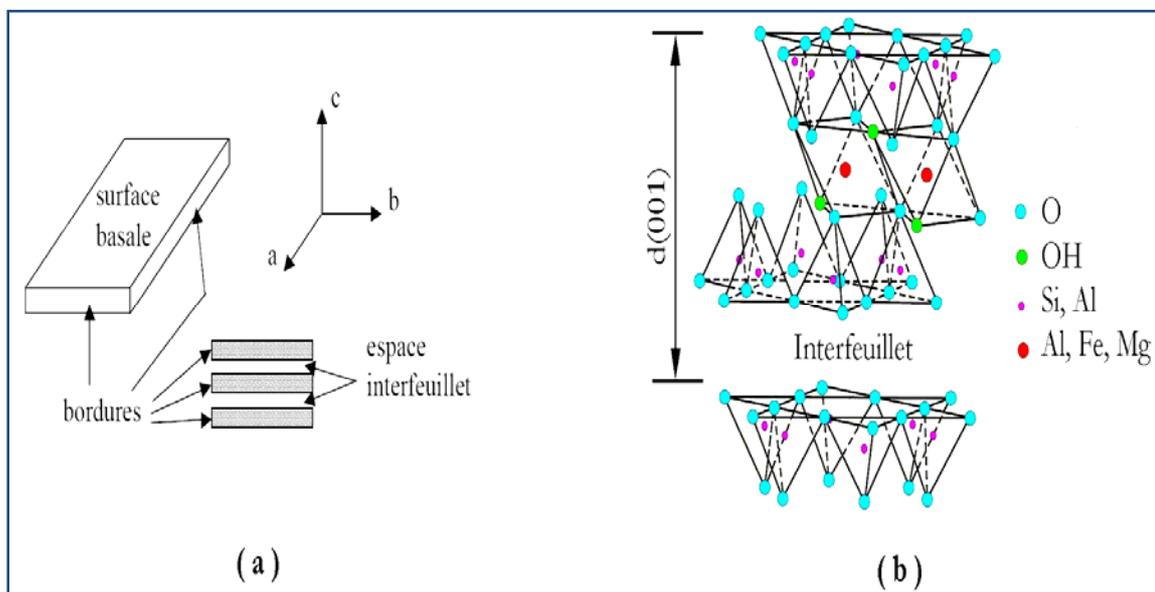
Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type « jeu de cartes » (figure A.3.a).

L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace inter feuillet associé est d'environ 14 Å [5].

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques ( $\text{Al}^{+3}$  par  $\text{Fe}^{+2}$  ou  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Si}^{+4}$  par  $\text{Al}^{+3}$  ou  $\text{Fe}^{+3}$ ), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH (**figure A.3.b**).

Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace inter foliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace inter foliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espèces inter foliaires conduit à désigner ces argiles par le terme « d'argiles gonflantes ».



**Figure A.3 :** *a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.  
b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.*

D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associées, les un aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable.

La **montmorillonite** est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédriques peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut d'autre part remplacer jusqu'à 15% du silicium dans les couches tétraédriques.

La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions

ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus étudiées [5].

### **A.1.3. Les bentonites**

#### **A.1.3.1. Origine de la bentonite**

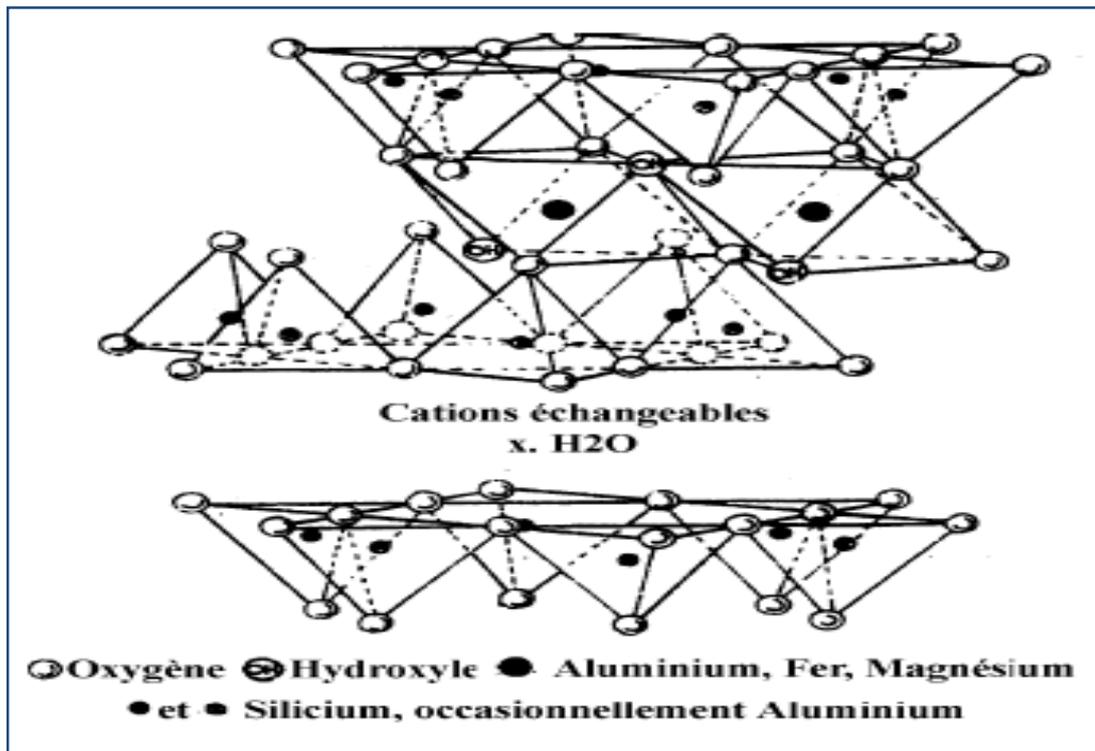
L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riche en verre entraînant la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites, les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [6].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines telles que : épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, des savons des détergents et dans l'industrie pétrolière [7].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [8].

#### **A.1.3.2. Structure et composition de la bentonite**

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initiale). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisé par la **figure A.4**. La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Sa structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celles d'Hoffmann, d'Edelmann et de Mc Conald.



*Figure A.4 : Structure d'une montmorillonite*

#### a) Hypothèse d'Hoffmann

D'après Hoffmann et collaborateurs [9], la montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, composé d'unités structurales dites "feuillets"; celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumine-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (silice-oxygène). Certains atomes d'oxygènes sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH (**Figure A.5.a**).

Des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. Ainsi, les particules de la montmorillonite se dispersent en suspension colloïdale, c'est pour cela que les dimensions du réseau de la montmorillonite dans la direction où les différentes couches se superposent ne sont pas fixées, elles peuvent varier de 9,6 Å dans le cas où il n'existe pas de molécules polaires entre les couches jusqu'à une séparation complète des couches dans le cas contraire. Il est à noter que les ions  $\text{Al}^{3+}$  de la couche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sans autant changer la structure feuillet; par contre, la substitution des ions  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  aux ions  $\text{Al}^{3+}$  entraîne un déficit de charges négatives.

Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) se placent dans les intervalles entre les feuillets. Les bentonites différentes les unes des autres par la teneur en impuretés formées, généralement, de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn,

Si,...etc. On parle, ainsi, de bentonite-Na, de bentonite-Ca,...etc. d'autres substitutions peuvent avoir lieu dans la couche d'octaèdres, c'est le cas du groupe hydroxyle OH qui prend la place des atomes d'oxygènes et inversement.

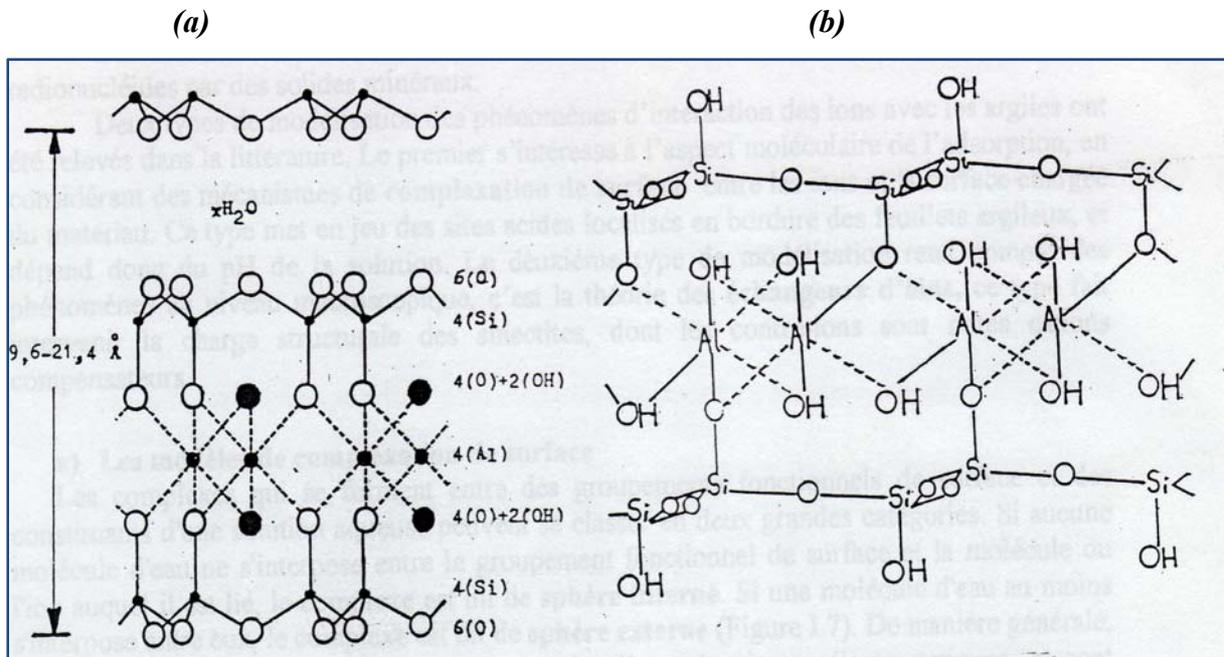
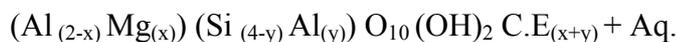


Figure A.5 (a) : Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann  
(b) : Structure de la montmorillonite d'après Edelmann

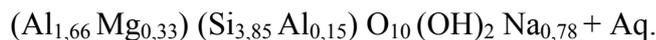
### b) Hypothèse de Mc Conald

Mc Conald [10], quand à lui, a proposé en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'ions oxygènes de la couche silice sont remplacés par des groupements OH qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion  $\text{Si}^{4+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ .

La formule de la montmorillonite est donnée, en général, comme suit :



La formule moyenne étant [10] :



Où C.E représente les cations échangeables et Aq désigne la solution aqueuse.

### c) Hypothèse d'Edelmann

Edelmann et collaborateurs [9] ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium dans les deux couches sont orientés dans des

directions opposées (**figure A.5.b**). Les mêmes auteurs, mentionnent que dans certains de ces tétraèdres de silicium, des groupements hydroxyle prennent la place des atomes d'oxygène.

Les bentonites se composent d'un mélange de smectites (principalement montmorillonite) et d'illite.

Elles contiennent au moins 75% de montmorillonite, cependant, autres argiles minérales à savoir l'illite et la kaolinite peuvent également y être présentées. Quoique certaines soient relativement pures le contenu en minéraux non argileux est rarement inférieur à 10%. La composition en montmorillonite varie d'une bentonite à une autre.

### A.1.3.3. Application des bentonites [11]

Il existe deux types de bentonites :

➤ La bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsque 'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique.

➤ La bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, a des applications parapharmaceutiques [11] (excipients, pansements gastro-intestinaux,...).

De nombreux travaux [12-16] ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques. On retiendra :

- Les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers ;
- Les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et leur polymérisation en peptides ;
- Les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène sur montmorillonite ;
- Les essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux.

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse. Parmi celle-ci [17-19] :

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (rétention du  $^{137}\text{Cs}$  après l'accident de Tchernobyl) ;
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;

D'autres utilisations reposent sur ses facultés d'absorption [20] :

- Comme adjuvant pour nourriture animale ;

- Comme dégraissant et décolorant ;
- Pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment ;
- Pour les boues de forages ;
- Pour la fabrication des moules de fonderie ;
- Pour le bouletage du minerai de fer ;
- Comme additif aux amendements des sols.

#### A.1.4. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

##### A.1.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes.

La capacité d'échange cationique(CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux [21].

➤ La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes [21]. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'introduisent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [3].

Langmuir [22] a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20% de la capacité totale d'échange d'une smectite.

➤ La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2 :1 ; elle dépend donc des charges permanentes [21]. La substitution la plus fréquente est celle de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  dans la

couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [3], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possible.

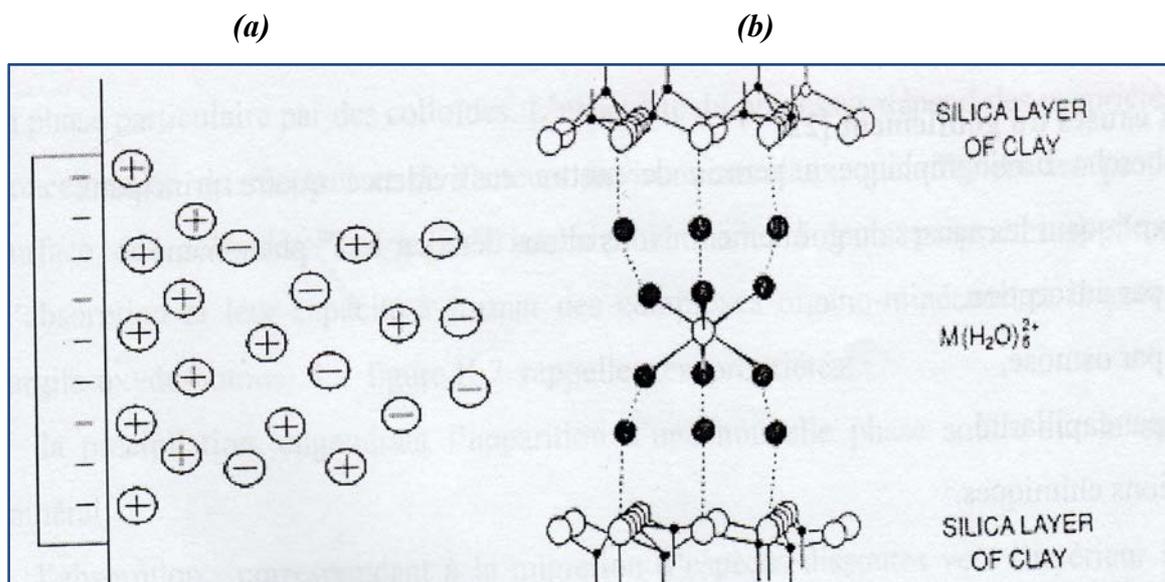
**Tableau A.2 : caractéristique des minéraux**

Minerai	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	<b>3-15</b>
Montmorillonite	<b>80-150</b>
Illite	<b>10-40</b>
Vermiculite	<b>100-150</b>
Chlorite	<b>10-40</b>

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus important (dans la gamme de 80-150 meq/100g) parmi tout les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique [23].

**A.1.4.2. Propriétés colloïdales**

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles [24]. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosoluble de charges opposées (figure A.6 (a et b)).



**Figure A.6 (a) : Double Couche Gouy-Chapmann. (b) : Transport des éléments colloïdales.**

### A.1.4.3. Gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écartier les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement [25].

#### a- Gonflement inter foliaire

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

#### b- Gonflement inter particulaire

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

Le degré d'hydratation dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contre ions, des énergies d'hydratation, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. Il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs :  $Ba^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Cs^+ < NH_4^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$  [26].

### A.1.4.4. Rétention des métaux par les argiles

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années [4, 27].

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide. Ces mécanismes sont :

- La précipitation, engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral.
- L'absorption, correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide (espace interfoliaire).
- L'adsorption, correspondant à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments dissous (à la surface du solide).
- L'échange d'ion, correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (dans l'espace inter foliaire ou à la surface du solide), par un ion présent à l'état dissous.

#### a) Influence du pH

Dans la plupart des cas, l'adsorption des traces de métaux augmente avec le pH. De façon générale, en milieu acide, l'échange de cations prédomine [28], alors que l'adsorption de sphère interne est prépondérante à pH neutre ou alcalin [29].

Lorsque le pH augmente, la proportion de métal fixé augmente sur une plage de pH étroite [30]. Ce phénomène a été clairement observé pour la fixation de  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur deux montmorillonites par Barbier et al. (2000) [31]. Deux facteurs expliquent ce phénomène.

Lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent se céder leurs protons et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu [4].

#### b) Cinétique de fixation

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. [32, 33, 34, 35, 36, 37].

Selon Auboiraux (1998) [34], d'après ses résultats expérimentaux sur la fixation de plomb et de zinc sur la montmorillonite-Ca du Wyoming, l'adsorption est une réaction assez rapide qui atteint l'équilibre en moins de 30 minutes.

Christensen [38, 39] a montré que : 95% du cadmium est fixé dans les premières minutes sur deux sols naturels. La fixation continue ensuite mais très lentement. La cinétique d'adsorption des cations se déroule en deux phases. La première phase rapide est une adsorption sur la surface extérieure des matériaux.

La deuxième phase, beaucoup plus lente, est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur de l'oxyde [40]. Le métal forme de façon quasi-irréversible plusieurs liaisons de forte intensité avec des sites de fixations internes. Cette irréversibilité de la fixation se traduit par une hystérésis d'adsorption-désorption.

#### A.1.4.5. Les modèles de sorption

Les interactions solides/solution sont à la base des phénomènes de sorption des métaux lourds par des solides minéraux.

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature.

➤ Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de **complexation de surface** entre les ions et la surface chargée du matériau. Ce type met en jeu des sites acide localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution.

➤ Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des **échangeurs d'ions**, ce type fait intervenir la charge structurale des smectites, dont les cations compensateurs.

### a) Les modèles de complexation de surface

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories. Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de *sphère interne*. Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de *sphère externe* (figure A.7). De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voire covalentes [41, 42].

L'importance relative des deux mécanismes de sorption, dépend de la composition chimique de la solution.

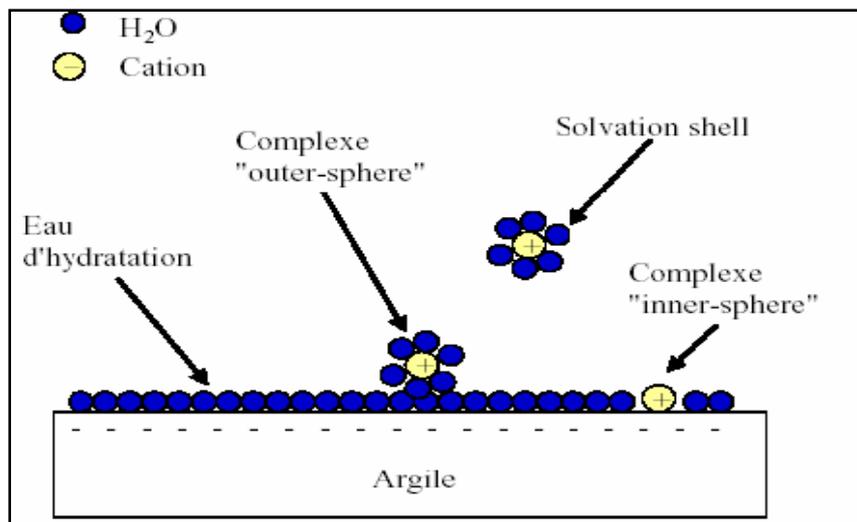


Figure A.7 : Représentation des complexes "sphère interne" et "sphère externe"

### Les différents mécanismes d'adsorption

Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés [43] :

- Des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles.
- Les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvatation des cations.
- Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se forme alors une couche diffuse. Ce dernier mécanisme "d'adsorption" met en jeu des ions qui demeurent

totallement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante.

### **b) Théorie des échangeurs d'ions**

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes :

- La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposées apportées par les ions de la solution. L'ensemble {solide, ions compensateurs} constitue la phase échangeuse d'ions. Sa charge totale nette doit être nulle.
- Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux). On considère que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions.

#### **- Interactions : smectites-cations**

D'après la structure des smectites d'écrite précédemment, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations. La surface externe des particules d'argile se compose de la surface basale, négativement chargée, et des bordures des particules, constituées de sites acido-basiques. Un troisième site est accessible aux cations : il s'agit de l'espace inter foliaire, sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante.

#### **➤ Réactions cations-sites acides en bordure des feuillets**

Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux, se sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH, en bordures de feuillets argileux.

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées.

Pour compenser ses valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations.

### ➤ Echange d'ions dans l'inter feuillets

Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à de l'échange d'ions dans les inter-feuillets, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile.

La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Le plan d'atomes d'oxygène présent à la surface d'une smectite, est appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium.

Si des substitutions suffisamment nombreuses de  $Al^{3+}$  par  $Fe^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

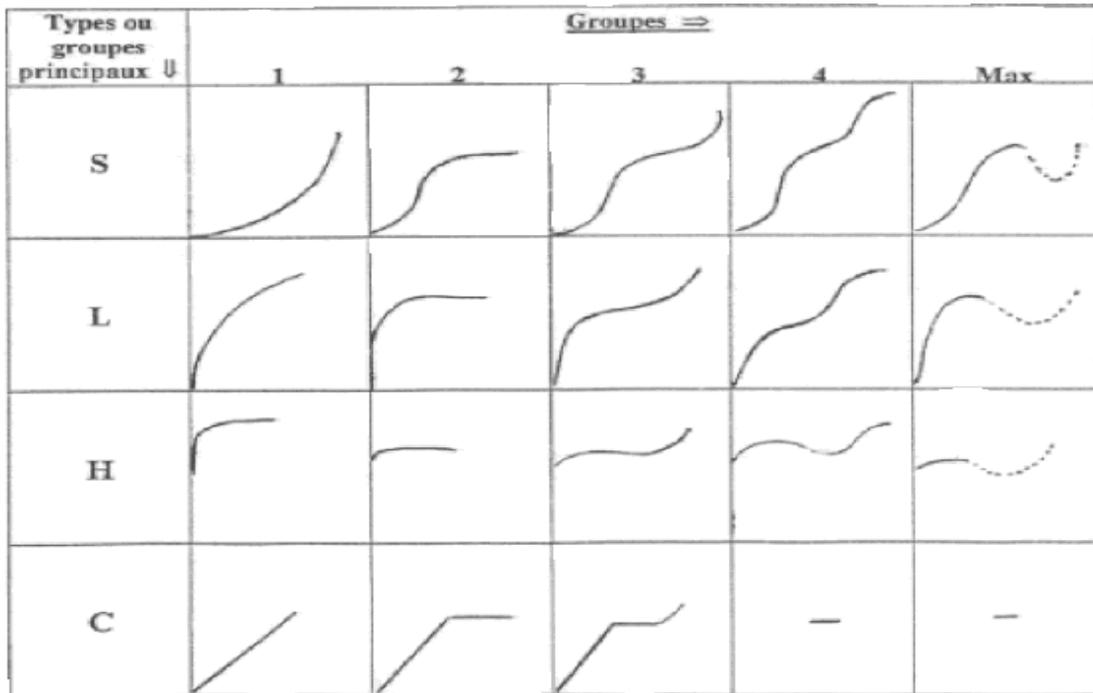
Par ailleurs les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs lorsque le milieu est suffisamment acide. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation.

## A.2. Adsorption – isothermes d'adsorption

Un autre type d'étude, de l'adsorption sur les smectites, repose sur l'obtention d'isothermes d'adsorption, montrant l'évolution des quantités d'ions fixés sur l'argile en fonction de la concentration en ions dans la solution à l'équilibre.

### a- Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption des corps peu solubles sont classées par Giles et collaborateurs [44] en quatre types principaux (S, L, H, et C), chaque type est subdivisé en quatre groupes (1, 2, 3 et 4) (**figure A.8**).



**Figure A.8 : Principaux types d'adsorption**

Les courbes du type S sont rencontrées lorsque les molécules du soluté se fixent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement et quand l'adsorption du solvant est appréciable. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les molécules dans ce cas sont tassées verticalement. L'isotherme de S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée.

Les courbes du type L s'obtiennent lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

Les courbes du type H s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions et dans l'adsorption des macromolécules. Dans ce cas, l'affinité initiale est particulièrement élevée.

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono moléculaire. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches. Pour certains systèmes, on obtient un maximum dans l'isotherme d'adsorption ; ce phénomène pourrait résulter d'une association des molécules du soluté au sein de la solution de telle façon que son affinité pour le solide diminue.

La modélisation simplifiée du phénomène d'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation

curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

### **b- Modèles des isothermes d'adsorption**

#### **- Isothermes de Freundlich**

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

$$Q = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Avec:  $K_f$  : capacité d'adsorption

$n$  : intensité d'adsorption.

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

$C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l)

Ce modèle à été très utilisé pour décrire l'adsorption des traces de métaux et des pesticides. Les coefficients  $K_f$  et  $n$  sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme :

$$\text{Log } Q = \text{log } K_f + (1/n) \text{ log } C_e$$

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit de fonctions puissante, elles ne tendent pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration s'élève. Les argiles ayant un déficit de charge fini (exprimé par la valeur de la CEC), ce modèle ne peut théoriquement pas s'appliquer à une description complète de l'adsorption sur les minéraux argileux.

#### **- Isothermes de Langmuir**

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

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

Avec :  $b$  : constante d'équilibre [1/mg].

$Q_m$  : capacité maximale d'adsorption [mg/g].

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

$C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l)

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

- Un seul type de sites de surface,
- Un seul type d'adsorbant,
- Réaction instantanée et réversible,
- Pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

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

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

#### - Isotherme de B.E.T

L'isotherme de B.E.T est un modèle d'adsorption en multicouches basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir
- La chaleur d'adsorption à partir de la 2<sup>ème</sup> couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur
- La chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$Q = Q_m \cdot A \cdot C_e / [(C_s - C_e)[1 + (A - 1) C_e/C_s]]$$

Ou :

Q : Quantité de soluté adsorbée (mg)

$C_e$  : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

$C_s$  : Concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbat (mg/l)

A : Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface

$Q_m$  : Quantité ultime de soluté adsorbé (mg).

### A.3. Pollution et environnement

La pollution des eaux et des sols, accidentelle ou volontaire, par certains produits chimiques d'origine industrielle (phosphates, métaux lourds, hydrocarbures, phénols, colorants,...etc.) ou d'origine agricole (pesticides, engrais,...etc.) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [47].

L'importance qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître. Différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'agence de protection de l'environnement (aux USA) sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus rigoureuses [48].

### A.3.1. Généralités sur les métaux lourds

Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/ml. 59 éléments du tableau périodique sont classés métaux lourds. 17 entre eux sont considérés comme très toxiques mais 13 sont classés polluants prioritaires, ce sont: antimoine, arsenic, béryllium, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel, sélénium, argent, thallium et zinc.

Les principaux métaux rejetés par l'industrie des traitements de surfaces sont: le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le fer et le chrome (tableau A.3).

#### A.3.1.1. Cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29, il appartient au groupe 11 et de période 4. Sa masse atomique est de 63,546g/mole, il est représenté sur notre planète par deux isotopes stables :

$^{63}\text{Cu}$  (69,17%),  $^{65}\text{Cu}$  (30,83%).

Le cuivre est un métal malléable et ductile, et présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, très peu altéré dans ses propriétés fonctionnelles par l'exposition à l'air sec.

Le cuivre existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ 50mg/Kg. Les principaux minerais du cuivre sont: soit des sulfures, comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu<sub>2</sub>S), la chalcopyrite CuFeS<sub>2</sub>) et la bornite (Cu<sub>3</sub>FS<sub>3</sub>), soit des oxydes, comme la malachite [Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>], le chrysocolle (CuSiO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O) et la chalcanthite (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O).

En raison de ses propriétés, le cuivre est utilisé dans des nombreuses industries. Parmi ces industries les plus importantes sont: l'électrotechnique (75% de la production), les matériaux de couverture des bâtiments, le matériel de cuisine, le matériel des laboratoires de chimie ou de pharmacie et la production des alliages.

Les métaux non ferreux les plus utilisés pour former des alliages du cuivre sont: le zinc (laiton), l'étain (bronze), le nickel (mallechort), l'aluminium, l'or, le plomb, le cadmium, le chrome, le béryllium et le silicium.

### A.3.1.2. Zinc

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn de numéro atomique 30 il occupe le 12 ème groupe et la période 4. Sa masse atomique est de 65,39g/mole. Il existe 5 isotopes stables du zinc :  $^{64}\text{Zn}$  (48,6%),  $^{66}\text{Zn}$  (27,9%),  $^{67}\text{Zn}$  (4,1%),  $^{68}\text{Zn}$  (18,8%),  $^{70}\text{Zn}$  (0,6%).

Le zinc est un métal ductile, de couleur bleu-gris. Il réagit avec les bases et les acides et ternit au contact de l'air.

Le zinc est classé comme le 24 ème élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une concentration de 70mg/Kg. Les principaux minerais du zinc sont des sulfures tels que la sphalérite (ZnS cubique) et la wurtzite (ZnS hexagonal), des carbonates  $\text{ZnCO}_3$  (smithsonite où calamine) et des silicates tel que la willémitte ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ).

Le zinc est utilisé essentiellement dans la protection du fer et de l'acier (galvanisation) comme revêtement (35%de la consommation globale), les alliages (25%) et dans la production du cuivre (20%).

**Tableau A.3: Production mondiale et décharge du cuivre et du zinc [49].**

Le métal	La production mondiale				La quantité déchargée dans l'environnement (M.t/an)	Les grands producteurs	Les grands consommateurs
	1930 (M.t)	1960 (M.t)	1980 (M.t)	Récemment (M.t/an)			
cuivre	$1,611.10^3$	$4,212.10^3$	$7,660.10^3$	$8,500.10^3$	$35-90.10^3$	Chili, USA, Russie, Canada, Zambie.	USA, Russie, Japon, Chine.
zinc	$1,394.10^3$	$3,286.10^3$	$5,229.10^3$	$7,000.10^3$	$77-373.10^3$	Canada, Russie, Australie, Pérou, Chine.	USA, Japon, Russie et la chine

M.t : Million tonne.

### A.3.1.3. Pollution par les métaux lourds et effets sur l'environnement

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité de certains métaux (Hg, As .etc.) est connue depuis l'Antiquité. La pollution par ces métaux présente une grave menace sur la santé humaine et sur l'environnement à cause de leur capacité de s'accumuler dans les être vivants. Les tableaux (A.4) et (A.5) présentent les effets du cuivre et du zinc sur la santé humaine et l'environnement.

**Tableau A.4: Effets des métaux sur la santé humaine [49].**

Métal	Effets sur la santé humaine	
	Effets aigus	Effets chroniques
Cuivre	Brûlure épigastrique, nausée, vomissement, diarrhée. Une induction d'anémie hémolytique, allergie par contact avec la peau	la maladie de Wilson (accumulation de cuivre dans le foie, le cerveau et les reins dont résulte une anémie hémolytique et des malformations neurologiques).
Zinc	Crampes d'estomac, diarrhée, vomissement, nausée, fièvre, irritations, anémie.	Endommagement de pancréas, perturber le métabolisme des protéines, artériosclérose, disfonctionnement lent du foie

**Tableau A.5: Effets des métaux sur l'environnement [49]**

Métal	Sur les plantes	Sur les poissons	Sur les invertébrés
Cuivre	Très toxique sur les plantes aquatiques. Inhibe la croissance de ces plantes à des concentrations inférieures à 0.1mg/l. réduction de la désorption du carbone à partir d'environ 0.003–0.03mg/l.	l'inhibition de l'activité de l'acétylcholinestérase, le changement cellulaire dans le foie et la réduction de l'immunité. Concentration létale est 0.02 à 1mg/l.	l'augmentation d'acide lactique dans les tissus, la diminution du triglycéride et la nécrose du tissu épithélium. La concentration mortelle typique est inférieure à 0.5mg/l.
Zinc	Diminution de la production cellulaire. Perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien.	La réduction de la désorption minérale, la réduction de la calcification squelettique, des effets tératogènes dans l'étape d'embryogénèse et une réduction de la croissance. Concentration létale est 0.5 à 5mg/l.	La diminution progressive de la capacité de la régulation osmotique. La concentration létale périodique >100mg/l.

### A.3.2. Généralités sur les margines

Les margines, appelées aussi eau de végétation est un sous produit de l'industrie oléicole, produit en grande quantité. En moyenne 100 kg d'olive produisent 50 l du margine en utilisant le système de la centrifugation et 10 l en ayant recours au système classique de la presse [50].

Les margines d'olive sont composées de 40% à 50% d'eau végétale provenant du fruit et le reste d'eau ajoutée lors du processus de trituration [51] à savoir :

- L'eau de lavage et de nettoyage des olives : 100 à 120 l / tonne d'olive;
- L'eau pour faciliter le malaxage de la pâte issue des olives sèches : 20 l / tonne d'olive;
- L'eau ajoutée lors de la centrifugation, pour la séparation des deux phases liquides: 20 à 40 l/kg d'olive.

La valorisation des margines est nécessaire pour contribuer à la rentabilité du secteur oléicole et pour éviter la pollution de l'environnement.

#### **A.3.2.1. Composition des margines**

La composition des margines est très variable, elle dépend du système de trituration (classique ou continu), de la maturité des olives [52], du mode de conduite de l'olivieraie, de la variété d'olivier et de la consistance et des caractéristiques des olives. La majorité des travaux effectués montre que la composition pondérale typique des margines (85 évaluation dans 6 pays: Espagne, Italie, France, Grèce, Tunisie, Portugal) est caractérisé par leur richesse en : eau (83%-94%), éléments minéraux (1,5%-6%) et matière organique (4%-16%) dont la fraction des composés phénoliques comprend 4,5-6,5 kg /m<sup>3</sup> [53].

La fraction minérale est constituée essentiellement d'azote, de phosphore, de potassium et de magnésium.

Les substances organiques sont constituées principalement des sucres, des acides organiques, des polyalcools, des pectines, des polyphénols et d'huile résiduelle [50].

#### **A.3.2.2. Caractéristiques physico-chimiques**

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre et d'un aspect trouble, dû à la présence des matières en suspension [54]. Elles ont une forte odeur d'olive qui peut être gênante en cas du phénomène de rancissement ou de fermentation anaérobie. Leur pH acide se situe entre 4,5 et 5,5. Elles ont en général une forte salinité due à l'ajout important de sel pour la conservation d'olive se qui leur procure une conductivité supérieur à 10 S/cm<sup>2</sup>. Le pouvoir polluant des margines est provoqué par des composés hautement instables qui sont : composés phénoliques, acides organiques et matières grasses avec des propriétés phytotoxiques et antimicrobiennes qui rendent ces effluents indésirables pour une application directe en agriculture [53].

**Tableau A.6 : Caractéristiques physicochimiques des margines [55]**

Paramètre	Valeurs
pH	4,5 à 5,5
Matières sèches	170 kg/m <sup>3</sup>
Matières organiques	150 kg/m <sup>3</sup> Sucre 50 kg/ m <sup>3</sup> Huile 0,30 à 5 kg/ m <sup>3</sup> Tanins 8 à 16 kg/ m <sup>3</sup> Composés phénoliques > 10 kg/ m <sup>3</sup>
Matières minérales	20 kg/m <sup>3</sup> Potassium 0,6 à 2 kg/ m <sup>3</sup> Magnésium 0,05 à 0,3 kg/ m <sup>3</sup> Calcium 0,3 à 0,6 kg/ m <sup>3</sup>
DBO <sub>5</sub>	45 à 55 kg/ m <sup>3</sup>
DBO <sub>5</sub> max	100 kg/ m <sup>3</sup>
DCO	100 à 220 kg/ m <sup>3</sup>
DCO max	600 kg/ m <sup>3</sup>
Matières en suspension	1 à 4 kg/ m <sup>3</sup>
Densité	1,02 à 1,09
Salinité	8 à 10 g/L
Conductivité	10 S/cm <sup>2</sup>
Indice d'inhibition	48,1%
Potentiel polluant	1L des margines = 1 à 2 habitants

### A.3.2.3. Les composés phénoliques

Les composés phénoliques des margines sont très divers et leur structure est très variable.

#### A.3.2.3.1. Monomères aromatiques

- Plusieurs acides phénoliques ont été identifiés:
  - Acide caféique (trans), acide caféique (cis), acide p-coumarique, acide protocatéchique, acide vanillique ; Acide 4-hydroxyphénylacétique, acide syringique et acide p-hydroxybenzoïque.
  - Acide p-hydroxyphénylacétique, acide vétratrique, acide 3,4,5-triméthoxybenzoïque.
- Les alcools phénoliques ont été aussi cités:

Le 4-hydroxyphényl alcool, 3,4-dihydroxyphényl éthanol. Ces alcools sont parfois associés à des glucosides comme le 4-diglucoside B (3,4 dihydroxyphényl) éthanol.

- D'autres composés phénoliques ont été identifiés:

oleuropéine, L-caféyl- glucose, tirosol, hydroxytirosol, apéginine, lutéoline. L'oleuropéine dont la concentration peut atteindre jusqu'à 2 % du poids d'olives, est très abondante dans les margines.

#### **A.3.2.3.2. Les composés phénoliques à haut poids moléculaire**

Les polyphénols identifiés dans les margines sont essentiellement les anthocyanes et les tanins dont la concentration peut atteindre 12 g/l.

Les tanins sont des polyphénols dont les structures sont complexes, conventionnellement classés en tanins hydrolysables et tanins condensés.

- Les tanins hydrolysables renferment 3 groupes :

- Esters d'acides phénoliques

- Esters d'acides phénoliques et sucre

- Glucosides, c'est le groupe le plus abondant où l'acide gallique est le plus important. L'action des tanases d'*A. niger* hydrolyse ce type de tanins en glucose et en acide gallique. Les gallotanins sont les plus représentatifs de ce groupe.

- Les tanins condensés, appelés aussi flavotanins. Ils sont formés par la polymérisation de la catéchine à différents degrés. Leur poids moléculaire est compris entre 500 et 3000 et ils sont souvent associés aux anthocyanes. Traités par HCl 5N en milieu alcoolique, ils sont dégradés avec formation de pigments anthocyaniques de coloration rouge (cyanidine).

En ce qui concerne la lignine, aucun auteur n'a cité la présence de ce polymère dans les margines, bien que les pulpes d'olives soient très riches en composés lignocellulosiques. Il est actuellement démontré que la lignine est un hétéropolymère formé par la polymérisation oxydative de trois monomères dérivés de l'alcool hydroxycinnamique : le 4-hydroxycinnamate, le 4-hydroxy - 3 méthoxycinnamate (coniférylate) et le 3,5 - diméthoxy - 4- hydroxycinnamate (sinapylate).

#### **A.3.2.4. Toxicité des margines**

Les margines ne sont pas toxiques pour l'homme, par contre elles présentent une certaine toxicité envers la microflore et la faune aquatique. Leur indice d'inhibition relatif est de 48,1%. Selon Nefzaoui [51], les paramètres définissant le pouvoir polluant des margines sont représentés par la DBO (22000 à 110000 mg/ml), la DCO (40000 à 200000 mg/ml), les résidus solides (3 à 10%) et les solides solubles (0.04 à 0.5%).

### a) Impacts des margines sur le sol et les nappes phréatiques

L'épandage des margines sur le sol est à l'origine des nuisances diverses. Le pH acide, la salinité élevée et l'abondance en composés phénoliques provoquent la destruction de la microflore. D'après Pérez et al (1992), l'effet inhibiteur des margines est particulièrement prononcé contre la sporulation des bactéries du sol.

### b) Impacts des margines sur les cours d'eaux

Les margines sont peu dégradables suite à leur charge élevée en substances organiques. Le rejet de ces effluents dans des récepteurs naturels sans aucun traitement au préalable empêche ces eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de longues distances [55]. Elles peuvent atteindre les retenues des barrages et accentuent le phénomène d'eutrophisation.

En plus de désagrément visuel et des mauvaises odeurs, la charge organique détruit totalement la faune et la flore aquatique suite à l'adsorption de l'oxygène dissout dans les eaux [55].

### c) Toxicité des composés phénoliques

Les composés phénoliques des margines sont toxiques, ils inhibent le développement des microorganismes aussi bien en présence ou en absence d'oxygène. De nombreux flavonoïdes, phénols et glucosides amers sont responsables de cette toxicité. L'oleuropéine a la propriété d'inhiber le développement de certaines bactéries dont des *Lactobacilles* et des champignons tels que les *Geotrichum*, *Rhizopus* et *Rhizoctonia* [55].

Certains composés phénoliques comme le méthylcatéchol et O-quinone inhibent la croissance des bactéries Gram positives et Gram négatives [56]. Les substances phénoliques agissent sur les bactéries en dénaturant leurs protéines cellulaires, en abîmant leurs membranes et en affaiblissant leur tension superficielle [54], ce qui entraîne ainsi la stérilité des sols et le déséquilibre de la symbiose entre la microflore et les plantes [55].

L'oxydation des substances phénoliques par l'oxygène des milieux aqueux conduit aussi à une quinonisation, ce qui rend le milieu irrespirable avec l'asphyxie de toute vie aquatique. Ce phénomène entraîne la dégradation de la qualité des eaux de surface et l'inhibition du développement des microorganismes spécialement les bactéries [56].

A titre d'exemple, une étude menée par Ranalli (1991) [54] a révélé que deux espèces de poissons : *Chondrostoma polylepst* et *Cyprinus carpio* tolèrent une concentration moyenne des margines en composés phénoliques d'ordre de 8,8 % durant 24 heures et de 6,8 % durant 48 heures.

## A.4. Les micro-ondes

### A.4.1. Historique

La découverte du phénomène d'échauffement par le rayonnement micro-onde date des années 1950. Elle a donné lieu à très nombreuses applications industrielles (agroalimentaires et médicales).

Le chauffage par rayonnement micro-ondes constitue désormais un phénomène bien connu, c'est une technique qui s'est répandue plus rapidement dans le secteur des produits grand public que dans les milieux de l'industrie et de la recherche.

L'activation des synthèses chimiques par exposition aux micro-ondes se traduit par des réactions très rapides et des puretés accrues de produits par rapport au chauffage traditionnel. En particulier, le couplage micro-ondes et réactions sans solvant s'avère être spécialement efficace en matière d'amélioration et de simplification des procédés [57-58].

### A.4.2. Techniques et mise en œuvre des micro-ondes

#### A.4.2.1. Les ondes électromagnétiques

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques qui couvrent, dans le spectre électromagnétique, la gamme des ondes allant de 1 mm jusqu'à 1 m avec des fréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz, elles sont placées entre les ondes radios ( $10^8$ Hz) et l'infrarouge ( $10^{12}$ Hz) (**figure A.9**).

La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz qui correspond à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 1000 Watts et une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm.

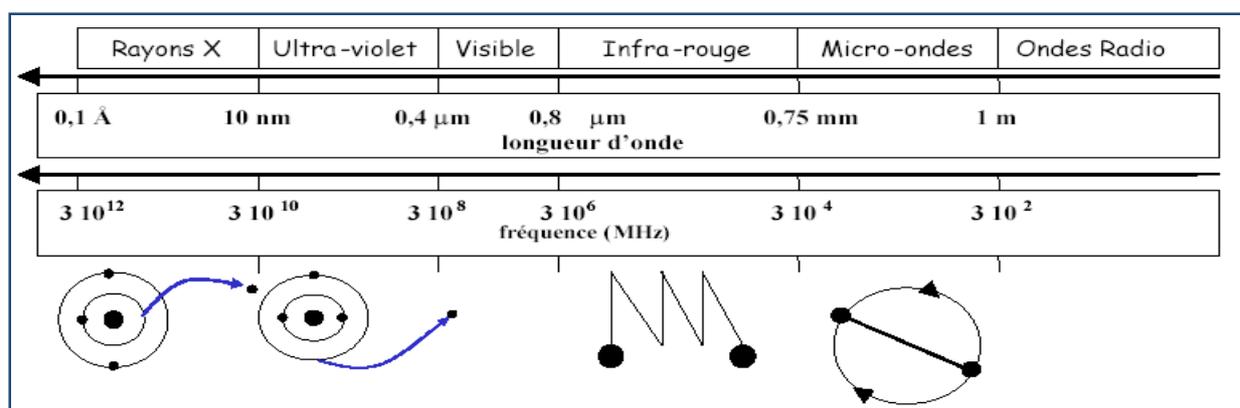
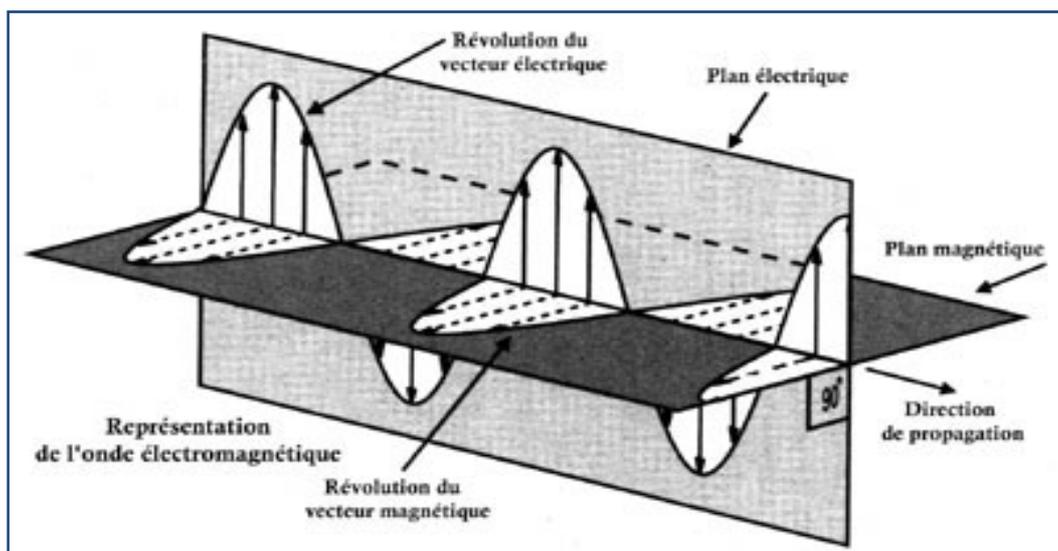


Figure A.9: Spectre électromagnétique

Les ondes électromagnétiques résultent de la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique, se propageant dans l'espace et variant dans le temps (**figure A.10**). La propagation de cette onde obéit, quelle que soit la nature du milieu, aux équations de Maxwell. Elles sont le plus souvent générées par l'intermédiaire d'un magnétron [59].

Les applications de ces ondes sont nombreuses et très diverses. Les applications de mesures sont illustrées dans la détection électromagnétique ou radar, la poursuite des satellites. Dans le cas des applications de télécommunications, l'onde hyperfréquence sert à transporter l'information d'un point à un autre. Le signal à transmettre, digital ou analogique, module des caractéristiques de la porteuse hyperfréquence (amplitude, fréquence, phase), comme c'est le cas pour la télévision et les télécommunications par liaisons hertziennes et spatiales. Les applications énergétiques reposent sur le fait que l'onde est utilisée comme vecteur de puissance électromagnétique. Cette dernière catégorie est rencontrée aussi bien dans les foyers domestiques (chauffage, cuisson, décongélation) que dans l'industrie (séchage, réticulations, extraction).



*Figure A.10 : les ondes électromagnétiques*

#### A.4.2.2. Description et fonctionnement du four à micro-ondes

Un four à micro-ondes est constitué de trois éléments principaux : le générateur micro-ondes, le guide d'onde et la cavité micro-ondes (**figure A.11**). Les micro-ondes de forte puissance sont produites par des tubes à vide. Le plus habituel est le magnétron : c'est une diode thermoïonique composée d'une cathode chauffée qui émet des électrons et d'une anode polarisée positivement par rapport à la cathode pour attirer les électrons par le champ

électrique continu. Ce champ à haute tension est produit par une alimentation électrique à 50 Hz à partir du secteur redressé.

Le guide d'onde permet de convoyé et de guider les ondes émises par le magnétron. C'est un tube métallique ou conducteur cylindrique dont la section droite est limitée par un contour fermé pouvant contenir d'autres contours. Sa génératrice sera choisie comme axe de propagation. Deux modes de propagation peuvent exister : le mode TM (transverse magnétique), ou bien, le mode TE (transverse électrique).

L'applicateur est une cavité fermée qui doit assurer le transfert au matériau à traiter de l'énergie électromagnétique provenant du magnétron. Deux grandes catégories d'applicateurs existent : monomode et multimode. Un applicateur est dit monomode lorsque ses dimensions géométriques sont choisies de telle sorte qu'à la fréquence de travail, il n'existe qu'une configuration de champ. L'énergie électromagnétique emprisonnée se réfléchit sur les parois et donne lieu à des ondes stationnaires. L'applicateur monomode permet le contrôle précis du champ électrique. Il est réservé aux matériaux de petit volume. L'applicateur multimode est une cavité suffisamment grande pour qu'il existe plusieurs types de configurations de champ. Le champ électrique n'est pas stable, comme dans une cavité monomode, et sa distribution varie. Ce type d'applicateur permet de traiter dans des volumes importants, des matériaux dont les paramètres électriques et magnétiques varient peu.

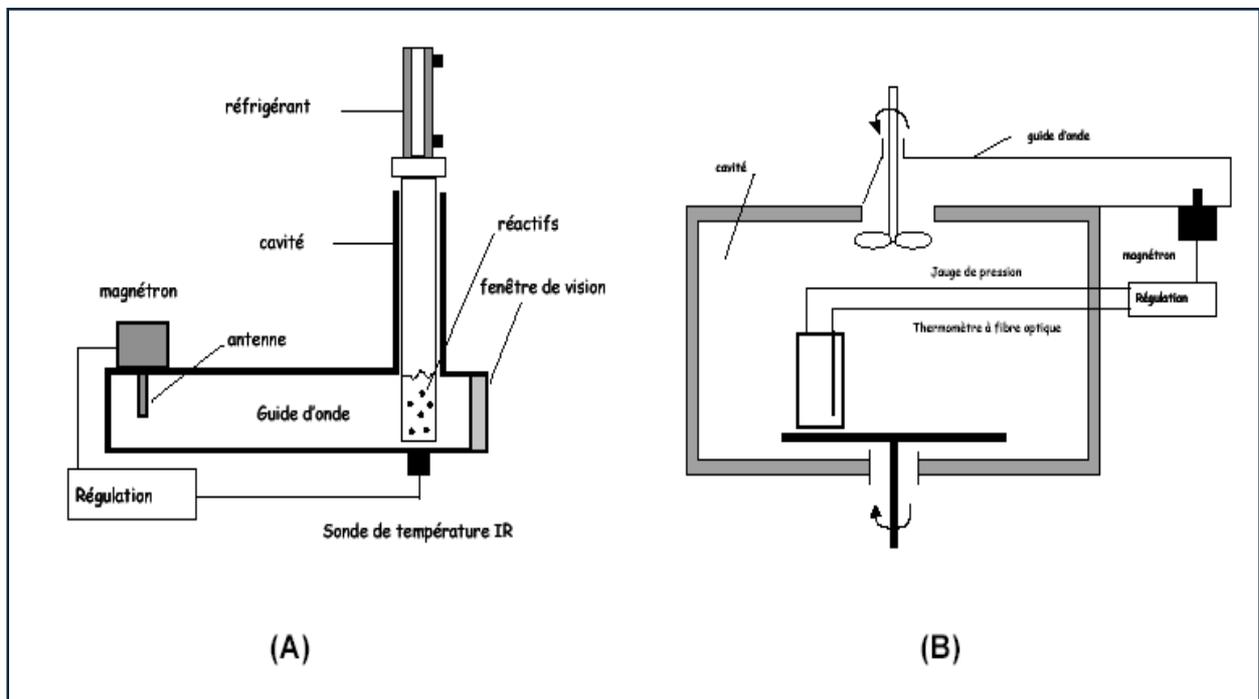


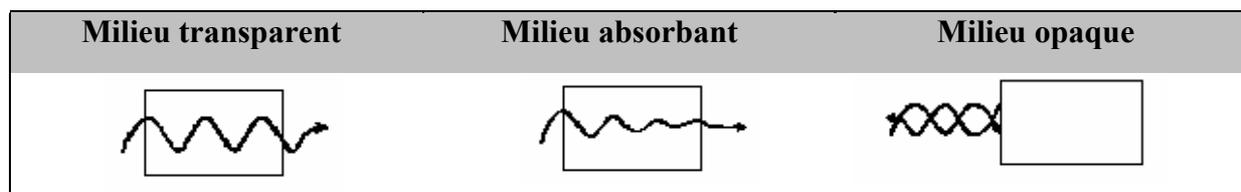
Figure A.11 : Schéma d'un four micro-ondes monomode (A) et multimode (B)

### I.4.3. Principe et mécanisme de chauffage par micro-ondes

#### I.4.3.1. Interaction onde-matière

Lorsque la matière est irradiée par une onde électromagnétique, plusieurs comportements sont possibles (**Figure A.12**) :

- Le matériau est transparent, l'onde électromagnétique est transmise sans perte d'énergie.
- **Le matériau est absorbant**, une fraction plus ou moins importante de l'énergie de l'onde est absorbée.
- Le matériau est opaque, l'onde est réfléchie.



*Figure A.12 : Comportements de la matière vis à vis d'une onde électromagnétique*

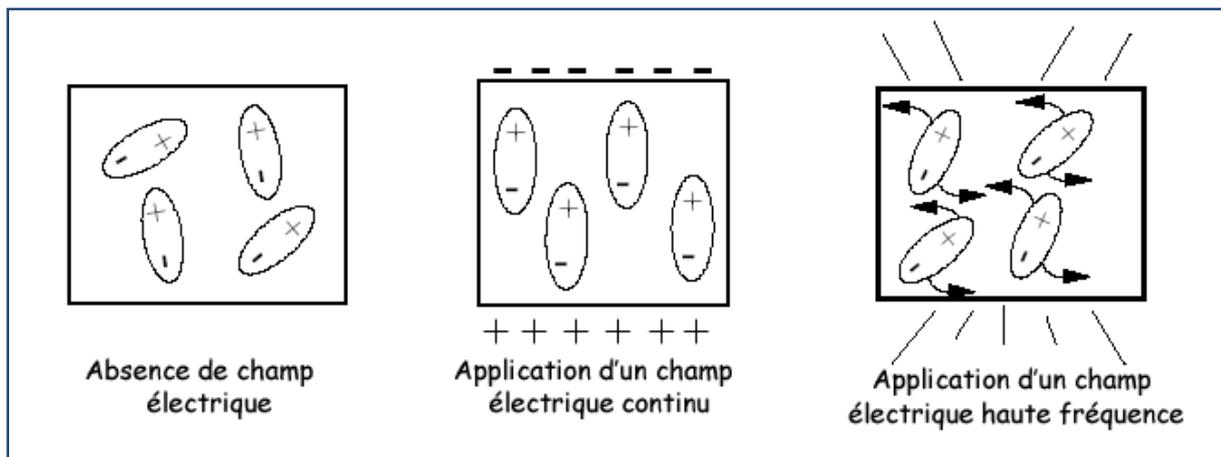
L'origine de ces différents comportements est liée à la nature de la matière qui est constituée de charges mobiles et par des charges fixes pouvant s'orienter plus ou moins sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique.

Au niveau moléculaire, les matériaux polaires se présentent comme des entités globalement neutres en charge électrique, mais avec une répartition dissymétrique de leurs charges ioniques partielles. Ces molécules ont des extrémités négatives et positives, elles forment donc des dipôles électriques.

A l'état normal, ces molécules sont dans le désordre, mais lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique continu, les pôles négatifs des molécules ont tendance à s'orienter dans le sens du champ électrique. Mais si les molécules sont soumises à un champ électrique alternatif comme c'est le cas pour les irradiations micro-ondes, les molécules polaires s'orientent successivement dans un sens puis dans l'autre : les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une demi alternance, se désorientent lorsque le champ s'annule et se réorientent dans l'autre sens pendant la seconde demi alternance : c'est la rotation dipolaire qui se produit tous les  $4,9 \cdot 10^9$  fois par seconde.

Par la rotation des dipôles, l'énergie électrique est convertie en énergie cinétique. Lorsque la molécule polaire essaie de s'aligner avec le champ électrique, les forces qui assurent la cohésion de la matière s'opposent à l'action de ce champ électrique et la composante électrique de l'anode change à une vitesse si rapide que la molécule ne se réaligne pas et commence à vibrer, ce qui produit des frictions entraînant ainsi un

échauffement par hystérésis diélectrique. Une chaleur thermique est alors dégagée (**Figure A.13**).



*Figure A.13: Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-ondes*

#### A.4.3.2. Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur sous chauffage micro-ondes est complètement inversé par rapport au chauffage conventionnel. Le transfert de chaleur classique se transmet de l'extérieur vers l'intérieur du récipient. Sous chauffage micro-onde, le volume traité devient lui même source de chaleur. On parle de dégagement de la chaleur de l'intérieur vers l'extérieur du récipient. La paroi externe du réacteur est plus froide que le milieu du réacteur dans le cas du chauffage micro-onde, et inversement pour le cas du chauffage conventionnel par double enveloppe, plaque chauffante et flamme. C'est un mode de chauffage instantané en volume et non en surface. Les phénomènes thermiques de conduction et de convection ne jouent plus qu'un rôle secondaire d'équilibrage de la température. Des surchauffes locales peuvent également se produire (**figure A.14**). [60].

Le dégagement de chaleur n'est donc observé que si le composé soumis à l'irradiation présente des pertes diélectriques et conductrices le cas échéant. L'énergie absorbée dépend du facteur de dissipation  $\delta$  défini par  $\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$  avec  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ , les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique ( $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ ). La constante diélectrique  $\varepsilon'$  traduit la capacité d'une molécule à être polarisée par un champ électrique. Le facteur de pertes diélectriques  $\varepsilon''$  traduit l'efficacité de la transformation de l'énergie électromagnétique en chaleur.

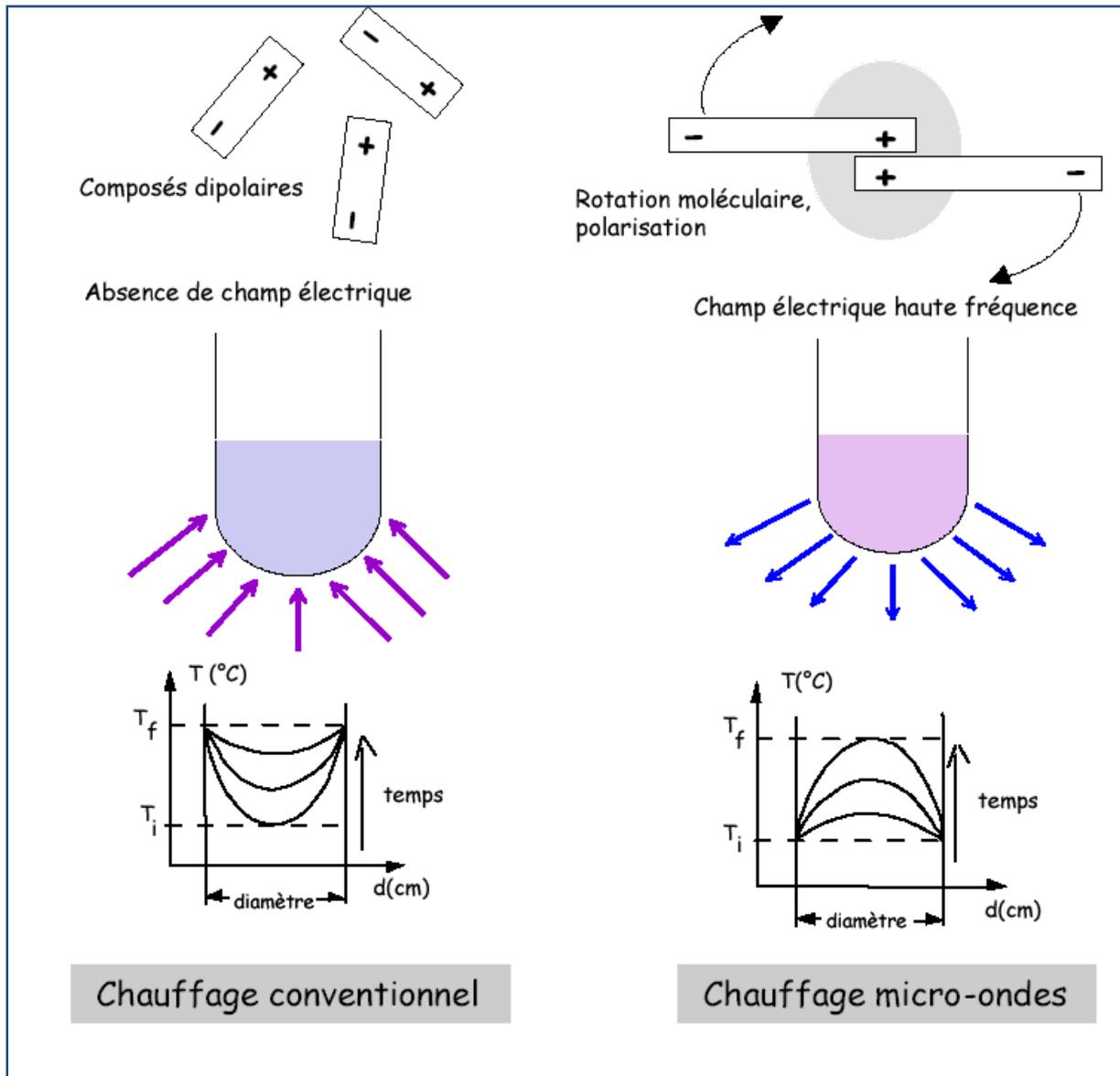


Figure A.14: Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage

Les produits possédant de fortes pertes diélectriques sont essentiellement des composés polaires.

Le dégagement de chaleur par chauffage micro-ondes dépend de plusieurs paramètres, les un sont liés au matériau chauffé comme la capacité de la molécule à être polarisée dans le champ électrique et celle de transformer l'énergie électromagnétique en énergie thermique.

Les autres paramètres sont liés à l'appareillage utilisé et aux paramètres d'irradiation, comme la puissance, dont l'augmentation engendre un dégagement de chaleur de plus en plus important.

Les micro-ondes ont une pénétration dans la matière qui est le plus souvent du même ordre que la longueur d'onde du rayonnement ( $\nu = 2450 \text{ MHz}$  ;  $\lambda = 12,2 \text{ cm}$ ). Au delà de la

profondeur de pénétration, l'onde est totalement atténuée et les transferts de chaleur s'y opèrent par simple conduction.

#### A.4.4. Avantages spécifique des micro-ondes

L'activation des réactions chimiques par micro-ondes est une technique relativement récente qui s'ajoute à d'autres méthodes déjà existantes comme l'activation thermique proprement dite, la catalyse et l'activation par les rayonnements ultraviolets et visibles [60].

Les avantages spécifiques à l'utilisation des micro-ondes dans l'activation de réactions chimiques sont :

- Les temps de réactions sont le plus souvent de quelques minutes.
- Une vitesse de montée en température accrue même là où les modes de chauffage traditionnels sont peu efficaces, notamment avec les mauvais conducteurs de chaleur.
- Un chauffage à cœur sans gradient de température (homogène) avec un transfert rapide de l'énergie dans toute la masse sans surchauffe superficielle.
- La pureté de produit est accrue, cela résulte du moindre séjour à haute température des produits d'où l'absence de décomposition locale, par exemple, la régénération facile des catalyseurs (alumine, silice, argile) même après plusieurs cycles d'utilisation.
- Facilité d'utilisation : régulation de puissance aisée, arrêts et mise en route instantanés.

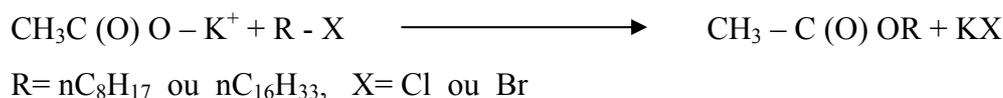
#### A.4.5. Réalisation des réactions sous irradiation micro-ondes

Parmi les nombreuses réactions, on donne par exemple les réactions sur support solides.

##### - Réactions sur support solides minéraux

Ces réactions sont réalisées par imprégnation de réactif sur des supports solides qui peuvent être neutres et intervenir grâce à leurs surfaces spécifiques élevées ou posséder des propriétés de catalyseurs acido-basiques. Ces solides sont souvent des oxydes minéraux comme l'alumine, la silice, des argiles ou zéolites. Les montmorillonites modifiées sont des supports acides de choix [61].

Comme modèle de réactions sur supports solides minéraux, on cite l'exemple de réaction d'alkylation anionique de l'acétate de potassium avec les halogènes d'alkyles :



La réaction est effectuée en mélangeant l'acétate imprégné avec l'halogénure d'alkyle dans un récipient cylindrique ouvert en pyrex et irradiation du mélange par les micro-ondes.

Les effets thermiques provoqués par les micro-ondes sur les réactifs, le support et sur le rendement de la réaction ont été étudiés en considérant plusieurs paramètres tels que : la durée de la réaction, la quantité de matière irradiée et la puissance restituée.

#### **A.4.6. Synthèse des argiles pontées assistée par les micro-ondes**

G.Fettera et col. [62] ont présenté un travail sur l'élaboration de la montmorillonite pontée de zirconium sous irradiations micro-ondes à différents rapports argile/zirconium.

L'effet du temps d'irradiation (5, 10, 20 et 30 minutes) sur la structure et les propriétés des solides a été étudié. Ces auteurs ont montré que le temps d'irradiation déterminant se situe entre 5 et 10 minutes.

D'autres part, Andre's et col. [63] ont employé l'irradiation par les micro-ondes (MW) dans l'élaboration des argiles pontées en Aluminium (MW-Al-PILCs) à la place de la procédure conventionnelle. Les spectres de la diffraction des rayons X (XRD) et les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont prouvé que les échantillons obtenus par cette méthode présentent certaines caractéristiques comparables à celles obtenues par chauffage conventionnel.

En conclusion on peut dire que l'exposition aux micro-ondes de matériaux engendre des effets thermiques, d'autant plus importants que les molécules concernées soient plus polaires. Outre les effets thermiques de micro-ondes, d'éventuels effets propres au rayonnement peuvent se manifester par rapport au chauffage traditionnel :

- Une meilleure homogénéité en température,
- Une vitesse accrue de montée en température,
- Des modifications des grandeurs d'activation des réactions.

Tous ces effets peuvent être mis à profit pour effectuer des synthèses chimiques.

### **A.5. Plans d'expériences**

#### **A.5.1. Introduction**

Un plan d'expériences (Design of Experiments ou DOE), appelé aussi plan expérimental, est une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais et 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 (simulations) pour connaître l'influence de différents paramètres.

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 aussi un outil faisant partie de l'arsenal utilisé pour la maîtrise de la qualité.

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [64]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt,  $y$ , et des variables,  $x_i$ .

$$y = f(x_i)$$

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [65]. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur.

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle *d'espace expérimental* et celle de *modélisation mathématique* des grandeurs étudiées.

## I.5.2. Définitions

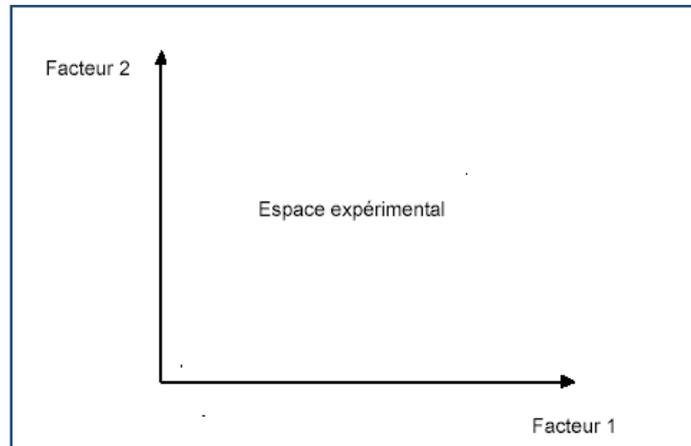
### a) Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la *réponse*, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot *facteur*. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs.

Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée *niveau*. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le *domaine* du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par  $-1$  et le niveau haut par  $+1$ . S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme

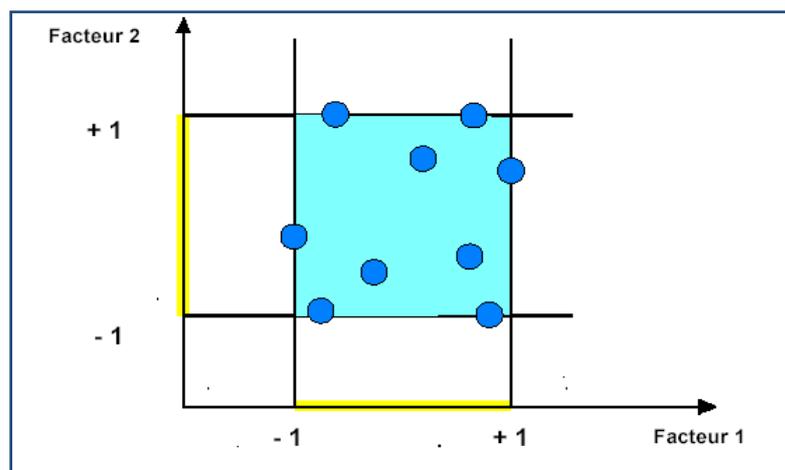
pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un espace appelé *l'espace expérimental* (figure A.15).



*Figure A.15: Espace expérimental défini entre deux facteurs*

Le niveau  $x_1$  du facteur 1 et le niveau  $x_2$  du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental. Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «*domaine d'étude*». Ce domaine d'étude est la 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 A.16).

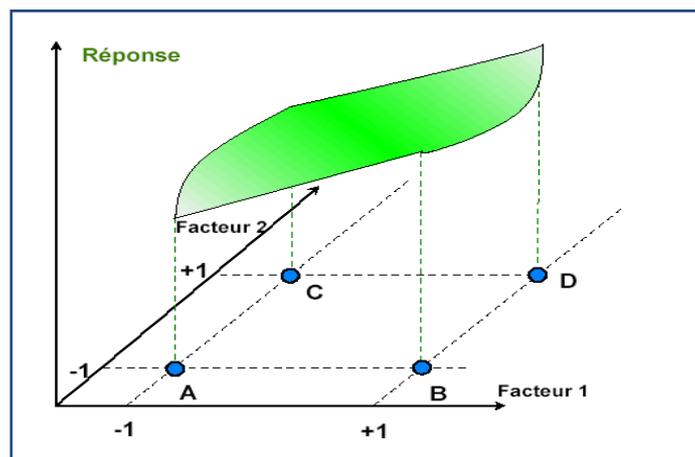


*Figure A.16: Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini*

## b) Notion de surface de réponse

Les niveaux  $x_i$  représentent les coordonnées d'un point expérimental et  $y$  est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté: une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (**Figure A.17**). Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.



*Figure A.17: Surface de réponse*

### A.5.3. Modélisation mathématique

#### a) Modèle polynomial (Modèle postulé)

On choisit a 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 :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots + \sum a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z$$

- $y$  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).

- $a_0, a_i, a_{ij}$  et  $a_{ij\dots z}$  sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

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 a priori*".

### b) 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. 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 :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_i x_i^2 + \dots + \sum a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + e$$

#### A.5.4. Estimation des effets

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. On obtient un système de  $n$  équations (s'il y a  $n$  essais) à  $p$  inconnues (s'il y a  $p$  coefficients dans le modèle choisi a priori). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle :

$$\mathbf{y} = \mathbf{Xa} + \mathbf{e}$$

- $\mathbf{y}$  est le vecteur des réponses.
- $\mathbf{X}$  est la matrice de calcul, ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé.
- $\mathbf{a}$  est le vecteur des coefficients.
- $\mathbf{e}$  est le vecteur des écarts.

Ce système possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues. Il y a  $n$  équations et  $p$  inconnues. Pour le résoudre, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. Nous traiterons à titre d'exemple un plan à deux facteurs ( $2^2$ ). Le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2$$

- $y$  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 effet principal) du facteur 1.
- $a_2$  est l'effet (ou effet principal) du facteur 2.
- $a_{12}$  est l'interaction entre les facteurs 1 et 2.

Les quatre points d'expériences apportent quatre équations.

$$\begin{cases} y_1 = a_0 + a_1x_{1,-1} + a_2x_{2,-1} + a_{12}x_{1,-1}x_{2,-1} \\ y_2 = a_0 + a_1x_{1,+1} + a_2x_{2,-1} + a_{12}x_{1,+1}x_{2,-1} \\ y_3 = a_0 + a_1x_{1,-1} + a_2x_{2,+1} + a_{12}x_{1,-1}x_{2,+1} \\ y_4 = a_0 + a_1x_{1,+1} + a_2x_{2,+1} + a_{12}x_{1,+1}x_{2,+1} \end{cases}$$

La résolution de ce système donne la valeur des coefficients :

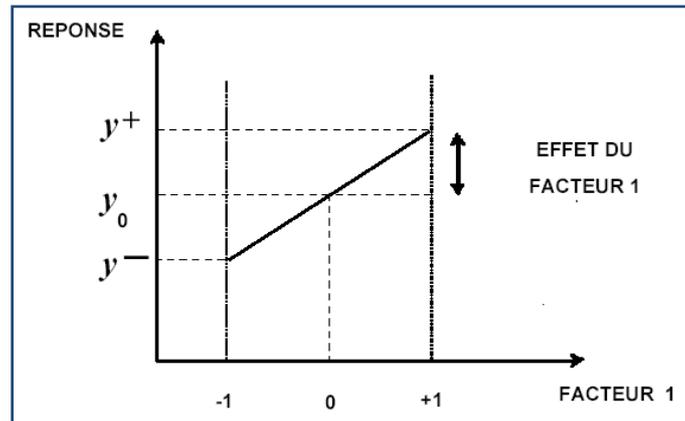
$$\begin{cases} a_0 = \frac{1}{4} [y_1 + y_2 + y_3 + y_4] \\ a_1 = \frac{1}{4} [-y_1 + y_2 - y_3 + y_4] \\ a_2 = \frac{1}{4} [-y_1 - y_2 + y_3 + y_4] \\ a_4 = \frac{1}{4} [y_1 - y_2 - y_3 + y_4] \end{cases}$$

### ***Signification des coefficients***

Dans la solution du modèle et en l'absence du terme d'interaction  $a_{12}x_1x_2$  l'interprétation des coefficients est facile. En effet, c'est des termes linéaires et indépendants entre eux. Ils traduisent la variation en fonction de  $x_1$  et  $x_2$ .

Pour une valeur fixe de  $x_2$ , la variation de  $x_1$  induit une variation linéaire de la réponse  $y$  autour d'une valeur  $y_0$  comme il est représenté sur la figure A.18. Le sens et l'intensité de cette variation ne dépende que du coefficient  $a_1$ .

Si on ne garde, maintenant, que le terme d'interaction  $a_{12}x_1x_2$  et si on utilise le même raisonnement que précédemment. Pour une valeur fixe de  $x_2$ , la variation de la réponse dépend de  $a_{12}x_2$  donc le sens et l'intensité dépendront de non seulement de  $a_{12}$  mais aussi ceux de  $x_2$ . C'est donc ce dernier terme qui modélise mathématiquement l'interaction entre les deux facteurs.



*Figure A.18: Effet principal du facteur 1*

#### A.5.5. Plans factoriels complets à k facteurs $2^k$

Ces plans permettent l'étude de 2 à 5 paramètres au maximum ayant chacun deux niveaux qui correspondent aux limites du domaine de variation de celui-ci. On aura donc  $2^k$  expériences au total. Ces plans sont basés sur le principe que, dans bien des cas, on peut admettre que la réponse est linéaire quand un facteur passe d'un niveau 1 à un niveau 2.

##### a) Construction de la matrice d'expériences : algorithme de Yates

Pour k variables (ou facteurs), la matrice d'expériences comporte k colonnes et  $2^k$  lignes. On alterne les (-1) et les (+1) toutes les lignes pour la première colonne, toutes les deux lignes pour la deuxième colonne, toutes les quatre lignes pour la troisième colonne, etc.... plus généralement :

- Toutes les colonnes commencent par (-1)
- On alterne les (-1) et les (+1) toutes les  $2^{j-1}$  lignes pour la  $j^{\text{ème}}$  colonne.

En se limitant ici à trois facteurs (03 colonnes), la matrice d'expériences factorielle complète est formée des 8 combinaisons (tableau A.7). On ajoutera ensuite une colonne pour reporter les résultats expérimentaux (réponses notées Y).

**Tableau A.7: Matrice d'expériences factorielle  $2^3$** 

Expérience	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y
1	-	-	-	Y <sub>1</sub>
2	+	-	-	Y <sub>2</sub>
3	-	+	-	Y <sub>3</sub>
4	+	+	-	Y <sub>4</sub>
5	-	-	+	Y <sub>5</sub>
6	+	-	+	Y <sub>6</sub>
7	-	+	+	Y <sub>7</sub>
8	+	+	+	Y <sub>8</sub>

**b) Notion d'interaction – Calcul des effets**

On dit qu'il y a 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  $x_1$  et  $x_2$ , par exemple, sera considérée comme un nouveau facteur que l'on notera  $x_1x_2$  et sera qualifiée d'interaction d'ordre 2. Dans la matrice d'expériences, on ajoute alors une colonne que l'on nome  $x_1x_2$  et que l'on obtient en faisant le produit « ligne à ligne » des colonnes des variables  $x_1$  et  $x_2$ .

Un plan factoriel complet  $2^3$ , par exemple, comprendra 3 facteurs, 3 interactions d'ordre 2 ( $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$ ,  $x_2x_3$ ) et une interaction d'ordre 3 ( $x_1x_2x_3$ ).

Le calcul des effets moyens se fait à l'aide de la méthode de régression citée dans le paragraphe précédent. De nombreux logiciels exécutent ce calcul et donnent directement les valeurs des coefficients. On citera à titre d'exemple : Nemrod, Minitab.

# ***Partie expérimentale***

## B. PARTIE EXPERIMENTALE

### B.1. Traitement de la bentonite brute

Les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation.

Le traitement de la bentonite naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium (homo-ionisation sodique). Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par mont-Na.

#### B.1.1. Préparation des échantillons d'argile

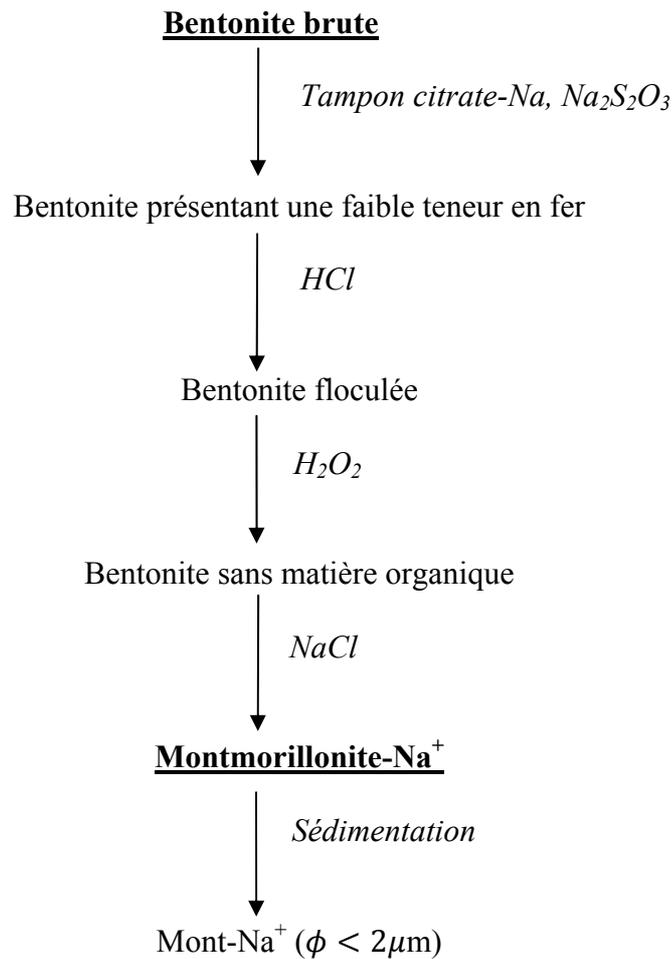
➤ L'argile que nous avons utilisée dans ce travail, est une bentonite de couleur blanche, prélevée du gisement: Hammam Boughrara (Maghnia) qui est situé au Nord-ouest de l'Algérie.

- L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires préliminaires suivantes :
- Concassage des roches de bentonite en morceaux par un mortier,
  - Séchage dans l'étuve pendant 24h à la température:  $T= 65^{\circ}\text{C}$ ,
  - Broyage des morceaux de bentonite dans un broyeur à boulets,
  - Tamisage de la poudre de bentonite (Tamis de  $65\mu\text{m}$ ).

#### B.1.2. Principes de la méthode de traitement

La poudre d'argile, dont les particules présentent un diamètre moyen d'environ  $10 \mu\text{m}$ , a été traitée par une solution tampon de citrate de sodium afin de dissoudre le fer (oxyde) qui forme des agrégats avec les particules d'argile. Le sulfure de fer, hydroxyde et oxyde d'aluminium déposés sont éliminés par lavage à l'acide HCl [66].

Une oxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2$  permet ensuite de détruire la matière organique. L'échantillon ainsi obtenu est mis sous forme sodique par échange d'ions, par contacts répétés avec une solution de NaCl (0,5 M). La fraction d'argile dont la taille des particules est inférieure à  $2 \mu\text{m}$  est séparée par sédimentation [67]. Les étapes de la procédure de traitement sont décrites dans le schéma suivant [66]:



*Schéma décrivant les différentes étapes de purification de la bentonite naturelle*

### **B.1.3. Procédures expérimentale de traitement**

120 grammes de bentonite sont dispersés dans un bécher de 5 L contenant 1,5 L d'eau distillée. On maintient le mélange obtenu sous agitation pendant 15 minutes. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium 0,3 M, bicarbonate de sodium 1 M et chlorure de sodium 2 M) à pH = 7,3.

Le mélange est chauffé sous agitation à une température de 75°C pendant 15 à 20 minutes. On ajoute ensuite lentement 15 grammes de thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et après 15 minutes d'agitation, on ajoute encore une autre moitié (15 g) de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le mélange refroidi est centrifugé à 6000 tr/min pendant 15 minutes. Le culot de bentonite est lavé deux fois par HCl 0,05 M (1,5 L) pendant 3 à 4 heures.

Après centrifugation, la bentonite est dispersée dans 2,5 L d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$  :10 volumes) pendant une nuit, puis chauffée à 70 °C pendant 30 minutes pour éliminer la matière organique, (une quantité de  $\text{Fe}^{+2}$  pourrait être oxydée en  $\text{Fe}^{+3}$ ).

L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois par une solution NaCl (0,5M). Par échange d'ions, on obtient la bentonite sodique. Les ions  $\text{Cl}^-$  gênants sont éliminés par lavage à l'eau permutée (3 fois). Un test à  $\text{AgNO}_3$  confirme l'absence des ions  $\text{Cl}^-$ .

La fraction de bentonite dont la taille des particules est inférieure à 2  $\mu\text{m}$  est recueillie par sédimentation au bout de huit heures, car les particules plus lourdes (impuretés) sédimentent plus vite (loi de Stokes). Après centrifugation à 3500 tours/minute, la montmorillonite- $\text{Na}^+$  recueillie est séchée à 40°C dans une étuve pendant 3 jours, puis stockée pour usage ultérieur.

## **B.2. Caractérisation des bentonites brute et traitée**

### **B.2.1. Fluorescence X**

Les compositions chimiques des deux bentonites naturelle et purifiée ont été obtenus à l'aide d'un appareil PHILIPS Analytical, selon la norme NFP 15-467.

### **B.2.2. Diffraction des rayons X (DRX) - Analyse minéralogique**

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un **Diffractomètre X'Pert PRO**, avec un tube radiogène céramique à anticathode de cuivre ( $\text{CuK}\alpha$  [ $\text{\AA}$ ]: 1,5418).

L'exploitation des résultats est réalisée grâce aux deux logiciels suivants:

- Logiciel d'acquisition des data analytique: DataCollector de PANalytical
- Logiciel pour traitement des données: HighScore Plus de PANalytical

Les positions et les intensités de pics observés sont comparés aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data), et ce pour l'identification des phases minéralogiques présentes.

### **B.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les morphologies des échantillons de bentonites naturelle et sodique purifiée ont été observées avec un microscope électronique à balayage PHILIPS ESEM XL 30, équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

#### **B.2.4. Spectroscopie infrarouge (IRTF)**

Les échantillons de bentonites sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines. Les pastilles sont préparées avec un mélange de 95 % massique de KBr et 5 % de l'échantillon, préalablement broyé et séché, de même que le KBr, pendant au moins vingt-quatre heures à 120 °C. Elles sont obtenues par pression à 10 torr/cm<sup>2</sup> pendant deux minutes.

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de Fourier modèle SHIMADZU, dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### **B.2.5. Analyse BET (surface spécifique, volume et taille des pores)**

Des expériences d'adsorption/désorption de l'azote à 77,3 K sur les deux échantillons de bentonites brute et traitée (sodique) ont été effectuées.

Les mesures texturales des bentonites ont été effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Quantachrome.

La théorie BET (Brunauer, Emmet et Teller) permet quant à elle de déterminer la surface spécifique de la poudre analysée. Cette technique consiste à injecter un volume  $V_1$  d'azote gazeux, jusqu'à une pression  $P_0$ , dans une enceinte maintenue à -196 °C et contenant l'échantillon de poudre à étudier. Comme la température du milieu est proche de la température de condensation de l'azote, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface de la poudre. La pression d'azote dans l'enceinte va alors diminuer jusqu'à une pression d'équilibre  $P_1$ . Une fois cet équilibre atteint, on injecte dans l'enceinte un volume  $V_2$  d'azote, jusqu'à obtenir de nouveau la pression  $P_0$ . Lorsque l'équilibre en pression est atteint, après adsorption du gaz sur l'échantillon, on a la pression  $P_2$ . On poursuit sur ce principe jusqu'à ce que la pression d'équilibre après adsorption soit égale à la pression  $P_0$  elle-même. La courbe représentant les rapports  $P_1/P_0$ ,  $P_2/P_0$  ... en fonction des volumes d'azote injectés  $V_1$ ,  $V_2$ ,... permet, par son exploitation à l'aide de la théorie BET, de déterminer la surface spécifique et la distribution de pores de l'échantillon.

Le volume total des pores et la distribution en taille des pores, déterminés par la méthode BJH (Barrett-Joyner Halenda), peuvent être calculés à partir des données des isothermes d'adsorption ou de désorption du gaz. La branche d'adsorption des isothermes a été utilisée pour le calcul.

### B.2.6. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

On introduit 2g d'argile broyée et séchée à 80°C pendant 24h dans 100ml de solution titrée à 0,045 N de sel de chlorure de cobaltihéxamine ( $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ ). Après un temps de contact de 1 heure sous agitation intermittente, la solution est filtrée et l'excès de sel est dosé par spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde de 470 nm.

L'étalonnage est fait à partir d'une solution contenant au maximum 4g/l de  $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$  car au-delà la relation: densité optique en fonction de la concentration cesse d'être linéaire.

La masse molaire de  $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$  :  $M = 267,50 \text{ g}$

L'équivalent :  $M/\text{valence} = 267,5 / 3 = 89,17 \text{ g}$

Une solution normale = 89,17g/l

Une solution à 4g/l : 0,045 N

La capacité d'échange de cations est donnée par la relation suivante :

$$C.E.C = Q_{\text{fixée}} \cdot 50 \text{ en méq/100g d'argile}$$

$Q_{\text{fixée}}$  = quantité fixée (meq pour 2 g d'argile).

Quantité fixée = quantité d'ions introduites – Quantité trouvée

Quantité trouvée =  $(DO)/(DO)_0 \cdot 4,5$ .  $(DO)_0$  correspond à la solution de 4g/l).

Quantité introduite =  $0,045 \cdot 100/1000 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ eq} = 4,5 \text{ meq}$

### B.2.7. Détermination de la perte au feu (PAF)

Sécher environ 3g d'échantillon dans une étuve à 105 °C. Prendre une prise d'essai de 1g, dans un creuset en porcelaine préalablement taré, soit  $P_1$ . Introduire dans un four à moufle froid, augmenter progressivement la température jusqu'à 1000°C et la maintenir pendant 1 heure. Retirer le creuset et le mettre dans un dessiccateur puis laisser refroidir et peser  $P_2$ .

La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante :

$$PAF = (P_1 - P_2/P_1) \times 100$$

### B.2.8. Taux d'humidité

Sécher un échantillon de 10 g de bentonite ( $m_0$ ) dans une étuve jusqu'à ce que son poids reste constant (24 heures à 105 °C) puis peser l'échantillon séché ( $m_1$ ). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante:

$$H (\%) = (m_0 - m_1 / m_0) \times 100$$

### B.2.9. Densité

Peser un volume de 100 ml de bentonite grâce à un tube gradué de 100 ml puis calculer la densité par la formule suivante: **Densité = Masse / Volume**

### B.2.10. Mesure du pH

Agiter 5g de bentonite avec 100 ml d'eau distillée pendant 5 minutes. Après une heure de repos, mesurer le pH du liquide surnageant grâce à un pH-mètre. Les valeurs du PH sont mesurées à l'aide d'un PH-mètre de marque HANNA PH 211 muni d'une électrode combinée.

### B.2.11. Granulométrie

L'analyse granulométrique est effectuée grâce à une colonne de tamis (150 $\mu$ , 80 $\mu$ , 63 $\mu$ , 53 $\mu$ , 45 $\mu$  et 40 $\mu$ ).

On emboîte les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut. En partie inférieure, on dispose un fond étanche qui permettra de récupérer les fillers pour une analyse complémentaire. Un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte des particules fines pendant le tamisage.

Peser une quantité ( $P_0$ ) de bentonite broyée et séchée à l'étuve à 105°C, verser la en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique.

On appellera tamisat le poids du matériau passant à travers un tamis donné et refus le poids de matériau retenu ( $P$ ) par ce même tamis. Le refus tamis (RT) est calculé selon la formule :

$$\text{RT}(\%) = (P / P_0) \times 100$$

$$\text{Le tamisat (passant cumulé)} = T(\%) = 100 - \text{RT}$$

### B.2.12. Indice de gonflement (IG)

Remplir une éprouvette graduée avec 50 ml d'eau distillée et ajouter 0,5 g de bentonite. Après 45 minutes, on ajoute encore 0,5 g de bentonite. Après 2 heures, on note le volume de gonflement.

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = (\text{volume de gonflement} \times 50) / (50 - \text{humidité})$$

### B.2.13. Colloïdalité

4g de bentonite est mise en suspension dans 100 ml d'eau distillée, on ajoute 0,2g de MgO pour permettre la défloculation. Après une agitation de 5 minutes, le mélange est placé dans une éprouvette graduée. après 24 heures, on mesure le volume V (ml) occupé par le surnageant. La colloïdalité (C %) est mesurée suivant la formule :

$$C (\%) = 100 - V$$

## B.3. Dosage des solutions aqueuses de Cu (II) et de Zn (II)

### B.3.1. Préparation des solutions aqueuses mères de Cu (II) et de Zn (II)

Les solutions aqueuses mères de cuivre (II) et de zinc (II) sont préparées dans le but de les utiliser dans les dilutions successives nécessaires pour établir la courbe d'étalonnage et pour la préparation des solutions synthétiques utilisées dans les essais de sorption.

L'eau distillée que nous avons utilisé au cours de nos essais, aussi bien pour la préparation des solutions synthétiques de cuivre que pour les solutions synthétiques de zinc, est caractérisée par un pH variant entre 6,3 et 6,8.

#### B.3.1.1. Préparation de la solution aqueuse de cuivre (II)

La solution aqueuse mère de cuivre est de concentration massique de 8,5 g/l de cuivre. Elle est préparée en faisant dissoudre dans un litre d'eau distillée 8,61g de chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $M = 170,48 \text{ g/mole}$ ) à 99 % massique de pureté.

#### B.3.1.2. Préparation de la solution aqueuse de zinc (II)

La solution aqueuse mère de zinc est de concentration massique de 8,61 g/l. Elle est obtenue en faisant dissoudre dans un litre d'eau distillée 8,7 g de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $M = 172,29 \text{ g/mole}$ ) à 99 % massique de pureté.

### B.3.2. Procédure de dosage

Les solutions métalliques de cuivre et du zinc à la fin des expériences de sorption sont dosées par spectrophotométrie UV-Visible.

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est de type SHIMADZU UV-1601PC. Le compartiment échantillon est doté de cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur.

Le dosage du cuivre (II) et du zinc (II) est effectué après complexation préalable par la dithizone (diphénylthiocarbazone). Une courbe d'étalonnage a été réalisée pour chacun des cations.

### B.3.2.1. Préparation de la solution de dithizone

Elle est préparée par dissolution de 20 mg de dithizone dans 100 ml de  $\text{CCl}_4$ . Après une bonne agitation, on filtre la solution sur papier filtre. Le filtrat est additionné à 100 ml de solution d'ammoniaque (0,2 N) dans une ampoule à décanter. On secoue le mélange et on sépare les deux phases (phase organique brune et phase aqueuse orange). La phase aqueuse orange est acidifiée avec l'acide chlorhydrique ( $\approx 1$  ml, 0,1M) en présence de 200 ml de  $\text{CCl}_4$  (phase organique incolore initialement) sous agitation vigoureuse. A la fin du temps d'agitation (3min), la phase aqueuse supérieure devient plus claire (décoloration) et la phase inférieure organique est colorée en vert. On sépare les deux phases et on dilue la phase organique verte jusqu'à 500 ml avec le solvant ( $\text{CCl}_4$ ) et on la conserve dans une bouteille ambrée à l'abri de la lumière pour les opérations de complexation ultérieures.

### B.3.2.2. Dosage du zinc

La méthode de dosage du Zn (II) sous forme d'un complexe coloré avec la dithizone est très sensible. L'absorption molaire de dithizonate de zinc dans  $\text{CCl}_4$ , à  $\lambda_{\text{max}} = 538$  nm, est de  $9,26 \cdot 10^4$  avec une absorbance  $A = 1,42$ .

- **Procédure de préparation des solutions organiques du complexe dithizonate-Zn(II)**

La complexation est réalisée en mettant en contact, sous agitation, une solution aqueuse de zinc (pH: 7 - 11) avec la solution de dithizone dans le  $\text{CCl}_4$ , préparée précédemment.

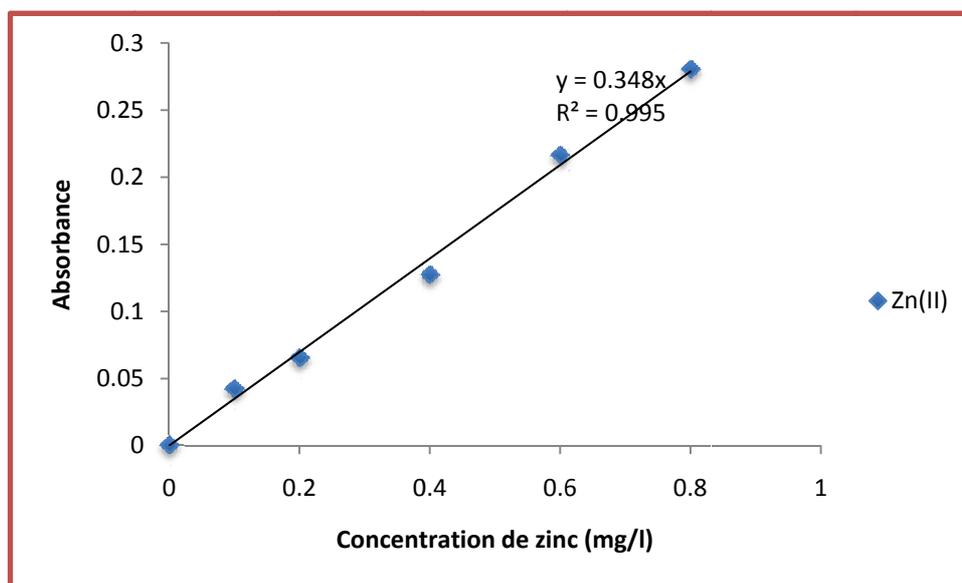
La procédure consiste à préparer 6 ampoules à décanter ou on met, respectivement: 0, 0,25, 0,5, 1, 1,5 et 2 ml d'une solution aqueuse de zinc de concentration massique de 10 mg/l avec 25, 24,75, 24,5, 24, 23,5 et 23 ml d'eau distillée puis amener cette solution à pH 7 à 11. On ajoute 8 ml de la solution de dithizone dans chaque ampoule et on agite jusqu'au changement de couleur de la phase organique de verte au rose. Finalement on verse la phase organique rose de chaque ampoule dans une fiole de 50 ml et on complète avec du  $\text{CCl}_4$  jusqu'au trait de jauge.

Les absorbances des différentes solutions organiques du complexe dithizonate de zinc (II) à  $\lambda_{\text{max}} = 535$  nm sont données dans le tableau B.1.

**Tableau B.1: Absorbance des différentes solutions de complexe dithizonate de zinc (II) à  $\lambda_{\max} = 535 \text{ nm}$**

N° de fiole	0	1	2	3	4	5
Concentration en mg/l des solutions de zinc préparées	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
Absorbance	0	0.042	0.065	0.127	0.216	0.280

La courbe d'étalonnage correspondant est représentée dans la figure B.1.



**Figure B.1: Courbe d'étalonnage  $A = f([zinc])$**

### B.3.2.3. Dosage du cuivre

Le cuivre, comme les autres métaux, donne plusieurs complexes colorés avec différents réactifs comme: la dithizone, la dithiocarbamate, la cuprizone et l'oxalyldihydrazide-acétaldéhyde. La méthode la plus sensible est celle qui utilise dithizone.

- Procédure de préparation des solutions organiques du complexe dithizonate-Cu (II)**

La procédure consiste à préparer 6 ampoules à décanter ou on mélange, respectivement: 0, 0.25, 0.5, 1, 1.5 et 2 ml d'une solution aqueuse de cuivre de concentration massique de 10 mg/l avec 25, 24.75, 24.5, 24, 23.5 et 23 ml d'eau distillée. Les solutions obtenues sont ajustées à un pH: 2-3. On ajoute 8 ml de la solution de dithizone dans chaque ampoule et on agite jusqu'au changement de couleur de la phase organique de verte au rose. Finalement on verse la phase

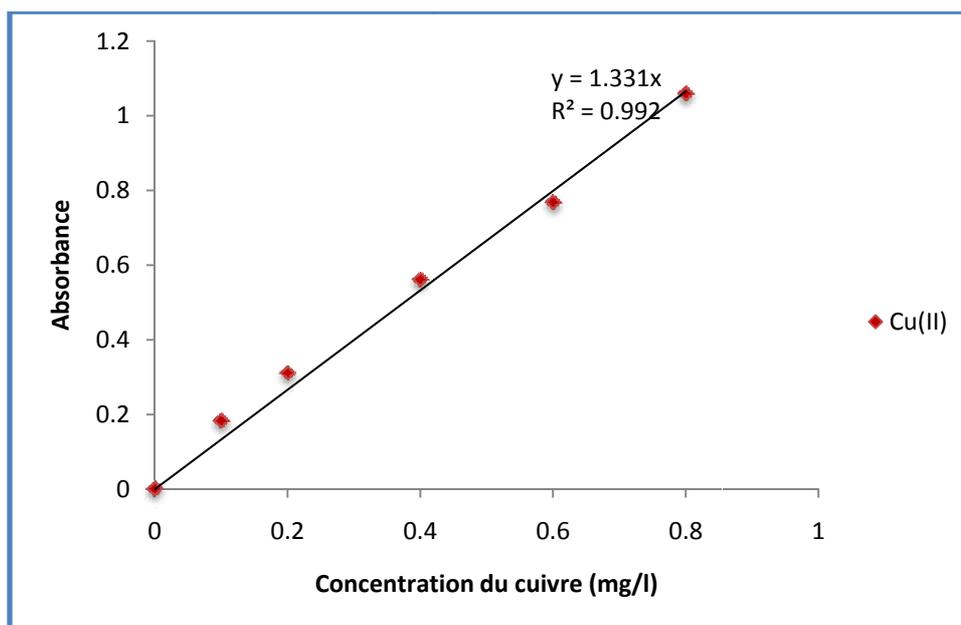
organique rose de chaque ampoule dans une fiole de 50 ml et on complète avec du  $\text{CCl}_4$  jusqu'au trait de jauge.

Les absorbances des différentes solutions organiques du complexe dithizonate de cuivre (II) à  $\lambda_{\text{max}} = 555 \text{ nm}$  sont données dans le tableau B.2.

**Tableau B.2: Absorbance des différentes solutions de complexe dithizonate de cuivre (II) à  $\lambda_{\text{max}} = 555 \text{ nm}$**

N° de fiole	0	1	2	3	4	5
Concentration en mg/l des solutions de cuivre préparées	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
Absorbance	0	0.182	0.310	0.560	0.767	1.058

La courbe d'étalonnage correspondant est représentée dans la figure B.2 suivante



**Figure B.2: Courbe d'étalonnage  $A = f([Cu])$**

## B.4. Etude de la sorption du Cu (II) et du Zn (II) sur les bentonites-Na

### B.4.1. Etude cinétique

Cette étude consiste à observer les quantités de Cu (II) et de Zn (II) fixées sur la bentonite-Na en fonction du temps de contact entre l'argile et les solutions aqueuses contenant un de ces métaux et de déterminer le temps d'équilibre, et ce dans les conditions classiques de sorption et sous irradiations micro-ondes.

#### B.4.1.1. Conditions classiques

Les expériences de sorption sont réalisées dans des béchers de 50 ml à la température ambiante ( $26 \pm 2$  °C). La solution aqueuse, contenant le métal, est de volume de 30 ml. Sa concentration molaire en cation métallique est de  $5 \cdot 10^{-3}$  mole/l. Une masse de 0,3 g de bentonite-Na est ajoutée à chacune des solutions aqueuses (soit  $\approx 0.03$ g de métal/g d'argile ou  $5 \cdot 10^{-4}$  mole/g d'argile). Les suspensions obtenues, sont agitées vitesse de 450 t/mn. Les pH des suspensions sont mesurés avant et après sorption.

Ces expériences sont réalisées avec des durées de contact: solution métallique--bentonite-Na allant de 2 minutes à 5 heures. A la fin de chaque temps de contact fixé, les phases solide et liquide sont séparées par centrifugation pendant 30 mn à 4000 tours/mn. Les solutions obtenues (de chlorure de cuivre ou de zinc) sont analysées par spectrophotométrie UV-Visible selon la procédure mentionnée précédemment.

#### B.4.1.2. Conditions sous irradiations micro-ondes

Les expériences de sorption du cuivre ou du zinc sous irradiations micro-ondes sont réalisées dans un four micro-ondes domestique modifié. Le schéma du montage est représenté dans la figure B.3.

Le four micro-onde est de type COBRA dont la puissance maximale est de 900 W. Il permet de régler la puissance et la durée d'irradiation aux valeurs désirées. Le réacteur est de forme cylindrique (diamètre = 3,5 cm, longueur = 10 cm). Il est doté d'un agitateur en verre (diamètre = 2,5 cm, longueur = 46 cm). Les paramètres fixés lors de ces expériences sont:

- Durées d'irradiation ou de contact: 5 secondes à 1 minute par tranche de 5 secondes.
- Puissance d'irradiation: 180 W
- Masse de bentonite-Na = 0,3 g
- Volume des solutions métalliques = 30 ml
- Concentration des solutions métalliques =  $5 \cdot 10^{-3}$  mole/l

La procédure de sorption, consiste d'abord à additionner la bentonite-Na dans la solution métallique et d'introduire par la suite la suspension formée dans le four à micro-onde. On fixe la puissance et la durée d'irradiation et on met le four et l'agitateur en marche.

Les températures des suspensions à la fin de chaque irradiation, sont mesurées par un thermomètre à sonde IR. Le pH des suspensions est mesuré aussi avant et après irradiation.

Les phases solides est liquides sont séparées par centrifugation pendant 30 min à 4000 tours/min. Les filtrats obtenus (solutions de chlorure de cuivre ou de zinc) sont analysés par spectroscopie UV-Visible.

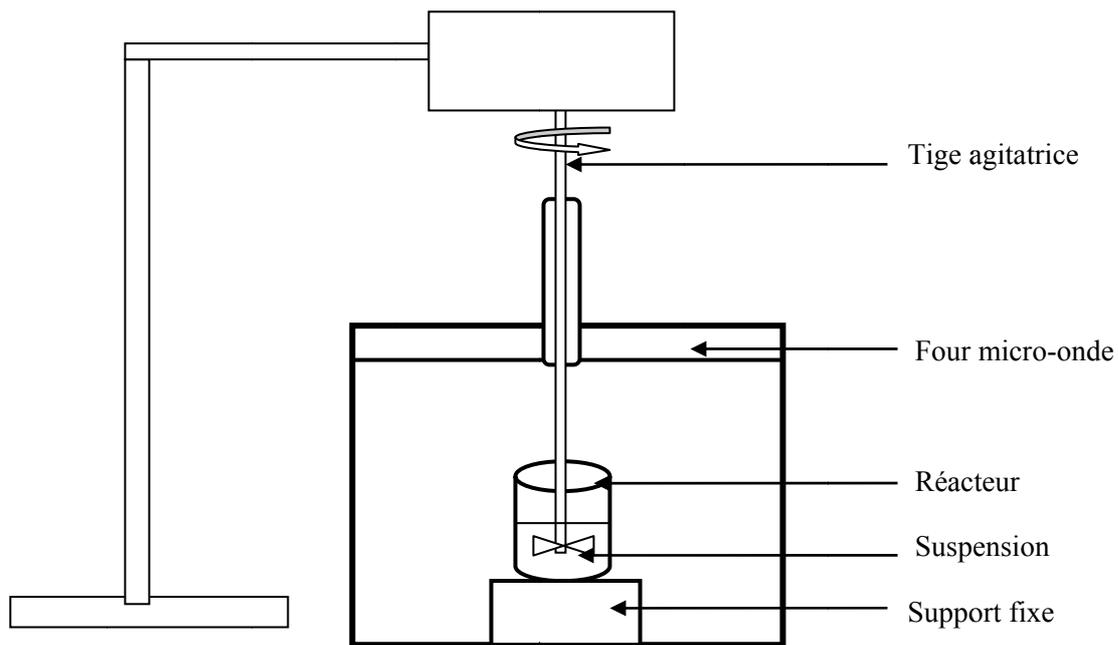


Figure B.3: Montage utilisé dans la sorption sous irradiations micro-ondes

- **Détermination de la température à l'arrêt des irradiations**

La valeur de la température, à l'arrêt d'irradiation est déterminée par extrapolation à l'origine des droites données par les couples de points: température, mesurée à l'arrêt de l'irradiation (pris comme instant:  $t = 0$  seconde), en fonction du temps. D'après la droite établie (figure B.4) à partir des essais de sorption pendant 5s avec une puissance d'irradiation de 180 W, la température à l'arrêt de l'irradiation est approximativement de 28 °C.

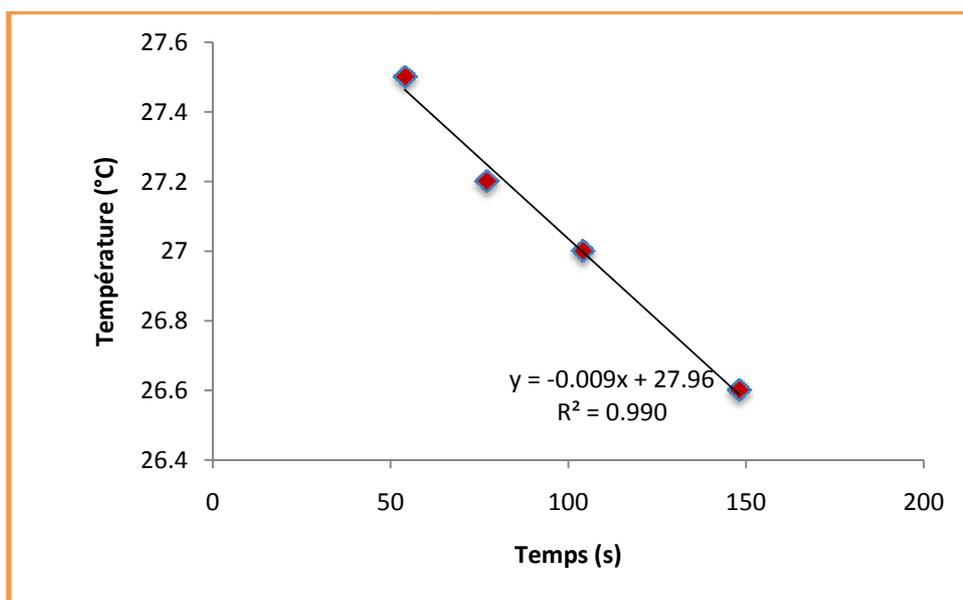


Figure B.4. Variation de la température, à l'arrêt des irradiations, en fonction du temps

### B.4.2. Etude paramétrique de la sorption du Cu (II) et du Zn (II) sur la bentonite-Na sous irradiations micro-ondes

Les paramètres étudiés sont: le pH de la solution métallique, la masse de la bentonite-Na et la concentration initiale des cations métalliques sur le taux de fixation de ces cations sur la bentonite-Na sous irradiations micro-ondes. Leurs domaines de variation sont reportés dans le tableau B.3.

**Tableau B.3. Facteurs étudiés et domaine expérimental**

Facteurs	Niveaux	
	(-1)	(+1)
pH	5	7
$m_b$ (g)	0,3	0,6
$[M^{2+}]_0$ (mmoles/l)	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$

$m_b$ : masse de la bentonite-Na utilisée,  $[M^{2+}]_0$ : concentration molaire de  $Cu^{2+}$  ou de  $Zn^{2+}$  initiale dans 1 litre de la phase aqueuse, le pH est celui de la phase aqueuse contenant le sel métallique et mesuré initialement.

Pour étudier l'influence de ces paramètres et leurs interactions, nous avons utilisé un plan d'expériences de type factoriel  $2^3$  dans le but de réduire le nombre d'expériences à huit. Ces expériences sont réalisées dans les conditions expérimentales suivantes:

**Tableau B.4. Conditions opératoires appliquées dans l'étude paramétrique sous irradiations M.O. dans la sorption des cations Cu (II) et Zn (II) par la bentonite-Na**

Expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
Ph	5	7	5	7	5	7	5	7
$m_b$ (g)	0.3	0.3	0.6	0.6	0.3	0.3	0.6	0.6
$[M^{2+}]_0$ (mmoles/l)	5	5	5	5	6	6	6	6

$m_b$ : masse de la bentonite-Na utilisée,  $[M^{2+}]_0$ : concentration de  $Cu^{2+}$  ou de  $Zn^{2+}$  initiale dans la phase aqueuse, le pH est celui de la phase aqueuse contenant le sel métallique et mesuré initialement.

La puissance d'irradiation est fixée à 180 W. La durée d'irradiation est de 10 secondes et la température atteinte à l'arrêt de l'irradiation est approximativement de 28 °C. Les pH sont fixés initialement avant le contact des phases: aqueuse-argile. Ils sont ajustés par ajout des solutions HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M).

## **B.5. Etude de l'adsorption des composés phénoliques par la bentonite-Na**

L'objet de ces expériences est d'évaluer l'effet des irradiations micro-ondes sur l'adsorption des composés phénoliques, composant les margines, par la bentonite-Na. Différentes études ont été effectuées, à savoir: une étude cinétique dans les conditions classiques et sous irradiations micro-ondes ainsi qu'une étude paramétrique dans ce dernier cas.

### **B.5.1. Préparation des margines**

Les margines utilisées, au cours de notre étude proviennent de l'usine Ifri-olive située dans la région de Béjaïa. Les margines ont été filtrées sur un morceau de linge propre pour séparer la phase solide en suspension. La phase liquide obtenue (margine), a subi la procédure de délipidation dans le but de la séparer de l'huile résiduelle qu'elle contient.

La délipidation consiste en une opération d'extraction liquide-liquide des lipides à partir de la margine par un même volume d'hexane. L'opération d'extraction est répétée deux fois. Le schéma de délipidation des margines est représenté en annexe.

### **B.5.2. Dosage des composés phénoliques dans les margines**

- **Principe de la méthode**

Le dosage des composés phénoliques a été effectué par spectroscopie UV-Visible en suivant la méthode colorimétrique de BOX qui utilise le réactif de Folin-Ciocalteu.

Le principe de cette procédure est basé sur le fait qu'en milieu alcalin, les composés phénoliques réduisent l'acide phosphomolybdique ( $H_3PMO_{12}O_{40}$ ) et l'acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) du réactif de Folin-Ciocalteu en un mélange bleu d'oxyde de tungstène ( $W_8O_{23}$ ) et de molybdène ( $Mo_8O_{23}$ ). L'intensité de la coloration bleu est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques dans les margines.

Une courbe d'étalonnage est réalisée en utilisant des solutions d'acide gallique, pris comme substance de référence, à différentes concentrations. Ces solutions sont analysées aussi par spectrophotométrie UV-Visible à 750 nm.

- **Procédure de dosage et établissement de la courbe d'étalonnage**

Une solution mère standard de l'acide gallique est préparée en dissolvant 0,2 g de cet acide dans 500 ml d'eau distillée. Plusieurs solutions diluées de concentrations: 0.2, 0.1, 0.05 et 0.025 g/l sont préparées ensuite dans une série de fioles jaugées à partir de la solution mère initiale. On ajoute 10 ml d'eau distillée puis 0,5 ml de réactif de Folin - Ciocalteu à 0,5 ml de chaque solution diluée. Après trois minutes, on additionne 1 ml d'une solution saturée de

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Les solutions obtenues sont laissées pendant une demi-heure jusqu'à l'apparition d'une coloration bleue. Leurs absorbances sont mesurées par spectrophotométrie UV/Visible à 750 nm. La courbe d'étalonnage obtenue est représentée ci-dessous (figure B.5).

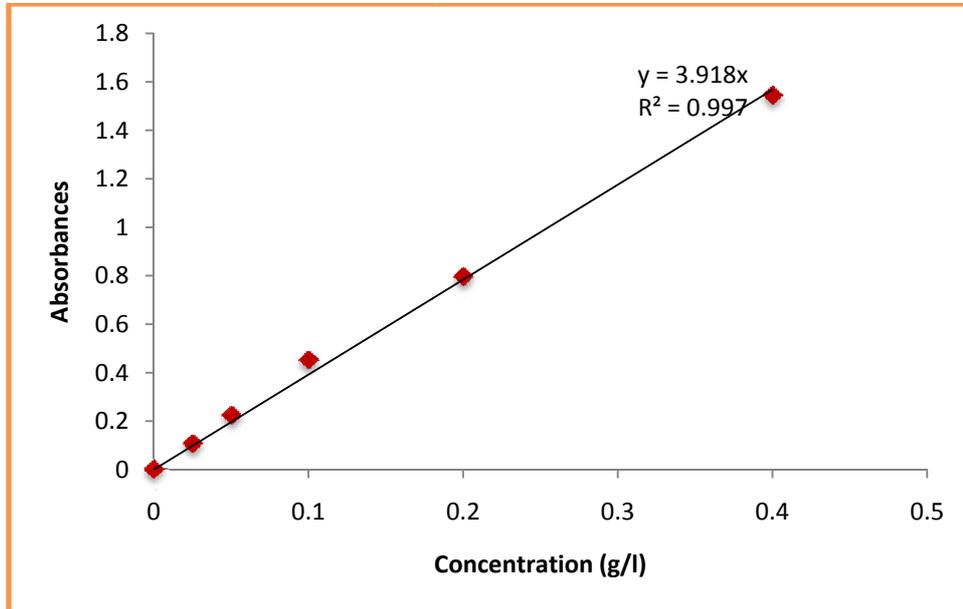


Figure B.5 : Courbe d'étalonnage  $A = f$  ([composés phénoliques])

### B.5.3. Cinétique d'adsorption des composés phénoliques sur la mont-Na

La sorption des composés phénoliques sur la mont-Na en fonction du temps de contact a été effectuée dans les conditions classiques et sous irradiations micro-ondes suivant les modes opératoires décrits ci-dessous.

#### B.5.3.1. Conditions classiques

L'adsorption des composés phénoliques des margines est réalisée dans des béchers de 50 ml à la température ambiante de  $T = 26 \pm 2$  °C. La procédure consiste à additionner 0,3 g de bentonite-Na à des volumes de 30 ml de margines de concentration de 3,39 g/l en composés phénoliques, soit  $\approx 0.34$ g de composés phénolique/g d'argile. Ensuite, on procède à une agitation magnétique d'une vitesse de 450 t/mn, pendant des temps de contact allant de 1 minute à 1 heures. Les pH des suspensions sont mesurés avant et après adsorption. Les suspensions sont séparées par centrifugation pendant 30 minutes à 4000 tours/mn. Les solutions obtenues (margines) sont analysées par spectroscopie UV-Visible.

### B.5.3.2. Conditions sous irradiations micro-ondes

Les essais d'adsorption des composés phénoliques par les bentonites-Na en fonction du temps et sous irradiations micro-ondes sont réalisés dans le même montage utilisé pour la sorption des cations Cu (II) et Zn (II).

Les paramètres fixés dans les conditions micro-ondes pour l'étude de la cinétique de l'adsorption des composés phénoliques sur la bentonite-Na sont:

- Temps d'irradiation (temps de contact): 5-60s avec des tranches de 5 secondes.
- Puissance d'irradiation = 180W,
- Volume de margines = 30 ml,
- Concentration initiale des composés phénoliques = 3,39 g/l,
- Masse de bentonite-Na = 0,3 g,
- La température de fin d'irradiation  $T \approx 28^{\circ}\text{C}$ ,

### B.5.4. Etude paramétrique sous irradiations micro-ondes

Afin de réduire le nombre d'expérience, un plan d'expérience de type factoriel a été effectué pour l'étude paramétrique de l'adsorption des composés phénoliques sur la bentonite-Na. La matrice d'expérience retenue pour cette étude est une matrice factorielle complète de 3 facteurs à deux niveaux (plan factoriel  $2^3$  soit 8 expériences).

Les différents facteurs étudiés ainsi que leur domaine de variation sont reportés dans le tableau B.5.

**Tableau B.5. Facteurs étudiés et domaine expérimental considéré.**

Facteurs	niveaux	
	(-1)	(+1)
pH <sub>0</sub>	4	7
m <sub>b</sub> en g	0,3	0,6
[C.P.] <sub>0</sub> en g/l	0,33	3,39

m<sub>b</sub>: masse de la bentonite-Na utilisée, [C.P.]<sub>0</sub>: concentration massique initiale des composés phénoliques dans la margine, pH<sub>0</sub>: pH initiale (avant adsorption) de la margine.

Les expériences sont réalisées dans les conditions expérimentales, présentées dans le tableau B.6.

La puissance d'irradiation est fixée à 180 W. La durée d'irradiation est de 5 secondes et la température atteinte à l'arrêt de l'irradiation est approximativement de 28 °C. Les pH sont

fixés initialement avant le contact des phases: aqueuse et d'argile. Ils sont ajustés par ajout des solutions HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M).

**Tableau B.6. Conditions opératoires appliquées dans l'étude paramétrique sous irradiations M.O. de l'adsorption des composés phénoliques sur la bentonite-Na**

Expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
pH <sub>0</sub>	4	7	4	7	4	7	4	7
m <sub>b</sub> (g)	0.3	0.3	0.6	0.6	0.3	0.3	0.6	0.6
[C.P.] <sub>0</sub> (g/l)	0.33	0.33	0.33	0.33	3.39	3.39	3.39	3.39

m<sub>b</sub>: masse de la bentonite-Na utilisée, [C.P.]<sub>0</sub>: concentration massique initiale des composés phénoliques dans la margine, pH<sub>0</sub>: pH initiale (avant adsorption) de la margine.

# **Résultats et Interprétations**

## C. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

### Chapitre I. Caractérisation de la bentonite naturelle (brute) et de la bentonite sodique purifiée

#### I.1. Caractéristiques de la bentonite naturelle

L'argile naturelle (brute) utilisée dans ce travail est une bentonite, de couleur blanche, prélevée du gisement de Hammam Boughrara (Maghnia) situé au Nord-ouest de l'Algérie. D'autres caractéristiques sont mentionnées dans le tableau I.1 suivant:

*Tableau I.1. Quelques caractéristiques de la bentonite naturelle*

Paramètres	H (%)	pH	IG (%)	d	C (%)	PAF (%)
Valeurs	22,48	9,50	7,45	2,83	58	12

H: taux d'humidité, IG: indice de gonflement, d: densité, C: colloïdalité, PAF: perte au feu,

On constate que le taux d'humidité est important. Cela explique le caractère hygroscopique de la bentonite. Cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100 °C [68]. La quantité de cette eau, dans la plupart du temps, correspond à celle des couches intercalaires entre les feuillets de silicates, est dépendante de la nature des ions adsorbés [41].

Le pH de 9,5 révèle la basicité de la bentonite qui serait due aux sels solubles basiques comme les carbonates et bicarbonates alcalins ou les silicates, qui rentrent généralement dans la composition des bentonites [69].

Les valeurs de la colloïdalité et de l'indice de gonflement sont assez importantes, ceci peut être dû à une forte ionisation et à la finesse des particules entrant dans la constitution de la bentonite [10].

- **Analyse granulométrique**

Les argiles sont des roches polydispersées c'est-à-dire leurs particules ont des dimensions diverses. L'analyse granulométrique permet de déterminer la dimension et les

pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles de grains constituant les échantillons, et comprend:

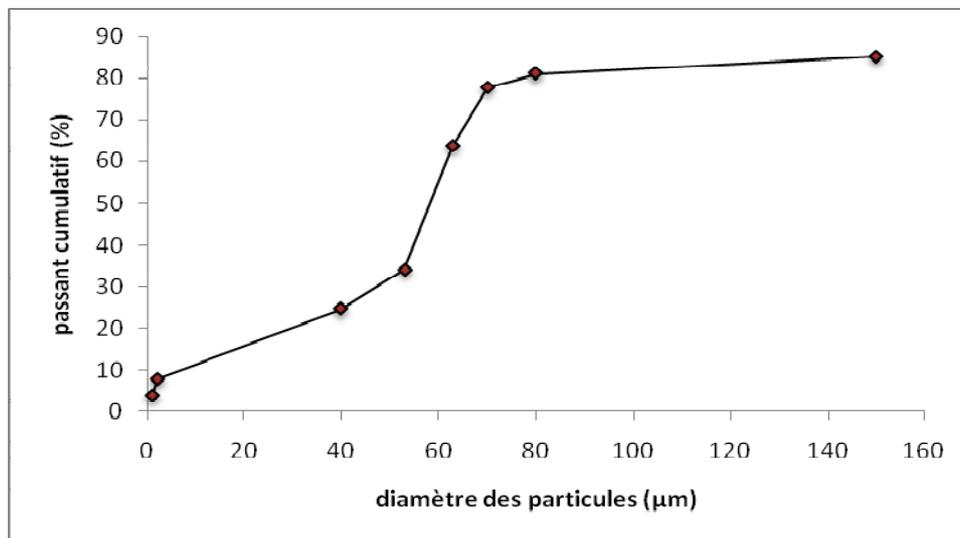
- Un tamisage pour la distribution dimensionnelle en poids des particules de dimensions supérieures ou égales à  $63\mu\text{m}$ .
- Une sédimentométrie pour la distribution dimensionnelle en poids des particules de dimensions inférieures à  $63\mu\text{m}$ .

Les résultats de l'analyse granulométrique sont donnés dans le tableau I.2.

**Tableau I.2. Résultats de l'analyse granulométrique de la bentonite naturelle**

Dimension ( $\mu\text{m}$ )	Passant cumulé (%)	Refus cumulé (%)
180	100	-
150	85,27	14,73
80	81,09	18,91
70	77,79	22,21
63	63,94	36,06
53	34,21	65,79
45	24,60	75,40
45	-	100

Les résultats sont aussi représentés graphiquement par une courbe granulométrique cumulative donnée dans la **figure I.1**.



**Figure I.1. Courbe granulométrique de la bentonite brute**

On constate que la fraction argileuse, caractérisée par un diamètre inférieure à  $63\mu\text{m}$ , constitue approximativement 40 % massique de l'échantillon d'argile. Le reste de l'échantillon est constitué de sable fin selon la classification ASTM (voir tableau 1 en annexe).

Une analyse sédimentométrique a été effectuée pour déterminer le pourcentage de la fraction argileuse inférieure à 2 et à 1 micron. Celle-ci a révélée un pourcentage pondéral égal à 8 % de particules inférieure à 2 microns et un pourcentage pondéral égal à 4 % de particules inférieure à 1 micron; cette fraction représente les particules colloïdales (micelle). Ces résultats ont été confirmés par l'analyse de colloïdalité.

De nombreuses autres caractéristiques concernant les bentonites naturelle et sodique purifiée sont déterminées par le biais de différentes techniques d'analyse et dont les résultats seront présentés et commentés dans ce qui va suivre.

## I.2. Analyses chimiques

Les analyses chimiques sont effectuées par spectroscopie de fluorescence X. Les rayons X utilisés sont de longueurs d'ondes comprises entre quelques dixièmes et quelques dizaines d'Angstrom. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes. Ces interactions conduisent à la réorganisation interne des électrons, responsable de l'émission d'un rayonnement caractéristique, qui va permettre d'identifier les atomes étudiés (aspect qualitatif). La mesure de l'intensité des raies caractéristiques va quant à elle permettre de déterminer la composition centésimale de l'échantillon analysée (aspect quantitatif).

Les résultats de l'analyse chimique des échantillons de bentonites naturelle brute et sodique purifiée, sont donnés par le tableau I.3.

**Tableau I.3. Résultats des analyses chimiques des bentonites brute et sodique purifiée**

Composés	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
% mas. (Ben-b)	65,20	14,10	2,30	2,20	1,35	1,15	0,80	0,20
% mas. (Ben-Na)	68,80	15,70	1,21	2,08	0,58	2,13	1,09	0,14

Ben-b: bentonite naturelle brute, Ben-Na: bentonite sodique purifiée

On remarque que les constituants prédominants des deux bentonites sont: la silice et l'alumine. Les valeurs du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont égales à 4,4 et 4.6, respectivement pour les bentonites sodique et brute. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent se rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 [10].

La teneur en fer diminue dans la bentonite sodique en raison des étapes de purification, concernant le traitement par le citrate de sodium et par l'acide chlorhydrique. Dans la

bentonite sodique, la teneur en sodium augmente et celle de calcium diminue, comparativement à la bentonite brute. Cela peut être dû à l'échange cationique du calcium par le sodium.

### I.3. Diffraction des rayons X (DRX) - Analyse minéralogique

La DRX permet de caractériser les phases minéralogiques et de préciser autant que possible la nature des structures cristallines, comme les minéraux argileux.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayon X de longueur d'onde donnée et les atomes ou groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un réseau cristallin. Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg (**figure I.2**).

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

d: Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs

$\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X

$\theta$ : L'angle de diffraction

n: L'ordre de la diffraction

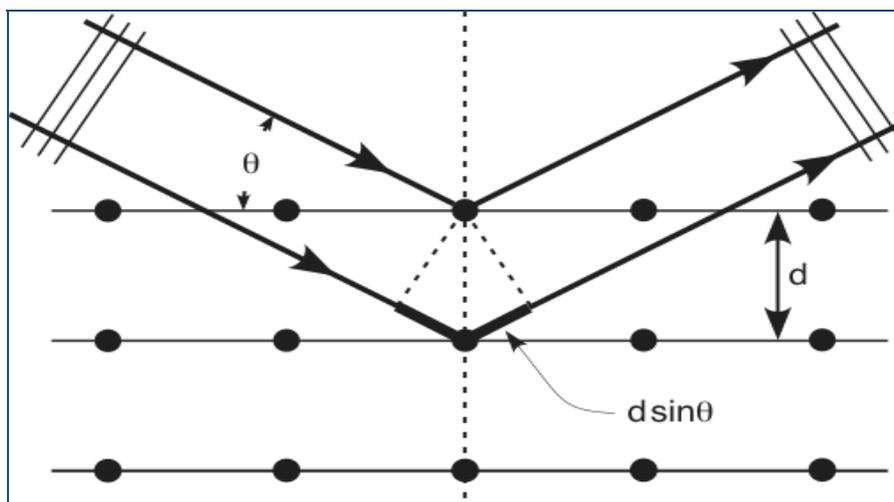


Figure I.2. Schéma représentant le principe de la diffraction

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par des indices de Miller (hkl) qui sont associés aussi aux pics de diffraction (**figure I.3**).

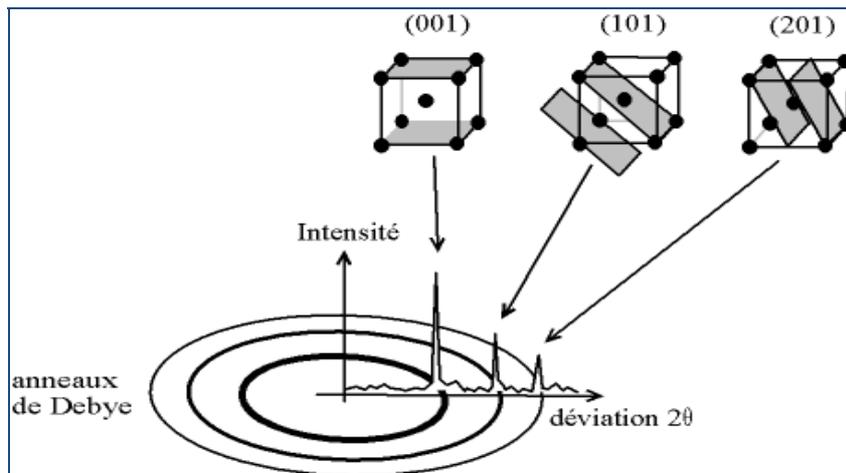


Figure I.3. Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques

### I.3.1. Analyse par DRX de la Bentonite brute

Le résultat de l’analyse par DRX des phases de la bentonite brute, est un spectre d’énergie du faisceau diffracté en fonction de l’angle de diffraction  $2\theta$  (figure I.4).

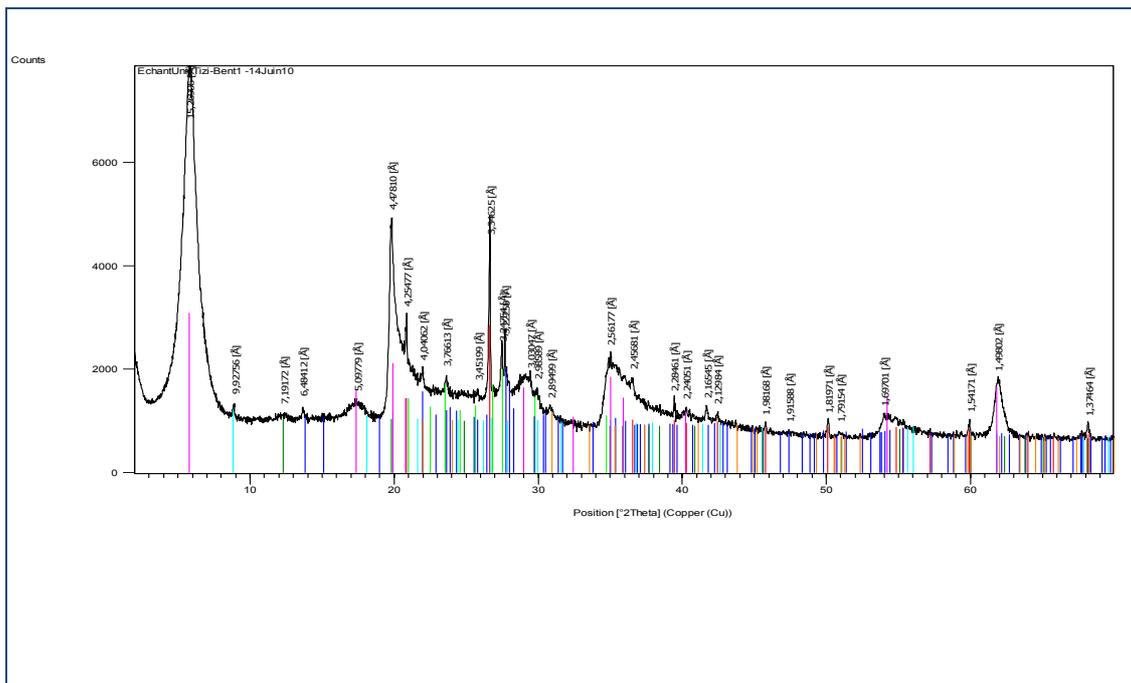


Figure I.4. Spectre de diffraction des RX des phases de la bentonite brute

Les valeurs angulaires peuvent être converties en espace basal  $d$  (en Angströms), et ce en appliquant la loi de Bragg et en utilisant la longueur d’onde  $K\alpha$  de l’anode utilisée pour produire le rayonnement X incident. L’utilisation des normes ASTM, nous a permis d’identifier les phases argileuses et les impuretés composant la bentonite brute (voir tableau 2 en annexe).

L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute révèle la présence des minéraux suivants: Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C). Les phases cristallines majeures contenues dans la bentonite brute sont composées des minéraux suivants: la montmorillonite (M), le quartz (Q) et l'illite (I). Le minéral argileux prépondérant est la montmorillonite, caractérisée par un pic intense à ( $d = 4,47 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 19,81^\circ$ ) et une série de pics d'intensités variables présentés dans le tableau I.4.

**Tableau I.4. Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses**

Montmorillonite								Illite	
2 $\theta$ (°)	19.81	23.60	25.78	27.65	34.99	41.67	61.88	34.99	53.99
d (Å)	4.47	3.76	3.45	3.22	2.56	2.16	1.49	2.56	1.69
Plans hkl	110, 020	200	005	114	006	007	060	100	133

Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite (tableau I.5).

**Tableau I.5. Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des impuretés**

Quartz							
2 $\theta$ (°)	20.86	26.61	36.54	40.21	45.74	59.95	68.16
d (Å)	4.25	3.34	2.45	2.24	1.98	1.54	1.37
Plans hkl	320, 221	101	117	111	201	211	203
Dolomite				Calcite			
2 $\theta$ (°)	21.98	30.86	59.95	29.45	39.41		
d (Å)	4.04	2.89	1.54	3.03	2.28		
Plans hkl	101	104	122, 027	104	113		

La méthode « HANAWALT », basée sur la comparaison avec cinq minéraux de référence de type montmorillonite (voir tableau annexe 3), montre que la bentonite naturelle est comparable à celle du type 14 Å, qui est une montmorillonite sodique de formule:  $\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [70].

### I.3.2. Analyse par DRX de la Bentonite sodique purifiée

Le diffractogramme de la mont-Na est représenté sur la **figure I.5**. Les caractéristiques de l'échantillon étudié (distances inter-réticulaires et angles de diffraction) de la phase montmorillonitique sont présentées dans le tableau I.6.

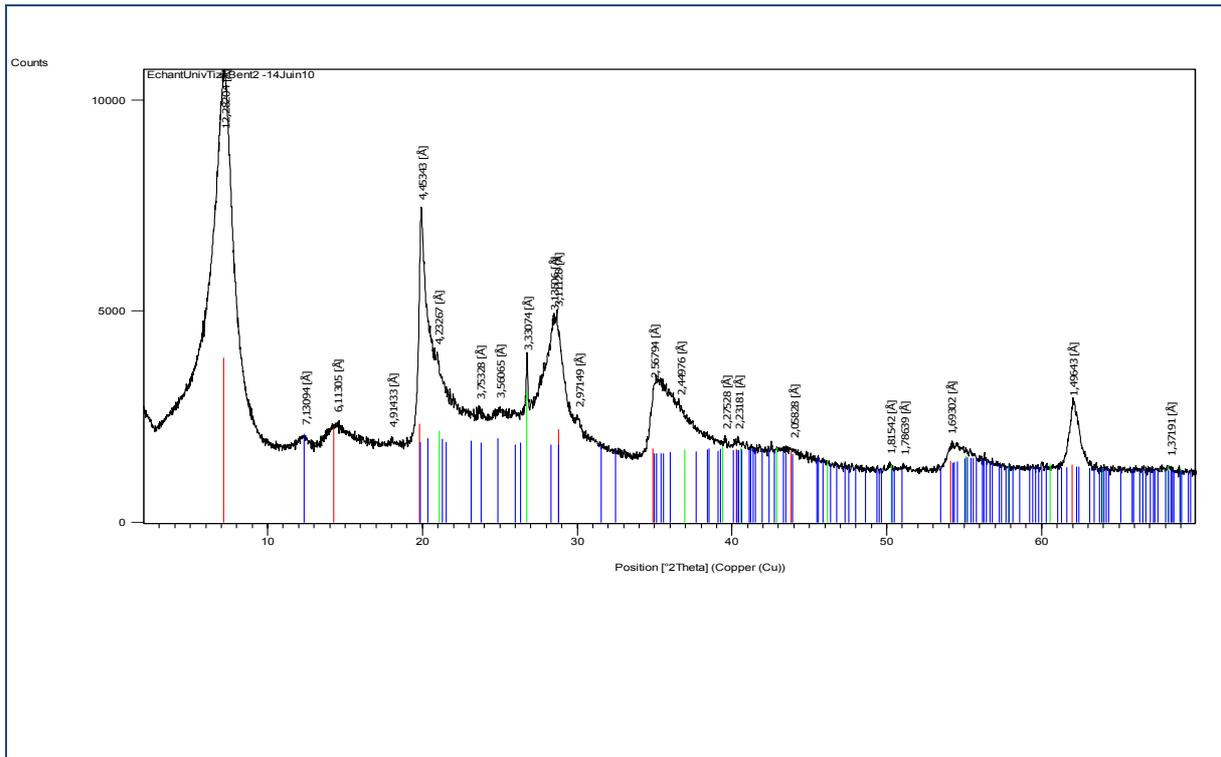


Figure I.5. Spectre DRX de la bentonite sodique purifiée

Tableau I.6. Distances inter-réticulaires et angles de diffraction de la phase montmorillonitique de la bentonite purifiée.

2 θ (°)	19.92	23.68	28.44	34.91	61.96
d (Å°)	4.45	3.75	3.14	2.57	1.49
Plans hkl	110, 020	200	114	006	060

le diagramme de la DRX de la bentonite purifiée présente les mêmes pics que la bentonite brute. On constate que le minéral principal de l'argile demeure toujours la montmorillonite. Le minéral non argileux (impureté), constituant l'échantillon purifié, est principalement le quartz, et ce en présence de la calcite et de la dolomite.

La diminution de l'intensité des raies correspondant au quartz [(d = 4,23; 2θ = 20,86), (d = 3,34; 2θ = 26,61)] est remarquable. Cela montre la diminution des proportions du quartz par la procédure de purification appliquée.

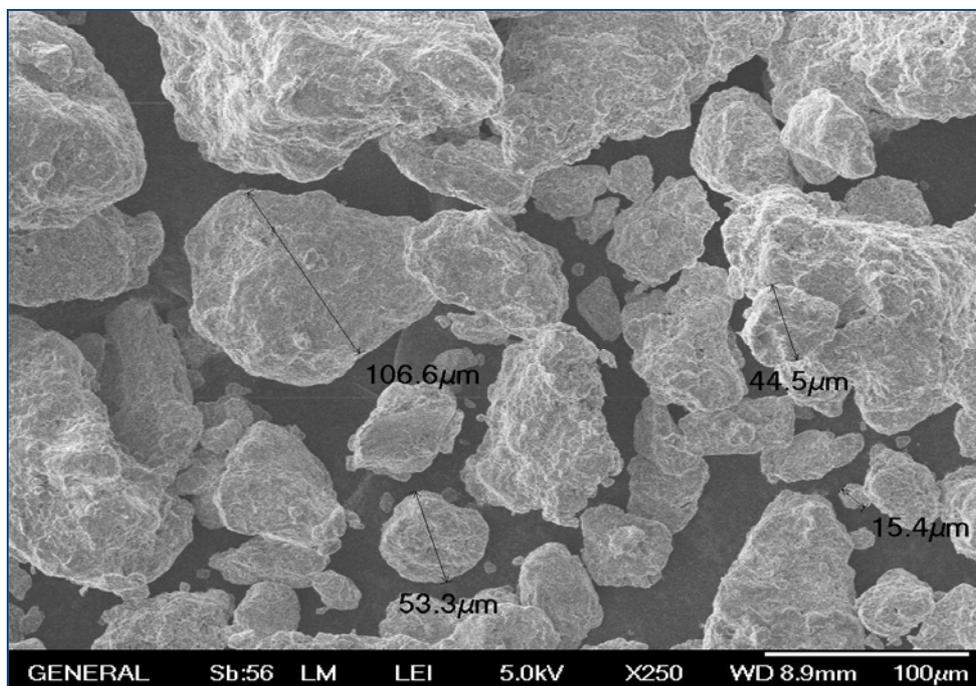
On remarque aussi que la distance inter-réticulaire subit une baisse importante; elle passe de 15,2 Å dans la bentonite naturelle à 12,2 Å dans la bentonite purifiée. Cette baisse est due au départ des cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^{+}$ , remplacés par  $\text{Na}^{+}$  de rayon atomique plus petit.

#### I.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

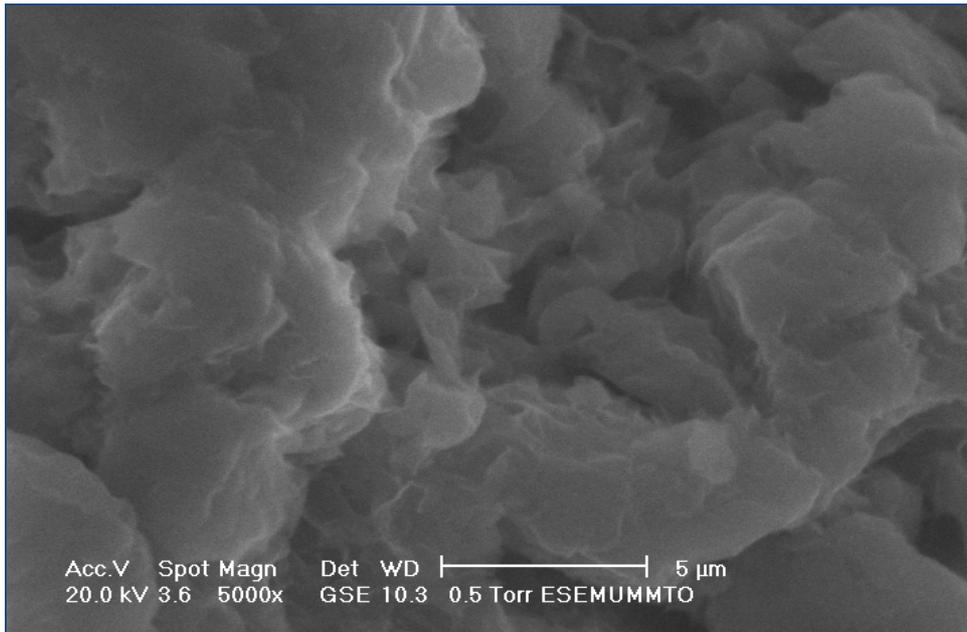
La microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétro-diffusés est utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de l'ordre de 0,01 micron. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi-quantitative sur la composition chimique de l'échantillon analysé.

##### I.4.1. Analyse par MEB de la Bentonite brute

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de la bentonite brute, avec des agrandissements différents, sont présentées sur les **figures I.6 et I.7**.



*Figure I.6. Vue d'ensemble des particules de la bentonite brute.*

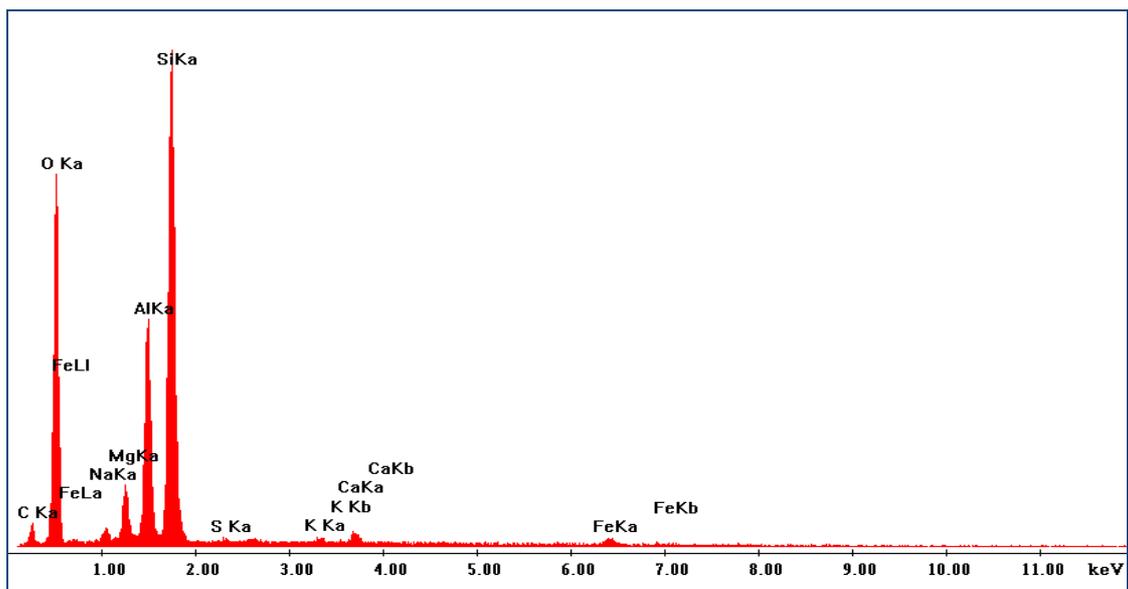


*Figure I.7. Vue en détail d'une particule de la bentonite brute*

La figure I.6 montre que la bentonite brute présente une large distribution des tailles des grains allant approximativement d'un diamètre de 15 à 107  $\mu\text{m}$ . On remarque aussi, la disposition sous forme de feuillets dans une particule, observée dans l'image obtenue avec un agrandissement de 5000 (figure I.7).

Une analyse semi-quantitative par EDAX de l'échantillon de bentonite brute, montre la présence des éléments suivants: Al, Si, Mg, Na, K, Fe, et Ca (**figure I.8**).

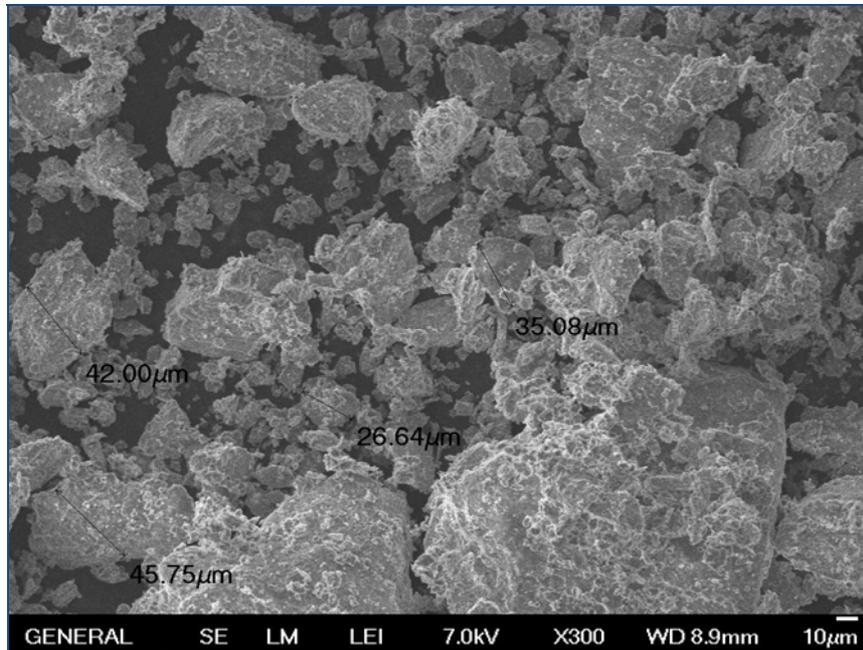
Ces résultats confirment ceux trouvés par l'analyse chimique qui a révélé aussi la présence de ces éléments sous forme d'oxydes:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ .



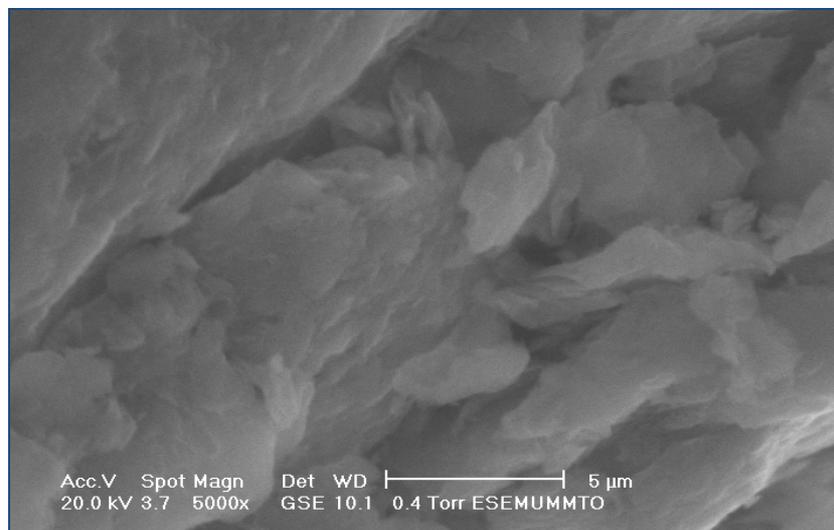
*Figure I.8. Spectre de dispersion en énergie (EDAX) de la bentonite brute.*

#### I.4.2. Analyse par MEB de la Bentonite sodique purifiée

Les images du microscope électronique à balayage de l'échantillon de bentonite purifiée sont présentées sur la **figure I.9 et I.10**.



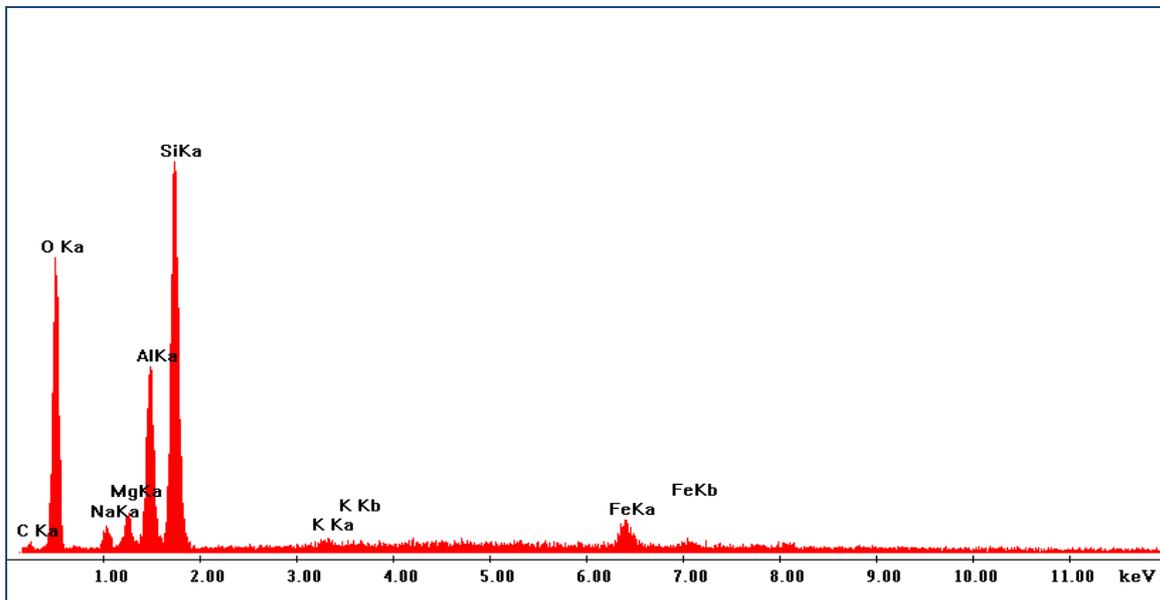
*Figure I.9. Vue d'ensemble de l'échantillon de bentonite sodique*



*Figure I.10. Vue en détail de l'échantillon de bentonite sodique*

L'image de la figure I.9 révèle la présence d'une proportion plus importante de grains à faibles diamètres (26-46  $\mu\text{m}$ ), et ce comparativement à ce qui est observé dans le cas de l'échantillon de bentonite brute. Cela est dû probablement aux cassures générées lors des différentes étapes de purification. Elle révèle aussi une présence importante de macros pores ( $\phi > 50 \text{ nm}$ ). La disposition sous forme de feuillets (figure I.10) dans les particules est observée aussi dans les échantillons de bentonites sodiques.

Le spectre EDAX de l'échantillon de bentonite sodique purifiée (**figure I.11**) ne présente pas de pic correspondant au calcium qui est probablement échangé par le sodium.



*Figure I.11. Spectre de dispersion en énergie (EDAX) de la bentonite sodique.*

### I.5. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. Les vibrations peuvent être classées en deux catégories: les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaire ou l'on distingue quatre types: le cisaillement, la rotation, le balancement et la torsion.

La spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux.

L'ensemble des bandes d'absorption, relatives à la phase argileuse et aux impuretés des échantillons de bentonites étudiées, sont examinées et les spectres infrarouges correspondant sont présentés dans les **figures I.12 et I.13**.

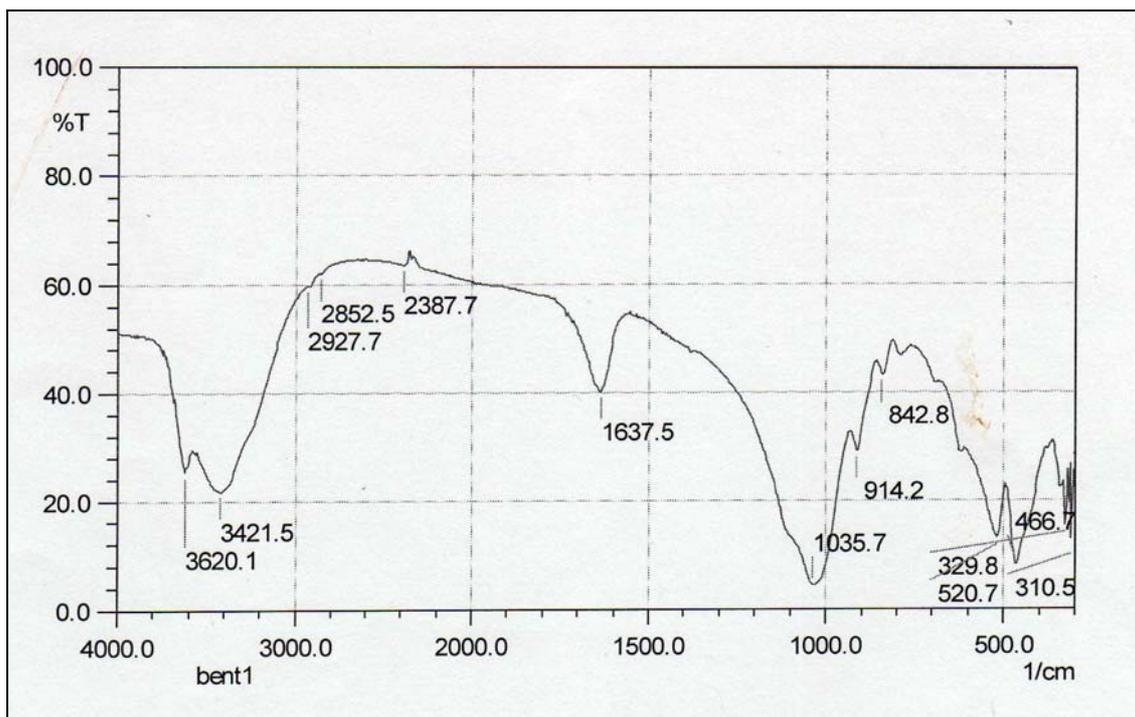


Figure I.12. Spectre infrarouge de la bentonite naturelle

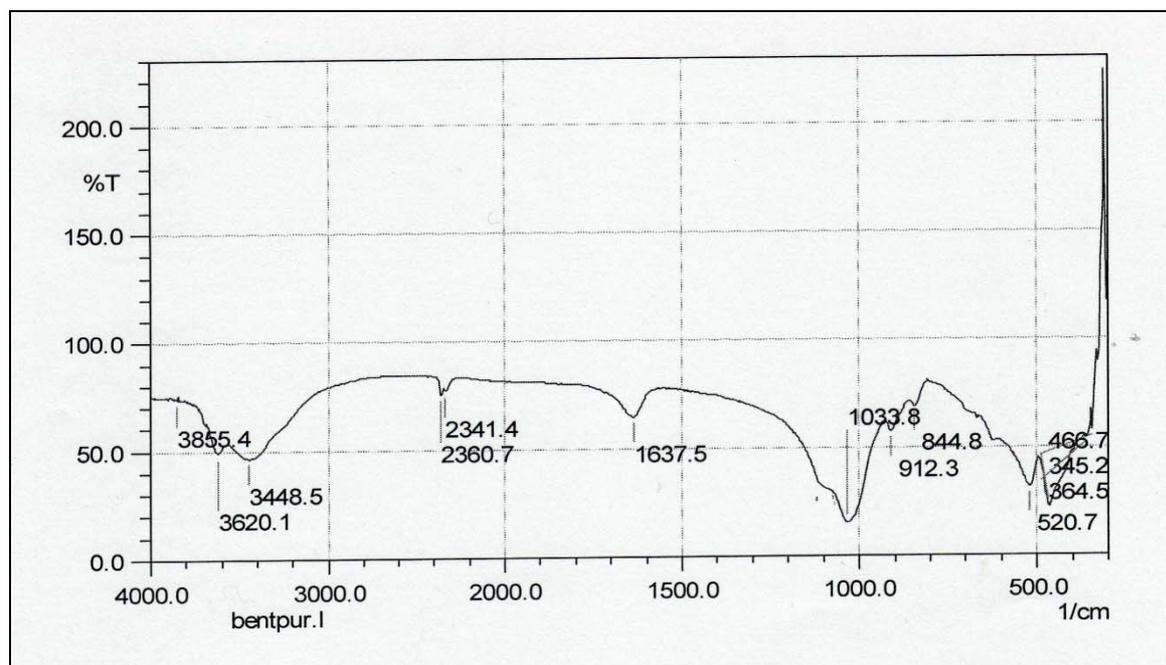


Figure I.13. Spectre infrarouge de la bentonite sodique

L'examen de ces deux spectres fait apparaître les bandes d'absorption mentionnées dans le tableau I.7 [10, 48, 71, 72]:

Tableau I.7. Bandes d'absorption IR des bentonites: brute et sodique purifiée

Nombre d'onde $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Types de vibrations
3620.1	al. O-H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes de Al)
3421.5 et 3448.5	al. O-H de l'eau
1637.5	déf. O-H de l'eau adsorbée entre feuillets et al. O-H de l'eau de constitution
1033.8 et 1035.7	al. Si-O
912.3 et 914.2	déf. AlAlOH
842.8 et 844.8	déf. AlMgOH
466.7 et 520.7	déf. Si-O-Al <sup>VI</sup> et Si-O-Mg <sup>VI</sup>

al.: allongement, déf.: déformation, l'exposant VI désigne les métaux situés en position octaédrique.

Les bandes d'absorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites. Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al<sup>VI</sup>, Si-O-Mg<sup>VI</sup>, Al-Al-OH, et Al-Mg-OH.

### I.6. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

On appelle capacité d'échange cationique d'un échantillon, la quantité de cations que celui-ci peut retenir à un pH donné. Ces cations sont les suivants: Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Al<sup>+++</sup>, H<sup>+</sup>. Elle est exprimée en milliéquivalent pour 100 g d'argile (meq/100 g). La capacité d'échange cationique de l'argile est une caractéristique intrinsèque qui ne dépend que de sa structure et du pH de la suspension [73].

Tableau I.8. Valeurs des Capacités d'échange cationique des bentonites naturelle et sodique

Echantillon	Bentonite naturelle	Bentonite sodique purifiée
CEC (méq./100g)	69,99	82,68

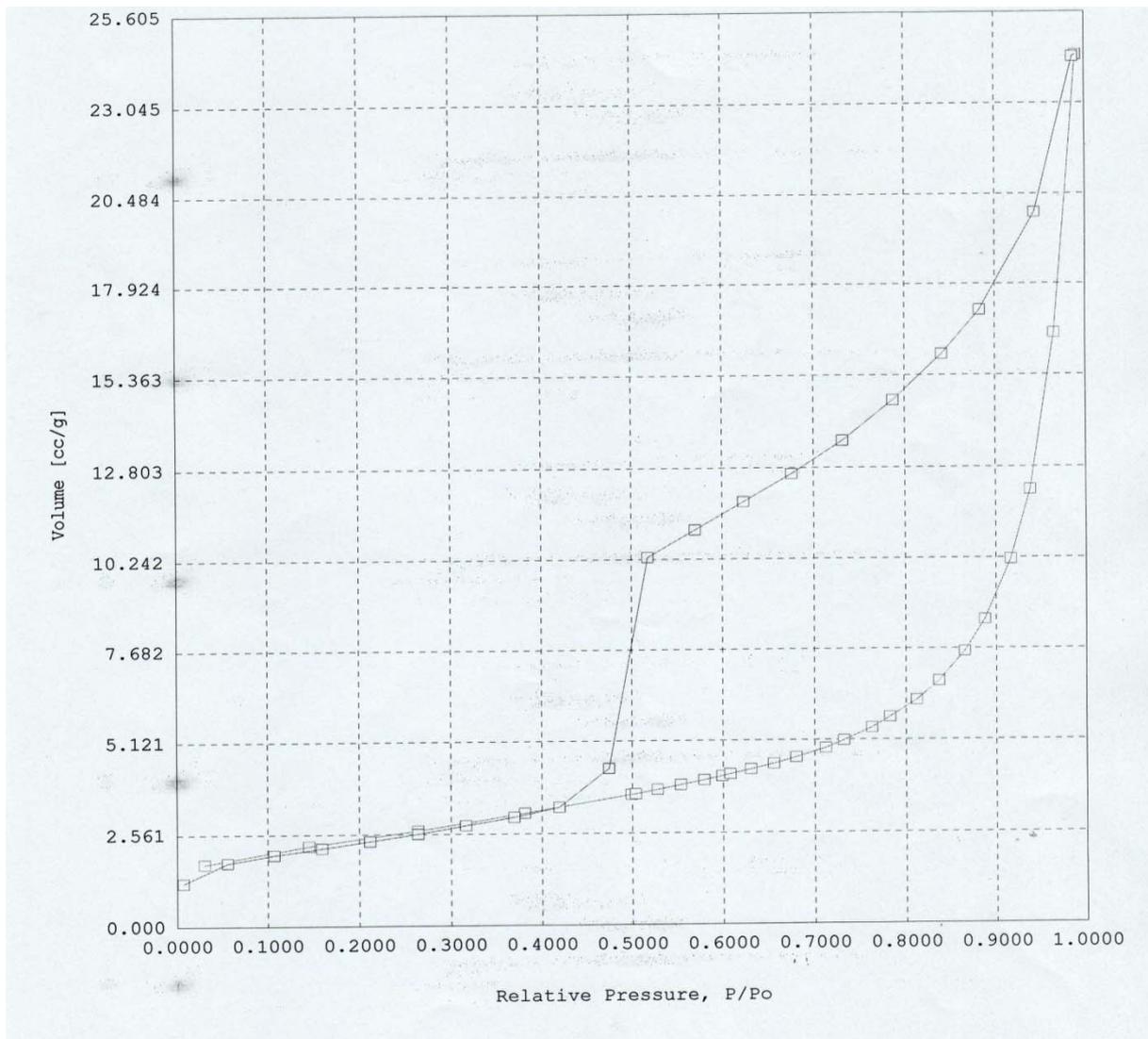
Les valeurs de la CEC pour les deux échantillons de bentonites sont considérées comme étant très élevées car supérieures à 40 méq/100g d'échantillon. Elles se situent à la limite du domaine des CEC (80-150 méq/g à pH = 7) caractérisant les argiles smectites. Nous remarquons que la valeur de la CEC de l'échantillon purifié (sodique) est supérieure à celle de l'échantillon naturel. Ceci peut s'expliquer par le fait que la bentonite naturelle possède un degré relativement élevé de sels solubles (impuretés) qui empêchent la saturation complète de

ses sites échangeables. Par contre les sites échangeables de la bentonite sodique (mont-Na) sont occupés par le sodium qui est facile à déplacer.

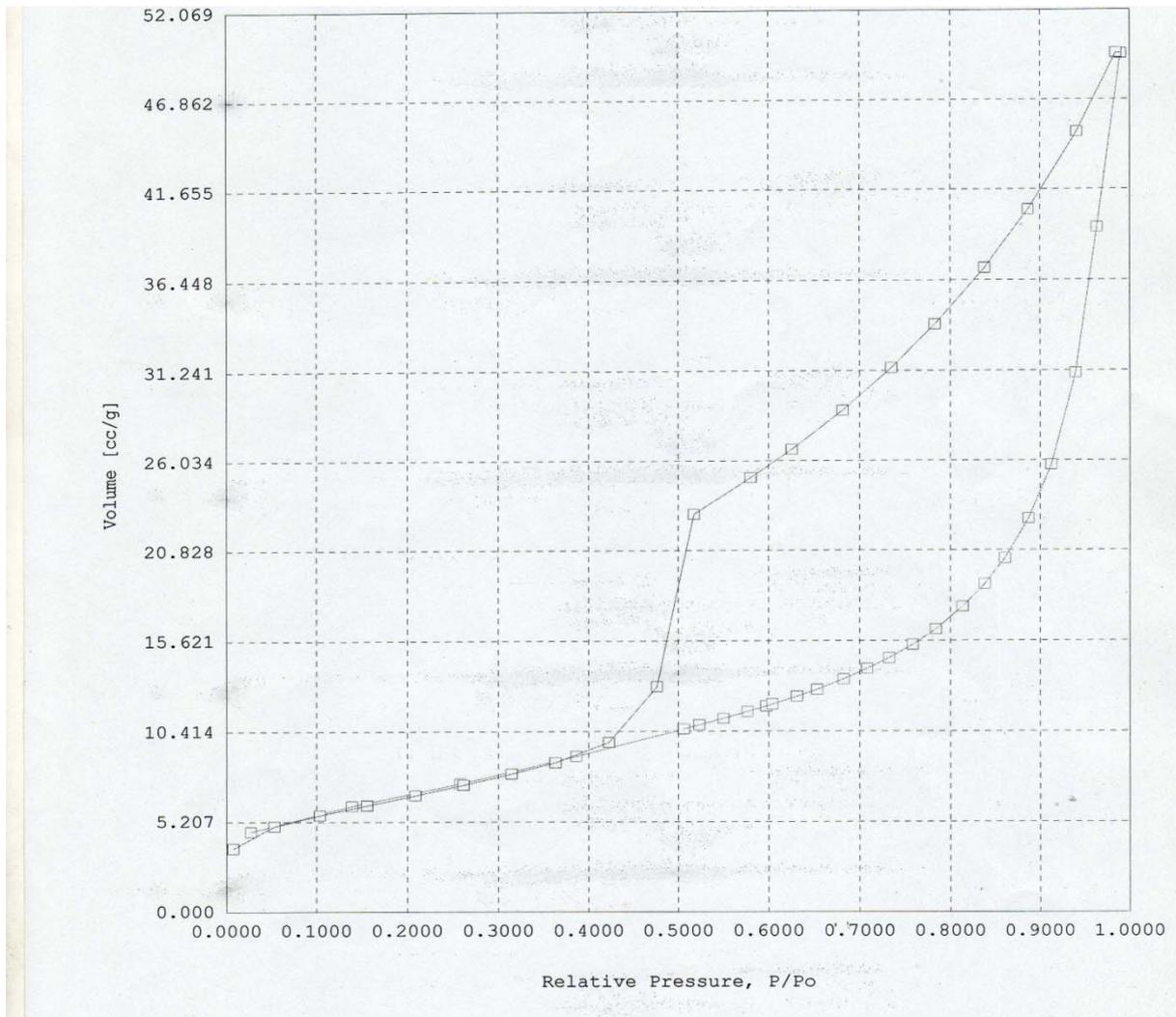
### I.7. Analyse BET (surface spécifique, volume et taille des pores)

La surface spécifique, le volume et la taille des pores sont des paramètres importants dans la caractérisation des poudres, ils montrent les changements dans les structures des échantillons qui se produisent pendant le processus d'activation.

Des expériences d'adsorption/désorption de l'azote à 77,3 K sur les deux échantillons de bentonites naturelle et sodique ont été effectuées et des isothermes d'adsorption/désorption ont été obtenues et présentées sur les **figures I.14 et I.15**.



**Figure I.14 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite naturelle**



**Figure I.15 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite purifiée**

Les isothermes des deux échantillons de bentonites étudiées sont du type IV (propriété caractéristique des solides mésoporeux) avec une boucle très importante d'hystérésis du type H3, qui correspond à la condensation capillaire de l'azote liquide dans les mésopores [44]. On remarque aussi que les boucles d'hystérésis demeurent inchangées avec le traitement, on peut conclure que le traitement de purification ne modifie pas de manière significative la porosité des particules d'argile.

Les branches d'adsorption/désorption des isothermes ont des pentes très inclinées dans l'intervalle de pression relative de 0.98 à 1.00, ce qui suggère aussi la présence de macropores, qui ne sont pas remplis d'azote.

Les propriétés texturales déduites de ces isothermes sont données le tableau I.9.

Tableau I.9. Résultats de l'analyse par adsorption d'azote sur les bentonites brute et sodique

Caractéristiques	Grandeurs	Echantillon	
		Bentonite naturelle	Bentonite sodique
Surface (m <sup>2</sup> /g)	Surface spécifique BET	8,070	23,22
	Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des pores	8,59	26,05
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des pores	30,20	60,6
10 <sup>3</sup> .Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Volume des pores cumulé par adsorption BJH des pores	37,23	76,2
	Volume des pores cumulé par désorption BJH des pores	47,22	92,2

Les surfaces spécifiques ont été déterminées dans les conditions standards (voir annexe) et calculées par la méthode BET. Les courbes des transformées BET ont été tracées à partir des points situés dans l'intervalle [0,2-0,3] de valeurs des pressions relatives, et ce, pour les deux échantillons analysés.

On constate que, la bentonite purifiée (mont-Na<sup>+</sup>) présente une surface spécifique (23,22 m<sup>2</sup>/g) plus importante que celle de la bentonite brute (8,07 m<sup>2</sup>/g).

Cette différence observée après traitement sodique est provoquée habituellement par l'échange cationique, l'élimination des impuretés, l'ouverture des bords des couches et des changements structurels.

Les distributions de la taille des pores ont été calculées en utilisant la méthode BJH (Barrett-Joyner Halenda). La branche d'adsorption des isothermes a été utilisée pour le calcul.

Les courbes de distribution de la taille des pores (DV/dD) des deux bentonites analysées sont présentées sur la **figure I.16 et I.17**.

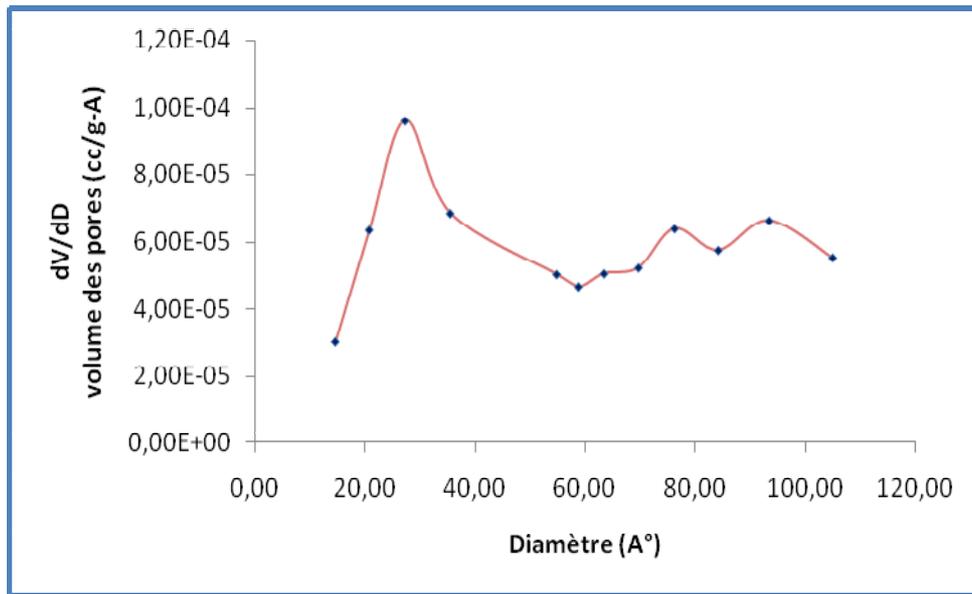


Figure I.16. Distribution de la taille des pores par la méthode BJH dans l'échantillon de la bentonite naturelle

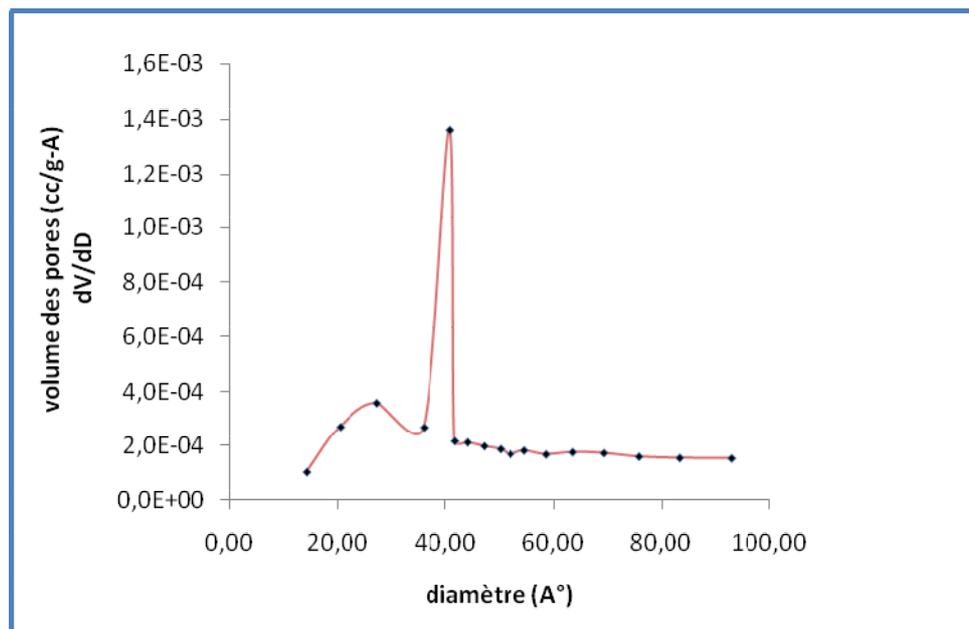


Figure I.17. Distribution de la taille des pores par la méthode BJH dans l'échantillon de bentonite sodique

Ces deux figures révèlent une présence importante de mésopores dans les deux échantillons analysés. On constate que les diamètres des pores, et particulièrement le diamètre moyen de mésopores, n'ont pas changé sensiblement, tandis que le nombre de mésopores a augmenté considérablement avec la purification.

On constate que les pores de la bentonite purifiée présentent une fraction de porosité fine avec une valeur du diamètre moyen inférieure à celle de la bentonite brute, ces deux dernières propriétés sont nécessaires pour qu'un matériau puisse être utilisé comme adsorbant.

Une distribution monomodale est bien développée par la mont- $\text{Na}^+$ , avec un diamètre de pores maximum autour de  $40\text{Å}$ , et une légère contribution de pores de taille inférieure à  $30\text{Å}$ . Par contre une distribution polymodale est observée pour la bentonite naturelle avec un maximum autour d'un diamètre de pores de  $30\text{Å}$ , avec une grande contribution de pores de taille entre  $60$  et  $100\text{Å}$ .

### Conclusion

Au terme de cette partie relative à la caractérisation des bentonites naturelle et sodique purifiée, il ressort que:

D'après les analyses chimiques, la composition chimique des deux échantillons est:



Les constituants prédominants des deux bentonites sont: la silice et l'alumine. la teneur en fer diminue dans la bentonite sodique en raison des étapes de purification, concernant le traitement par le citrate de sodium et par l'acide chlorhydrique. La teneur en sodium augmente et celle de calcium diminue, comparativement à la bentonite brute en raison de l'échange cationique du calcium par le sodium.

- L'analyse DRX, a montrée le caractère montmorillonitique des deux échantillons étudiés.

- Les bandes d'absorption observées dans le domaine infrarouge confirment bien aussi la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites, notamment celles qui correspondent aux vibrations des liaisons  $\text{Si-O}$ ,  $\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Si-O-Mg}^{\text{VI}}$ ,  $\text{AlAlOH}$ , et  $\text{AlMgOH}$ .

- L'analyse par MEB des deux échantillons de bentonites, a montré la disposition sous forme de feuillets dans les grains. L'analyse semi-quantitative par EDAX, montre la présence des éléments: Al, Si, Mg, Na, K, Fe et Ca et qu'il y'a échange du calcium par le sodium dans bentonite sodique.

- Les mesures texturales de ces deux bentonites montrent, une évolution de la surface spécifique et du volume des pores. La surface spécifique de la bentonite purifiée est trois fois plus grandes ( $23,22\text{ m}^2/\text{g}$ ) que celle de la bentonite naturelle ( $8,07\text{ m}^2/\text{g}$ ). Le volume des pores déterminé par la méthode de BJH de la bentonite purifiée ( $0,076\text{ cm}^3/\text{g}$ ) est aussi supérieur à ce lui de la bentonite brute ( $0,037\text{ cm}^3/\text{g}$ ). Ceci traduit une meilleure capacité d'adsorption de l'échantillon purifié.

- La valeur de la CEC de l'échantillon purifié (sodique) est supérieure à celle de l'échantillon naturel car les sites échangeables de la bentonite sodique (mont-Na) sont occupés par le sodium qui est facile à déplacer.

## **Chapitre II. Etude de la sorption du Cu (II) et du Zn (II) sur la bentonite sodique sous irradiations micro-ondes**

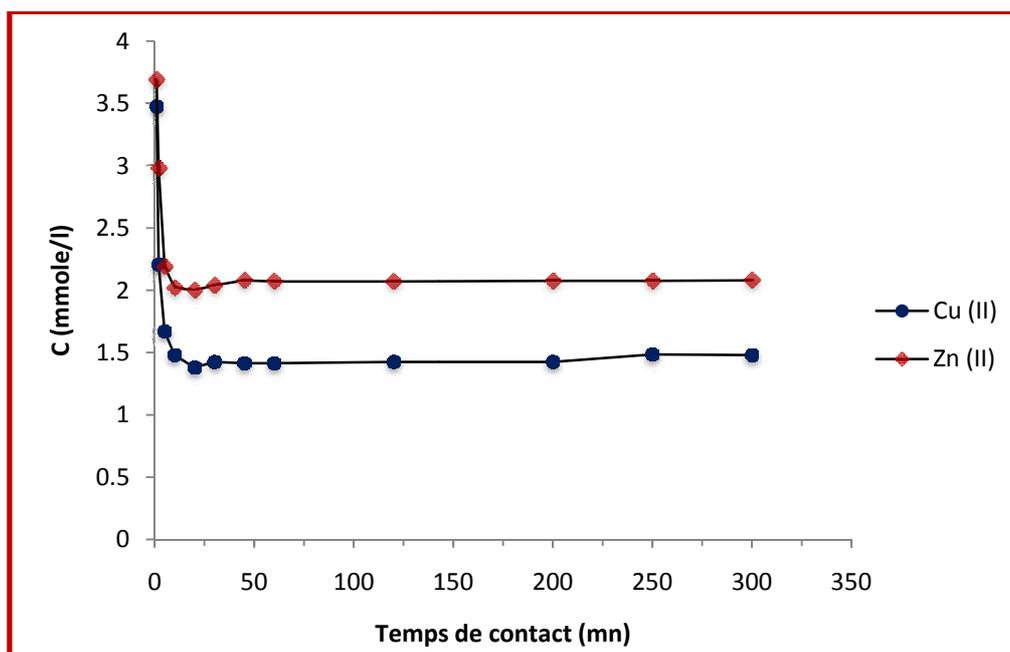
L'objet de cette étude est de tester le pouvoir de sorption du cuivre et du zinc par les bentonites-Na sous l'effet des irradiations micro-ondes et dans différentes conditions opératoires. Ainsi, différents paramètres ont été considérés, notamment: le temps de contact entre les phases (étude cinétique), la masse de la bentonite, les concentrations initiales en cations métalliques et le pH de la phase aqueuse contenant le métal. Les expériences sont réalisées séparément pour chacun des deux métaux. Pour estimer le pouvoir de sorption de ces bentonites sous irradiations micro-ondes, les conditions opératoires choisies se situent dans un domaine où des études antérieures similaires ont été effectuées dans les conditions classiques de sorption [74, 75, 76].

### **II.1. Etude des cinétiques de la sorption du Cu (II) et du Zn (II)**

Les cinétiques de sorption du cuivre et du zinc par les bentonites-Na ont été suivies dans les conditions classiques et sous irradiations micro-ondes. Cette étude est effectuée à la température ambiante ( $\approx 26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et avec un léger excès des quantités de cations métalliques. En effet, le rapport des quantités, métal/bentonite, est fixé à  $5 \cdot 10^{-4}$  mol. de métal/g de bentonite. Ce rapport est calculé sur la base d'une capacité d'échange cationique moyenne de 100 méq/g alors que la capacité d'échange de la bentonite-Na se situe à 83 méq/g.

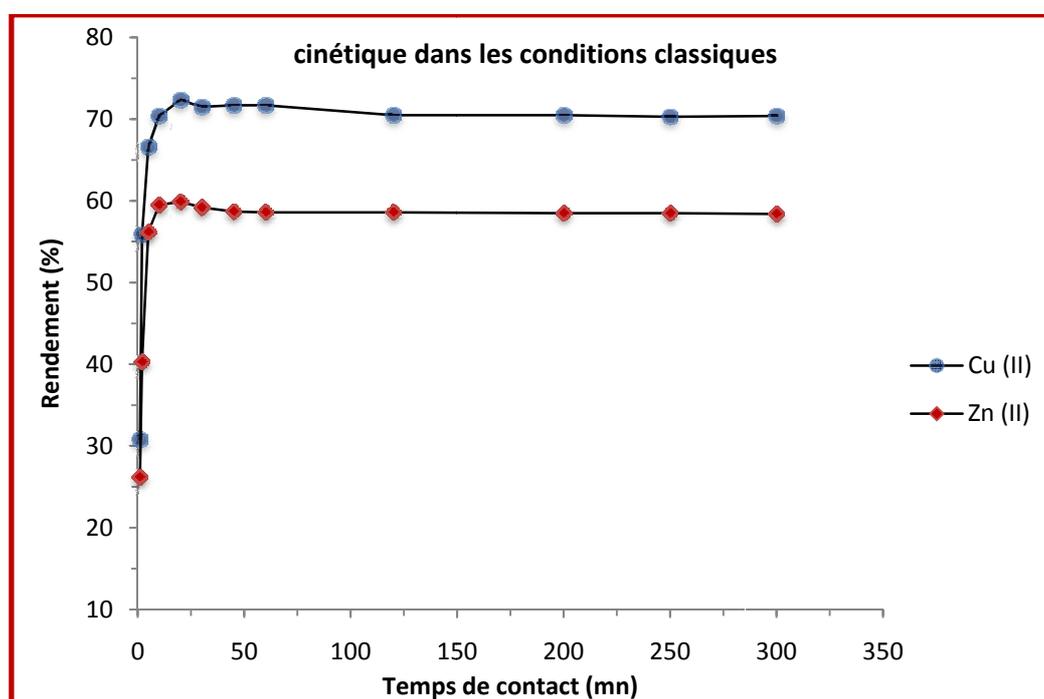
#### **II.1.1. Cinétique dans les conditions classiques**

Les résultats de cette étude sont représentés sur les figures II.1 et II.2 suivantes:



**Figure II.1. Variation des concentrations des métaux dans la phase aqueuse au cours du temps dans les conditions classiques de sorption**

( $T \approx 26^\circ\text{C}$ , volume de la phase aqueuse = 30 ml,  $[\text{métal}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , masse de la bentonite-Na = 0.3g)



**Figure II.2. Variations des taux de fixation (rendement,  $R$ ) des cations métalliques en fonction du temps dans les conditions classiques de sorption.**

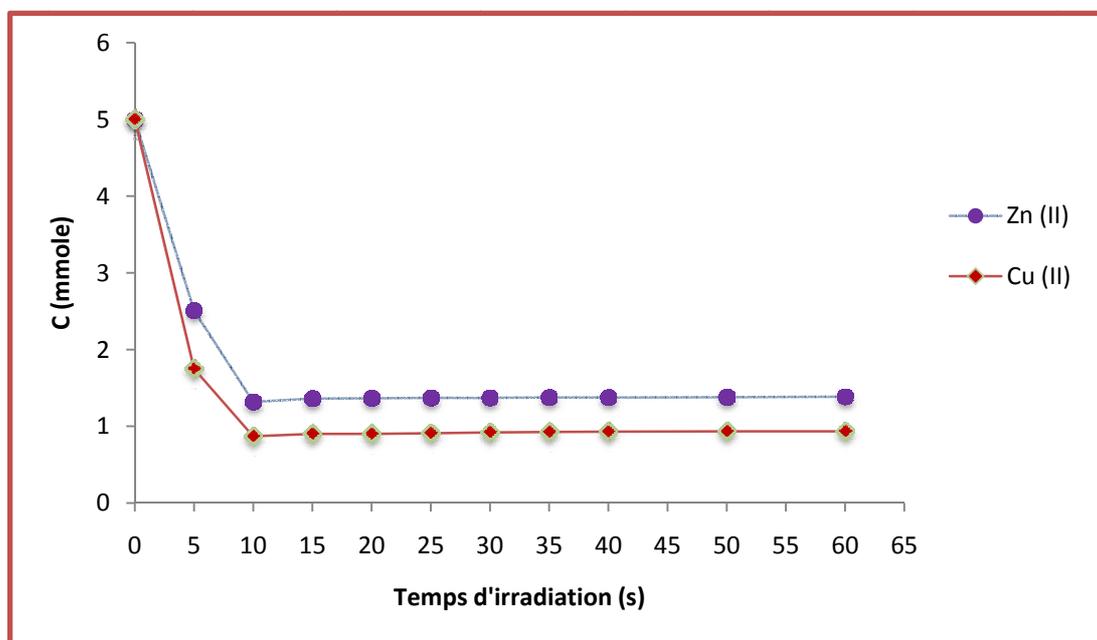
( $T \approx 26^\circ\text{C}$ , volume de la phase aqueuse = 30 ml,  $[\text{métal}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , masse de la bentonite-Na = 0.3g)

Ces résultats montrent que les cinétiques de fixation du cuivre et du zinc sur la bentonite-Na ne sont pas lentes. Le temps d'équilibre peut être estimé à 20 minutes de contact entre les phases aqueuses, contenant les cations métalliques, et les bentonites. Diverses études antérieures, réalisées sur des métaux lourds, tels que le cuivre, le zinc, le mercure ou le cadmium, confirment la rapidité des réactions de rétention de ces éléments par les argiles [10, 76-78]. Au delà de cette durée, on ne remarque pas la sorption de quantités supplémentaires de cations métalliques. Les taux de fixation maximaux sont de l'ordre de 72 % pour le Cu (II), et de 60 % pour le Zn (II) au bout de 20 minutes. Ils sont proches mais inférieurs à la capacité d'échange de la bentonite-Na (CEC = 83még/g). Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus par d'autres études sur des bentonites de Maghnia [79].

Le taux de fixation du cuivre est plus important que celui du zinc. Cela peut s'expliquer par l'encombrement stérique créé par les cations de zinc (II), de volume plus important ( $9.2 \text{ cm}^3/\text{mol.}$ ), comparé à celui ( $7.1 \text{ cm}^3/\text{mol.}$ ) du cuivre (II).

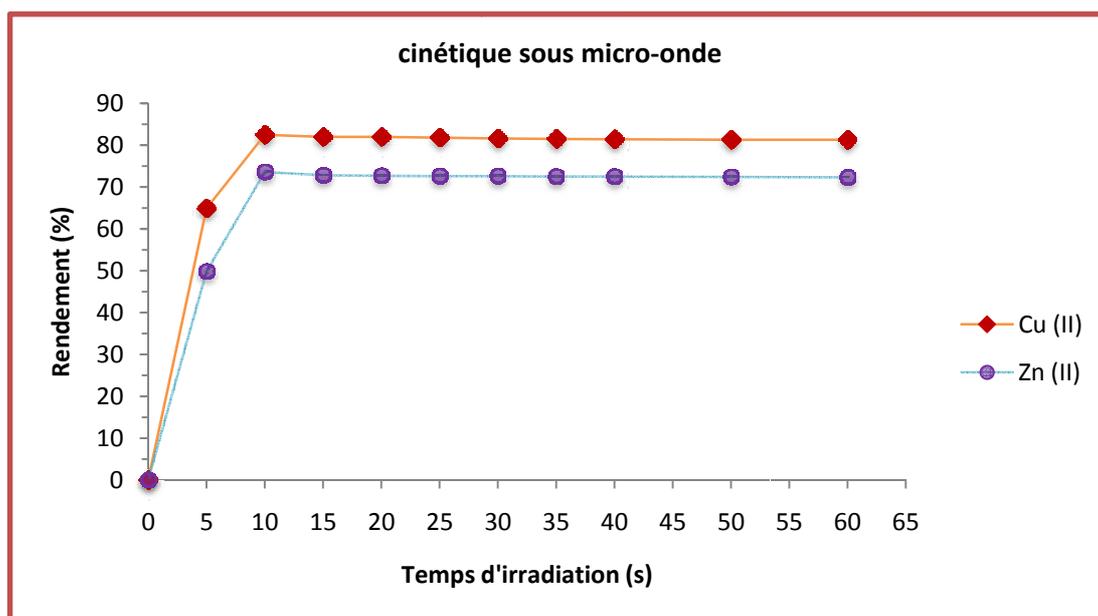
### II.1.2. Cinétique de sorption sous irradiations micro-ondes

Les résultats des cinétiques de sorption du cuivre et du zinc par la bentonite-Na sous irradiations micro-ondes sont représentés sur les figure II.3 et II.4.



**Figure II.3. Variation des concentrations des métaux dans la phase aqueuse au cours du temps sous irradiations micro-ondes**

( $P = 180W$ ,  $T_f \approx 28^\circ C$ , volume de la phase aqueuse = 30 ml,  $[m\acute{e}tal] = 5.10^{-3}M$ , masse de la bentonite-Na = 0.3g)



**Figure II.4. Variations des taux de fixation (rendement, R) des cations métalliques en fonction du temps sous irradiations micro-ondes.**

( $P = 180 \text{ W}$ ,  $T_f \approx 28^\circ\text{C}$ , volume de la phase aqueuse = 30 ml,  $[\text{métal}] = 5.10^{-3} \text{ M}$ , masse de la bentonite-Na = 0.3g)

L'examen des résultats des expériences relatives à l'effet des irradiations micro-ondes sur la sorption du Cu(II) et du Zn(II) sur les montmorillonites-Na met tout d'abord en évidence la rapidité du phénomène. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 10 secondes d'irradiation pour les deux cations étudiés au lieu de 20 minutes dans le cas des conditions classiques. Les taux de fixation maximaux sont nettement supérieurs à ceux obtenus dans les conditions classiques de sorption. Ils sont de 83 % pour les cations Cu (II), et de 74 % pour les cations Zn (II). Dans le cas du Cu (II), le taux maximal (83%) correspond à la capacité d'échange cationique de la bentonite-Na. Pour la même raison précitée, le taux de fixation du cuivre, sous irradiations micro-ondes, est aussi plus important que celui du zinc.

### II.1.3. Variation des pH des suspensions argileuses en fonction du temps

Nous avons pu observer, tout au long de l'agitation et pour tous les essais, une faible diminution du pH des suspensions argileuses au cours du temps (tableau II.1).

**Tableau II.1. Variation des pH des suspensions argileuses en fonction du temps**

Conditions classiques												
t(min)	1	2	5	10	20	30	45	60	120	200	250	300
pH <sub>Zn</sub>	6,04	6,02	5,73	5,63	5,53	5,50	5,41	5,36	5,30	5,21	5,10	4,92
pH <sub>Cu</sub>	5,10	4,81	4,57	4,55	4,50	4,47	4,45	4,30	2,40	4,34	4,20	4,16
Sous irradiations micro-ondes												
t(s)	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60		
pH <sub>Zn</sub>	5.73	5.65	5.60	5.53	5.50	5.32	5.30	5.26	5.23	5.21		
pH <sub>Cu</sub>	5.02	4.78	4.67	4.58	4.50	4.45	4.40	4.30	4.20	4.15		

t: temps de contact entre la phase aqueuse contenant le métal et l'argile, pH<sub>Zn</sub>: pH de la solution aqueuse de zinc (II) à un instant t, pH<sub>Cu</sub>: pH de la solution aqueuse de cuivre (II) à un instant t.

Cette diminution du pH peut s'expliquer par une migration des protons H<sup>+</sup> de la phase argileuse vers la solution. Cela montre que des sites, contenant des protons échangeables, existent encore dans l'espace interfoliaire et/ou en surface (groupes silanol Si-OH ou aluminol Al-OH) de la bentonite sodique.

La variation du pH, bien qu'elle n'est pas importante, pourrait influencer légèrement la fixation du cuivre et du zinc sur la bentonite. A faible pH (pH < 6), ce sont les ions H<sup>+</sup> qui sont préférentiellement fixés sur l'argile (principe de Lechatelier); cela peut expliquer en partie la diminution du taux de fixation du Cu (II) et du Zn (II) au cours du temps.

## II.2. Etude paramétrique de la sorption du Cu (II) et du Zn (II) par les bentonites-Na sous irradiations micro-ondes

Le but de cette étude est d'observer les effets des paramètres: pH de la solution métallique, la masse de la bentonite-Na et la concentration initiale des cations métalliques, sur les taux de fixation de ces derniers par la bentonite-Na sous irradiations micro-ondes. Le choix de ces paramètres est basé sur les résultats des travaux antérieurs, réalisés sur la sorption du cuivre et du zinc ainsi que d'autres métaux par des bentonites dans les conditions classiques [74-76].

Pour étudier l'influence de ces paramètres et leurs interactions, nous avons utilisé un plan d'expériences de type factoriel 2<sup>3</sup> dans le but de réduire le nombre d'expériences à huit. Ces expériences sont effectuées dans les conditions opératoires mentionnées dans le paragraphe II.4.2 de la partie expérimentale. Les taux de fixation des cations métalliques Cu (II) et Zn (II) dans chaque expérience sont mentionnés dans le tableau II.2.

**Tableau II.2. Taux de fixation R (%) du Cu (II) et du Zn (II) sur la bentonite-Na sous irradiations micro-ondes**

Expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	5	7	5	7	5	7	5	7
m <sub>b</sub> (g)	0.3	0.3	0.6	0.6	0.3	0.3	0.6	0.6
[M <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> (mmoles/l)	5	5	5	5	6	6	6	6
[M <sup>2+</sup> ] <sup>*</sup> <sub>0</sub> (mmoles/g)	0.50	0.50	0.25	0.25	0.60	0.60	0.30	0.30
ΔC <sub>Cu</sub> (mmoles/l)	4.15	4.50	4.40	4.45	3.00	5.10	5.16	5.52
R <sub>Cu</sub> (%)	83	90	88	89	50	85	86	92
ΔC <sub>Zn</sub> (mmoles/l)	3.65	4.03	3.93	3.95	2.37	4.56	4.62	4.98
R <sub>Zn</sub> (%)	72.9	80.5	78.5	79	39.5	76	77	83

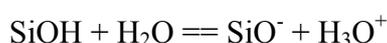
*P = 180 W, T (en fin d'irradiation) ≈ 28 °C, temps d'irradiation = 10 secondes, m<sub>b</sub>: masse de la bentonite-Na utilisée, [M<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>: concentration molaire de Cu<sup>2+</sup> ou de Zn<sup>2+</sup> initiale dans 1 litre de la phase aqueuse, [M<sup>2+</sup>]<sup>\*</sup><sub>0</sub>: concentration molaire de Cu<sup>2+</sup> ou de Zn<sup>2+</sup> initiale rapportée à un gramme d'argile, volume de la phase aqueuse = 30 ml, ΔC<sub>Cu</sub> = [Cu<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> - [Cu<sup>2+</sup>], ΔC<sub>Zn</sub> = [Zn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> - [Zn<sup>2+</sup>], ΔC<sub>Cu</sub> ou ΔC<sub>Zn</sub> représentent les quantités de cations métalliques fixées rapportées à un litre de la solution, le pH est celui de la phase aqueuse contenant le sel métallique et mesuré initialement.*

La valeur du taux de fixation **R** est calculée par rapport à la concentration initiale en cations métalliques dans la phase aqueuse.

$$R (\%) = 100.([M^{2+}]_0 - [M^{2+}]) / [M^{2+}]_0 = 100. \Delta C / [M^{2+}]_0$$

### II.2.1. Effet du pH

L'effet du pH peut être observé en comparant les taux de fixation **R** des colonnes successives {(1,2), (3,4), (5,6), (7,8)} du tableau II.2. Les résultats obtenus, sous irradiations micro-ondes, montrent que l'augmentation du pH favorise la fixation du Cu (II) et du Zn (II) quelque soit les autres conditions opératoires dans le domaine étudié. Le même phénomène est signalé par des études antérieures, effectuées dans les conditions classiques [74, 76, 79-81]. Il est expliqué par l'accroissement de sites hydroxydes sur l'argile. D'après Cousin, les groupements hydroxydes de l'eau pourraient s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets et les groupements SiOH formés pourront d'autant plus s'ioniser que le pH augmente [82, 83].



Ceci aura pour conséquence d'accroître le nombre de charges négatives susceptibles de fixer les cations métalliques. Par contre à faible pH ( $\text{pH} < 6$ ) il y'a compétition, en sorption, entre les ions  $\text{H}^+$  en solution et les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  et ce sont les  $\text{H}^+$  qui sont préférentiellement fixés.

### II.2.2. Effet de la masse de la bentonite-Na

L'effet de la masse de la bentonite utilisée apparaît en comparant les taux de fixation des colonnes: (1 et 3), (2 et 4), (5 et 7) et (6 et 8) du tableau II.2. On constate que la fixation des deux cations métalliques sous irradiations micro-ondes, est généralement favorisée aussi par l'accroissement de la masse d'argile quelque soit la valeur du pH et de la concentration initiale en cations métalliques. Les mêmes résultats ont été rapportés par des études antérieures, effectuées dans les conditions classiques [76]. Cela peut s'expliquer facilement par l'augmentation du nombre de sites de fixation (sites d'échange) avec la quantité d'argile.

### II.2.3. Effet de la concentration initiale en cations métalliques

En comparant les résultats des expériences: (1 et 5), (2 et 6), (3 et 7) et (4 et 8), on remarque en général que:

- Les quantités  $\Delta C_{\text{Cu}}$  ou  $\Delta C_{\text{Zn}}$  de cations métalliques fixées, exprimées en mmoles/l, augmentent de manière générale avec la concentration initiale de ces cations  $[\text{M}^{2+}]_0$ . Cela peut être expliqué, comme pour toutes les réactions chimiques, par le déplacement de l'équilibre d'échange cationique à droite en faisant augmenter la concentration de l'un des réactifs; ici notamment, c'est celle du cation métallique.
- Les taux de fixation  $R_{\text{Cu}}$  et  $R_{\text{Zn}}$  des cations métalliques, par contre, diminuent avec la concentration initiale  $[\text{M}^{2+}]_0$  malgré l'augmentation des quantités fixées. Cela peut être expliqué par la relation de calcul de R ( $R (\%) = 100 \cdot \Delta C / [\text{M}^{2+}]_0$ ), dont la valeur dépend de  $\Delta C$  mais aussi de  $[\text{M}^{2+}]_0$  qui ne doit pas être excessive. Ces résultats, obtenus sous irradiations micro-ondes, concordent avec les résultats de certaines études effectuées dans les conditions classiques. Ainsi, pour des concentrations initiales excessives en métal (65 à 200 mg/l) et pour 20g/l de bentonite-Na, Ulmanu [78], a constaté que les taux de fixation diminuent avec l'augmentation de la teneur initiale de l'élément. Par contre, pour des concentrations moins importantes, Youcef et Achour [79] ont remarqué que les rendements s'améliorent progressivement avec des teneurs initiales en cuivre variant de 2 à 10 mg/l et en utilisant 2g/l de bentonite.

### II.2.4. Etude paramétrique – modélisation – évaluation des effets des paramètres

Un modèle mathématique simple a été adopté, pour établir la relation de **R** avec les paramètres pH,  $m_b$  et  $[M^{2+}]_0$ . Il est donnée par le polynôme (II.1) où:  $a_0, a_1, a_3, \dots$  etc. sont des constantes à déterminer.

$$\begin{aligned} R(\%) = & a_0 + a_1 \text{ pH} + a_2 m_b + a_3 [M^{2+}]_0 + a_{12} \text{ pH} \cdot m_b + a_{13} \text{ pH} \cdot [M^{2+}]_0 \\ & + a_{23} m_b \cdot [M^{2+}]_0 + a_{123} \text{ pH} \cdot m_b \cdot [M^{2+}]_0 \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

Les variations de R peuvent être exprimées également en fonction des variables réduites (adimensionnelles)  $X_1, X_2$  et  $X_3$ , par l'expression II.2 où  $A_0, A_1, A_3, \dots$  etc. sont également des constantes.

$$\begin{aligned} R(\%) = & A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + A_{12} X_1 X_2 + A_{13} X_1 X_3 + A_{23} X_2 X_3 \\ & + A_{123} X_1 X_2 X_3 \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

Les variables réduites  $X_1, X_2, X_3$  correspondant respectivement aux paramètres: pH,  $m_b$  et  $[M^{2+}]_0$  sont calculées par les équations suivantes:

$$X_1 = \frac{\text{pH} - (\text{pH}_{\max} + \text{pH}_{\min})/2}{(\text{pH}_{\max} - \text{pH}_{\min})/2} \quad (\text{II.3})$$

$$X_2 = \frac{m_b - (m_{b\max} + m_{b\min})/2}{(m_{b\max} - m_{b\min})/2} \quad (\text{II.4})$$

$$X_3 = \frac{[M^{2+}]_0 - ([M^{2+}]_{0\max} + [M^{2+}]_{0\min})/2}{([M^{2+}]_{0\max} - [M^{2+}]_{0\min})/2} \quad (\text{II.5})$$

Les indices *min* et *max* dans les expressions de  $X_1, X_2$  et  $X_3$ , correspondent respectivement aux valeurs minimales et maximales des paramètres opératoires entre lesquels la relation  $R = f(\text{pH}, m_b, [M^{2+}]_0)$  est établie.

Les valeurs des coefficients  $a_0, a_1, a_3, \dots$  etc. du polynôme II.1, peuvent être directement obtenues à partir du polynôme II.2 en remplaçant les variables réduites par leurs expressions, données par les équations II.3-II.5.

Dans un domaine D de conditions opératoires, délimité par les intervalles:  $[\text{pH}_{\min}, \text{pH}_{\max}]$ ,  $[m_{b\min}, m_{b\max}]$  et  $[[M^{2+}]_{0\min}, [M^{2+}]_{0\max}]$ , les valeurs des paramètres réduits  $X_1, X_2$  et  $X_3$  varient entre -1 et +1. Les valeurs absolues des termes  $A_1 X_1, A_2 X_2, \dots$  etc du polynôme II.2 sont majorées, respectivement par celles de leurs coefficients  $A_1, A_2, \dots$  etc. Les coefficients  $A_1, A_2$  et  $A_3$  permettent, ainsi, de pondérer l'influence des variables  $X_1(\text{pH}), X_2(m_b)$  et  $X_3([M^{2+}]_0)$ . Les coefficients  $A_{12}, A_{13}, A_{23}$  et  $A_{123}$  sont des



$$R_{Cu}(\%) = 82,875 + 6,125 X_1 + 5,875 X_2 - 4,625 X_3 - 4,375 X_1 X_2 + 4,125 X_1 X_3 + 4,875 X_2 X_3 - 2,875 X_1 X_2 X_3 \quad (\text{II.7})$$

$$R_{Zn}(\%) = 73,300 + 6,325 X_1 + 6,075 X_2 - 4,425 X_3 - 4,700 X_1 X_2 + 4,300 X_1 X_3 + 5,050 X_2 X_3 - 2,925 X_1 X_2 X_3 \quad (\text{II.8})$$

D'après l'importance des coefficients des polynômes II.7 et II.8, l'effet du pH sur le taux de fixation des deux cations métalliques est le plus élevé suivi de la masse de bentonite-Na et enfin de la concentration initiale des cations Cu (II) et Zn (II). Les signes négatifs précédant les coefficients, signifient que **R** diminue avec l'accroissement de la variable ou des produits des variables concernées. Cela veut dire que les taux de fixation augmentent avec  $X_1$  (ou pH) et  $X_2$  (ou  $m_b$ ) et diminue quand  $X_3$  (ou  $[M^{2+}]_0$ ) augmente.

L'effet des interactions des trois facteurs sur R est le moins important dans le cas des deux cations métalliques et ce sont des interactions qui font diminuer légèrement le taux de fixation  $R_{Cu}$  et  $R_{Zn}$ .

Les effets des interactions de deux facteurs sont relativement proches des effets principaux, donc ils sont aussi significatifs. L'interaction du pH et de la masse de la bentonite font diminuer le taux de fixation des deux cations métalliques, et ce à l'inverse des interactions du pH et du  $[M^{2+}]_0$  et celles de  $m_b$  et de  $[M^{2+}]_0$  qui font plutôt accroître R.

Des graphiques des effets principaux ainsi que des effets d'interactions des facteurs pour le cuivre et le zinc ont été établis à l'aide de logiciel Minitab (voir figures 1, 2, 3, 4 en annexe).

## Conclusion

Cette partie de ce travail a montré le pouvoir de sorption de la bentonite-Na pour le Cu (II) et le Zn (II) sous irradiations micro-ondes et dans différentes conditions opératoires, à savoir que:

- Les temps d'équilibres pour la sorption des cations Cu (II) et Zn (II) sous irradiations micro-ondes sont très réduits (10 secondes) par rapport à ceux réalisés dans les conditions classiques (20 min).
- Les taux de fixation du cuivre et du zinc observés sous effets des irradiations micro-ondes sont nettement supérieurs à ceux obtenus dans les conditions classiques.

Les taux de fixation maximaux, à l'équilibre, sont de l'ordre de 72 % pour le Cu (II) et de 60 % pour le Zn (II), dans les conditions classiques. Ils sont de 83 % pour les cations Cu (II), et de 74 % pour les cations Zn (II) sous irradiations micro-ondes. Ils sont encore améliorés, par l'étude paramétrique réalisée sous micro-onde, jusqu'à 92 % pour le Cu (II) et 83 % pour le Zn (II).

- Les paramètres: masse de l'adsorbant, les concentrations initiales en cuivre et en zinc et le pH initiale des suspensions influent de manière plus au moins importante sur le pouvoir d'adsorption du cuivre et du zinc par la bentonite-Na sous irradiations micro-ondes. L'influence de ces paramètres sur la sorption de ces cations sous micro-ondes a la même tendance que dans les conditions classiques.

- L'effet du pH sur le taux de fixation des deux cations métalliques est le plus élevé suivi de la masse de bentonite-Na et enfin de la concentration initiale des cations métalliques. Les taux de fixation augmentent avec le pH et  $m_b$  et diminuent avec l'accroissement de  $[M^{2+}]_0$ .

- L'effet des interactions des trois facteurs sur R est le moins important dans le cas des deux cations. Ces interactions font diminuer légèrement le taux de fixation  $R_{Cu}$  et  $R_{Zn}$ .

- Les effets des interactions de deux facteurs sont relativement proches des effets principaux, donc ils sont aussi significatifs. L'interaction du pH et de la masse de la bentonite font diminuer le taux de fixation des deux cations métalliques, et ce à l'inverse des interactions du pH et du  $[M^{2+}]_0$  et celles de  $m_b$  et de  $[M^{2+}]_0$  qui font plutôt accroître R.

- La variation du pH au cours de la sorption, révèle le mécanisme d'échange ionique impliqué dans la fixation du Cu (II) et du Zn (II).

- Le taux de fixation optimal du cuivre (92 %) et du zinc (83 %) sur la bentonite-Na est obtenu sous irradiations micro-ondes à: un pH de 7, une masse de bentonite-Na de 0,6 g et une concentration initiale en cations métallique de 5 mmole/l, correspondant à 0.25 mmole/g de bentonite.

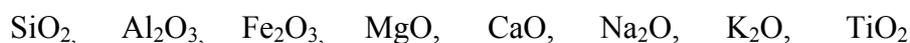
# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Ce travail a porté d'une part sur l'élaboration et la caractérisation d'une bentonite sodique et d'autre part sur l'étude de l'effet des irradiations micro-ondes sur le pouvoir de sorption du cuivre, du zinc et des composés phénoliques par cette argile.

\* Au terme de la partie relative à la caractérisation des bentonites naturelle et sodique purifiée, il ressort que:

- D'après les analyses chimiques, la composition chimique des deux échantillons est:



- Les constituants prédominants des deux bentonites sont: la silice et l'alumine. la teneur en fer diminue dans la bentonite sodique en raison des étapes de purification, concernant le traitement par le citrate de sodium et par l'acide chlorhydrique. La teneur en sodium augmente et celle de calcium diminue, comparativement à la bentonite brute en raison de l'échange cationique du calcium par le sodium.

- L'analyse DRX, a montrée le caractère montmorillonitique des deux échantillons étudiés.

- Les bandes d'absorption observées dans le domaine infrarouge confirment bien aussi la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites, notamment celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al<sup>VI</sup>, Si-O-Mg<sup>VI</sup>, AlAlOH, et AlMgOH.

- L'analyse par MEB des deux échantillons de bentonites, a montré la disposition sous forme de feuillets dans les grains. L'analyse semi-quantitative par EDAX, montre la présence des éléments: Al, Si, Mg, Na, K, Fe et Ca et qu'il y'a échange du calcium par le sodium dans bentonite sodique.

- Les mesures texturales de ces deux bentonites montrent, une évolution de la surface spécifique et du volume des pores. La surface spécifique de la bentonite purifiée est trois fois plus grandes (23,22 m<sup>2</sup>/g) que celle de la bentonite naturelle (8,07 m<sup>2</sup>/g). Le volume des pores déterminé par la méthode de BJH de la bentonite purifiée (0,076 cm<sup>3</sup>/g) est aussi supérieur à ce lui de la bentonite brute (0,037 cm<sup>3</sup>/g). Ceci traduit une meilleure capacité d'adsorption de l'échantillon purifié.

- La valeur de la CEC de l'échantillon purifié (sodique) est supérieure à celle de l'échantillon naturel car les sites échangeables de la bentonite sodique (mont-Na) sont occupés par le sodium qui est facile à déplacer.

\* L'étude du pouvoir de sorption de la bentonite-Na pour le Cu (II), le Zn (II) et les composés phénoliques sous irradiations micro-ondes et dans différentes conditions opératoires, a montré que:

- La variation du pH au cours de la sorption, révèle le mécanisme d'échange ionique impliqué dans la fixation du Cu (II) et du Zn (II). La fixation des composés phénoliques s'effectue par adsorption physique grâce aux interactions dipôle-dipôle, principalement les liaisons à pont d'hydrogène.

- Les temps d'équilibres pour la sorption des cations Cu (II), Zn (II) et des composés phénoliques sous irradiations micro-ondes sont très réduits (5-10 secondes) par rapport à ceux réalisés dans les conditions classiques (5-20 min).

- Les taux de fixation du cuivre et du zinc observés sous effets des irradiations micro-ondes sont nettement supérieurs à ceux obtenus dans les conditions classiques. Les taux de fixation maximaux, à l'équilibre, sont de l'ordre de 72 % pour le Cu (II) et de 60 % pour le Zn (II), dans les conditions classiques. Ils sont de 83 % pour les cations Cu (II), et de 74 % pour les cations Zn (II) sous irradiations micro-ondes. Ils sont encore améliorés, par l'étude paramétrique réalisée sous micro-onde, jusqu'à 92 % pour le Cu (II) et 83 % pour le Zn (II). Pour les composés phénoliques, les rendements d'adsorption obtenus sous l'effet des irradiations micro-ondes (30 %) sont supérieurs à ceux obtenus dans les conditions classiques (25 %). Ils sont encore améliorés, par l'étude paramétrique réalisée sous micro-ondes, jusqu'à 45 %.

- Les paramètres: masse d'argile (bentonite-Na), les concentrations initiales en cuivre, en zinc et en composés phénoliques et le pH initiale des suspensions influent de manière plus au moins importante sur le pouvoir de sorption sous irradiations micro-ondes. Les effets de ces paramètres, sur le pouvoir de sorption des cations: Cu (II) et Zn (II) et d'adsorption des composés phénoliques sous micro-ondes, ont la même tendance que dans les conditions classiques.

- L'effet du pH sur le taux de fixation des deux cations métalliques est le plus élevé suivi de la masse de bentonite-Na et enfin de la concentration initiale des cations métalliques. Les taux de fixation augmentent avec le pH et  $m_b$  et diminuent avec l'accroissement de  $[M^{2+}]_0$ .

- Le taux de fixation optimal du cuivre (92 %) et du zinc (83 %) sur la bentonite-Na est obtenu sous irradiations micro-ondes à: un pH de 7, une masse de bentonite-Na de 0,6 g et une concentration initiale en cations métallique de 5 mmole/l, correspondant à 0.25 mmole/g de bentonite.

- l'effet du pH sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques est le plus élevé, suivi de la masse de bentonite-Na et enfin de la concentration en C.P. Le rendement R diminue avec l'augmentation du pH et  $[C.P.]_0$  et augmente avec l'augmentation de  $m_b$ .

- Le taux de fixation optimal des composés phénolique (45%) sur la bentonite-Na est obtenu sous irradiations micro-ondes à: un  $pH_0$  de 4, une masse de bentonite-Na de 0,6 g et une concentration massique initiale en composés phénoliques de 0.33 g/l, soit 16.5 mg de C.P./g de bentonite.

En conclusion, nous pouvons dire que cette étude nous a apporté de nombreuses informations en ce qui concerne la sorption du cuivre, du zinc et des composés phénoliques sous l'effet des irradiations micro-ondes par la bentonite sodique.

L'application des micro-ondes permet un gain de temps considérable, ainsi qu'une nette amélioration des rendements de fixation des cations étudiés et cela par amélioration des propriétés d'adsorption de la bentonite utilisée.

## **Références**

**Références bibliographiques**

1. A. Chauvel, G. Monnier, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C. R. Acad. Sci., 264, série D, 1969-1972. (1967).
2. R. E. Grim; Clay Mineralogy. Mc Gram – Hill series in geology, 1953.
3. Caillère S., Hénin S., Rautureau M., Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184 (1982).
4. N. Jozja, étude de matériaux argileux albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat de l'université d'Orléans (2003).
5. H. Viallis-Terrisse, Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les Argiles. Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne (2000).
6. M. Deribere, A. Esme, La Bentonite, Dunod, Edition 2 (1943).
7. M. Deribere, A. Esme, La Bentonite / Les argiles colloïdales et leurs emplois. Ed. Dunod, (1941).
8. C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov et A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria. Analysis, 16, 292-299, (1988).
9. G. Edelmann et J. C. L. Favejee, On the Cristal structure of montmorillonite and hallosite, Ed. Kriste, 102, 417, (1940).
10. A. Bendjama, Etude des bentonites algériennes. Thèse de Magister, ENP, Alger (1982).
11. M. Carreteo, Clay minerals and their beneficial effects on human health. Applied clay science 21, 155-163, (2002).
12. G. Nagendrappa, Organic synthesis using clay catalysts clays for green chemistry. Resonance January (2002).
13. S. Narayanan et coll., Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation. Applied catalysis A: General 193, 17-27, (2000).
14. S. Kawi et coll., Silica bonded K 10 montmorillonite (SBM): a high surface area catalytic clay material. Microporous and Mesoporous Materials 28, 25-34, (1999).
15. K. Bahranowski et coll., Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts. Microporous and Mesoporous Materials 41, 201-215, (2000).
16. P. Canizares et coll., The role of sodium montmorillonite on bonded zeolite-type catalysts. Applied clay science 16, 273-287, (2000).
17. T. Missana et coll., Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto Bentonite colloids in a deep granitic environment. Applied clay science 26, 137-150, (2004).

18. A. Parker et coll., Environmental interactions of clays, clays and the environment. Springer-UD85041AR: AP.003 (1989).
19. F. Gadelle et coll., Removal of Uranium (VI) from contaminated sediments by surfactants. *J. Enviro. Qual.* Vol. 30, March-April (2001).
20. R. Andrianarisoa, L'argile montmorillonitique d'ampasimpotsy. Rapp. 1980 serv. Géol. Mad. (1979).
21. Alain Meunier, Argiles. Edition scientifique GB. (2002).
22. D. Langmuir, Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall, p. 600 (1997).
23. J. M. Adams and S. Evans, Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K. (24 April (1978).
24. Gillot, E. Jack, Clay engineering geology. John Wiley et Sons, Inc. (1984).
25. B. Frédéric, Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris (2001).
26. Swartzen et coll., Surface and colloid chemistry of clay. *Chemical Reviews* vol. 74 (3): 385-400, (1974).
27. M. H. Al. Qunaibit et coll., The adsorption of Cu (II) ions on Bentonite – a kinetic study. *Journal of colloid and interface science* 283, 316-321, (2005).
28. L. Alberga, T. Holm, G. Tiravanti, D. Petruzelli, *Environ. Technol.* 15, 245, (1994).
29. B. J. Alloway, Heavy metals in soils. Kluwer Academic Press, second edition, (1990).
30. L. Sigg, W. Stumm, P. Behra, *Chimie des milieux aquatiques*. Paris : Masson, p 391.
31. F. Barbier, G. Duc, M. Petit – Ramel, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite / water interface. *Colloids and surfaces*, 166, 153-159, (2000).
32. J. Garcia – Miragaya, A. L. Page, Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 718-721, (1977).
33. S. Staunton, M. Roubaud, Adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  on montmorillonite and illite: Effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clay and clay Minerals*, 45, 251-260, (1997).
34. M. Auboiron, Affinité de différents cations métalliques ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications, Thèse Université d'Orléans. France, (1998).
35. A. M. Elprince, A. P. Vanselow, G. Sposito, Heterovalent, ternary cation exchange equilibria:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  exchange on montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 964, 969, (1980).
36. D. P. Siantar, J. J. Fripiat, Lead retention and complexation in a magnesium smectite. *Journal of colloid and interface science*, 169, 400-407, (1995).
37. Y. Kim, R. T. Cygan, R. J. Kirkpatrick,  $^{133}\text{Cs}$  NMR and investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1041-1052, (1996).

38. T. H. Christensen, Cadmium soil sorption at low concentration: I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air and soil pollution*, 21, 105-115, (1984 a).
39. T. H. Christensen, Cadmium soil sorption at low concentration: II. Reversibility, effect of changes in solute composition and effect of soil aging. *Water, Air and soil pollution*, 21, 115-125, (1984 b).
40. B. R. Coughlin, A. T. Stone, Nonreversible adsorption of divalent metal ions Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), and Pb (II) onto goethite: Effects of acidification, Fe (II) addition and picolinic acid addition. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2445-2455, (1995).
41. S. J. Kim, Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Vol. 250 (1), 55-62.
42. S. P. Hyun et coll., Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Vol. 250 (1), 55-62, (2001).
43. L. Kraepiel et coll., A model for metal adsorption on montmorillonite. *Journal of colloid and interface science* 210, 43-54, (1999).
44. C. E. Chitour, Physico – chimie des surfaces: l'adsorption gaz – solide et liquide – solide. Tome 2, 2<sup>ème</sup> édition, OPU, Alger, (2004).
45. M. B. Mc Bride, P. R. Bloom, Adsorption of aluminium by a smectite: II. An Al<sup>3+</sup> - Ca<sup>2+</sup> exchange model. *Soil Science Society of America Journal*. 41, 1073-1077, (1977).
46. T. Viraraghavan, A. Kapoor, Adsorption of mercury from wastewater by Bentonite. *Applied clay science*, 9, 31-39, (1994).
47. P. Gossart, Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds, étude structurale et analytique de molécule modèle. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille, (2000).
48. O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
49. James W. Moore, Inorganic contaminants of surface water, research and monitoring priorities. Springer – verlag, New York, 1991.
50. A. Martin, R. Borja, I. Garcia, J. A. Fiesta, Kinetics of methane production from olive mill wastewater. *Process. Biochem.*, 26, 101-107, (1991).
51. A. Nefzaoui, Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous – produits. Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis, 335-338, (1987).
52. Lopez et Ramos – Cormenzana, Xanthane production from olive mill wastewaters. *Int. Biodeter. Biodegrad*, 263-270, (1996).
53. A. Trigui, Etude en vue d'élaboration d'un plan d'action pour l'utilisation énergétique des sous produits de l'oléiculture en Tunisie. PNUD-Tunisie. Projet (00058135), (2008).
54. A. Ranalli, L'influence des huileries d'olive : proposition en vue de son utilisation et de son épuration, I et II partie olivae n° 37, 30-39, 38, 26-40, (1991).
55. G. Rannali, G. Alfano, M. Bahammi, C. Belli, G. Lustrato, Gestion des sous produits de la filière oléicole au Maroc, p 56-78, (2003).

56. R. Capasso, The chemistry, biotechnology and ecotoxicology of the polyphenols naturally occurring in vegetable wastes. *Curr. Top. Phytochem., Res. Trends*, 1, 145-156, (1997).
57. G. Bram et coll., Microwave activation of reaction on inorganic solid supports and catalysis in organic synthesis. Edit. K. Smith, F. Harwood and P. Hall, Chichester, England, (1992).
58. D. Mickel et coll., Application of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 20, 1-47, (1991).
59. A. Loupy, Les micro-ondes ont synthèse organique : une méthodologie propre et performante. *Spectra Analyse*, N° 175, Nov-Dec, (1993).
60. J. Thuery, Les micro-ondes et leurs effets sur la matière, *Thec. Et Doc, Lavoisier*, Paris, (1989).
61. M. Benoit, Réactions de condensation sans solvant sous irradiations micro-ondes. Thèse de doctorat, Université de Caen, (1992).
62. G. Fettera et coll., Effect of microwave irradiation time on the synthesis of zirconia-pillared clays. *Materials letters* 57, 1220-1223, (2003).
63. A. Andre et coll., Synthesis of pillared clays assisted by microwave. *Materials Research Bulletin*, vol. 34, N° 4, 641-651, (1999).
64. Jacques Goupy «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. 303 pages. (2001).
65. George. E. P. Box, William G. Hunter, Hunter J. Stuart «Statistics for Experimenters» deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. (2005).
66. M. S. Stul et L. Vanleemput, Particules size distribution, cation exchange capacity and charge density of deferrated montmorillonite. *Clay miner*, 17, n° 2, 209-215, (1982).
67. C. B. Roth, M. L. Jackson et J. R. Seyers, Defferation on structural ferrous-ferric iron ration and CEC of vermiculites and soils. *Clays and clay miner*, 17, 253-264, (1969).
68. P. Rollet et R. Bouaziz, L'analyse thermique- les changements de phase. Ed. Gautier-Villards, Tome1, Paris, (1972).
69. I. Voinovitch et coll., L'analyse des silicates. Edition Scientifique Hermann, (1962).
70. Powder diffraction file (JCPDS) Inorganic phases, Inter. Cent. For diffraction data, USA (1987).
71. V. C. Farmer, The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, Monograph 4, London, 539p.
72. J. Madejova et coll., Comparative FI-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A54*, 1397-1406, (1998).
73. M. L. Stul et W.J. Mortier, The heterogeneity on the charge density in montmorillonite. *Clays and clay Miner*, 22, 391-396, (1974).
74. J. M. Godfin and K. Van Bladel, Influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc par les sols. *Science du sol*, vol 28.1, p. 15-56, (1989).
75. B. Gozen, Z.A. Aysie and Z. Mustapha, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution by adsorption on Bentonite. *J. of colloid and interface Sciences*, vol 187, p.338-343, (1997).

76. L. Youcef, Elimination des polluants minéraux des eaux par des procédés de précipitation et d'adsorption. Thèse de Doctorat en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, Algérie, (2006).
77. H.F. Steger, On the mechanism of the adsorption of trace copper by bentonite clays and clays minerals, 21, 429-436, (1973).
78. M. Ulmanu, E. Maranon, Y. Fernandez, L. Castrillon, H. Anger, D. Dumitriu, Removal of copper and cadmium ions from dilution aqueous solutions by low cost and waste material adsorbants. Water, Air, and Soil pollution, 142, 357-373, (2003).
79. L. Youcef, S. Achour, Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption. Courrier du Savoir, N<sup>o</sup> 7, p.59-65, (2006).
80. C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obertenov, A. Gaid, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduares industrielles cas de Cd(II) et du Zn(II). Rev. Sci., 13, 2, 33, 40, (1987).
81. O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, E. Mentasti, Adsorption of heavy on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. Wat. Res., 37, 1619-1627. (2003).
82. S. Cousin, Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation des argiles au cours des traitements de floculation-décantation. Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris V, France, (1980).
83. B. Serpaud, R. Al-shukty, M. Casteigneau, Adsorption des métaux lourds par les sédiments superficiels d'un cours d'eau. Un court d'eau. Rev. Sci. Eau, 7,4, 343-365, (1994).
84. F.A. Banat, B. Al-bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh, Adsorption of phenol by Bentonite Jordan university of Science and Technology, (1999).
85. Sameer Al-Asheh, Fawzi Banat, Leena Abu-Aitah, Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. Jordan university of Science and Technology, (2002).

# ***Annexe***

➤ **Principe de la technique d'analyse par spectroscopie UV –Visible**

La spectrophotométrie UV-visible est basée sur l'absorption de radiations dans les domaines de l'ultraviolet (200 - 400 nm) et du visible (400-900 nm) par les molécules d'un analyte dilué dans une solution donnée. La loi de Beer et Lambert, montre que la l'absorbance ou la densité optique **A** est proportionnelle à l'épaisseur de la solution traversée par la radiation.

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C$$

L : Longueur de la cellule (cm)

$I_0$  : Intensité lumineuse de la radiation incidente

I : Intensité lumineuse de la radiation transmise

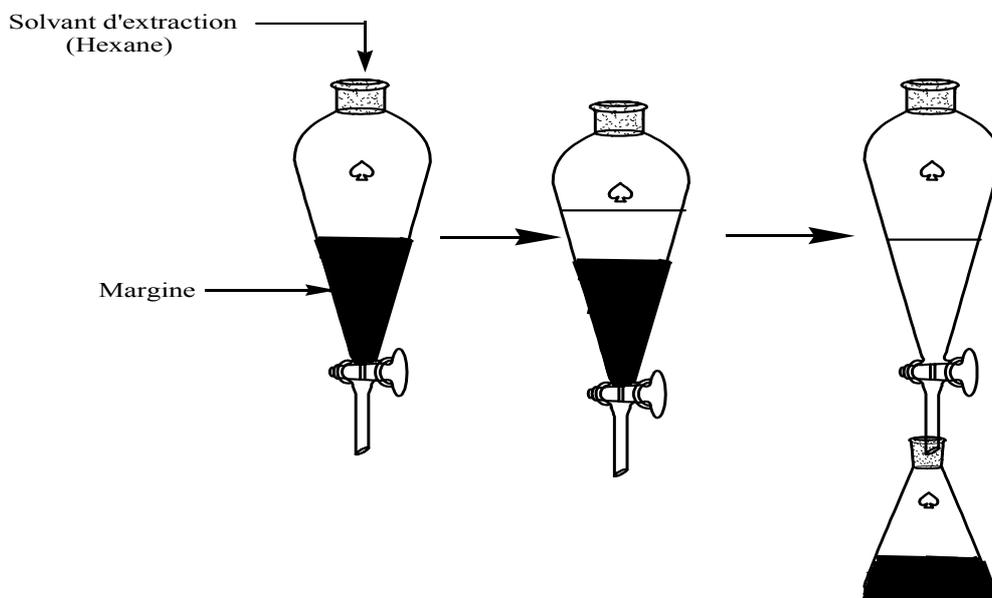
C : Concentration molaire (mole/l)

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption molaire ( $l/mole.cm^{-1}$ ).

➤ **Délipidation des margines**

*Marche à suivre*

- Ajouter un volume d'hexane pour un volume de margine,
- Secouer l'ampoule à décanter,
- Laisser séparer les deux phases (margine/hexane),
- Récupérer la margine dans un erlenmeyer.



*Schéma de délipidation des margines par décantation*

**Tableau 1 : Classification granulométrique ASTM**

Granulat	Argiles fines	Limons et argiles	Sable fins	Sable moyen	Sable grossier	Gravier fins
Diamètre (mm)	0-0.053	0.053-0.063	0.075-0.5	0.5-2	2-15	15-20

**Tableau 2 : Différents minéraux argileux constituant la bentonite naturelle**

N° Pic	2 $\theta$ (°)	d <sub>hkl</sub> exp.	d <sub>hkl</sub> ASTM	Plans hkl	Nature des phases
1	19,81	4,47	4,50	110, 020	M
			4,46	110, 020	I-M
2	20,8611	4,25	4,23	320, 221	Q
3	21,9802	4,04	4,00	420, 403	Q
			4,03	101	D
4	23,6044	3,76	3,77	200	M
5	25,7878	3,44	3,33	431, 333	Q
			3,33	005	I-M
6	26,6174	3,34	3,34	101	Q
			3,35	066	I
7	27,6588	3,22	3,21	114	M
8	29,4505	3,03	3,02	005	M
			3,03	104	C
9	30,8623	2,89	2,90	113	I
			2,89	104	D
10	34,9981	2,56	2,58	006	M
			2,58	100	I
11	36,5449	2,45	2,45	117	Q
12	39,409	2,28	2,27	040	I
			2,28	113	C
13	40,2178	2,24	2,23	111	Q
14	41,6755	2,16	2,15	007	M
15	42,4056	2,12	2,127	200	Q
			2,14	202	I
16	45,7485	1,98	1,97	201	Q
17	50,0872	1,81	1,81	112	Q
			1,80	018	D
18	50,9306	1,79	1,78	116	D
19	53,9904	1,69	1,70	009	M
			1,69	133	I
20	59,9521	1,54	1,54	211	Q
			1,54	122, 027	D
21	61,8894	1,49	1,493	060	M
			1,50	119	C
			1,48	426	I
22	68,1621	1,37	1,37	203	Q

Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C), exp.: expérimentale

Tableau 3 : Formules chimiques et distances inter-réticulaires des montmorillonites de référence.

Type de Montmorillonite	Formule chimique	Distances réticulaires
Mont. 14 Å	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	13,6 ; 4,47 ; 3,34 ; 3,23
Mont. 15 Å	$\text{Ca}_{0,2}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	15,0 ; 5,01 ; 4,50 ; 3,02
Mont. 15 Å	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	13,6 ; 4,46 ; 3,13 ; 2,56
Mont. 18 Å	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	17,6 ; 9,00 ; 4,49 ; 1,50
Mont. 21 Å	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	21,5 ; 4,45 ; 3,15 ; 2,56

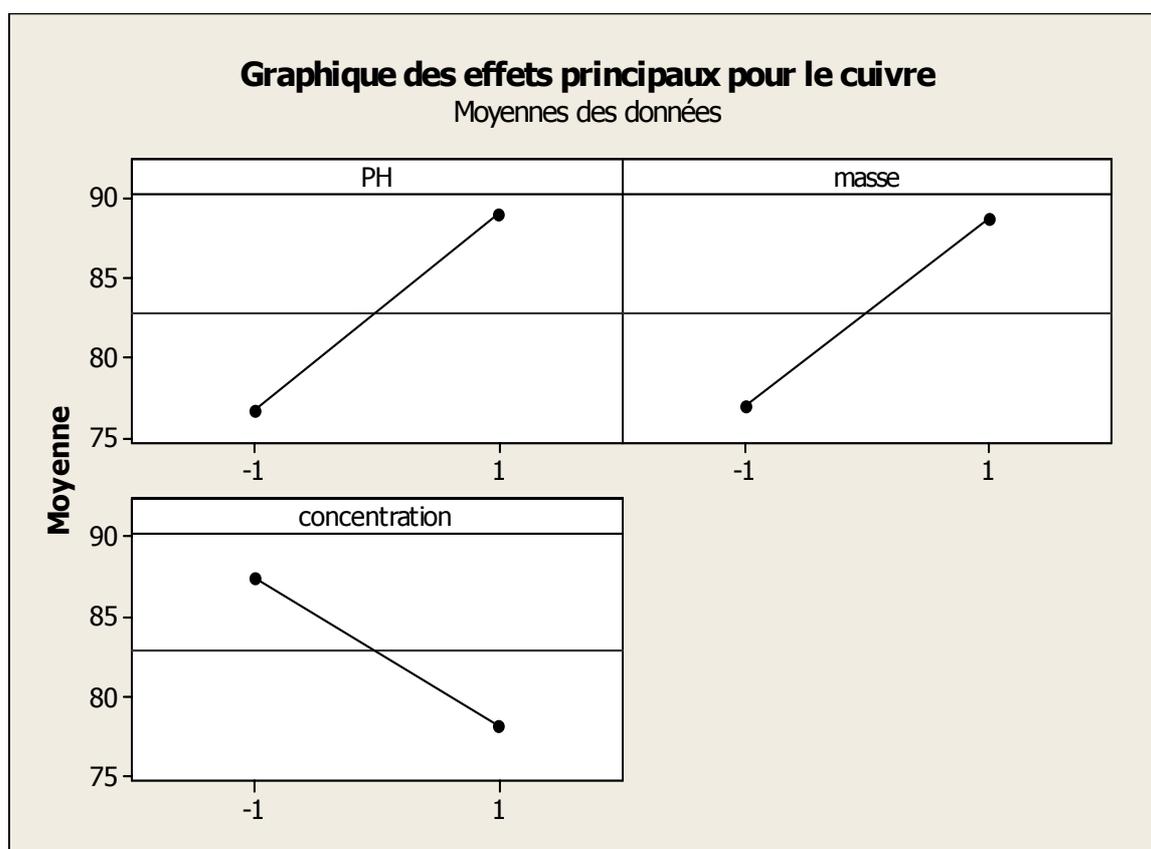


Figure 1 : Représentation des effets principaux sur le taux de fixation du Cu(II) sur la bentonite-Na

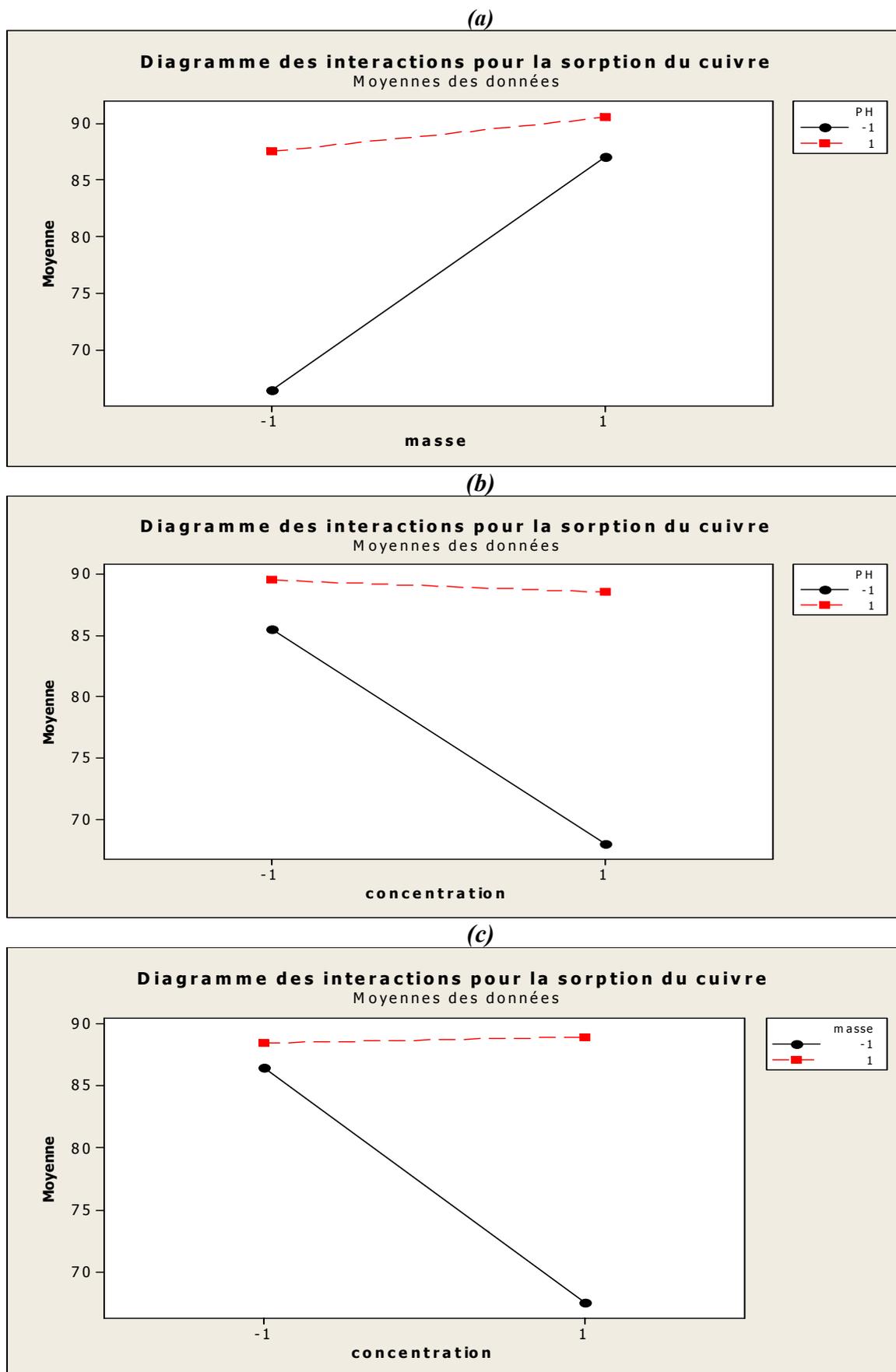


Figure 2 : Représentation des effets des interactions sur le taux de fixation du Cu(II) sur la bentonite-Na

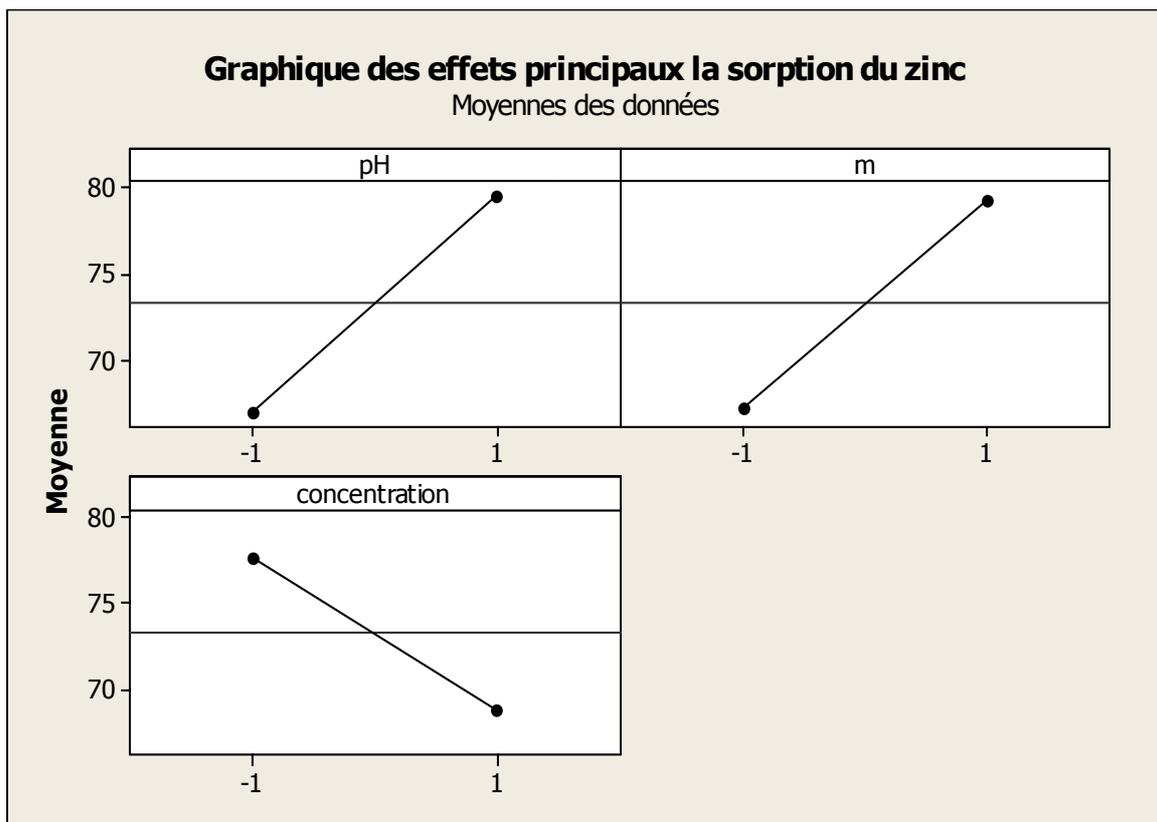
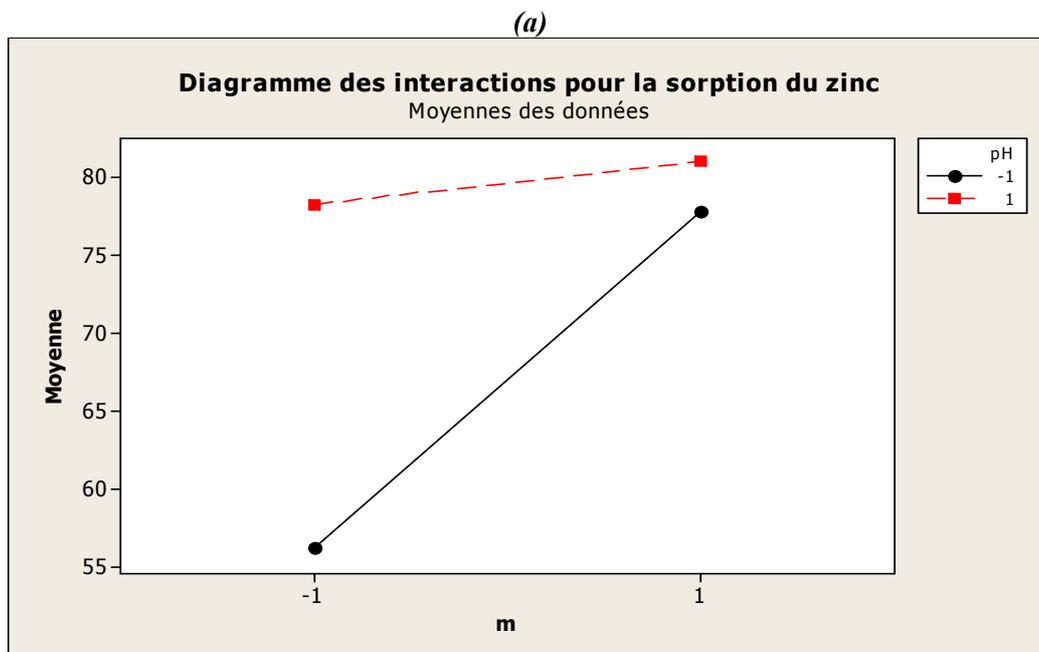


Figure 3 : Représentation des effets principaux sur le pouvoir de sorption du zinc



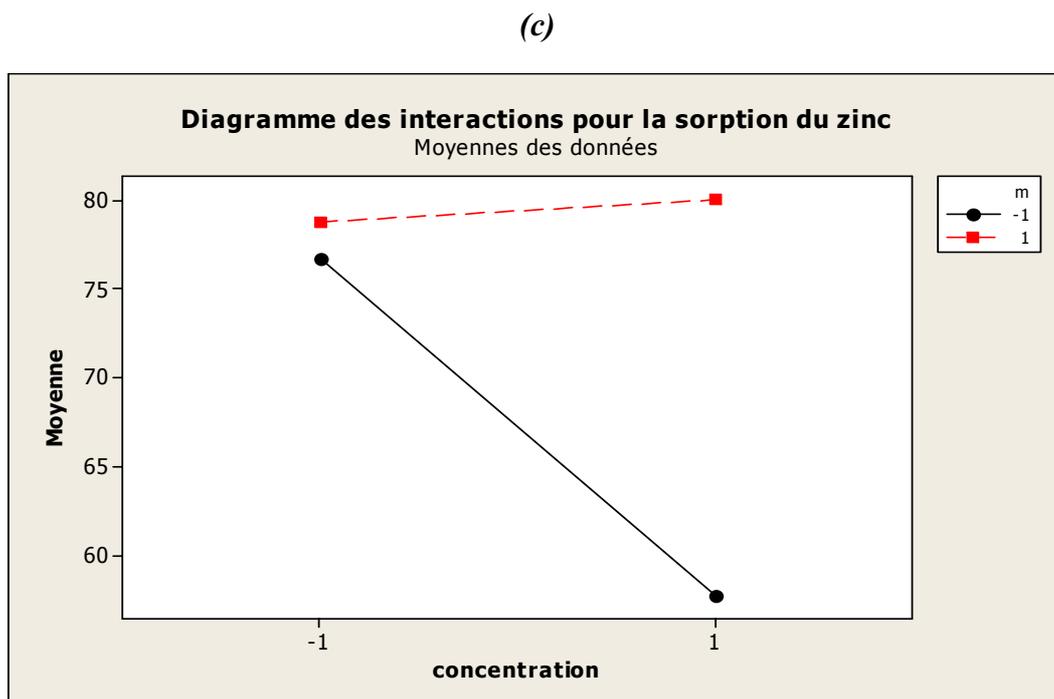
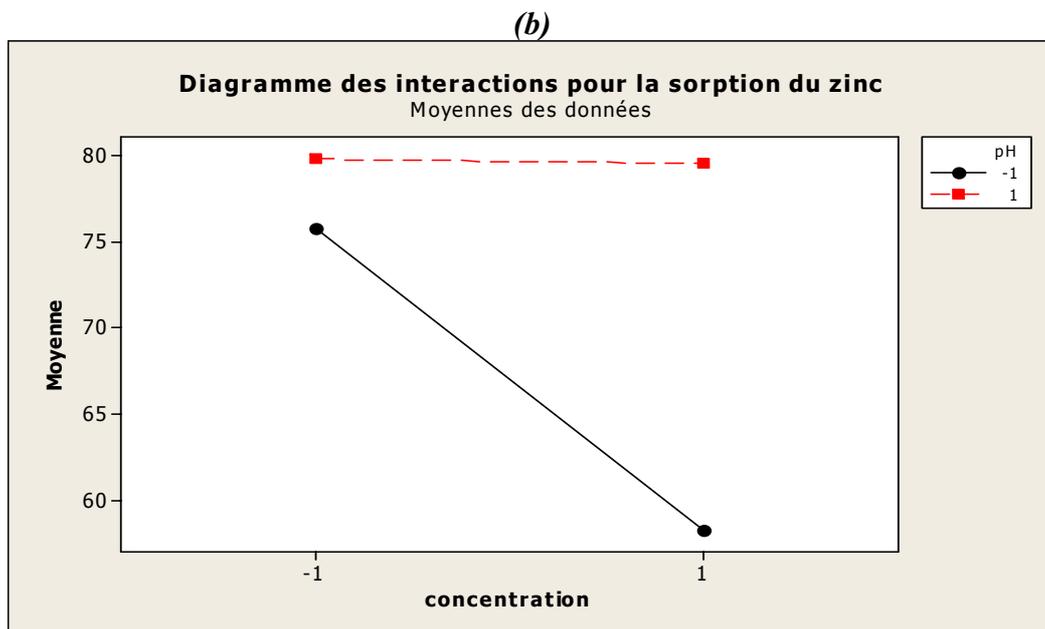


Figure 4: Représentation des effets des interactions sur le pouvoir de sorption du zinc

Tableau 4 : Evolution du pH au cours de l'adsorption des C.P.

		<i>Dans les conditions classiques</i>									
t (mn)	1	2	5	10	15	20	30	35	45	50	60
pH	5,5	5,46	5,46	5,46	5,46	5,45	4,45	5,45	5,46	5,45	5,45

		<i>Sous irradiations micro-ondes</i>									
t (s)	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	
pH	5,51	5,48	5,48	5,47	5,48	5,46	4,45	5,47	5,46	5,46	

t: temps de contact entre la margine et l'argile (bentonite-Na)

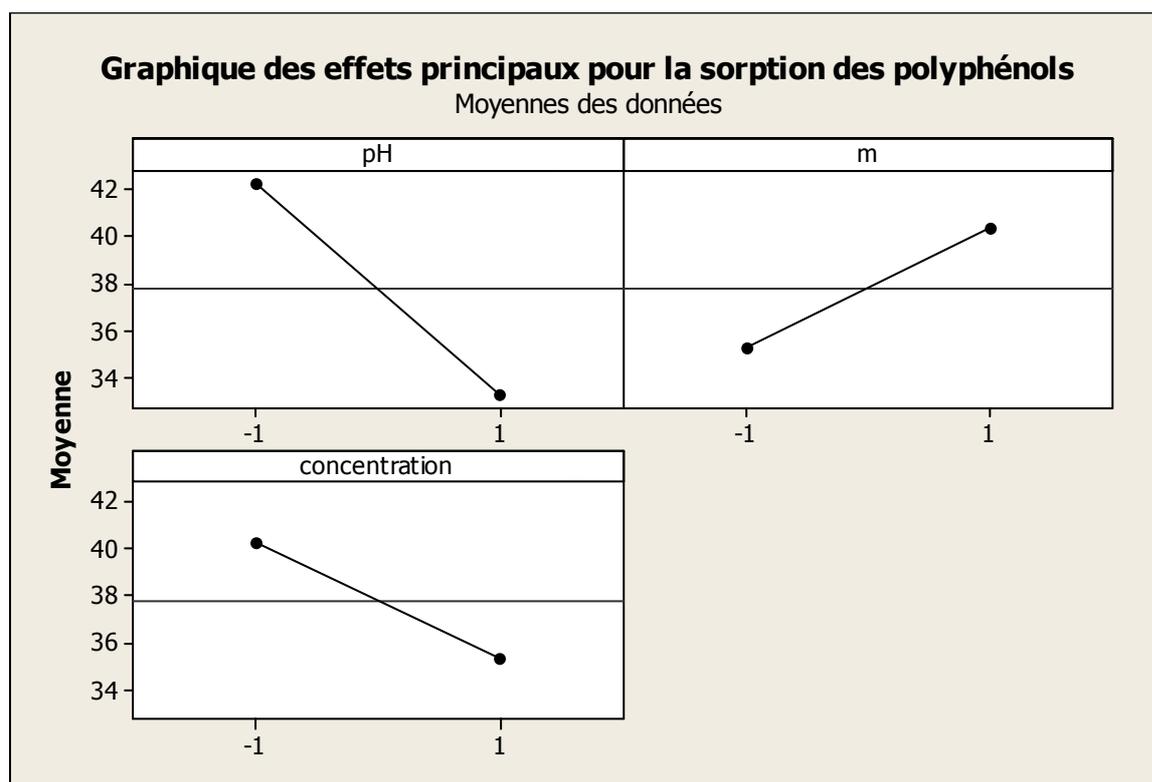


Figure 5 : Diagramme des effets principaux de la sorption des composés phénoliques

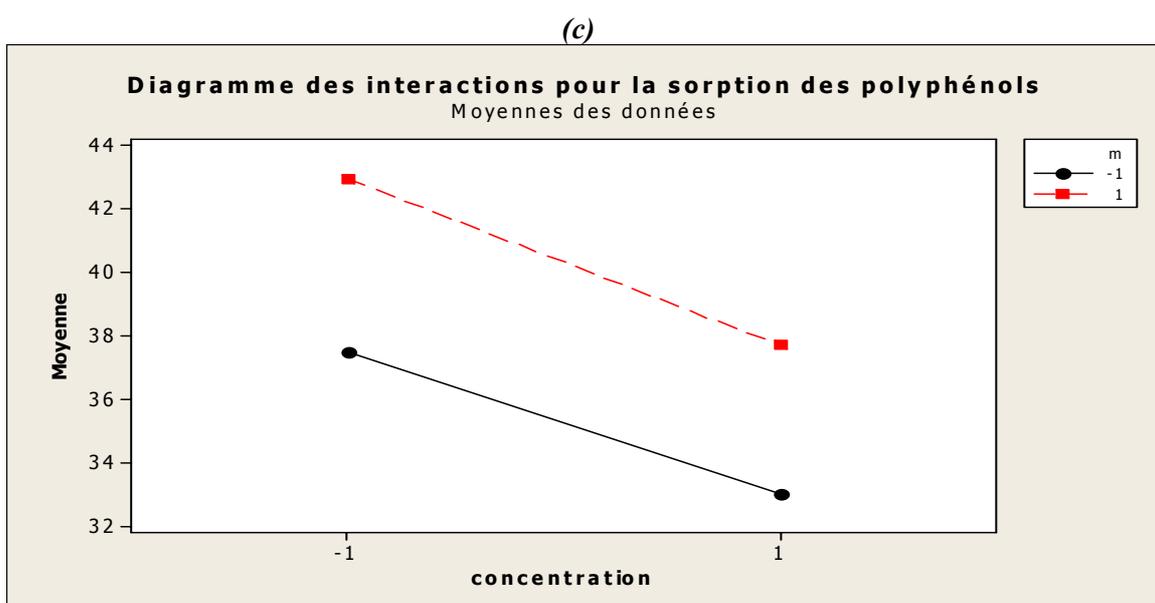
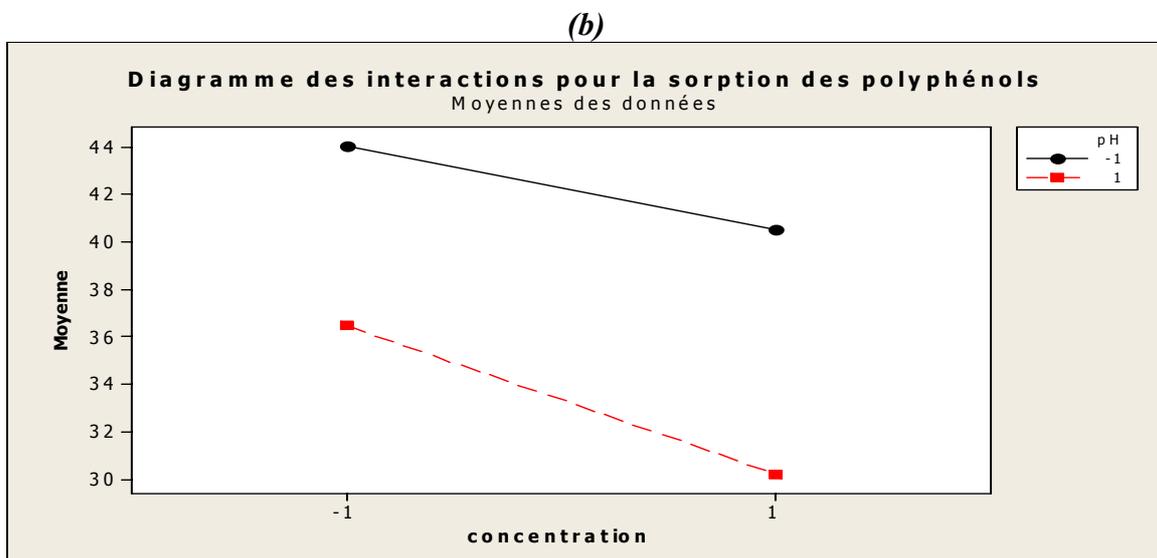
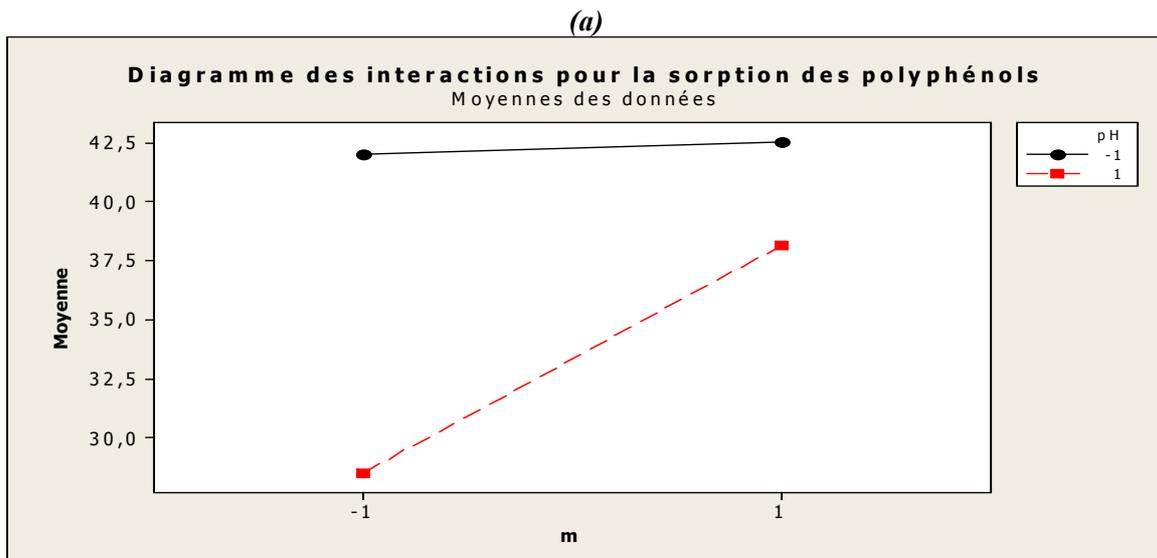


Figure 6 : Diagramme des interactions des effets pour la sorption des polyphénols

Date: 07/15/2010

Page 1

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	BENbruteto				
Description					
Comments	avec dégazage				
File Name	bentbruteto2010.qnv			Nova File	
Sample Wt.	0.8430 g	Bath Temp.	77.35 K	Station ID	A
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp.		Operator	Hammouche
Xsec. Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time		Analysis Time	179.5 min
Nonideality	6.580E-05	P/Po Toler.	0.100/0.100	End of Run	
Molecular Wt.	28.0134 g/mol	Equil. Time	60/60 s		

## MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
3.0621e-02	1.7406	1.452E+01
1.4532e-01	2.2440	6.062E+01
2.6417e-01	2.6594	1.080E+02
3.8154e-01	3.1288	1.578E+02
4.9947e-01	3.6197	2.206E+02

Area = 8.070E+00 m<sup>2</sup>/g

Slope = 4.339E+02

Y - Intercept = -2.336E+00

Correlation Coefficient = 0.998095

C = -1.847E+02

Date: 07/15/2010

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID BENbruteto

Description

Comments avec dégazage

File Name bentbruteto2010.qnv

Sample Wt. 0.8430 g

Bath Temp. 77.35 K

Nova File

Station ID A

Adsorbate Nitrogen

Outgas Temp.

Operator Hammouche

Xsec. Area 16.2 Å<sup>2</sup>/molecule

Outgas Time

Analysis Time 179.5 min

NonIdeality 6.580E-05

P/Po Toler. 0.100/0.100

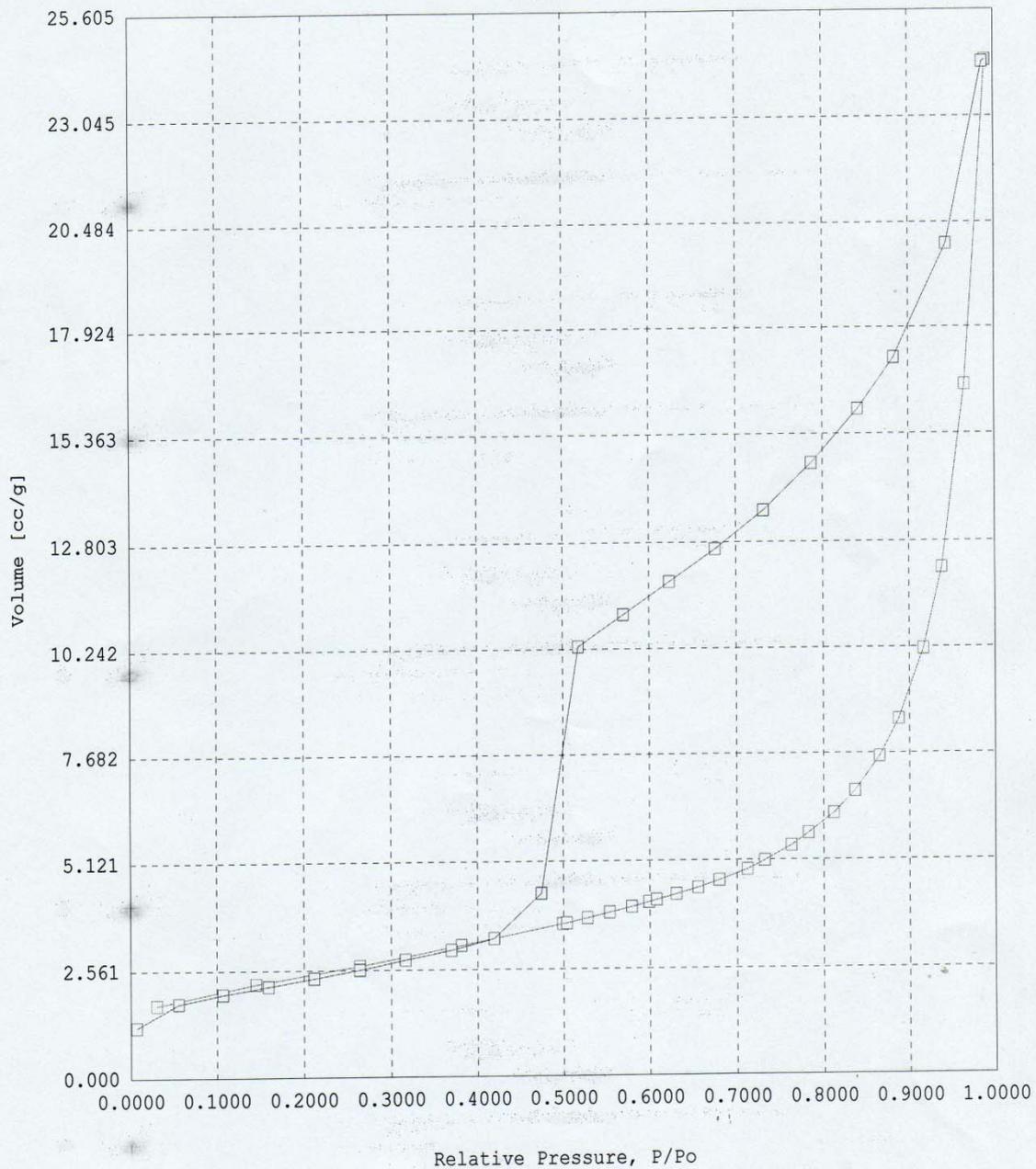
End of Run

Molecular Wt. 28.0134 g/mol

Equil. Time 60/60 s

A □ D □

Isotherm



Date: 07/15/2010

Page 1

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	BENbruteto				
Description					
Comments	avec dégazage				
File Name	bentbruteto2010.qnv		Nova File		
Sample Wt.	0.8430 g	Bath Temp.	77.35 K	Station ID	A
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp.		Operator	Hammouche
Xsec. Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time		Analysis Time	179.5 min
Nonideality	6.580E-05	P/Po Toler.	0.100/0.100	End of Run	
Molecular Wt.	28.0134 g/mol	Equil. Time	60/60 s		

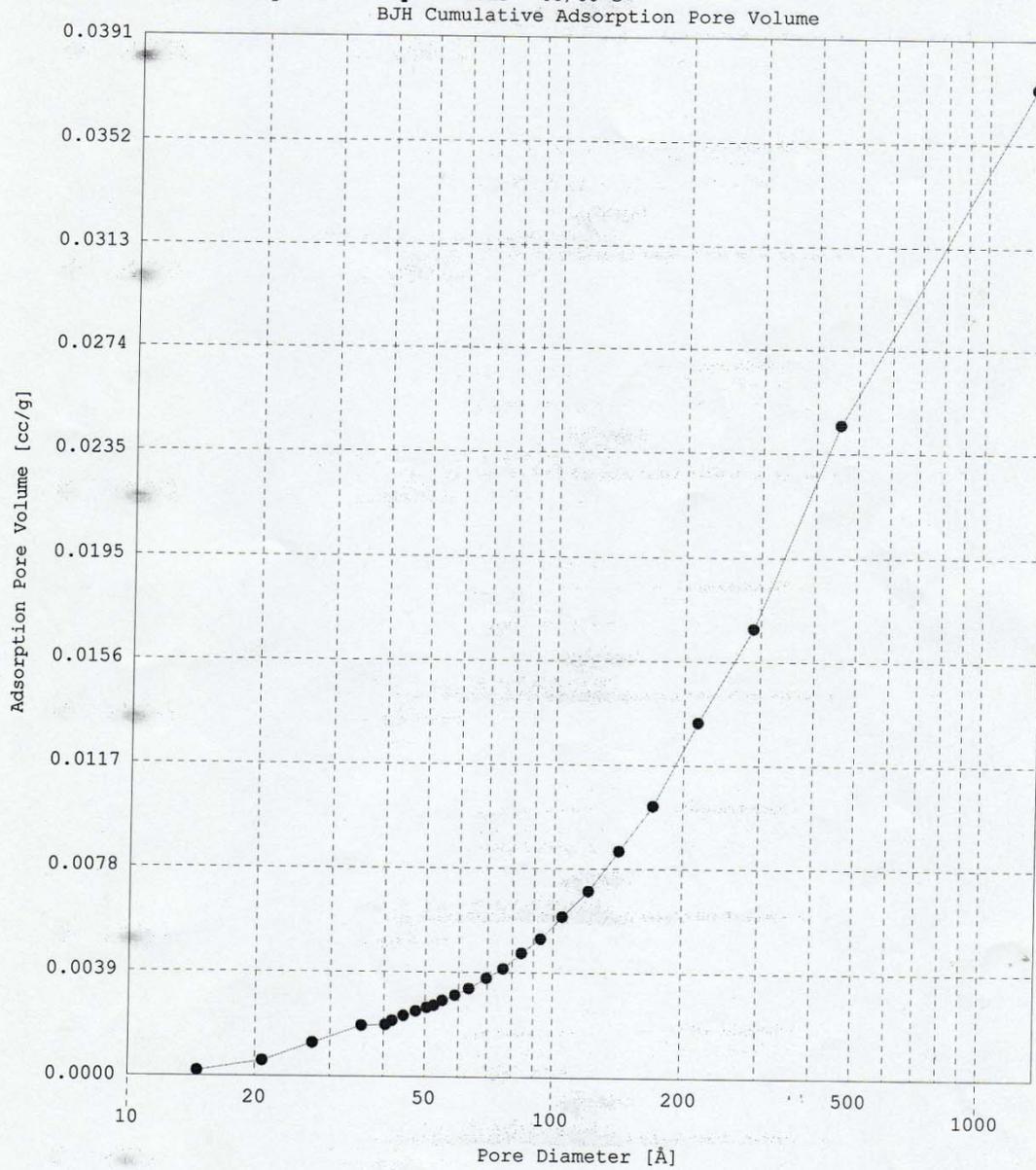
BJH ADSORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m <sup>2</sup> /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m <sup>2</sup> /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m <sup>2</sup> /g]
14.65	1.936E-04	5.287E-01	3.029E-05	8.271E-02	1.005E-03	2.745E+00
20.83	5.727E-04	1.257E+00	6.356E-05	1.221E-01	3.027E-03	5.814E+00
27.31	1.245E-03	2.241E+00	9.603E-05	1.407E-01	6.005E-03	8.797E+00
35.52	1.891E-03	2.968E+00	6.850E-05	7.714E-02	5.569E-03	6.272E+00
40.45	1.926E-03	3.003E+00	8.055E-05	7.965E-02	7.503E-03	7.419E+00
41.89	2.080E-03	3.150E+00	6.292E-05	6.008E-02	6.068E-03	5.794E+00
44.54	2.265E-03	3.316E+00	6.501E-05	5.838E-02	6.665E-03	5.985E+00
47.56	2.433E-03	3.458E+00	5.284E-05	4.444E-02	5.785E-03	4.865E+00
50.50	2.584E-03	3.577E+00	5.616E-05	4.448E-02	6.528E-03	5.171E+00
52.46	2.663E-03	3.637E+00	6.306E-05	4.808E-02	7.617E-03	5.808E+00
54.86	2.841E-03	3.768E+00	5.035E-05	3.671E-02	6.359E-03	4.636E+00
58.81	3.044E-03	3.906E+00	4.670E-05	3.177E-02	6.320E-03	4.299E+00
63.44	3.293E-03	4.062E+00	5.058E-05	3.189E-02	7.385E-03	4.657E+00
69.69	3.690E-03	4.290E+00	5.230E-05	3.002E-02	8.385E-03	4.812E+00
76.26	4.044E-03	4.476E+00	6.394E-05	3.354E-02	1.122E-02	5.887E+00
84.20	4.640E-03	4.759E+00	5.756E-05	2.735E-02	1.115E-02	5.295E+00
93.42	5.176E-03	4.989E+00	6.633E-05	2.840E-02	1.426E-02	6.105E+00
104.96	6.006E-03	5.305E+00	5.533E-05	2.108E-02	1.335E-02	5.087E+00
120.65	6.967E-03	5.623E+00	5.869E-05	1.946E-02	1.628E-02	5.397E+00
142.06	8.491E-03	6.053E+00	5.758E-05	1.621E-02	1.878E-02	5.288E+00
170.26	1.019E-02	6.451E+00	5.663E-05	1.330E-02	2.214E-02	5.202E+00
215.74	1.332E-02	7.032E+00	5.141E-05	9.533E-03	2.537E-02	4.704E+00
288.51	1.687E-02	7.525E+00	4.201E-05	5.824E-03	2.771E-02	3.841E+00
454.09	2.451E-02	8.198E+00	3.098E-05	2.729E-03	3.158E-02	2.782E+00
1296.22	3.723E-02	8.590E+00	8.848E-06	2.730E-04	2.343E-02	7.231E-01

Date: 07/15/2010

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	BENbruteto		Nova File		
Description			Station ID	A	
Comments	avec dégazage		Operator	Hammouche	
File Name	bentbruteto2010.qnv	Bath Temp.	77.35 K	Analysis Time	179.5 min
Sample Wt.	0.8430 g	Outgas Temp.		End of Run	
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Time			
Xsec. Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	P/Po Toler.	0.100/0.100		
NonIdeality	6.580E-05	Equil. Time	60/60 s		
Molecular Wt.	28.0134 g/mol				

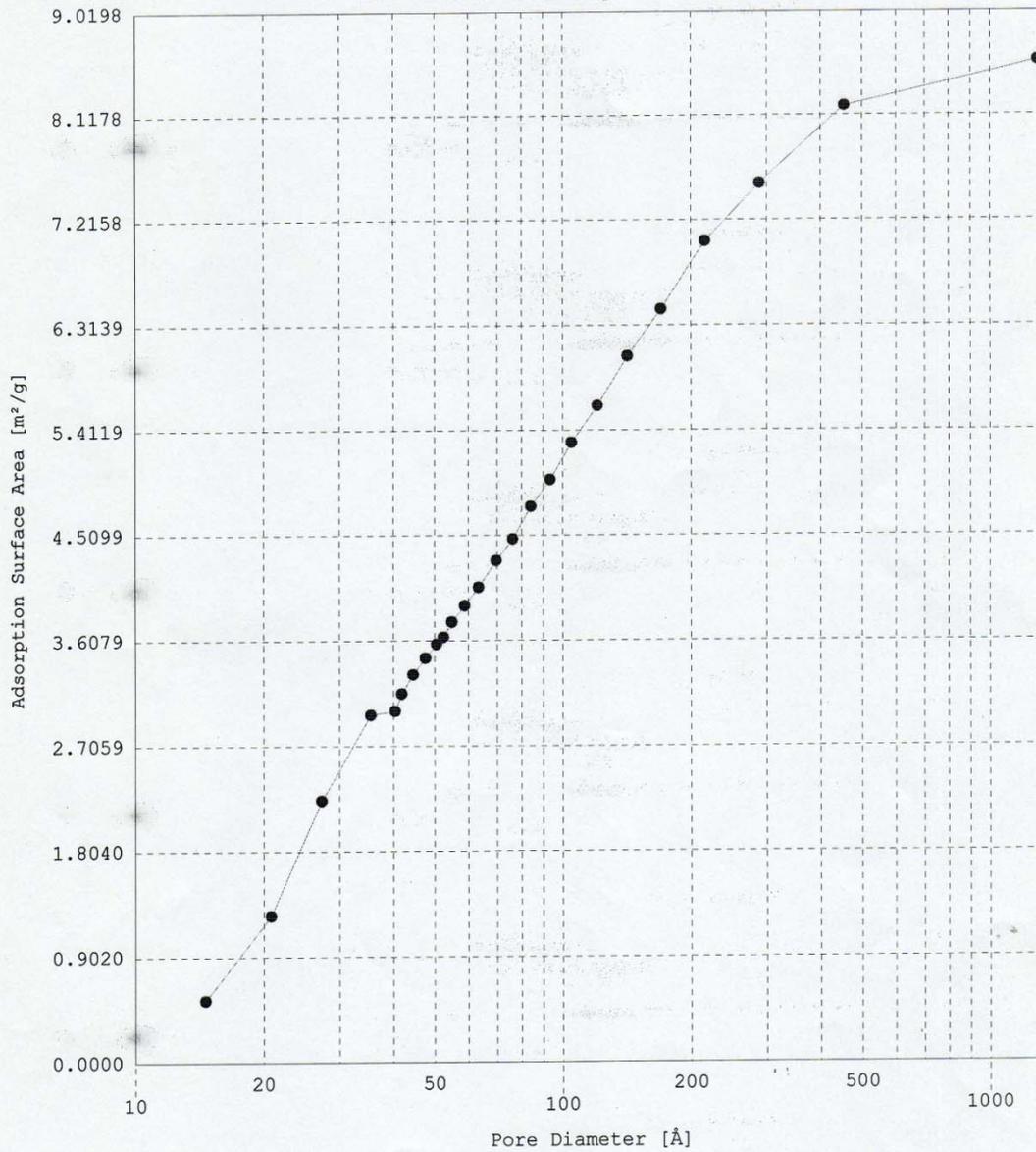


Date: 07/15/2010

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	BENbruteto			Nova File	
Description				Station ID	A
Comments	avec dégazage			Operator	Hammouche
File Name	bentbruteto2010.qnv			Analysis Time	179.5 min
Sample Wt.	0.8430 g	Bath Temp.	77.35 K	End of Run	
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp.			
Xsec. Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time			
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler.	0.100/0.100		
Molecular Wt.	28.0134 g/mol	Equil. Time	60/60 s		

BJH Cumulative Adsorption Surface Area



Date: 07/15/2010

Page 1

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	BENbruteto				
Description					
Comments	avec dégazage				
File Name	bentbruteto2010.qnv				
Sample Wt.	0.8430 g	Bath Temp.	77.35 K	Nova File	
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp.		Station ID	A
Xsec. Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time		Operator	Hammouche
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler.	0.100/0.100	Analysis Time	179.5 min
Molecular Wt.	28.0134 g/mol	Equil. Time	60/60 s	End of Run	

DH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m <sup>2</sup> /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m <sup>2</sup> /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m <sup>2</sup> /g]
11.04	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
14.57	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
17.25	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
19.82	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
22.47	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
25.28	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
28.38	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
31.77	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
35.73	1.670E-03	1.918E+00	3.850E-04	4.310E-01	3.083E-02	3.542E+01
40.02	2.046E-02	2.120E+01	4.684E-03	4.682E+00	4.201E-01	4.310E+02
45.04	2.223E-02	2.281E+01	3.064E-04	2.721E-01	3.092E-02	2.818E+01
51.75	2.401E-02	2.421E+01	2.424E-04	1.873E-01	2.809E-02	2.228E+01
60.29	2.570E-02	2.537E+01	1.816E-04	1.205E-01	2.451E-02	1.669E+01
72.02	2.766E-02	2.649E+01	1.448E-04	8.045E-02	2.333E-02	1.330E+01
89.20	2.998E-02	2.755E+01	1.164E-04	5.220E-02	2.319E-02	1.067E+01
115.89	3.261E-02	2.848E+01	8.189E-05	2.827E-02	2.115E-02	7.491E+00
155.35	3.503E-02	2.912E+01	5.390E-05	1.388E-02	1.865E-02	4.928E+00
270.17	4.008E-02	2.989E+01	2.824E-05	4.181E-03	1.644E-02	2.498E+00
941.05	4.716E-02	3.020E+01	6.271E-06	2.665E-04	1.135E-02	4.953E-01
1767.57	4.722E-02	3.020E+01	1.321E-07	2.990E-06	5.204E-04	1.209E-02

Date: 07/15/2010

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID BENbruteto

Description

Comments avec dégazage

File Name bentbruteto2010.qnv

Sample Wt. 0.8430 g

Bath Temp. 77.35 K

Nova File

Station ID A

Adsorbate Nitrogen

Outgas Temp.

Operator Hammouche

Xsec. Area 16.2 Å<sup>2</sup>/molecule

Outgas Time

Analysis Time 179.5 min

NonIdeality 6.580E-05

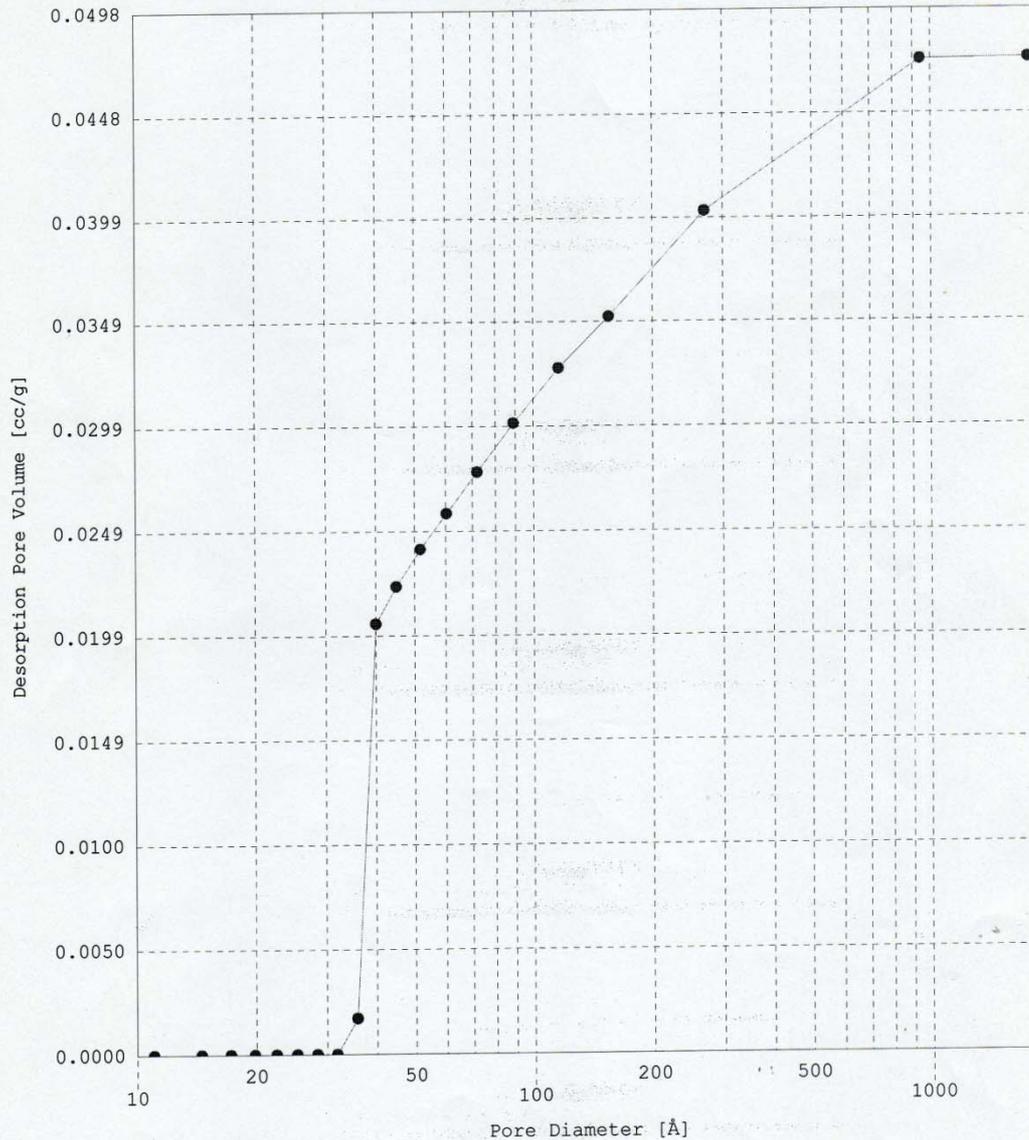
P/Po Toler. 0.100/0.100

End of Run

Molecular Wt. 28.0134 g/mol

Equil. Time 60/60 s

BJH Cumulative Desorption Pore Volume



Date: 07/15/2010

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID BENbruteto

Description

Comments avec dégazage

File Name bentbruteto2010.qnv

Sample Wt. 0.8430 g

Adsorbate Nitrogen

Xsec. Area 16.2 Å<sup>2</sup>/molecule

NonIdeality 6.580E-05

Molecular Wt. 28.0134 g/mol

Bath Temp. 77.35 K

Outgas Temp.

Outgas Time 0.100/0.100

P/Po Toler. 0.100/0.100

Equil. Time 60/60 s

Nova File

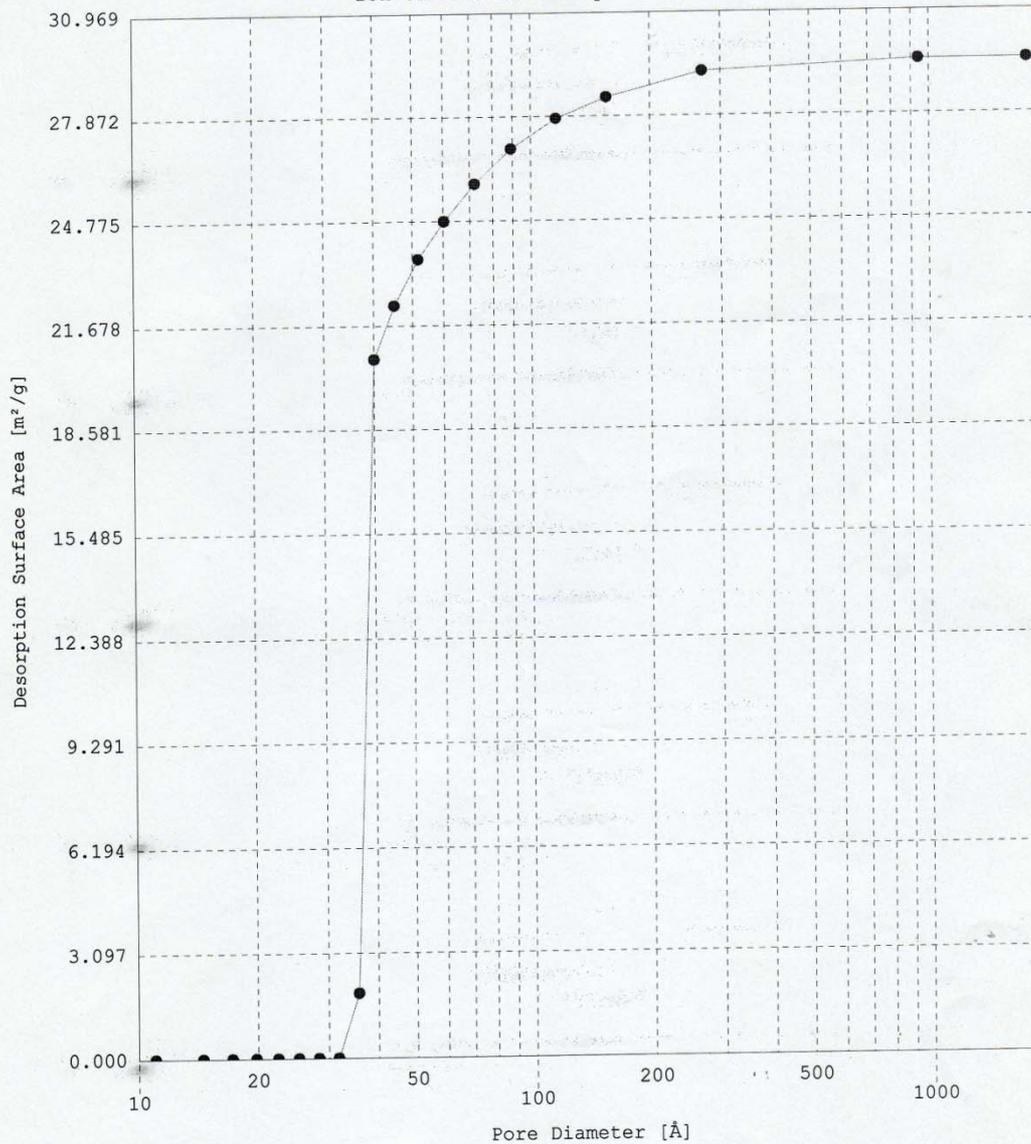
Station ID A

Operator Hammouche

Analysis Time 179.5 min

End of Run

BJH Cumulative Desorption Surface Area



Date: 07/15/2010

Page 1

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	BENpureto			Nova File	
Description				Station ID	A
Comments	avec dégazage			Operator	Hammouche
File Name	bentpureto2010.qnv			Analysis Time	276.9 min
Sample Wt.	1.2450 g	Bath Temp.	77.35 K	End of Run	
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp.			
Xsec. Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time			
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler.	0.100/0.100		
Molecular Wt.	28.0134 g/mol	Equil. Time	60/60 s		

## MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
2.7390e-02	4.6267	4.870E+00
1.3939e-01	6.1192	2.118E+01
2.5829e-01	7.4164	3.757E+01
3.8649e-01	8.9926	5.605E+01
5.0598e-01	10.5425	7.773E+01

Area = 2.322E+01 m<sup>2</sup>/g

Slope = 1.500E+02

Y - Intercept = -4.865E-02

Correlation Coefficient = 0.998612

C = -3.082E+03

Date: 07/15/2010

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID BENpureto

Description

Comments avec dégazage

File Name bentpureto2010.qnv

Sample Wt. 1.2450 g

Adsorbate Nitrogen

Xsec. Area 16.2 Å<sup>2</sup>/molecule

NonIdeality 6.580E-05

Molecular Wt. 28.0134 g/mol

Bath Temp. 77.35 K

Outgas Temp.

Outgas Time

P/Po Toler. 0.100/0.100

Equil. Time 60/60 s

Nova File

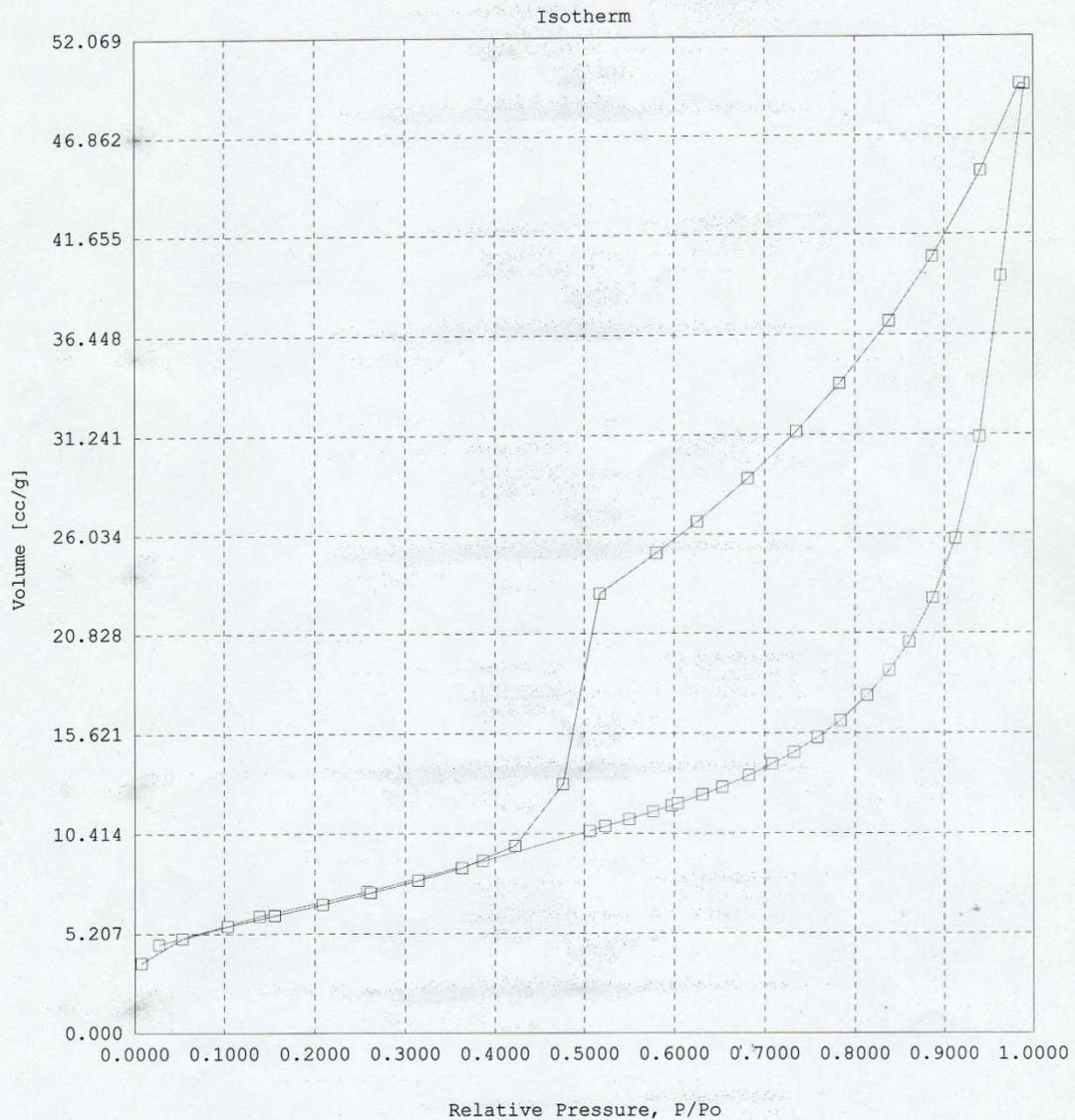
Station ID A

Operator Hammouche

Analysis Time 276.9 min

End of Run

A □ D □



Date: 07/15/2010

Page 1

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	BENpureto			Nova File	
Description				Station ID	A
Comments	avec dégazage			Operator	Hammouche
File Name	bentpureto2010.qnv			Analysis Time	276.9 min
Sample Wt.	1.2450 g	Bath Temp.	77.35 K	End of Run	
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp.			
Xsec. Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time			
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler.	0.100/0.100		
Molecular Wt.	28.0134 g/mol	Equil. Time	60/60 s		

BJH ADSORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

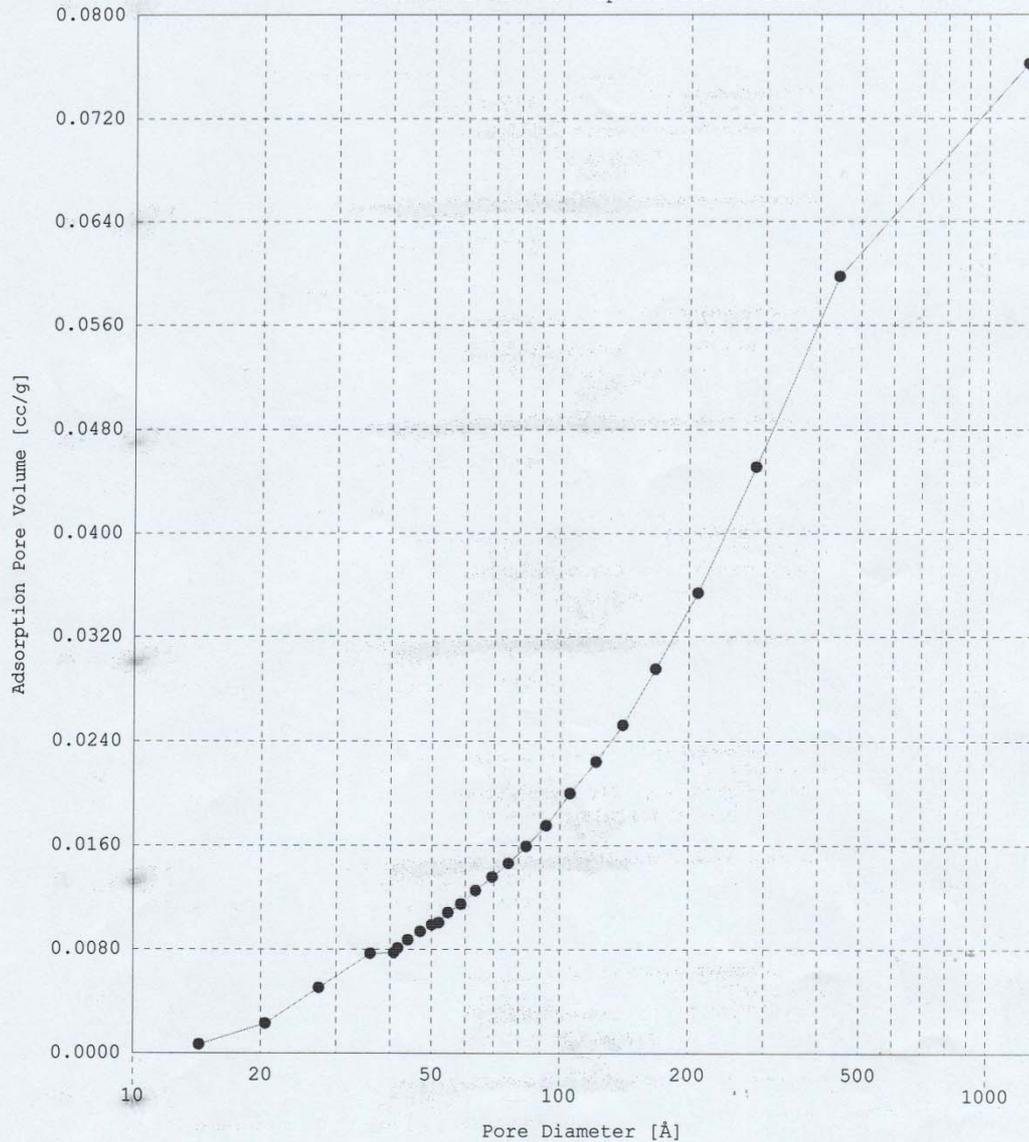
Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m <sup>2</sup> /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m <sup>2</sup> /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m <sup>2</sup> /g]
14.37	6.643E-04	1.849E+00	1.044E-04	2.905E-01	3.398E-03	9.457E+00
20.53	2.287E-03	5.010E+00	2.731E-04	5.321E-01	1.281E-02	2.497E+01
27.32	5.038E-03	9.039E+00	3.600E-04	5.271E-01	2.250E-02	3.294E+01
36.00	7.674E-03	1.197E+01	2.711E-04	3.012E-01	2.233E-02	2.481E+01
40.88	7.725E-03	1.202E+01	1.362E-03	1.332E+00	1.282E-01	1.254E+02
41.77	8.100E-03	1.238E+01	2.161E-04	2.069E-01	2.078E-02	1.990E+01
44.10	8.718E-03	1.294E+01	2.117E-04	1.920E-01	2.149E-02	1.949E+01
47.17	9.357E-03	1.348E+01	1.980E-04	1.679E-01	2.149E-02	1.823E+01
50.18	9.879E-03	1.389E+01	1.872E-04	1.492E-01	2.162E-02	1.723E+01
52.06	1.004E-02	1.402E+01	1.692E-04	1.300E-01	2.028E-02	1.559E+01
54.64	1.080E-02	1.458E+01	1.821E-04	1.333E-01	2.290E-02	1.676E+01
58.64	1.145E-02	1.502E+01	1.680E-04	1.146E-01	2.267E-02	1.546E+01
63.49	1.248E-02	1.567E+01	1.760E-04	1.109E-01	2.571E-02	1.620E+01
69.43	1.352E-02	1.627E+01	1.728E-04	9.954E-02	2.761E-02	1.590E+01
75.80	1.459E-02	1.683E+01	1.598E-04	8.434E-02	2.787E-02	1.471E+01
83.47	1.593E-02	1.748E+01	1.552E-04	7.435E-02	2.979E-02	1.428E+01
92.93	1.751E-02	1.816E+01	1.539E-04	6.623E-02	3.289E-02	1.416E+01
105.73	2.000E-02	1.910E+01	1.623E-04	6.139E-02	3.943E-02	1.492E+01
121.74	2.240E-02	1.988E+01	1.435E-04	4.714E-02	4.015E-02	1.319E+01
140.34	2.522E-02	2.069E+01	1.378E-04	3.927E-02	4.444E-02	1.267E+01
167.42	2.955E-02	2.172E+01	1.285E-04	3.070E-02	4.937E-02	1.180E+01
209.75	3.537E-02	2.283E+01	1.142E-04	2.178E-02	5.489E-02	1.047E+01
285.98	4.511E-02	2.420E+01	9.599E-05	1.343E-02	6.254E-02	8.748E+00
444.57	5.979E-02	2.552E+01	6.807E-05	6.124E-03	6.829E-02	6.144E+00
1238.60	7.620E-02	2.605E+01	1.196E-05	3.861E-04	3.027E-02	9.774E-01

Date: 07/15/2010

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	BENpureto				
Description					
Comments	avec dégazage				
File Name	bentpureto2010.qnv			Nova File	
Sample Wt.	1.2450 g	Bath Temp.	77.35 K	Station ID	A
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp.		Operator	Hammouche
Xsec. Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time		Analysis Time	276.9 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler.	0.100/0.100	End of Run	
Molecular Wt.	28.0134 g/mol	Equil. Time	60/60 s		

BJH Cumulative Adsorption Pore Volume

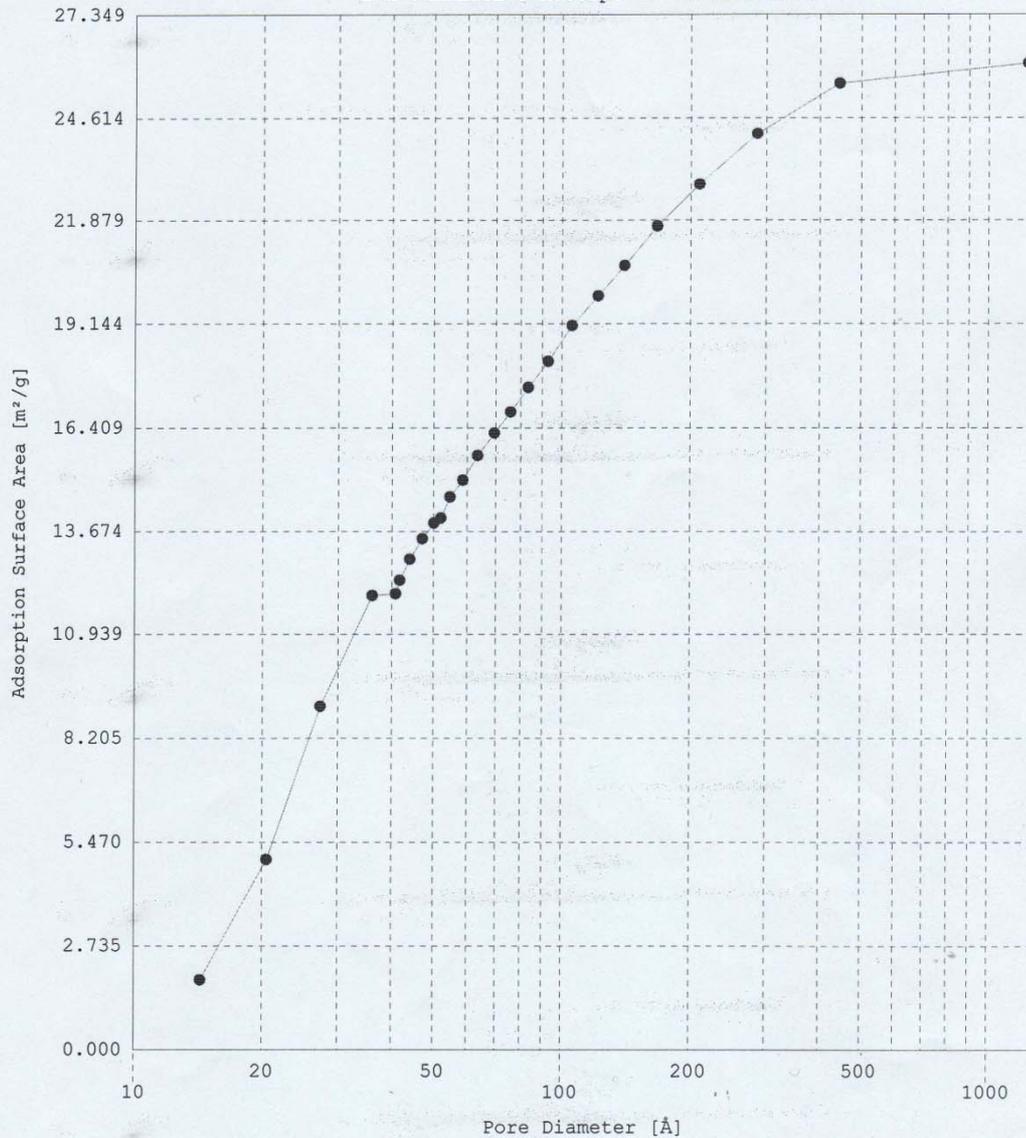


Date: 07/15/2010

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	BENpureto		Nova File		
Description			Station ID	A	
Comments	avec dégazage		Operator	Hammouche	
File Name	bentpureto2010.qnv	Bath Temp.	77.35 K	Analysis Time	276.9 min
Sample Wt.	1.2450 g	Outgas Temp.		End of Run	
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Time			
Xsec. Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Equil. Time	60/60 s		
NonIdeality	6.580E-05				
Molecular Wt.	28.0134 g/mol				

BJH Cumulative Adsorption Surface Area



Date: 07/15/2010

Page 1

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	BENpureto			Nova File	
Description	avec dégazage			Station ID	A
Comments	bentpureto2010.qnv			Operator	Hammouche
File Name	1.2450 g	Bath Temp.	77.35 K	Analysis Time	276.9 min
Sample Wt.	Nitrogen	Outgas Temp.		End of Run	
Adsorbate	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time			
Xsec. Area	6.580E-05	P/Po Toler.	0.100/0.100		
NonIdeality	28.0134 g/mol	Equil. Time	60/60 s		
Molecular Wt.					

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

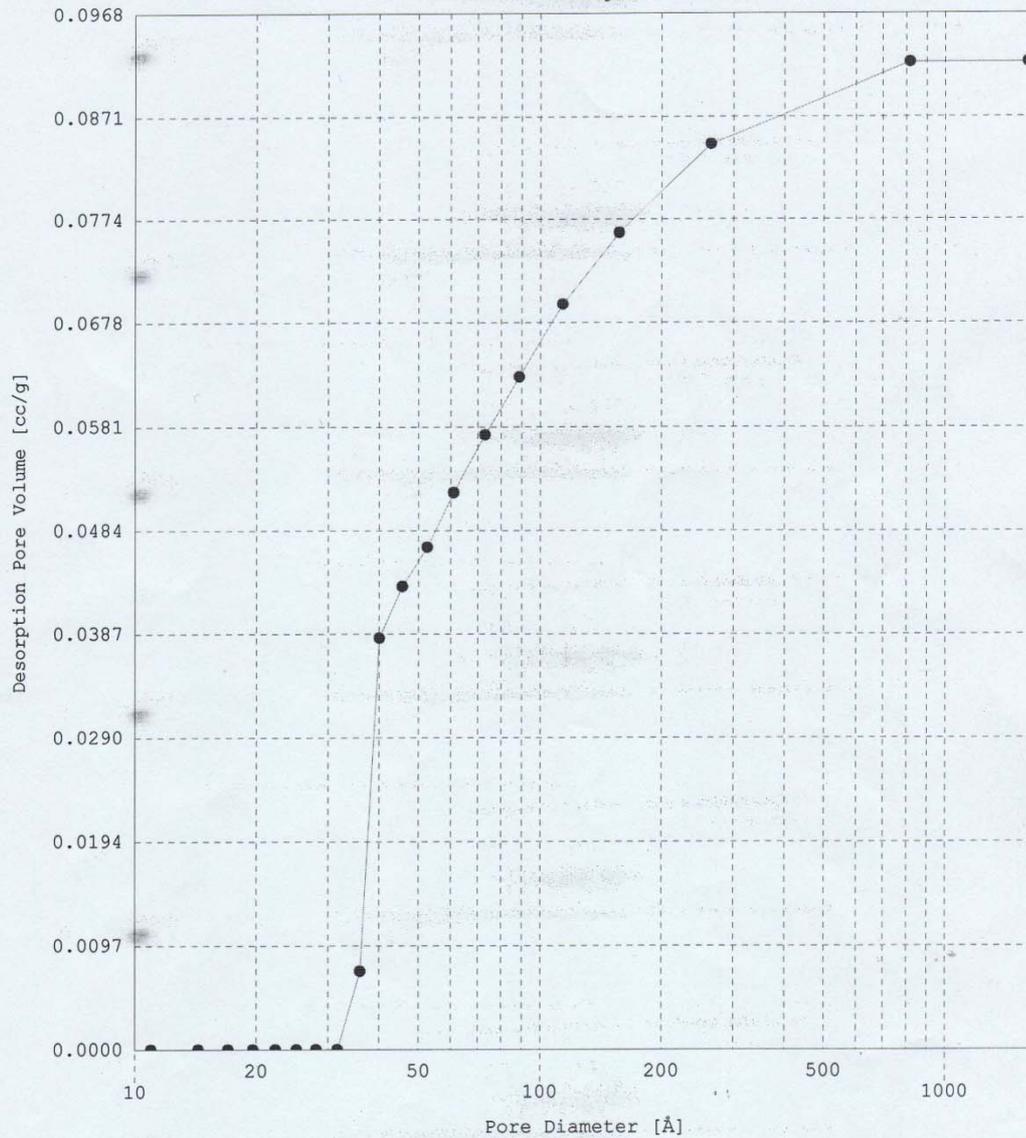
Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m <sup>2</sup> /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m <sup>2</sup> /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m <sup>2</sup> /g]
10.99	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
14.41	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
17.08	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
19.67	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
22.33	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
25.16	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
28.11	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
31.68	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
35.93	7.324E-03	8.154E+00	1.683E-03	1.873E+00	1.391E-01	1.548E+02
40.06	3.836E-02	3.914E+01	7.932E-03	7.920E+00	7.312E-01	7.300E+02
45.64	4.318E-02	4.336E+01	6.649E-04	5.827E-01	6.973E-02	6.111E+01
52.54	4.686E-02	4.616E+01	5.617E-04	4.276E-01	6.786E-02	5.167E+01
61.02	5.193E-02	4.949E+01	4.875E-04	3.196E-01	6.833E-02	4.479E+01
73.05	5.734E-02	5.245E+01	3.957E-04	2.166E-01	6.636E-02	3.634E+01
88.78	6.276E-02	5.489E+01	3.046E-04	1.373E-01	6.207E-02	2.797E+01
113.85	6.951E-02	5.726E+01	2.086E-04	7.328E-02	5.431E-02	1.908E+01
156.90	7.619E-02	5.897E+01	1.245E-04	3.173E-02	4.452E-02	1.135E+01
264.43	8.454E-02	6.023E+01	5.171E-05	7.823E-03	3.048E-02	4.611E+00
817.82	9.220E-02	6.060E+01	8.108E-06	3.966E-04	1.338E-02	6.545E-01
1607.66	9.220E-02	6.060E+01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00

Date: 07/15/2010

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	BENpureto			Nova File	
Description				Station ID	A
Comments	avec dégazage			Operator	Hammouche
File Name	bentpureto2010.qnv			Analysis Time	276.9 min
Sample Wt.	1.2450 g	Bath Temp.	77.35 K	End of Run	
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp.			
Xsec. Area	16.2 Å <sup>2</sup> /molecule	Outgas Time			
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler.	0.100/0.100		
Molecular Wt.	28.0134 g/mol	Equil. Time	60/60 s		

BJH Cumulative Desorption Pore Volume



Date: 07/15/2010

Quantachrome Instruments  
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report  
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID BENpureto

Description

Comments avec dégazage

File Name bentpureto2010.qnv

Sample Wt. 1.2450 g

Bath Temp. 77.35 K

Nova File

Station ID A

Adsorbate Nitrogen

Outgas Temp.

Operator Hammouche

Xsec. Area 16.2 Å<sup>2</sup>/molecule

Outgas Time

Analysis Time 276.9 min

NonIdeality 6.580E-05

P/Po Toler. 0.100/0.100

End of Run

Molecular Wt. 28.0134 g/mol

Equil. Time 60/60 s

BJH Cumulative Desorption Surface Area

