



جامعة بجاية
Tasdawit n'Bgayet
Université de Béjaïa

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira – Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

En vue d'obtention du diplôme de Master II
En Génie des Procédés
Option : Génie de l'environnement

Thème

**Elimination du Chrome (VI) et du
Naphtalène par adsorption sur la bentonite**

Présenté par :

M^{elle} : BOUKRIZA Sonia

M^{elle} : CHEMACHE Yasmina

Soutenu devant le jury composé de :

M^r : BOUKEROUI. A

M^{me} : TAKOURABET .L

M^r : MOUSSACEB. K

M^{elle} : BELLACHE.D

U.A.M, Bejaia

U.A.M, Bejaia

U.A.M, Bejaia

Président

Examinatrice

Promoteur

Co-Promotrice

2013/2014

Remerciements

Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier très profondément Mr. MOUSSACEB ainsi que M^{elle} BELLACHE de nous avoir encadré, conseillé et de nous avoir permis de travailler dans un cadre très agréable, nous vous sommes infiniment reconnaissantes.

Nous remercions les membres du jury d'avoir évaluer notre travail.

Nous remercions profondément tous les enseignants du département de génie des procédés qui nous ont donné de leurs savoir et nous ont soutenu tout au long de notre cursus.

Nous remercions M^{me} TAKOURABET, M^{me} BRADAI, M^{me} BENAMOR et messieurs MAMMASSE de l'université de Bejaïa soient aussi remerciés pour leurs contributions dans la réalisation de notre mémoire.

Nous remercions particulièrement : Mr. ALOT, Mr. YAHYOUI, Mr. SAIGH, Mr. RAMDHANI et Mr. allili ainsi que tous les opérateurs de SONATRACH.

Enfin, nos remerciements s'adressent à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je tiens à dédier ce modeste travail :

Avant tout, à la lumière de ma vie, la source de mon bonheur et le guide, de mon chemin, tendre et merveilleux patients, mes parents qui m'ont vraiment soutenus tout au long de mon existence, et continué en avant et ne jamais revenir en arrière et qui savent garder le sourire dans les moments durs.

A ma très chère sœur Sabrina, son mari Abdenour et ma nièce Iman

A mes sœurs *Dalila* et *Kahina*

A mes frères *Kamel* et *Lyes*

A toute la famille *BOUKRIZA*

A ma collègue *Yasmina* et toute sa famille

A mes chers amis : *AMEL, MOUNA, FARIDA* et *FOUZIA*.

SONIA



Dédicace

Je tiens à dédier ce modeste travail :

Avant tout, à la lumière de ma vie, la source de mon bonheur et le guide, de mon chemin, tendre et merveilleux patients, mes parents qui m'ont vraiment soutenus tout au long de mon existence, et continué en avant et ne jamais revenir en arrière et qui savent garder le sourire dans les moments durs.

A mes très chers frères *Karim* et *Lounis*

A ma très chère sœur *Soraya*

A ma très chère sœur *Fadila* et son époux *Youcef* et leurs enfants *Yanes* et *nihal*

A toute la famille *Chemache*

A mon fiancé *Doudi* et toute sa famille

A ma collègue *Sonia* et toute sa famille

A mes chers amies : *Nawel, Sara, Nissa, Sammou et Fuzia*

YASMINA



Liste des symboles et abréviations

A : Pouvoir d'Adsorption
As : le l'arsenic
ASTM: American Society for Testing and Materials
BET : Brunauer, Emmett et Teller
C : Calcite
C : Colloïdalité
C : Constante caractéristique du système gaz-solide
C : une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g)
Ccor : Conductanc
CE : Conductivité électrique
Ce : la concentration à l'équilibre du composé adsorbable
CIRC : centre international de recherche sur le cancer
CN : Cyanure
CNTP : Condition Normal de Température et de Pression
DCO : Demande chimique en oxygène
Dhkl : Distance interfeuillet A°
DRX : Diffraction des Rayons X
E : Taux d'Elimination
E1: Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide
EL: Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée
ERI : Eaux de ruissellement industriel
H : Taux d'Humidité
H : hydrogène
HC : Un hydrocarbure
IG : Indice de Gonflement
IRTF : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
K₂Cr₂O₇ : dichromate de potassium
Kd : est la constante de vitesse (mg/ g.min^{-1/2})
Kf et **n**: paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement
LTMGP : Laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés
M : Montmorillonite
meq : milliéquivalents
MES: Matières en suspension
Mn : le Manganèse
MOX : matière organique oxydable
N : Nombre d'Avogadro
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
P₀ : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience
pH PCN : pH de Point de Charge Nulle
PT : Phosphore total
Q : Quartz
Qe : la quantité adsorbée sur un solide à l'équilibre
qm : quantité maximale adsorbable (mg.g⁻¹)
S_{BET} : La surface spécifique du solide
Se : le sélénium
STP : Condition Standards de Température et de Pression

TH : Titre Hydrotimétrique

Ti : le titane

UE : l'union européenne

US-EPA : groupe d'experts de l'agence de protection de l'environnement des Etats –Unis

V : le vanadium

V_{ads} : Volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression p

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant

V_m : Volume molaire de l'azote

Zn : le zinc

Γ : excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface

λ : Longueur d'onde

σ : tension superficielle (énergie accumulée en surface)

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	---

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. GENERALITES SUR LA POLLUTION DES EAUX.....	3
I.1.1. Définition de la pollution.....	3
I.1.2. Définition de la pollution des eaux.....	3
I.1.3. Origine des polluants et types de pollutions industrielles	4
I.1.3.1. Pollution physique	4
I.1.3.2. Pollution microbiologique	5
I.1.3.3. Pollution chimique.....	5
I.1.3.3.1. Pollution organique	5
I.1.3.3.1.1. Hydrocarbures	5
I.1.3.3.1.1.1. Définition.....	5
I.1.3.3.1.1.2. Composition chimique des produits pétroliers	5
I.1.3.3.1.1.3. Classification	6
I.1.3.3.1.2. Naphtalène :	7
I.1.3.3.1.2.1. Les propriétés physico-chimiques du naphtalène.....	7
I.1.3.3.1.2.2. Utilisations.....	8
I.1.3.3.1.2.3. Origine et fabrication.....	8
I.1.3.3.1.2.4. Dégradation du naphtalène	9
I.1.3.3.1.2.5. Toxicité du naphtalène	9
I.1.3.3.2. Pollution minérale	10
I.1.3.3.2.1. Définition des métaux lourds.....	10
I.1.3.3.2.1.1. Chrome	10
I.1.3.3.2.1.1.1. Rappel sur la chimie du chrome	10
I.1.3.3.2.1.1.2. Propriétés physico-chimiques du chrome.....	11

I.1.3.3.2.1.1.3. Spéciation et toxicité du chrome (Cr).....	12
A- Les différentes formes chimiques et leurs usages.....	12
B- Sa présence dans l'environnement	13
C- Effets sur la santé.....	14
I.2. ADSORPTION.....	14
I.2.1. Définition de l'adsorption.....	14
I.2.1.1.Adsorption physique (ou physisorption)	14
I.2.1.2.Adsorption chimique (ou chimisorption)	15
I.2.2. Mécanisme d'adsorption	15
I.2.3. Facteurs influents l'adsorption	16
I.2.4. Isothermes d'adsorption	17
I.2.4.1. Classification et modélisation des isothermes	17
I.2.4.1.1. Principaux types d'isothermes	17
I.2.4.1.2. Modèles d'isothermes	20
I.2.4.1.2.1. Isotherme de Langmuir.....	21
I.2.4.1.2.2. Isotherme de Freundlich	22
I.2.4.1.2.3. Autres modèles	23
I.2.5. Cinétiques d'adsorption.....	23
I.2.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	23
I.2.5.2. Modèle de pseudo-second ordre	24
I.2.5.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire	24
I.3. LES ARGILES	24
I.3.1. Bentonite.....	25
I.3.1.1. Les montmorillonites.....	26
I.3.1.2. Microstructure de la bentonite.....	26
I.3.1.3. Caractéristiques physiques des montmorillonites	27
I.3.1.3.1. La capacité d'échange cationique (CEC)	27
I.3.1.3.2. La surface spécifique.....	28
I.3.1.3.3. Phénomènes de gonflement.....	28
I.3.1.3.4. Colloïdalité	29
I.3.1.4. Propriété de la bentonite	29
I.3.1.5. Utilisation de la bentonite.....	30
I.3.2. Argiles modifiées.....	30

I.3.2.1. Famille des complexes organo-argileux	30
I.3.2.2. Famille des complexes inorgano-argileux	31
I.3.2.3. Famille des complexes inorgano-organo-argileux	31
I.3.2.4. Définition de l'EDTA	32

Chapitre II: PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES D'ANALYSE

II.1. Caracterisation physico-chimiques des eaux de purge.....	33
II.1.1. Echantillonnage	33
II.1.2. Technique d'analyse.....	34
II.1.2.1. Méthodes titrimétriques	35
II.1.2.2. Spectrophotométrie UV-Visible.....	36
II.2. Modification de la bentonite	37
II.3. CARACTERISATION DE LA BENTONITE	37
II.3.1. Taux d'humidité	37
II.3.2. Indice de gonflement (IG)	38
II.3.3. Densité apparente	38
II.3.4. Détermination du pH	38
II.3.5. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN}).....	38
II.3.6. Colloïdalité	39
II.3.7. Détermination du pouvoir d'adsorption de la bentonite	39
II.3.8. Capacité d'échange cationique (CEC)	39
II.3.9. Détermination de la composition chimique par la fluorescence X	40
II.3.10. Détermination de la composition minéralogique de la bentonite par la Diffraction des Rayons X (DRX)	40
II.3.11. Caractéristiques des liaisons chimiques existant dans la bentonite avec la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	42
II.3.12. Méthode de B.E.T	43
II.4. TRAITEMENT PAR ADSORPTION	45
II.4.1. Protocole expérimentale d'adsorption.....	45
II.4.2. Calcul des quantités adsorbées	46
II.4.3. Détermination du taux d'élimination des métaux (%E).....	46

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX DE PURGE	47
III.1.1. Paramètres physico-chimiques des eaux de purge	47
III.1.1.1. Le pH.....	47
III.1.1.2. Température	48
III.1.1.3. Turbidité.....	49
III.1.1.4. Conductivité (CE)	50
III.1.1.5. Titre hydrotimétrique (TH)	51
III.1.1.6. Demande chimique en oxygène (DCO)	51
III.1.1.7. Teneur en chlorures	52
III.1.1.8. Teneurs en ions des sulfates (SO_4^{2-}).....	53
III.1.1.9. Teneurs en ions chrome(IV).....	54
III.1.1.10. Teneurs en naphthalène.....	54
III.1.2. L'analyse par la spectrophotométrie infrarouge (IR).....	55
III.2. CARACTERISATION DE LA BENTONITE.....	57
III.2.1. Quelques caractéristiques de la bentonite activée	57
III.2.2. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN})	58
III.2.3. Capacité d'échange cationique (CEC)	58
III.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la Bentonite activée et modifié	61
III.2.5. Analyses chimiques.....	62
III.2.6. Analyse par spectroscopie IRTF	63
III.2.7. Mesures texturales (Méthode BET)	64
III.2.7.1. Isothermes d'adsorption d'azote à 77 °K.	64
III.2.7.2. Détermination de la surface spécifique	65
III.2.7.3. Détermination du volume poreux total.....	67
III.3. RESULTATS DES TESTS D'ADSORPTION	68
III.3.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du chrome et du naphthalène.....	68
III.3.1.1. Influence du temps de contact sur la quantité adsorbé.....	68
III.3.1.2. Influence de l'agitation sur la quantité adsorbée	69
III.3.1.3. Influence de la masse d'adsorbant.....	71
III.3.1.4. Influence de la température	72

III.3.1.5. Influence du pH de la solution sur la quantité adsorbée.....	72
III.3.2. Isothermes d'adsorption	73
III.3.2.1. Type d'isotherme d'adsorption	73
III.3.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	74
III.3.2.2.1. Modèle de Langmuir	75
III.3.2.2.2. Modèle de Freundlich.....	76
III.3.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	79
III.3.2.3.1. Modèle cinétique du premier et second ordre	79
III.1.3.2.4.2. Modèle de diffusion interne ou intra particulaire	84
CONCLUSION	85

Liste des figures

Figure I.1. Composition d'un pétrole brut et relation point d'ébullition / masse molaire/structure.....	6
Figure I.2. Diagramme potentiel- pH du chrome (solution 10^{-2} M).....	11
Figure I.3. Les différentes structures du chrome hexavalent	12
Figure I.4. Diagramme de prédominance de la distribution relative de différentes espèces du chrome hexavalent dans l'eau en fonction du pH.	13
Figure I.5. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain :.....	15
Figure I.6. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.	17
Figure I.7. Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC.	19
Figure I.8. Représentation schématique d'un feuillit de Smectite.	24
Figure I.9. Structure multi échelle de la montmorillonite.	26
Figure II.1. Vue de points d'échantillonnage-site quatre chemin Bejaia des cuves de pétrole	33
Figure II.2. Le principe de la spectrophotométrie UV-Visible.....	35
Figure II.3. Illustration de la loi de Bragge et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)	40
Figure II.4. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge	42
Figure II.5. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption.....	44
Figure III.1. Variation du pH en fonction du temps de prélèvement des quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9 et 4F5.	48
Figure III.2. Variation de la température en fonction du temps de prélèvement pour les quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9 et 4F9.	48
Figure III.3. Variation de la turbidité en fonction du temps pour les quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9, et 4F5.	48
Figure III.4. Variation de la conductivité en fonction du temps de prélèvement des quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9 et 4F5.	50
Figure III.5. Variation de TH en fonction du temps de prélèvement pour les quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9 et 4F5.	51

Figure III.6. Variation de la DCO en fonction du temps de prélèvement pour les quatre bacs.	52
Figure III.7. Variation de la concentration en chlorures des eaux de purge en fonction du temps pour les quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9 et 4F5.	52
Figure III.8. Variation des teneurs en ions de sulfate en fonction du temps de prélèvement pour les quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9 et 4F5.	53
Figure III.9. Variation de la teneur en Chrome(VI) des eaux de purge en fonction de temps pour les quatre bacs 4A7, 4A8, 4C9 et 4F5.	54
Figure III.10. Variation de la teneur en naphtalène des eaux de purge en fonction du temps pour les bacs 4A7, 4A8, 4C9 et 4F5.	54
Figure III.11. Spectres IR des échantillons d'eau de purge pour les quatre bacs.	55
Figure III.12. Détermination du pH_{PCN} pour la bentonite : ($[KNO_3] = 0,1 M ; m_A = 3 g/L ; (t=24h)$).....	57
Figure III.13. Tracé de la conductance en fonction du volume de $MgSO_4$	58
Figure III. 14. Tracé de la conductance corrigée en fonction du volume de $MgSO_4$ pour les deux bentonites.....	59
Figure III.15. Diffractogrammes des rayons X de la bentonite activée et modifiée.....	60
Figure III.16. Spectre infrarouge de la bentonite.....	62
Figure III.17. Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote sur les deux bentonites.	64
Figure III.18. Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77 °K sur la bentonite.	65
Figure III.19. Evolution de la quantité du chrome et du naphtalène adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes concentrations, ($m=1g/l ; C_i$ (chrome)=1,375mg/l, C_i (naphtalène)=2,95mg/l ; $w = 400 tr/min$).	68
Figure III.20. Evolution de la quantité de Cr(VI) et de naphtalène adsorbée en fonction de l'agitation, ($m=1g/l ; C_i$ (chrome)=1,375mg/l ; C_i (naphtalène) =2,95mg/l; $w=400 tr/min$)... ..	69
Figure III.21. Evolution du taux d'élimination du chrome et du naphtalène en fonction de la masse sur les deux bentonites, (C_i (chrome)=1,375mg/l ; C_i (naphtalène)=2,95mg/l ; $w=400 tr/min$).....	70
Figure III.22. Variation de la quantité du chrome et du naphtalène adsorbée en fonction de la température ($m=1g/l, w=400tr/min, C_i$ (Cr(VI))=1,375 mg/l, C_i (naphtalène) =2,95mg/l).....	71
Figure III.23. Variation de la quantité adsorbée du chrome et du naphtalène en fonction du pH.....	72
Figure III.24. Isotherme d'adsorption du chrome et du naphtalène par les deux adsorbants à 45°C.....	73
Figure III.25. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour les deux bentonites à $T = 45^\circ C$, ($m = 4g/l ; C_i$ (chrome) = 1,375mg/l; $C_{i(naphtalène)}=2,95mg/l w = 400 tr/min$)	74

Figure III.26. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich pour les deux bentonites à $T = 45^{\circ}\text{C}$, ($m = 4 \text{ g/l}$; C (naphtalène) = $2,95 \text{ mg/l}$; C (Cr (VI)) = $0,136\text{mg/l}$ $w = 400 \text{ tr/min}$).....	76
Figure III.27. Tracé théorique des isothermes pour le chrome sur les deux adsorbants testés à $T = 45^{\circ}\text{C}$, ($m = 0,4 \text{ g}$, C_i (chrome) $1,375= \text{ mg/l}$; $w = 400 \text{ tr/min}$).....	77
Figure III.28. Tracé théorique des isothermes pour le naphtalène sur les deux adsorbants testés à $T = 45^{\circ}\text{C}$, ($m = 0,4\text{g}$, $C_i=2,95\text{mg/l}$; $w = 400 \text{ tr/min}$; $\text{pH} = 4,5$).....	78
Figure III.29. Représentation graphique selon le modèle du pseudo premier ordre pour le chrome sur les deux adsorbants à $T = 45^{\circ}\text{C}$	79
Figure III.30. Représentation graphique selon le modèle du pseudo premier ordre pour le naphtalène sur les deux adsorbants à $T = 45^{\circ}\text{C}$	79
Figure III.31. Représentation graphique selon le modèle du pseudo second ordre pour le chrome sur les deux adsorbants à $T = 45^{\circ}\text{C}$	80
Figure III.32. Représentation graphique selon le modèle du pseudo second ordre pour le naphtalène sur les deux adsorbants à $T = 45^{\circ}\text{C}$	80
Figure III.33. Représentation graphique selon le modèle intraparticulaire pour les différentes concentrations pour le chrome sur les deux bentonitesà 45°C	84
Figure III.34. Représentation graphique selon le modèle intraparticulaire pour les différentes concentrations pour naphtalène sur les deux bentonitesà 45°C	84

Liste des tableaux

Tableau I.1. Familles chimiques des hydrocarbures	6
Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques du naphthalène.....	7
Tableau I.3. Caractéristiques des deux types d'adsorptions.....	14
Tableau I.4. Caractéristiques générales de l'EDTA et son principal composé d'après la Commission européenne (2004).....	31
Tableau II.1. Analyse physico-chimique des eaux de purge.....	34
Tableau III.1. Attribution des bandes caractéristiques de l'IRTF des échantillons d'eau de purge. ...	55
Tableau III.2. Quelques caractéristiques de la bentonite activée.....	56
Tableau III.3. Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses	61
Tableau III.4. Distances inter-réticulaires et angles de diffraction de la phase montmorillonitique de la bentonite activée.....	61
Tableau III.5. Résultat d'analyse chimique de la bentonite activée et modifiée.	61
Tableau III.6. Bandes d'absorption IR des bentonites: activée et modifiée par l'EDTA (0,05M).....	62
Tableau III.7. Données du modèle BET pour la bentonite	65
Tableau II.8. Equations des différents modèles testés	73
Tableau III.9. Valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir pour le chrome	74
Tableau III.10. Valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir pour le naphthalène.....	74
Tableau III.11. Valeurs des constantes de Freundlich.....	76
Tableau III.12. Constantes de vitesse k et quantités adsorbées à l'équilibre ($q_{e\text{ cal}}$) du chrome sur les deux adsorbant des modèles cinétiques premiers et seconds ordres.....	81
Tableau III.13. Constantes de vitesse k et quantités adsorbées à l'équilibre ($q_{e\text{ cal}}$) du naphthalène sur les deux adsorbant des modèles cinétiques premiers et seconds ordres.	82
Tableau III.14. Constantes de vitesse du modèle de diffusion intraparticulaire obtenues à différentes concentrations initiale en chrome et en naphthalène pour les différents adsorbants.....	84

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau [1].

Pour le grand public, un effluent industriel est obligatoirement pollué et dangereux. Chaque année et d'après notre ministère de l'environnement plus de 100 million de m³ d'eaux usées contenant des effluents ont été rejetées dans l'environnement en Algérie. Le danger réside dans leur accumulation dont résultent des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé de l'homme [2].

La pollution des eaux par les métaux lourds et les hydrocarbures suscite actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Ce fait conduit à recourir à des critères plus adaptés pour la protection des populations exposées à une contamination par ces espèces, donc il est important de rechercher des moyens d'épuration sévères des eaux avant leur rejet dans le milieu naturel [3].

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que la bentonite [2].

Pour une bonne préservation du milieu récepteur, nous essayons au cours de ce travail, d'apprécier le degré de pollution de l'eau de purge des cuves de pétrole sise à quatre chemin Bejaia par l'analyse de différents paramètres de caractérisation de ces derniers. Puis on propose de tester l'efficacité du traitement par adsorption sur bentonite des échantillons d'eau de purge fortement chargées en métaux lourds et en hydrocarbures.

Notre mémoire est articulé autour de trois grands chapitres :

Le premier chapitre concerne une synthèse bibliographique, essentiellement sur trois parties :

- ❖ La première partie rassemble des généralités sur la pollution minérale et organique des eaux et un aperçu général sur les hydrocarbures et les métaux lourds.
- ❖ La deuxième partie sera consacrée à la présentation du phénomène d'adsorption.
- ❖ Et on donne dans la troisième partie un aperçu général sur les argiles et la bentonite en particulier.

Le second chapitre décrit les techniques expérimentales mises en œuvre, ainsi que la caractérisation de l'adsorbant par différentes techniques d'analyses : DRX, FX, IFTF, et BET.

Le troisième chapitre fera l'objet des résultats et discussions.

Enfin, nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale relatant les principaux résultats obtenus dans cette étude.

CHAPITRE I
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. GENERALITES SUR LA POLLUTION DES EAUX

I.1.1. Définition de la pollution

Le terme pollution peut être défini comme « une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergies, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes» [4].

I.1.2. Définition de la pollution des eaux

Il s'agit de toute introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore terrestre et aquatique, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation normale des eaux [5]. La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie aussi comme la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physique, chimique et biologique; par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques et les déchets industriels.

D'après toutes ces définitions, on distingue que la pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques.

Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différentes complexes et par les propriétés physico-chimiques de l'eau.

Ces substances polluantes peuvent avoir différentes origines à savoir:

- ❖ Urbaine (activités domestiques; eaux d'égout, eaux de cuisine...etc.) ;
- ❖ Agricole (engrais, pesticides) ;
- ❖ Industrielle (chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...etc.) ;
- ❖ Ancienne décharge [6].

La pollution est directement liée aux activités industrielles et agricoles. Nous nous intéressons aux rejets liquides transportés par l'eau, appelés couramment les eaux résiduaires industrielles transportant en général divers produits hautement toxiques avec des taux très élevés [6].

I.1.3. Origine des polluants et types de pollutions industrielles

Les eaux résiduaires industrielles sont spécifiques par leurs volumes et leurs compositions. On distingue trois types de pollution :

I.1.3.1. Pollution physique

C'est une pollution due aux agents physiques (tout élément solide entraîné par l'eau), elle est d'origine domestique, essentiellement industrielle et on peut la répartir en trois classes: mécanique, thermique et radioactive [7-8].

❖ Pollution mécanique

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les eaux résiduaires industrielles (ERI), ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont des éléments grossiers, du sable ou des matières en suspension (MES).

❖ Pollution thermique

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries...); ont une température de l'ordre de (70 à 80) °C. Elle diminue jusqu' à (40 à 45) °C lorsqu'elle contacte les eaux des milieux aquatiques entraînant un réchauffement de l'eau, qui influe sur la solubilité de l'oxygène. En outre tout changement de température cause des effets significatifs sur la survie des organismes aquatiques. Un abaissement important de température ralenti la plupart des réactions chimiques vitales voire les arrêter. Au contraire, des augmentations de température peuvent tuer certaines espèces, mais également favorise le développement d'autres organismes causant ainsi un déséquilibre écologique [9].

❖ Pollution radioactive

C'est la pollution occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouvent leurs sources dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ces formes (installations et centrales d'exploitation de mine d'uranium, traitement des déchets radioactifs). Les éléments radioactifs s'incorporent dans les molécules des organismes vivants. Plus on s'élève dans la chaîne alimentaire plus les organismes sont sensibles aux rayonnements [7-9].

I.1.3.2. Pollution microbiologique

L'eau peut contenir des microorganismes pathogènes (virus, bactéries, parasites), ils sont dangereux pour la santé humaine et limitent donc les usages que l'on peut faire de l'eau (industrie, utilisation domestique...etc.) [10].

I.1.3.3. Pollution chimique

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle. La pollution chimique des eaux est regroupée dans deux catégories :

- ❖ Organiques (hydrocarbures, pesticides, détergents, phénols...etc.) ;
- ❖ Minérales (métaux lourds, cyanure, azote, phosphore...etc.).

I.1.3.3.1. Pollution organique

C'est les effluents chargés de matières organiques fermentescibles (biodégradables), fournis par les industries alimentaires et agroalimentaires (laiteries, abattoirs, sucreries...). Ils provoquent une consommation d'oxygène dissous de ces eaux, entraînant la mort des poissons et le développement (dépôts de matières organiques au fonds des rivières) de fermentation anaérobie (putréfaction) [9].

I.1.3.3.1.1. Hydrocarbures

La pollution par les hydrocarbures résulte de plusieurs activités liées à l'extraction du pétrole, à son transport et en aval à l'utilisation de produits finis (carburants et lubrifiants), ainsi qu'aux rejets effectués par les navires (marées noires). Les effets des hydrocarbures dans le milieu marin sont considérables, ils dépendent largement de leur composition. En fait leurs activités peuvent s'exercer selon plusieurs modalités très différentes [11-7].

I.1.3.3.1.1.1. Définition

Un hydrocarbure (HC) est une huile naturelle combustible contenant exclusivement des atomes de carbones (C) et d'hydrogènes (H), de couleur très foncée, doué d'une odeur caractéristique plus ou moins prononcée, et d'une densité de 0,7 à 0,95. Ils possèdent en conséquence une formule de type C_nH_m , où n et m sont deux entiers naturels [12].

I.1.3.3.1.1.2. Composition chimique des produits pétroliers

Le pétrole est un mélange complexe majoritairement constitué d'hydrocarbures (93 à 99 % (m/m)) mais également de composés organiques soufrés (0,01 à 6 % (m/m)), azotés (0,05 à 0,5 % (m/m)), oxygénés (0,1 à 0,5 % (m/m)) et de certains métaux (0,005 à 0,15 % (m/m)), tels que le nickel et le vanadium. Il est composé d'un continuum de molécules hydrocarbonées pouvant comporter de quelques unités à plus d'une centaine d'atome de carbone [13].

La Figure I.1, représente la composition des pétroles bruts en fonction de la température d'ébullition et de la masse molaire. La masse molaire est estimée à partir du nombre d'atomes de carbone sur la base de la formule brute des paraffines C_nH_{2n+2} (alcanes) [13].

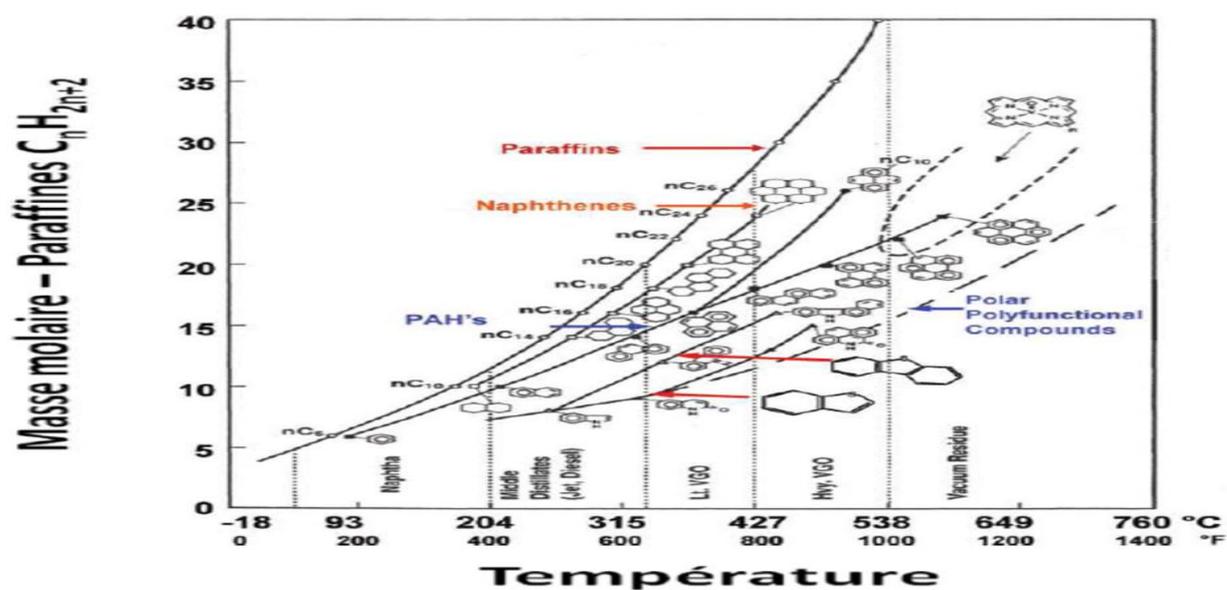


Figure I.1. Composition d'un pétrole brut et relation point d'ébullition / masse molaire/structure [13]

I.1.3.3.1.3. Classification

- **Les hydrocarbures aliphatiques saturés :** Ce sont des composés à chaînes ouvertes linéaires ou ramifiées de formule générales C_nH_{2n+2} . Leur nom vient du grec « aleiphar » qui signifie huile ou graisse. Cette nomenclature vient du fait que les graisses sont des composés à chaîne ouverte [14].
- **Les hydrocarbures aliphatiques insaturés :** oléfines (alcènes) qui ne se rencontrent pas ou très peu dans le pétrole brut du fait de leur réactivité. Cependant, les oléfines peuvent être produites lors des procédés de raffinage et notamment lors de procédés de conversion des coupes lourdes [14].
- **Les hydrocarbures aliphatiques cycliques saturés:** naphthènes qui sont des cycles carbonés de 5 ou 6 atomes pouvant comporter un ou plusieurs cycles et des chaînes ramifiées [14].
- **Les hydrocarbures aromatiques:** composés cycliques polyinsaturés présents en forte quantité dans les coupes les plus lourdes. Ils peuvent contenir un ou plusieurs cycles aromatiques et/ou naphténiques et/ou des chaînes ramifiées (alcanes) [15].

Une distinction des hydrocarbures par familles chimiques peut être effectuée en fonction du degré d'insaturations de la structure des molécules comme illustré le tableau I.1.

Tableau I.1. Familles chimiques des hydrocarbures

Familles	N- paraffines	Iso-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques
Formules	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-8k}

n : nombre d'atomes de carbones

k : nombre d'insaturations [15].

I.1.3.3.1.2. Naphtalène

Le naphtalène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) à deux cycles benzéniques. C'est le composé le plus volatil et le moins lourds de cette famille chimique. Le centre international de recherche sur le cancer(CIRC) a classé le naphtalène dans le groupe 2B «cancérogène possible». Cette conclusion est semblable à celle à la quelle a abouti en septembre 2004 un groupe d'experts de l'agence de protection de l'environnement des Etats – Unis (US-EPA). Le naphtalène est classé cancérogène de catégorie 3 (CIRC.3) par l'union européenne (UE). Il n'est pas mutagène.

Le naphtalène doit être considéré au plan sanitaire pour sa toxicité propre mais également en tant qu'indicateur de l'impact de diverses sources (combustion, pollution du sol, ...) susceptible d'émettre de multiples polluants toxiques [15].

En ce qui concerne la toxicité aquatique, il a été déterminé que le naphtalène est modérément toxique (DL50 à 96 heures entre 1et 10 mg /L) sur la base des études menées sur l'espèce la plus sensible.

Le naphtalène est une substance normalement stable, même lorsqu'elle est exposée au feu, et ne réagit pas avec l'eau [15].

I.1.3.3.1.2.1. Les propriétés physico-chimiques du naphtalène

Le naphtalène est un solide sous forme de cristaux ou en poudre, blanc à odeur de boule mites comme illustré le tableau I.2.

Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques du naphtalène

Formule brute	C ₁₀ H ₈
Masse atomique relative	128,17 g
Masse volumique	1,14 g/cm ³
Densité de gaz	4,42
Point d'ébullition	218°C
Point de fusion	80°C
Tension de vapeur	0,04Mpa
Limites d'explosivités	0,9-5,9 vol %
Solubilité	Dans l'eau : très peu soluble 30mg/l
	Soluble dans l'alcool 77,4-98g/l

I.1.3.3.1.2.2. Utilisations

Le naphtalène est principalement utilisé comme intermédiaire dans la fabrication d'anhydride phtalique (plus de 60 % de la production) servant à produire des phtalates, des plastifiants, des résines et des teintures. Il peut aussi être utilisé pour d'autres applications

Plus marginales : antiseptique, microbicide, diélectrique, parfums de synthèse, etc. Il a longtemps été utilisé pour la production de répulsifs pour insectes (antimite). Son utilisation comme biocide est désormais interdite depuis juillet 2009 [15].

La presque totalité du naphthalène ainsi libérée (89%) se disperse dans l'air, mais des quantités non négligeables se retrouvent dans les sols et le sédiment.

Il peut ainsi être utilisé comme insecticide (antimite sous la forme de boules de naphthalène) ou comme intermédiaire chimique dans la fabrication de produits variés : produits destinés au tannage du cuir, plastifiants, teintures, résines, produits pharmaceutiques, désinfectants, etc.

Les concentrations de naphthalène dans l'eau, les sédiments et les sols ont tendance à être relativement faibles, sauf dans la proximité immédiate des sources ponctuelles de rejets. Des substitues existent à différent usages du naphthalène notamment la production d'anhydride phtalique, mais ils ne semblent pas toujours disposer des même qualités [15].

I.1.3.3.1.2.3. Origine et fabrication

Le naphthalène a été isolé en 1820 par Garden. Sa représentation actuelle (deux noyaux benzène) fut proposée par Erlenmeyer en 1868.

En Allemagne, la matière première utilisée pour la production de naphthalène est le goudron de houille, qui en contient environ 10% . La production de coke étant en régression, on utilise de plus en plus des produits dérivés du pétrole (essence de pyrolyse, huiles résiduelles de pyrolyse) ; fabrication par distillation fractionné. Depuis les années 1960, la désalkylation des méthylnaphlènes extrait du pétrole en présence d'hydrogène et à haute température et sous haute pression, revêtent un intérêt particulier dans l'industrie des produits chimiques.

La teneur en naphthalène dans le produit technique est 95% au moins, le reste étant constitué d'impuretés telles que benzo(b) thiophènes et pour les naphthalènes issus du pétrole, exclusivement de méthylindènes [16].

I.1.3.3.1.2.4. Dégradation du naphthalène

Compte tenu de sa structure chimique le naphthalène est réputé très stable il semble très peu biodégradable en conditions normales. Un test standard pendant 28 jours n'a montré que 2% de dégradation a été réalisé, mais des tests (non normalisé) laissent penser qu'il peut être rapidement biodégradé en conditions aérobies et dénitrifiâtes lorsque mis en contact avec certains micro-organismes qui le font quasiment disparaître en 8 à 12 jours. Dans les meilleurs cas, la commission Européenne (CE, 1996) a retenu une demi-vie de 150 jours dans les eaux

de surface. Quelques tests (non normalisés) de biodégradation en condition anaérobie et notamment dans les sédiments, Laissent penser qu'il est stable dans ces conditions toxicité du naphthalène [16].

I.1.3.3.1.2.5. Toxicité du naphthalène

La toxicologie chronique du naphthalène chez l'homme a été très peu étudiée. Il a été montré que l'ingestion de naphthalène peut provoquer des troubles digestifs.

Pour des doses importantes, des troubles de la conscience peuvent apparaître et conduire à un coma convulsif. Des anémies hémolytiques ont été identifiées chez des enfants dont les mères avaient inhalé du naphthalène pendant leur grossesse. L'ingestion accidentelle de 5 grammes d'antimite par un enfant a provoqué sa mort. En France, le ministère du travail a fixé la valeur limite d'exposition à $50\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ d'air.

Les études chez l'animal ont montré que l'ingestion de naphthalène pouvait être létale chez les souris mâles, les rats et les lapins. Ainsi la Dose létale 50 (DL50) est de $533\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$ chez les souris mâles, de $2200\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ chez les rats mâle [17].

I.1.3.3.2. Pollution minérale

I.1.3.3.2.1. Définition des métaux lourds

Les métaux lourds sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et d'électricités et leur pouvoir refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique) [18]. On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels, caractérisés par une densité élevée, supérieure à $5\text{Kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [19]. Parmi lesquels on peut citer : le vanadium (V), le chrome(Cr), le cuivre(Cu), le zinc(Zn), le Nickel(Ni), le cobalt(Co), le sélénium(Se), le l'arsenic(As) et le titane(Ti)...etc.

Les métaux lourds (V, Cr, Cu, Zn...etc.), sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbitale d'insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [20].

Les métaux les plus souvent impliqués dans la pollution, appartiennent aux classe b et intermédiaire, comme Hg^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Les métaux de la classe intermédiaire peuvent interagir avec tous les groupements fonctionnels [21].

I.1.3.3.2.1.1. Chrome

I.1.3.3.2.1.1.1. Rappel sur la chimie du chrome

Le chrome est largement employé dans l'industrie de traitement de surface et dans la tannerie. Sous sa forme hexavalente, le chrome est réputé être toxique à cause de sa grande solubilité qui lui confère une mobilité élevée en solution. Par contre, sous la forme trivalente, il est très peu mobile et présente une toxicité relativement faible.

Les paramètres ci-dessous vont influencer de manière importante cette transformation $Cr(VI) + 3e^- \leftrightarrow Cr(III)$ I.1

- Le rapport Cr(VI)/Cr(III) ;
- Les interférents en particulier : Fe(II), des substances organiques, les peroxydes...etc.
- Le pH: va agir sur la stabilité thermodynamique relative des deux espèces Cr (VI) par rapport au Cr (III) [22].

I.1.3.3.2.1.1.2. Propriétés physico-chimiques du chrome

❖ Propriétés physiques

Le chrome est un métal dur d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement, sa masse atomique est de 51.996, de densité 7.14, son point de fusion est de 1840°C et son point d'ébullition est de 2642°C. Il appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI b), il existe sous plusieurs états d'oxydation : du Cr (0) de forme métallique jusqu'à Cr(VI), de forme anionique. Il est obtenu à partir : du minerai par transformations successives en chromate, bichromate, puis en oxyde, ce dernier étant réduit au moyen de l'aluminium en poudre.

❖ Propriétés chimiques

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +6. Dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI), espèces chimiques dont la présence est surtout liée à l'état oxydo-réducteur du milieu naturel. La figure I.2 résume l'existence possible des états d'oxydation du chrome en milieux aqueux en fonction de pH.

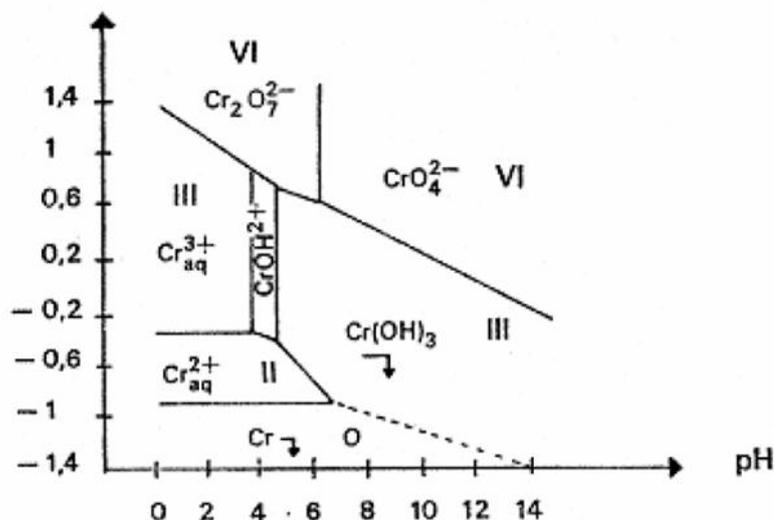


Figure I.2. Diagramme potentiel- pH du chrome (solution 10^{-2} M) [23]

I.1.3.3.2.1.1.3. Spéciation et toxicité du chrome (Cr)

A- Les différentes formes chimiques et leurs usages

❖ Le chrome, oligo-élément

Essentiel pour les organismes vivants (indispensable chez l'homme à la synthèse de l'insuline), est un élément de transition qui existe naturellement sous plusieurs états d'oxydation de 0 à +6.

❖ Le chrome élémentaire (formule : Cr^0 ou $\text{Cr}(\text{O})$)

Est un métal très résistant à la corrosion et à l'oxydation utilisé en mélange avec le nickel pour fabriquer les aciers inoxydables.

❖ Le chrome trivalent

Que l'on écrive $\text{Cr}(\text{III})$ se trouve dans les sels, les oxydes et les sulfures. Ses composés sont utilisés comme catalyseurs, agents mordants et tannants pour le cuir et les textiles, pigments, agents réducteurs...etc.

❖ Les sels de chrome hexavalent $\text{Cr}(\text{VI})$

Existent sous forme de chromate CrO_4 ou de dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Certains sont hydrosolubles (acide chromique, dichromate de potassium), et sont utilisés comme agents oxydants et en traitement de surface. D'autres sels peu hydrosolubles (chromates de calcium, de plomb, de zinc ...etc.) sont employés comme pigments et agents anticorrosion dans les peintures en remplacement du minium, un oxyde de plomb très toxique [23].

Dans le milieu naturel, le chrome (VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu

aqueux [22]. Il se trouve essentiellement sous forme d'oxo-anions comme le montre la figure I.3

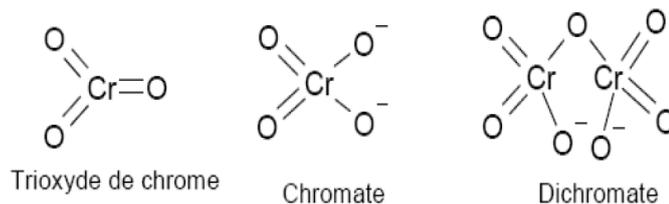


Figure I.3. Les différentes structures du chrome hexavalent

Les différents équilibres existants en milieux acides sont donnés par les équations suivantes



En milieu H_2SO_4 deux équilibres supplémentaires doivent être envisagés :



Son diagramme de prédominance et de distribution est représenté sur la figure I.4, Le chrome hexavalent en solution aqueuse existe sous différentes formes dont la répartition dépend de l'acidité du milieu, de la nature de l'acide et de la concentration totale en chrome hexavalent.

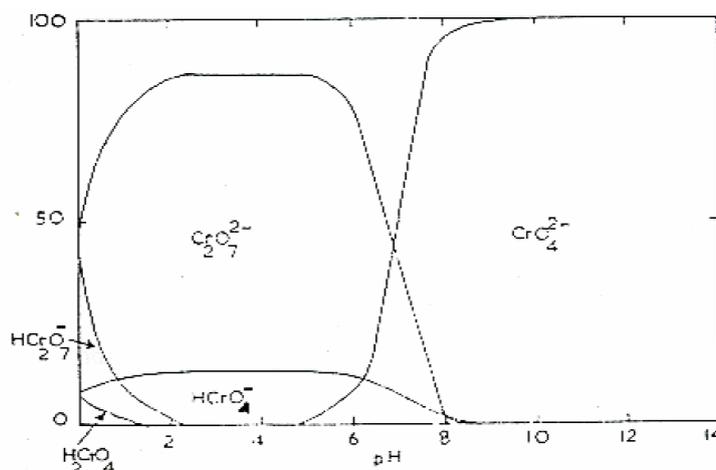


Figure I.4. Diagramme de prédominance de la distribution relative de différentes espèces du chrome hexavalent dans l'eau en fonction du pH [24].

B- Sa présence dans l'environnement

- Dans l'atmosphère, le chrome est sous forme trivalente en faible concentration (0.01ng/m^3) sauf en zone industrielle et urbaine. Les industries métallurgiques et l'incinération de déchets génèrent de fortes émissions [23].

- Dans l'eau, les formes trivalentes et hexavalentes du chrome coexistent à une concentration comprise entre 1 et 10 $\mu\text{g/l}$, elle est comprise entre 0.1 et 6 $\mu\text{g/l}$ dans les eaux douces par exemple, dans les eaux de mer elle varie de 0.2 jusqu'à 50 $\mu\text{g/l}$. Les rejets industriels dans le milieu aquatique sont strictement réglementés [23].

Les émissions de chrome dans l'environnement se font de manière prépondérante vers le milieu aquatique (environ 94 % des émissions totales en France en 2008).

C- Effets sur la santé

L'expérimentation a mis en évidence le caractère très toxique du Cr(VI), comparativement au chrome élémentaire (Cr^0) et à ses composés trivalents (Cr^{3+}). Les voies de pénétration du Chrome dans l'organisme sont l'ingestion (alimentation), l'inhalation et le contact cutané [23].

- Le fort pouvoir oxydant des composés du chrome hexavalent les rend très corrosifs et entraîne en toxicité aiguë des troubles gastro-intestinaux et une irritation des voies respiratoires (bronchite).

- Le chrome sous toutes ses formes est à moyen terme très sensibilisant pour le système respiratoire ce qui peut générer de l'asthme.

- Seuls les composés du chrome hexavalent, en particulier les moins solubles mais également l'acide chromique et le dichromate de sodium, sont cancérogènes (génotoxicité) et toxiques pour la reproduction (malformations) [23].

I.2. ADSORPTION

I.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique ou chimique qui se produit à la couche séparatrice de deux milieux et qui consiste en une adhésion des molécules à la surface d'une matière adsorbant grâce à l'attraction moléculaire, cela implique que seules les molécules se trouvant à la surface de la matière adsorbant sont actives, tandis celles qui se trouvent au sein de celle-ci n'y participent pas, parce que leurs forces d'attraction sont neutralisées par celles des molécules voisines [25].

L'opération d'adsorption en solution exploite l'aptitude de certains solides à concentrer à leurs surfaces des substances spécifiques. Elle est généralement utilisée pour les

réentions des polluants organiques ou inorganiques en phase aqueuse, la décoloration des produits pétroliers et l'élimination des goûts et odeurs désagréables des eaux [26].

Selon les énergies mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.2.1.1. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attractions de Van Der Waals ces forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [26].

I.2.1.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle est accompagnée par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat : c'est-à-dire avec une transformation de la surface.

Il en résulte que dans la chimisorption l'adhésion des molécules est beaucoup plus forte que dans l'adsorption physique. Elle met en jeu des énergies en général supérieures à 10Kcal/mole. Elle est favorisée en général par un accroissement de la température [27].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau I.3.

Tableau I.3. Caractéristiques des deux types d'adsorptions [27]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Chaleur d'adsorption basse ($\leq 6\text{Kcal/mole}$)	Chaleur d'adsorption élevée ($>10\text{kcal/mole}$)
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Type de liaison	Physique	Chimique
Désorption	Facile	Difficile
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisées par accroissement de la température
Couche formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible

I.2.2. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant,

d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le calcul du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [28].

La figure I.5, représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

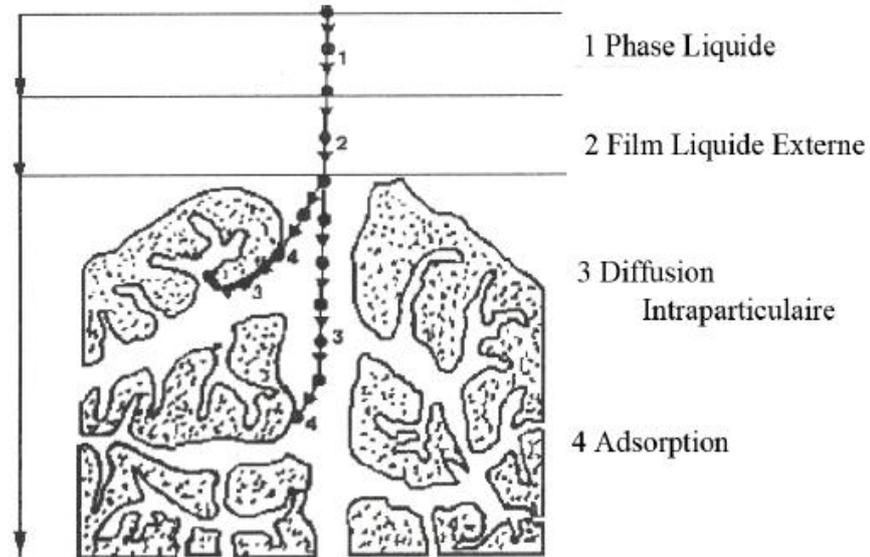


Figure I.5. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain :

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [29].

I.2.3. Facteurs influents l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus de l'adsorption du soluté en phase liquide. Parmi eux, on distingue les facteurs liés aux :

❖ **L'adsorbant**

Son influence peut être liée aux dimensions des pores, et à la surface spécifique [27].

❖ **L'adsorbât**

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des dissous, ainsi :

Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

L'introduction, dans les composés du groupe hydroxyle, abaisse en principe la grandeur de l'adsorption [30].

❖ **Conditions opératoires**

- Le pH du milieu ;
- Concentration en ions métalliques et en adsorbant ;
- Force ionique;
- Température de la solution ;
- Temps de contact adsorbant-adsorbant ;
- Vitesse d'agitation [31].

I.2.4. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption $q_e = f(C_e)$ est la variation de la quantité (q_e) adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) de composé adsorbable, à une température donnée [32].

I.2.4.1. Classification et modélisation des isothermes

I.2.4.1.1. Principaux types d'isothermes

❖ **Classification de Giles**

Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations de la quantité d'adsorbant retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbant en solution à l'équilibre avec l'adsorbant. La forme de ces isothermes peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant. Les isothermes ont été classées en quatre types par Giles et al en 1974 sont : type-C (partition Constante), type-L (Langmuir), type-H (Haute affinité) et type-S (Sigmoïde), (Figure I.6). Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents [33]. La figure I.6, illustre la forme de chaque type d'isothermes.

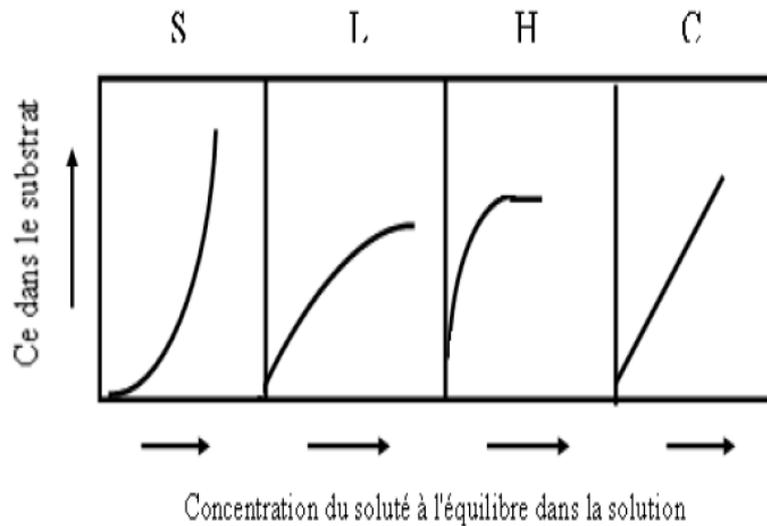


Figure I.6. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll. [34].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [35].

➤ Type L

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave. Ceci suggère une saturation progressive du solide.

➤ Type H

L'isotherme de type H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [36].

➤ Type C

L'isotherme de type-C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le

rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé «coefficient de distribution» ou «coefficient de partage» : K_d ou k_p ($L.kg^{-1}$). L'isotherme «C» est souvent utilisée comme une approximation de la réalité (par exemple pour des gammes de concentration étroites ou pour des concentrations basses, comme celles généralement observées lors de pollutions des eaux naturelles et des sols). Mais la simplicité de cette isotherme ne saurait être une justification à elle seule de son utilisation, sans quoi cela peut conduire à des conclusions erronées. Par exemple, si la phase solide possède une quantité limitée de sites d'adsorption, l'isotherme ne peut pas être linéaire puisqu'elle possède obligatoirement un plateau lié à la saturation du solide [37].

➤ Type S

Enfin, l'isotherme de type- S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés [36,38].

❖ Classifications de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

La Figure I.7 montre les six types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse. Ces types d'isothermes se rencontrent aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.

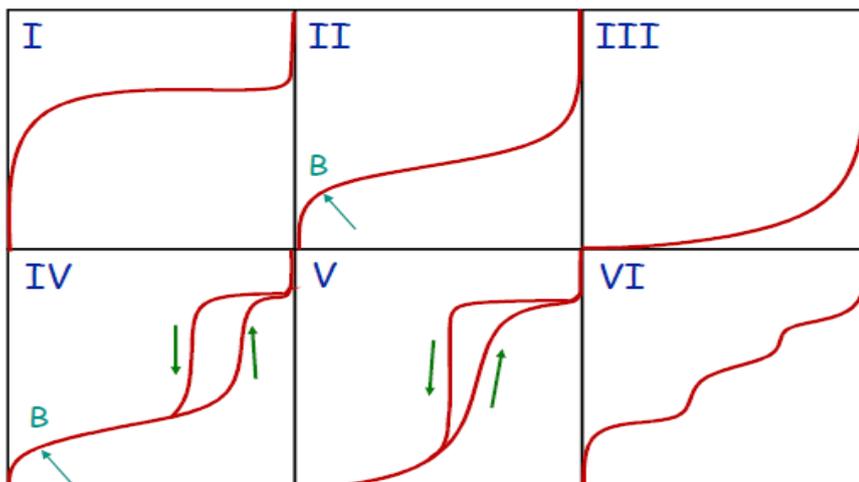


Figure I.7. Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC.

Une isotherme de **type I** est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait

progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérées équivalents [39].

Les isothermes de **types II et III** sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II [39].

Les isothermes de **type IV** sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée [39].

Les isothermes de **type V** sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.

L'isotherme de **type VI** est associée à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme [39].

I.2.4.1.2. Modèles d'isothermes

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un transfert des molécules de solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface du solide, en considérant que la concentration du soluté dans la solution est en équilibre dynamique avec celle accumulée dans le solide. L'étude expérimentale des variations de concentration permet de déterminer des isothermes d'adsorption. On utilise le fait que, à l'équilibre proprement dit, il y a une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide, qui peut être modélisée. Il existe un nombre important de modèles mathématiques disponibles (simples ou complexes) dans la littérature : les modèles les plus utilisés dans la littérature sont les isothermes de Freundlich et de Langmuir [40-41].

I.2.4.1.2.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918) initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation I.9

$$q_e = q_m \times \left[\frac{K \times C_e}{1 + K \times C_e} \right] \dots\dots\dots I.9$$

Avec

- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}) ;
- q_m : quantité maximale adsorbable (mg.g^{-1}) ;
- K : constante de Langmuir (L.mg^{-1}) ;
- C_e : concentration en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}).

q_m est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte [42].

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $(K \times C_e)$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m \times K \times C_e \dots\dots\dots I.10$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $(K \times C_e)$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q_m .

La linéarisation de l'équation I.2 conduit à l'équation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \dots\dots\dots I.11$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m \times K$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et K [43].

I.2.4.1.2.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1926) est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience [42].

D'après R.E Treybal si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante

d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté [32].

En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations suivantes:

La tension superficielle d'un corps dissout à la concentration C peut s'exprimer par la relation:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha \times C_e^{1/n} \dots\dots\dots I.12$$

En divisant l'équation par rapport à la concentration du corps dissout, on obtient $d\sigma/dC_e$, qu'on peut reporter dans l'équation de Gibbs qui devient:

$$\Gamma = K \times \left(\frac{C_e}{RT}\right) \times \alpha \times C_e^{(1/n)-1} \dots\dots\dots I.13$$

L'équation de Freundlich s'écrit alors:

$$q_e = C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots I.14$$

Où :

- σ : tension superficielle (énergie accumulée en surface);
- Γ : excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface;
- K_f et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de

l'adsorbant, déterminées expérimentalement [39].

La transformation linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation et obtenue par passage en échelle logarithmique.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \dots\dots\dots I.15$$

En traçant $\text{Log}(q)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log}(K_f)$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_f et n [39].

I.2.4.1.2.3. Autres modèles

D'autres équations, dérivées de l'équation de Langmuir, sont avancées pour décrire les isothermes d'adsorption. C'est notamment l'équation de Fritz-Schlûnder, Radke- Prausnitz et

celle de Toth. Mais la plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins trois paramètres, ce qui rend leur utilisation plus délicate [39].

I.2.5. Cinétiques d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permettent de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques [44].

L'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se produit en trois étapes :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant (diffusion externe).
- la diffusion à l'intérieur des pores du matériau vers les sites actifs (diffusion interne).
- la réaction d'adsorption elle-même.

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption [45]. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

I.2.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre exprimé par la formule suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots I.16$$

Après intégration entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée, on obtient :

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t \dots\dots\dots I.17$$

Avec ;

q_e et q_t les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement et k_1 la constante de vitesse (min^{-1}).

La valeur de q_t est calculée à l'aide de la relation I.10

$$q_t = (C_0 - C_t) \times V/m \dots\dots\dots I.18$$

V : volume de la solution (l) ;

m : la masse de l'adsorbant (g).

I.2.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle attribué à Ho et McKay s'exprime comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots I.19$$

L'intégration entre 0 et t pour le temps et 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots I.20$$

K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Notons que k_2 et q_e sont déterminés en traçant $\frac{1}{q_e - q_t}$ en fonction du temps.

I.2.5.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le processus d'adsorption peut être contrôlé soit par une ou plusieurs étapes contribuant au transfert du soluté du cœur de la solution vers la surface du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide comparée à la diffusion intra-particulaire. Cette dernière est explorée à l'aide du modèle de Weber et Morris qui s'exprime comme suit :

$$q_t = k_d t^{1/2} + C' \dots \dots \dots I.21$$

Où :

K_d est la constante de vitesse ($\text{mg/ g.min}^{-1/2}$) et C une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Plus C est élevé, plus important est l'effet de la couche limite sur le transfert de matière.

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. L'effet du transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus, elle est représentée par la première portion de droite suivie par la diffusion intra-particulaire [46].

I.3. LES ARGILES

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte. Il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètre ($< 2\mu\text{m}$).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

Les argiles peuvent être classées en trois groupes: type 1:1, type 2:1 et 2:1:1. Leur structure est décrite ci-dessous :

- Type 1:1 : Leur structure consiste en un feuillet tétraédrique «T» juxtaposé à un autre octaédrique « O » relié par leur base, son épaisseur est d'environ 7 Å.

- Type 2:1 : Ces types d'argiles appartiennent au groupe des smectites. Ils sont formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques son épaisseur est d'environ 10 Å [47].
- Type 2:1:1: Dans ce cas, la structure est de type 2:1 avec une couche additionnelle soit de brucite soit de gibbsite occupant l'espace interfoliaire 2:1, son épaisseur est d'environ 14 Å, [48].

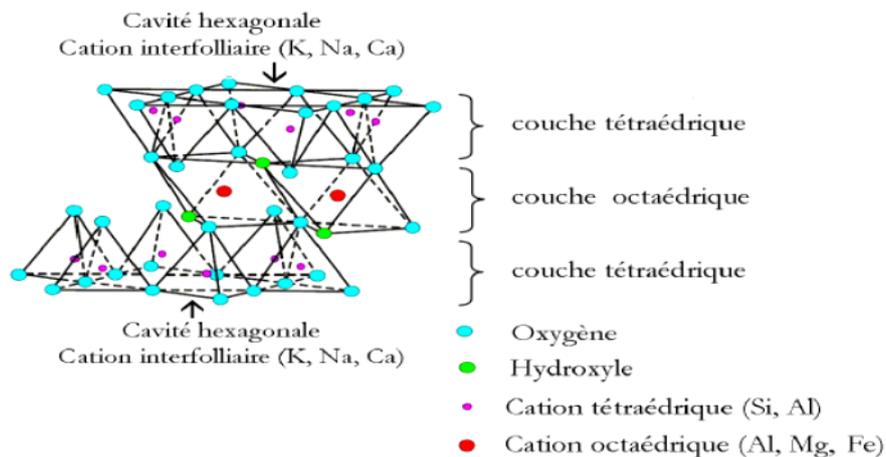


Figure I.8. Représentation schématique d'un feuillet de Smectite [48].

I.3.1. Bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite [49].

I.3.1.1. Les montmorillonites

Les particules de la montmorillonite possèdent une structure épaisse d'environ 1 nm et de longueur variable de 0,1 µm à 500 nm ce qui leur confère un facteur de forme (longueur/épaisseur) très élevé. L'empilement des feuillets forme des structures appelées tactoïdes.

Les feuillets sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfoliaire d , régie par les forces de Van Der Waals.

Lorsqu'on atteint un état exfolié, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante ($700 \text{ m}^2/\text{g}$).

Par ailleurs, des substitutions isomorphiques peuvent apparaître notamment au niveau des sites octaédriques des feuillets, par exemple des ions Al^{3+} peuvent être remplacés par des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} .

Ce phénomène génère alors des charges négatives au cœur du feuillet qui sont contrebalancées par des ions alcalins ou alcalino-terreux (Na^+ , Ca^{2+} ,...etc.) logés dans l'espace interfoliaire. Ces ions confèrent un caractère hydrophile à la montmorillonite [50].

I.3.1.2. Microstructure de la bentonite

La phase solide du système argileux peut-être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités : le feuillet, la particule et l'agrégat. Leur schéma est décrite ci-dessous : [51].

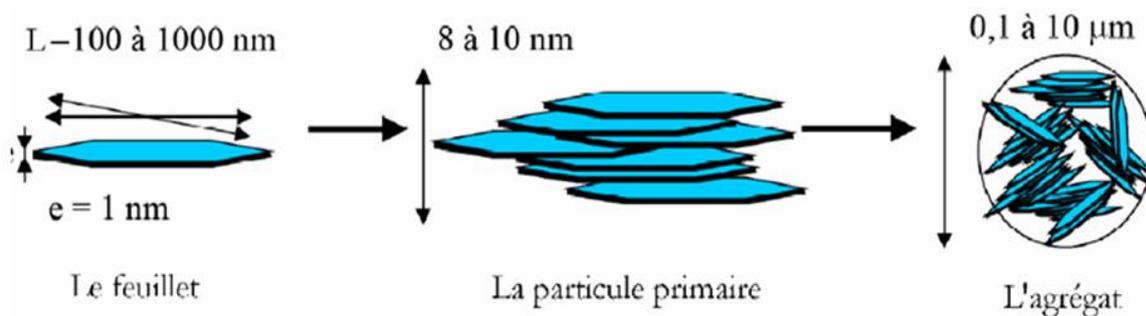


Figure I.9 : Structure multi échelle de la montmorillonite [51].

❖ Feuillet

Le feuillet est l'unité structurale de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Il représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y . Dans la famille des Smectite, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques [52].

❖ La particule primaire

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van Der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur [53].

La distance interfeuillelet, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic, d_{001} qui caractérise l'empilement des feuillettes élémentaires [54].

❖ L'agrégat

C'est un ensemble des particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns. L'argile qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine [55].

I.3.1.3. Caractéristiques physiques des montmorillonites

I.3.1.3.1. La capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillettes [56].

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

La capacité d'échange cationique est comprise entre 80 et 150 méq/100 g d'argile, selon la taille des particules, la nature des cations et le taux d'hydratation [56].

I.3.1.3.2. La surface spécifique

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation [57].

Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicates. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires [57].

I.3.1.3.3. Phénomènes de gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillettes jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique.

Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires [58].

Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets [58].

Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Fe}^{+2} > \text{K}^+$. Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratable et moins échangeable. Le gonflement d'une montmorillonite peut être décomposé en deux phases à savoir [58] :

❖ **Gonflement cristallin**

Il est également appelé gonflement en présence de vapeur d'eau. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Angströms. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets.

Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Angströms témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs [58].

❖ **Gonflement osmotique**

Il est également appelé gonflement « macroscopique » ou gonflement « libre ». Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre. Pour des teneurs en eau plus importantes, on parle plus souvent de dispersion ou de suspension de montmorillonite dans l'eau que de gonflement aqueux de la montmorillonite [58].

I.3.1.3.4. Colloïdalité

Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles. 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 hydrosolubles de charges opposées [58].

I.3.1.4. Propriété de la bentonite

La bentonite possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres minéraux argileux et qui sont :

- La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau (une grande dispersion).

Lorsqu'il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété et celle du gonflement est spécifique.

- La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande et particulièrement vis-à-vis des ions OH^- .

- Les suspensions de bentonite très finement divisées sont très sensibles à la valeur du pH, à la nature et à la concentration des électrolytes, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales.

- Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels. Il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre,... etc.) [59].

I.3.1.5. Utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leurs éliminations.

Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait [60].

I.3.2. Argiles modifiées

La synthèse et les propriétés texturales des smectites intercalées inorganiques et similaires à celles des zéolites ont fait le sujet de recherche de quelques laboratoires pionniers.

Grace à leur grande performance et surtout à leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées. De nouvelles équipes et laboratoires auront de nouvelles perspectives sur les différentes méthodes de préparation des argiles pontées et surtout leurs utilisations.

On peut donc classer les argiles modifiées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux [61].

I.3.2.1. Famille des complexes organo-argileux

Les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960. Des études approfondies ont montré que les capacités d'adsorption des minéraux argileux peuvent être substantiellement modifiées en remplaçant les cations intercalaires inorganiques par des cations organiques. Les ions utilisés à cet effet sont des ions alkyl ammonium ayant des chaînes carbonées de différentes longueurs aliphatiques ou aromatiques [62], ou alors des colorants organiques monovalents ayant une très grande affinité avec les surfaces internes et externes des minéraux argileux [63].

De cette modification résulte les argiles organophiles qui adsorbent efficacement les composés organiques [64]. Elles ont été proposées pour plusieurs applications comme dans l'environnement pour le traitement des effluents [65], dans l'assainissement des eaux souterraines [66] et l'encapsulation des déchets solides [67].

Les sels d'alkyl ammonium quaternaires sont les plus utilisés pour préparer des argiles organophiles. Ces sels sont souvent utilisés car leur adsorption est pratiquement irréversible. Ils sont difficilement déplaçables par d'autres cations. Les groupements organiques fonctionnels des cations ammonium quaternaires sont peu hydratés. Gieseking, 1939, trouva que les cations interfoliaires des argiles peuvent être facilement remplacés par le bleu de méthylène. C'est ainsi qu'est venue l'idée de les remplacer également par des ions ammoniums NH_3R^+ , NH_2R^{2+} , NHR_3^+ et NR_4^+ afin d'éclaircir le mécanisme de l'échange cationique dans les argiles et de leur donner des propriétés organophiles et hydrophobes [67].

I.3.2.2. Famille des complexes inorgano-argileux

L'intérêt accordé cette dernière décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement à cause de leurs propriétés absorbantes et catalytiques exceptionnelles. A vrai dire, depuis les années

1970 déjà, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type montmorillonites ou beidellites par des polycations hydroxymétalliques, directement par échange cationique [68].

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [68].

I.3.2.3. Famille des complexes inorgano-organo-argileux

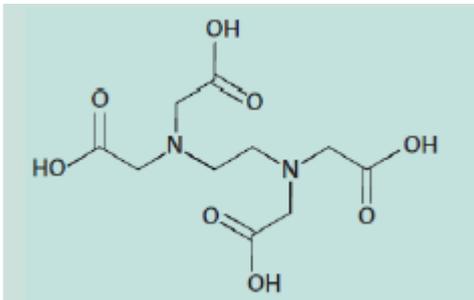
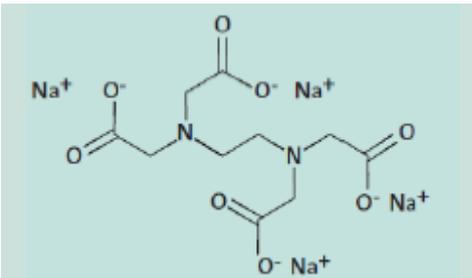
Les argiles à piliers d'oxydes métalliques peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais). Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite à température élevée (300 – 500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métallique [69]. La distance basale interlamellaire d001 de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ. Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques suite à la déhydroxylation et la déshydratation mises en jeu au cours de la calcination. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux [70].

I.3.2.4. Définition de l'EDTA

L'EDTA (acide éthylènediamine tétraacétique) est un hexadentate (groupe amine et carboxyle), largement utilisé pour des applications industrielles, par exemple dans l'industrie du textile et du papier, l'industrie métallurgique, l'industrie de la photo, comme inhibiteur de corrosion dans les systèmes de refroidissement, comme agent complexant dans les lessives. Il est utilisé pour éviter la formation de précipités, pour extraire un métal d'un système, pour garder un métal disponible en solution. L'EDTA reste tout de même persistant dans l'environnement et sa présence peut entraîner des lessivages incontrôlés des métaux [71].

L'EDTA est l'acronyme le plus couramment utilisé pour désigner l'acide éthylène diamine tétraacétique. Le tableau I.4, ci-dessous présente les deux principales molécules désignées sous le terme EDTA.

Tableau I.4. Caractéristiques générales de l'EDTA et son principal composé d'après la Commission européenne (2004).

Substances chimiques	Synonymes	Formes physiques
<p>L'acide EDTA $C_{10}H_{16}N_2O_8$</p>  <p>The image shows the chemical structure of EDTA acid. It consists of a central ethylenediamine backbone (two nitrogen atoms connected by two methylene groups). Each nitrogen atom is also bonded to two methylene groups, each of which is attached to a carboxylic acid group (-CH2-COOH). The structure is drawn in a perspective view with some atoms in black and others in grey.</p>	<p>Acide édétique Acide éthylène-diamine-tétraacétique</p>	<p>Apparence solide incolore à blanc, inodore</p>
<p>L'EDTA de tetrasodium $C_{10}H_{16}N_2O_8 4Na$</p>  <p>The image shows the chemical structure of tetrasodium EDTA. It is similar to the EDTA acid structure, but the four carboxylic acid groups are deprotonated, resulting in four carboxylate groups (-COO-) each associated with a sodium ion (Na+). The sodium ions are shown as Na+ next to the negatively charged oxygen atoms of the carboxylate groups.</p>	<p>Glycine, N,N'-1,2-ethanediylbis[N-(carboxymethyl)-</p>	<p>Solide blanc</p>

CHAPITRE II

*protocole expérimentale et techniques
d'analyses*

CHAPITRE II. PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES D'ANALYSES

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous présenterons en premier lieu, les différentes techniques et méthodes d'analyses de caractérisation des eaux de purge de site pétrolier.

En deuxième lieu, nous donnerons un aperçu sur les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption.

II.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX DE PURGE

Les eaux de production pétrolière, sont purgées régulièrement dans des réservoirs de stockage des hydrocarbures. Ces eaux sont généralement chargées en hydrocarbures et en métaux lourds.

Le traitement efficace d'un rejet liquide nécessite, au préalable, une bonne connaissance de la quantité et les variations temporelles de la composition de l'effluent. Dans le processus de l'identification des caractéristiques des eaux de purge, la caractérisation physico-chimique est incontournable si on espère définir avec bonne qualité, les caractéristiques d'un procédé de traitement. En outre, la connaissance de certains paramètres physico-chimiques donne une appréciation préliminaire de la qualité et le degré de la pollution d'une eau [72].

II.1.1. Echantillonnage

L'échantillonnage se définit comme une procédure dans laquelle une portion de substance du matériau ou du produit est prélevée pour fournir un échantillon représentatif de l'ensemble pour les besoins de l'analyse. L'échantillonnage ayant en général un but bien précis, la stratégie de prélèvement doit toujours être adaptée aux objectifs de l'étude [73].

Les échantillons ont été prélevés sur quatre bacs nommés comme suit : 4C9, 4A7, 4F5 et 4A8. La carte des bacs étudiés est donnée dans la figure II.1.



Figure II.1. Vue de points d'échantillonnage-site quatre chemin Bejaia des cuves de pétrole.

Les échantillons d'eau ont été prélevés à partir des bacs de pétrole dans des flacons opaque d'une capacité d'un (1) litre. Avant le prélèvement, les flacons ont été rincés avec de l'eau distillée et étiquetés. Tous les paramètres sont mesurés au laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés (LTMGP) - université de Bejaia, à l'exception de la température et le pH qui ont été mesurés directement sur place. Afin d'éviter toute modification significative de ces paramètres due aux échanges éventuelles que pourraient avoir les échantillons en contact avec le milieu extérieur. Puis 5 ml d'acide nitrique à 65% ont été ajoutés aux échantillons destinés à la mesure des métaux lourds par spectrophotométrie UV-Visible. Cette acidification limite l'adsorption des métaux sur les parois et la matière organique et évite les précipitations, ainsi empêche le développement de microorganismes qui pourraient capter les métaux [73].

Ensuite conservés dans une glacière à une température de 4°C, puis ils sont acheminés vers le laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés de l'université de Bejaia pour y effectuer les analyses. Le plus grand soin a été donné au maintien des conditions de propreté pendant la collecte et la manipulation des échantillons, dans le but de minimiser les possibilités de contamination des échantillons [73].

Les dosages des métaux lourds dans l'eau nécessitent, au préalable, la filtration de la solution pour supprimer toute suspension susceptible de contenir des contaminants organiques hydrophobes [74].

II.1.2. Technique d'analyse

Plusieurs techniques complémentaires sont présentées dans ce chapitre; elles ont été utilisées lors de ce travail pour la caractérisation des eaux de purge.

Les différentes analyses physico-chimiques effectuées pour la caractérisation des eaux de purge sont illustrées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Analyse physico-chimique des eaux de purge

Paramètre	Matériel et réactifs	Référence
Température et pH	pH mètre de marque HANNA, HI 8314 portables.	[75]
Conductivité	Conductimètre de type CONSORT C 813.	[75]
Turbidité	Turbidimètre de marque TURB 550 WTW	[75]
DCO	Méthode à reflux en système ouvert ; Appareillage : BEHROTEST TRS200.	[75]
Dureté ou titre hydrotimétrique (TH).	Méthode complexométrique par titrage à l'EDTA(0,1N) en présence de noir érichrome	[75]
Dosage des chlorures	Par volumétrie, selon Méthode de mohr	[75]
Dosage des sulfates SO_4^{-2} Dosage de naphthalène Dosage des chromes (IV)	Méthode néphélométrique par utilisation d'un spectrophotomètre NANO COLOR UV/VIS Macherey-Nagel.	[75]

II.1.2.1. Méthodes titrimétriques

❖ Définition

La titrimétrie comprend l'ensemble des méthodes analytiques basées sur la détermination d'un réactif de concentration connue qui est nécessaire pour réagir complètement avec une solution de volume connu contenant la substance à analyser (l'analyte). Le réactif peut être une solution étalon (une solution de concentration connue avec précision (titrage volumétrique), un produit chimique (titrage gravimétrique ou par précipitation) ou un courant électrique de grandeur connue (titrage colorimétrique) [76].

❖ Principe

Le principe de cette méthode consiste à trouver le point d'équivalence. Le point d'équivalence est le point du titrage où la quantité (en moles) de réactif étalon est égale à la quantité d'analyte. La détermination du point d'équivalence repose sur le fait qu'aux environs de ce point, la concentration des réactifs libres varie très rapidement. Ce changement peut être mis en évidence soit par des moyens chimiques (à l'aide d'un indicateur) soit par des moyens physico-chimiques (par une mesure électrochimique, photométrique...etc.). On distingue plusieurs sortes de titrages, suivant le type de réaction impliqué:

- Précipitation ;
- Acide - base ;
- Formation de complexes ; oxydoréduction [75].

II.1.2.2. Spectrophotométrie UV-Visible

❖ Définition

La spectrométrie UV-visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100nm.

La spectrophotométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible est une méthode d'analyse qualitative et quantitative d'un grand nombre d'espèces organiques et inorganiques. Elle est basée sur l'étude des interactions entre la matière et les radiations électromagnétiques [77].

❖ Principe

Le principe repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde donnée qui traverse l'échantillon, et un détecteur en sortie de cuve mesure l'absorption du rayon incident. La figure II.2 ci-dessous présente le principe de fonctionnement de la spectrophotométrie UV-Visible.

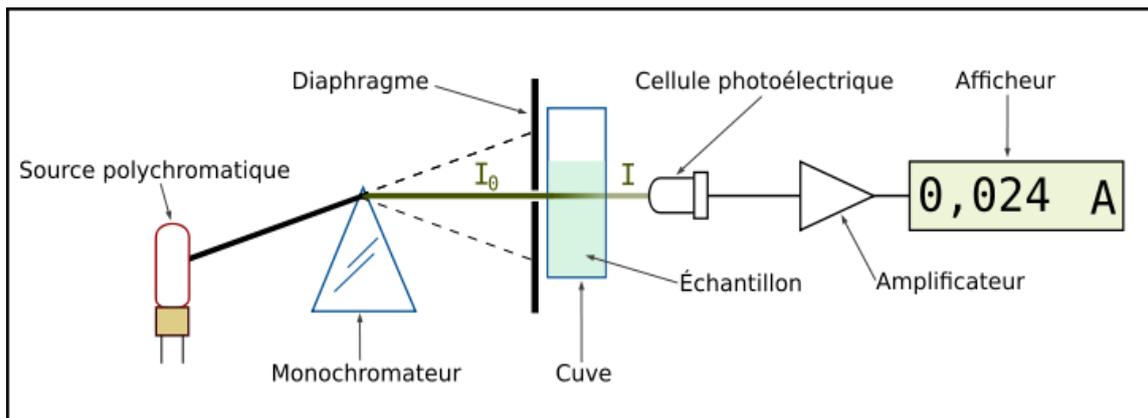


Figure II.2. Le principe de la spectrophotométrie UV-Visible

La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la loi de Beer-Lambert (Equation II.1) :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \dots\dots\dots \text{II.1}$$

Où :

- A : Absorbance de la solution ;
- L : Largeur de la cellule contenant la solution ;
- c : Concentration du composé en solution ;
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire du composé (constante).

A cause d'interactions chimiques entre les molécules à forte concentration, la loi de Beer-Lambert n'est valable qu'aux faibles concentrations. D'où la nécessité de faire une

courbe d'étalonnage (absorbances en fonction des concentrations) pour le dosage d'un composé. Lorsqu'on sait que la loi de Beer-Lambert est valable dans une zone de concentration connue, on peut utiliser un seul standard pour faire l'analyse [78].

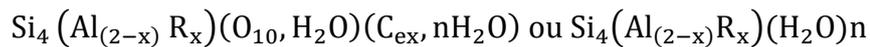
II.2. MODIFICATION DE LA BENTONITE

Dans un erlenmeyer de 1000 ml (1L), on introduit 7.5 g de la bentonite activée et 750 ml de solution d'EDTA de concentration 0,05 M. Le mélange est agitée pendant 2 heures, puis centrifugée. La bentonite est par la suite récupérée et séché (80 à 105) °C, puis broyé et tamisé ($\leq 100 \mu\text{m}$) [79].

II.3. CARACTERISATION DE LA BENTONITE

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs...etc.) [60].

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites de formule brute :



Avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni
- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

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 [60].

II.3.1. Taux d'humidité

En contact permanent avec l'air ou par leurs stockages, les solides se chargent par une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau dans la structure et sur la surface du solide. L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative sur l'hydrophilie de ce solide.

❖ Mode opératoire

Sécher un échantillon de 1g d'un matériau (m_0) dans une étuve jusqu'à ce que son poids reste constant (24 heures à $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3$) puis peser l'échantillon séché [60]. L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule II.2.

$$H(\%) = (m_0 - m_1/m_0) * 100 \dots\dots\dots \text{II.2}$$

Avec :

- H : Taux d'humidité;
- m_0 : masse de l'échantillon avant séchage ;

- m_1 : masse de l'échantillon après séchage.

II.3.2. Indice de gonflement (IG)

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaires d'équilibre sous une pression donnée.

❖ Mode opératoire

Remplir une éprouvette graduée avec 50 ml d'eau distillée et ajouter 0,5g de matériau. Après 45 minutes, on ajoute encore 0,5 g de matériau. Après 2 heures, on note le volume de gonflement [79].

Indice de gonflement (IG) est donné par la relation mathématique II.3

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = (\text{volume de gonflement} * 50) / (50 - \text{humidité}) \dots \dots \dots \text{II.3}$$

II.3.3. Densité apparente

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée.

❖ Mode opératoire

On pèse une éprouvette vide. Puis, on la remplit avec le solide jusqu' à 100 ml. Ensuite la repesée [79]. La relation suivante nous permet de déterminer la densité apparente.

$$D = (P_1 - P_0) / 100 \dots \dots \dots \text{II.4}$$

Avec :

- P_1 : Le poids de l'éprouvette remplie ;
- P_0 : Le poids de l'éprouvette vide.

II.3.4. Détermination du pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution.

❖ Mode opératoire

L'acidité de l'argile est mesurée en utilisant un pH-mètre à électrode de verre. Pour ce faire une masse d'1g d'argile est introduite dans 100 ml d'eau distillée de pH= 7.56, la solution est agitée d'une manière continue pendant 24 heures, puis filtrée. Le pH est mesuré au repos sur le filtrat [79].

II.3.5. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN})

Le PH_{PCZ} (pH de point de charge zéro) correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide est nulle.

Pour la détermination du pH de point de charge nulle de du matériau utilisé par la méthode en batch [79,80], des solutions de KNO₃ de concentration 0,1M et de pH initial allant de 2 jusqu'à 12 sont mises chacune en contact avec une quantité précise d'adsorbant à raison

de 3 g/l, sous agitation à 150 tours par minutes pendant 24h. Après équilibre, le pH final de chaque solution est mesuré et comparé avec le pH initial [81].

II.3.6. Colloïdalité

Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. [82]

❖ Mode opératoire

Dans une 100 ml d'eau distillée on met 4g de matériau étudié ; on ajoute 0,2g de MgO pour permettre la défloculation. Après une agitation de 5 minutes, on place le mélange dans une éprouvette graduée. Après 24 heures, on mesure le volume V (ml) occupé par le surnageant [83]. La colloïdale (C %) est mesurée suivant la formule :

$$C(\%) = 100 - V \dots\dots\dots \text{II.5}$$

II.3.7. Détermination du pouvoir d'adsorption de la bentonite

Pour déterminer le pouvoir d'adsorption du matériau utilisé il est nécessaire de mesurer sa capacité d'adsorption du bleu de méthylène.

❖ Mode opératoire

Une quantité de 0,3 grammes du matériau étudié sont portés à ébullition dans 25 ml d'eau pendant 5 minutes, après refroidissement de la suspension, on ajoute 1ml d'acide sulfurique 0,5 N. Le tout est agité puis, titré avec une solution de bleu de méthylène 3 g/l [83].

❖ Le dosage

On verse, toutes les 20 secondes, 1 ml de bleu de méthylène dans la suspension mise en agitation. Une goutte de la suspension est alors déposée sur du papier filtre. Si la tache de cette goutte présente une auréole bleue qui persiste pendant 2 minutes. Le dosage est alors considéré comme terminé [83]. À l'aide de la formule suivante, on détermine le pouvoir d'adsorption.

$$A = C. V/m \dots\dots\dots \text{II.6}$$

Avec :

- C : Concentration de la solution de bleu de méthylène (mg/l) ;
- V : Volume de la solution de bleu de méthylène utilisé au cours du titrage ;
- m : masse de la bentonite utilisée.

II.3.8. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations.

Le déplacement des cations échangeables est réalisé par le chlorure de baryum. Une masse d'argile, supérieure à un gramme, est dispersée dans 50 ml d'une solution de chlorure de baryum BaCl_2 (1M) et la suspension obtenue est agitée pendant une nuit puis centrifugée. Le culot de centrifugation est ensuite lavé avec de l'eau distillée. Ces opérations (dispersion et centrifugation) sont répétées une autre fois afin de s'assurer que l'échange au baryum est complet. Le culot de centrifugation est lavé à l'eau distillée jusqu'à test négatif au nitrate d'argent AgNO_3 , puis séché à 80°C pendant 24 heures et broyer finement.

Une masse d'un (1) gramme d'argile échangée au baryum est dispersée dans 10 cm^3 environ d'eau distillée, la suspension obtenue est agitée pendant 48 heures pour avoir une dispersion totale, puis le volume est complété à 50 cm^3 avec de l'eau distillée. On procède à un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de magnésium MgSO_4 (0,02M). On trace le graphe conductance corrigée en fonction du volume de la solution titrant. La correction de la valeur de la conductance permet de compenser les effets de la dilution. Le point équivalent est obtenu soit graphiquement, soit par calcul de régression et égalisation des équations des deux branches linéaires du graphe [82].

II.3.9. Détermination de la composition chimique par la fluorescence X

❖ Définition

L'analyse de la composition chimique par fluorescence X nous a permis de déterminer les constituants des argiles en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentages massiques. Cette méthode a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre, sa faculté de doser plusieurs éléments sur la même préparation et la grande universalité des éléments dosables [84].

❖ Principe

Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés : minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres...etc.

La spectrométrie de fluorescence X est une émission de rayons X, caractérise les éléments atomiques qui composent l'échantillon. L'énergie des photons X est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur [85].

II.3.10. Détermination de la composition minéralogique de la bentonite par la Diffraction des Rayons X (DRX)

❖ Définition

La diffraction de rayons X (DRX) est l'une des techniques couramment utilisées pour l'identification des phases cristallisées (cristaux, minéraux, argiles...etc.) contenues dans un matériau.

❖ Principe

La structure des argiles a été caractérisée par diffractions des rayons X, qui est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la structure cristalline d'un échantillon.

Le principe de cette méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (dhkl) favorablement orientée sous un angle θ par rapport au faisceau incident Figure II.3 [80]. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires dhkl, caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots \text{II.7}$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident. L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes en se référant aux fiches ATSM (American Society for Testing Materials) appelées aussi JCPDS.

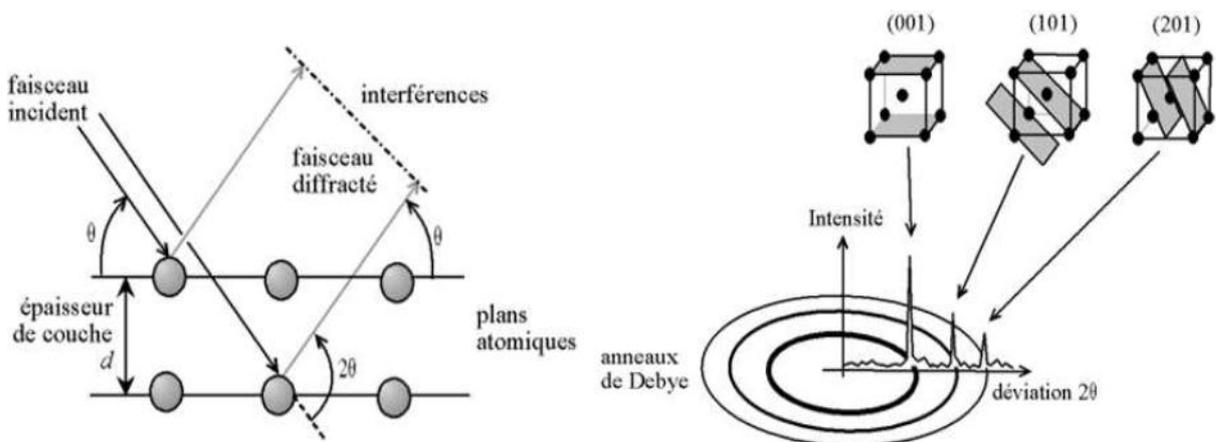


Figure II.3. Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) [80].

❖ Conditions expérimentales

Dans le cadre de nos études, les analyses à la température ambiante ont été effectuées sur un diffractomètre de type X Pert Pro Panalitical en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda=1,540598\text{\AA}$. Les diffractogramme ont été enregistrés de 0° à 80° (2θ) avec un pas de 0.01° .

II.3.11. Caractéristiques des liaisons chimiques existant dans la bentonite avec la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse quantitative et qualitative. La spectroscopie infrarouge est considérée comme un autre moyen d'étude des argiles et par conséquent comme un moyen d'identification des minéraux argileux [84], elle basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentent dans le matériau.

❖ Principe

Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux [85].

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs fréquences de vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y alors absorption d'énergie [86]. Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge) qui vont entraîner des mouvements de vibrations des liaisons chimiques [87]. Les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformation. L'utilisation d'un IRTF permet d'examiner de faibles quantités de matériaux argileux et d'avoir une résolution plus fine et un meilleur rapport signal sur bruit [88]. La figure II.4 ci-dessous présent le principe d'analyse par spectroscopie infrarouge.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5\text{-}25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

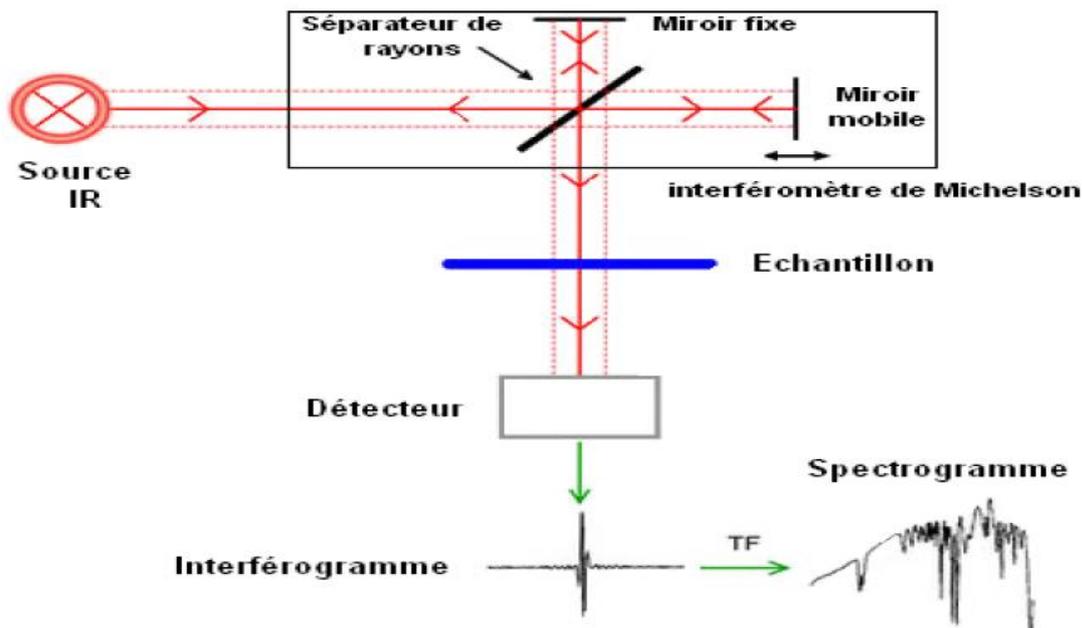


Figure II.4. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

❖ Conditions expérimentales

La spectroscopie infra rouge a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque SHMADZU FTIR 8400, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les analyses ont été faites sur des échantillons pastillés, préparés après broyage et mélange intime avec une poudre de KBr dont l'échantillon ne représente que 20%.

II.3.12. Méthode de B.E.T

❖ Définition

La surface spécifique est un paramètre important pour la caractérisation de solides poreux ou pulvérulents, qui interviennent dans des processus basés sur le transfert de matière.

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température.

Le calcul de surface spécifique se fait par exploitation de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement [89].

Ce type de procédé repose sur les travaux de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (1938) qui ont proposés une théorie sur l'adsorption physique reposant sur plusieurs hypothèses :

- La surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie. Une molécule adsorbée par site et il n'y a aucune interaction entre elles ;

- L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième ;
- Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent [90].

La quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète permet de calculer l'aire de cette couche, donc de la surface spécifique de la poudre ou du solide. En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivant [89] :

$$\frac{P}{V_{ads}} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} * \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots \text{II.8}$$

Avec:

- V_{ads} : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression p ;
- P_0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;
- V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant;
- C : constante caractéristique du système gaz-solide avec $C = e^{\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}}$;
- E_1 : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide ;
- E_L : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée ;
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température absolue.

Néanmoins, l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives (entre 0.05 et 0.35) où les courbes théoriques et pratiques concordent (Car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide) [88].

D'après la relation (II.2), on reporte graphiquement les valeurs de $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P_0}{P}$.

On obtient une droite du type $y = \alpha \cdot x + \beta$, avec $\alpha = \frac{C-1}{V_m \cdot C}$ et $\beta = \frac{1}{V_m \cdot C}$

On peut alors déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite les valeurs de V_m et C ($V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$ et $C = \frac{1}{\beta \cdot V_m}$). Connaissant v_m , on peut alors déterminer la surface spécifique BET (SBET) avec la relation (II.9) :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_m} \dots\dots\dots \text{II.9}$$

Avec :

- S_{BET} : La surface spécifique du solide ;

- σ : La surface occupée par une molécule de vapeur (Pour l'azote à 77 K, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$);
- V_m : Volume molaire de l'azote ($22,4 \text{ l/mol}$) ;
- N : Nombre d'Avogadro ($6,025.1023.\text{mol}^{-1}$).

Par conséquent :

$$S_{\text{BET}} = 4,356. V_m \dots \dots \dots \text{II.10}$$

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics ASAP 2000, par construction de l'isotherme en 4 points. Les échantillons (100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ Torr), à une température de 77 K pendant une durée de 5 heures.

II.4. TRAITEMENT PAR ADSORPTION

II.4.1. Protocole expérimentale d'adsorption

Dans un erlenmeyer de 500 ml contenant l'eau de purge de concentration en chrome et de naphthalène déjà connu, nous avons procédé au rajout successif des différentes masses de la bentonite (Figure II.5). L'eau a été agitée pendant 2h, puis centrifugées à 4000 trs/min pendant 20 minutes. Enfin, nous avons procédé au dosage des solutions par UV-Visible.

Afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur le phénomène d'adsorption, nous avons sélectionné quelques paramètres:

- Le temps de contact ;
- La bentonite activée et modifié par l'EDTA de concentration (0.05M).
- La vitesse d'agitation ;
- La température du milieu réactionnelle;
- Le pH.

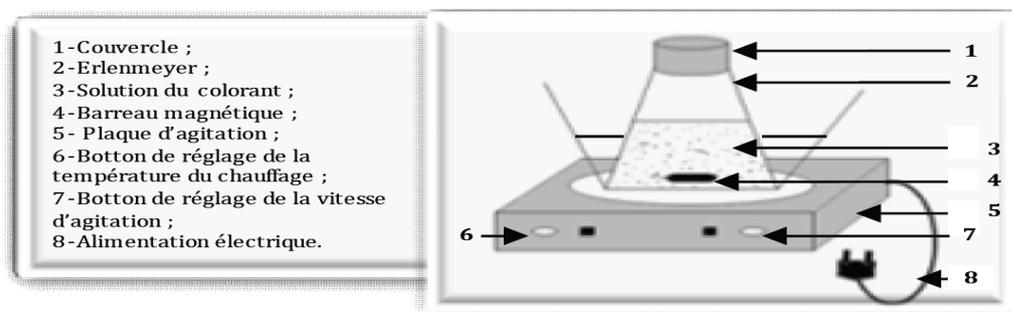


Figure II.5. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption.

II.4.2. Calcul des quantités adsorbées (q_t)

Les quantités de chrome et de naphthalène adsorbées à l'équilibre sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \times V \dots\dots\dots \text{II.11}$$

Avec :

- q_t : quantité adsorbée par gramme de la bentonite (mg/g) ;
- C_i : concentration initiale de la solution (mg/L) ;
- C_t : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L) ;
- V : volume de la solution (L).

II.4.3. Détermination du taux d'élimination des métaux E (%)

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité des métaux adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse, exprimé par l'équation II.12 suivante :

$$E (\%) = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) * 100 \dots\dots\dots \text{II.12}$$

Avec :

- C_i : concentration initial de la solution ;
- C_t : concentration de la solution à l'instant t.

CHAPITRE III
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les résultats obtenus au cours de notre étude, il est subdivisé essentiellement en trois parties.

- ❖ La première partie est consacrée aux résultats de la caractérisation physico-chimique des eaux de purge des quatre bacs pétroliers 4A7, 4A8, 4C9, 4F5.
- ❖ La deuxième partie présente les résultats de la caractérisation de la bentonite.
- ❖ La troisième partie est consacrée pour les résultats de l'adsorption de chrome et de naphthalène sur les deux supports bentonite activée et celle modifiée par l'EDTA, ainsi la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption.

III.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX DE PURGE

III.1.1. Paramètres physico-chimiques des eaux de purge

Il existe de nombreux paramètres qui permettent de qualifier les éléments physiques (comme la température) ou chimiques (pH, minéralisation,...etc.) des eaux de purge à savoir:

III.1.1.1. Le pH

Le pH (potentiel Hydrogène) est la mesure de la concentration en ions hydrogène (H^+), exprimant la quantité d'ions acides dans un milieu, donc l'acidité ou l'alcalinité d'une solution [91].

La figure III.1, présente l'évolution du pH en fonction du temps durant le mois de prélèvement sur les quatre bacs de pétrole.

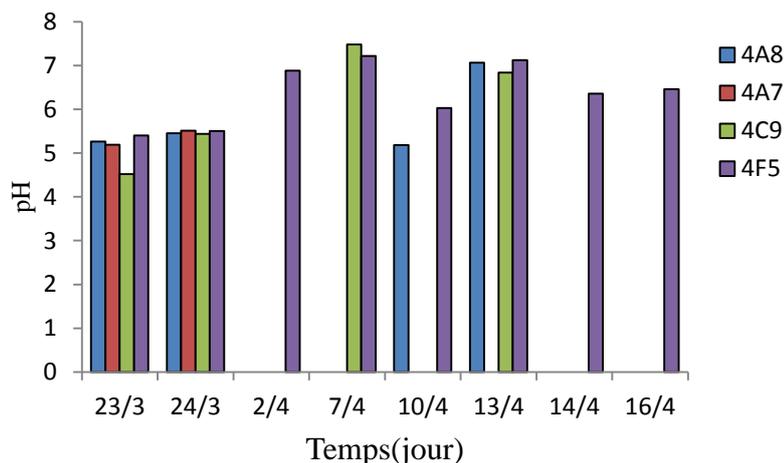


Figure III.1. Variation du pH en fonction du temps de prélèvement des quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9 et 4F5.

Les valeurs observées sur la figure III.1, révèlent que le pH est compris entre (4.52 - 7.48) dans la majorité des échantillons d'eau de purge le long de notre campagne de prélèvement. D'après ces valeurs enregistrées on trouve quelques valeurs qui interviennent pas dans l'intervalle des valeurs limites du pH des eaux des rejets industriels ($6.5 < \text{pH} < 8.5$).

L'acidité remarquée pour ces eaux a été causée par la dégradation des substances organiques.

III.1.1.2. Température

Il est primordial de connaître la température d'une eau. En effet, elle joue un rôle important dans la solubilité des sels et surtout des gaz (en particulier O_2) dans l'eau ainsi que, la détermination du pH et la vitesse des réactions chimiques. La température est un paramètre pouvant influencer la biodégradation d'un mélange d'hydrocarbures en modifiant son état physique, sa composition chimique, l'activité physiologique des microorganismes et par conséquent la vitesse de dégradation, ainsi que la nature et la concentration des espèces microbiennes présentés [92].

La figure III.2, présente l'évolution de la température en fonction du temps durant le mois de prélèvement sur les quatre bacs de pétrole.

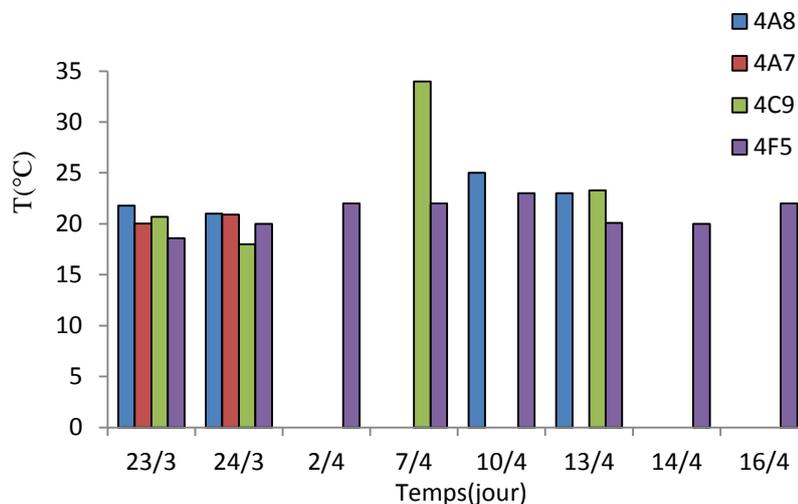


Figure III.2. Variation de la température en fonction du temps de prélèvement pour les quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9 et 4F9.

Les valeurs de la température mesurées sont comprises entre 18°C et 34°C. On remarque que seulement celle de bac 4C9 pour le 07 /04 /2014 qui dépasse la norme algérienne des rejets industriels fixé à 30°C (voir annexe I). La variation de la température d'un bac à l'autre et d'un prélèvement à l'autre est due aux conditions climatiques.

III.1.1.3. Turbidité

La turbidité est traduite par la présence des matières en suspension (MES) dans l'eau ou par des substances en solution comme des substances minérales, des matières organiques, ou d'autres matières. La turbidité peut avoir des effets importants sur la qualité microbienne de l'eau. En effet la croissance microbienne dans l'eau est particulièrement marquée à la surface des particules et à l'intérieure des floes, naturellement présente dans l'eau ou formée lors de la coagulation [92].

La figure III.3, donnent l'évolution de la turbidité en fonction du temps de prélèvement sur les quatre bacs de pétrole étudiés 4A7, 4A8, 4C9 et 4F5.

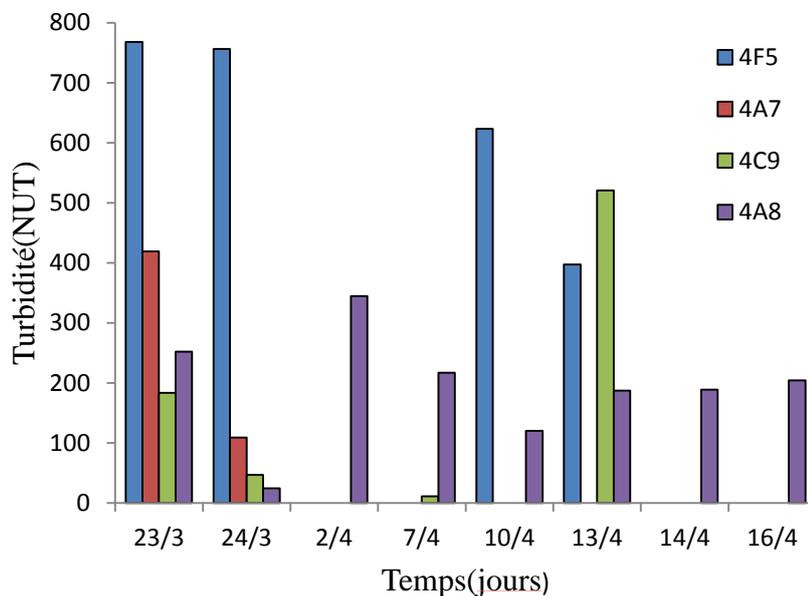


Figure III.3. Variation de la turbidité en fonction du temps pour les quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9, et 4F5.

Dans notre étude les valeurs de la turbidité enregistrées, varient entre (11.205 et 768) UTN. Les valeurs extrêmement grandes ont été enregistrées pendant les deux premiers jours, qui sont 768 UTN et 756 UTN respectivement pour le bac 4F5. D'après l'ensemble des analyses réalisées, il ressort que la plupart des valeurs mesurées ne sont pas conformes aux normes de l'OMS qui sont dans l'intervalle (5 à 30) UTN. Donc on peut dire que les eaux de purge sont troubles et pollués.

III.1.1.4. Conductivité (CE)

La mesure de la conductivité constitue une bonne appréciation du degré de minéralisation d'une eau ou chaque ion agit par sa concentration et sa conductivité spécifique.

La figure III.4, donnent l'évolution de la conductivité des eaux en fonction du temps de prélèvement sur les quatre bacs pétrolier.

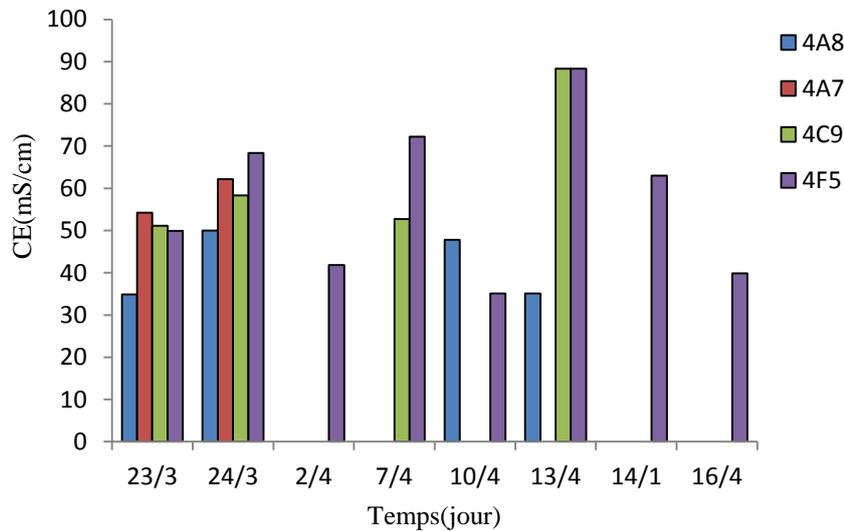


Figure III.4. Variation de la conductivité en fonction du temps de prélèvement des quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9 et 4F5.

Selon la figure III.4, les valeurs de la conductivité durant notre période d'étude montrent les variations entre (88.3 mS/cm) inscrite le 13/04/2014 (4F5 et 4C9) et (34.9 mS/cm) enregistrée le 10/04/2014 (4A8).

Toutes ses valeurs dépassent la norme algérienne fixée à 2.8 mS/cm [93]. Alors que les valeurs relativement élevées des conductivités indiquent le caractère très minéralisée des eaux de purge.

III.1.1.5. Titre hydrotimétrique (TH)

La dureté ou titre hydrotimétrique d'une eau correspond à la somme des concentrations en cations métalliques à l'exception de ceux des métaux alcalins et de l'ion hydrogène. Donc la dureté de l'eau indique la teneur globale en ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) qui endente l'eau dure [94].

La figure III.5, donnent l'évolution de la TH en fonction du temps durant le mois de prélèvement sur les quatre bacs pétrolier.

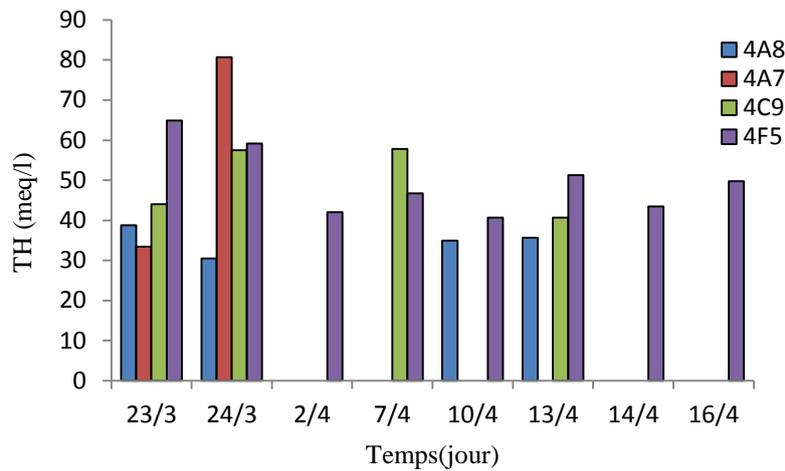


Figure III.5. Variation de TH en fonction du temps de prélèvement pour les quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9 et 4F5.

Globalement les valeurs de TH trouvées sont grandes pour tous les bacs de stockage, elles sont comprises entre 30.48 meq/l et 80.64 meq/l, et dépassent la norme admissible de l'OMS qui est de 3 meq/l. Donc on conclut que ces eaux peuvent être considérées comme une eau très dure.

III.1.1.6. Demande chimique en oxygène (DCO)

C'est la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'ensemble des matières minérales et organiques biodégradables ou non, présentes dans un milieu. Elles représentent la plus part des composés organiques [95].

La figure III.6, donnent l'évolution de la DCO en fonction du temps de prélèvement sur les quatre bacs pétrolier.

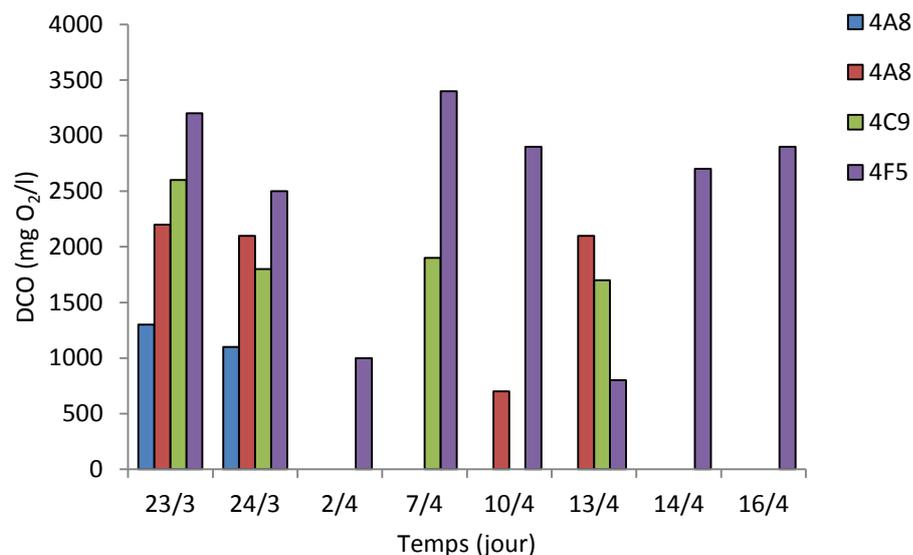


Figure III.6. Variation de la DCO en fonction du temps de prélèvement pour les quatre bacs.

D'après les résultats illustrés sur la figure III.6, on remarque que les valeurs de la demande chimique en oxygène (DCO) sont très importantes surtout pour le bac 4F5, alors on peut dire que toutes ces valeurs dépassent la norme algérienne fixé à 120 mg/l.

Donc on peut conclure que notre eau est chargée en minéraux et en hydrocarbures du faite de présence de fortes concentrations en matières en suspension.

III.1.1.7. Teneur en chlorures

Les chlorures sont des ions inorganiques négatifs du chlore (Cl^-), cet élément est très abondant dans l'environnement. Il est présent dans l'eau, le sol, les roches, ainsi que dans de nombreux aliments. Ils sont souvent utilisés comme un indice de pollution.

La figure III.7, donnent l'évolution des chlorures en fonction du temps durant le mois de prélèvement sur les quatre bacs pétrolier.

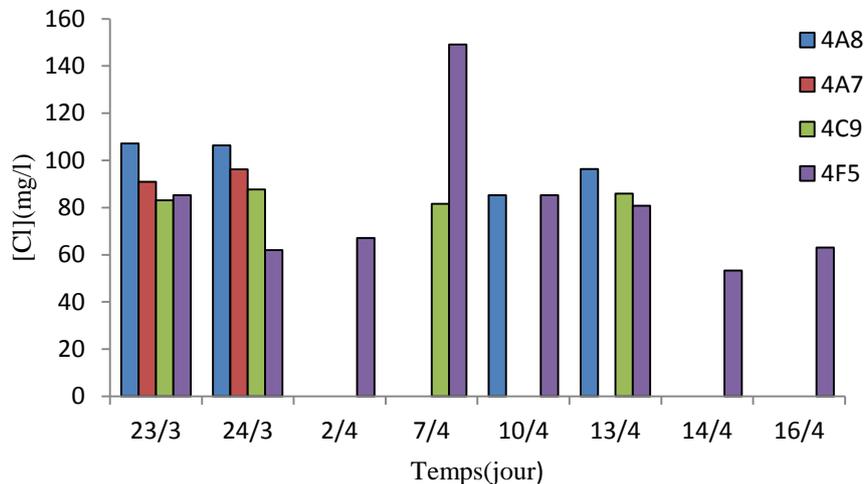


Figure III.7. Variation de la concentration en chlorures des eaux de purge en fonction du temps pour les quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9 et 4F5.

D'après les résultats illustrés sur la figure III.7 on constate que les teneurs en chlorures des eaux de purge oscillent entre (53,25 et 149,1) mg/l, elles manifestent une grande variabilité d'un bac à l'autre et d'un prélèvement à l'autre, aucune valeur ne dépasse sensiblement la limite normative (200 mg/l) exigée par les normes OMS des rejets.

III.1.1.8. Teneurs en ions des sulfates (SO_4^{2-})

Les sulfates sont des précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. Les concentrations en sulfates des eaux sont variables et dépendent de la proportion de sulfates minéraux contenus dans le sous-sol.

La figure III.8, donnent l'évolution des concentrations en ions sulfates en fonction du temps de prélèvement sur les quatre bacs pétrolier étudiés 4A7, 4A8, 4C9 et 4F5.

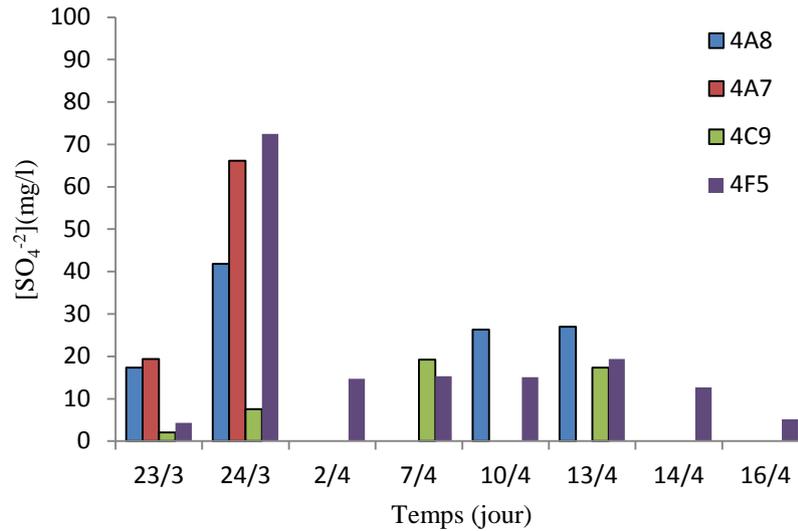


Figure III.8. Variation des teneurs en ions de sulfate en fonction du temps de prélèvement pour les quatre bacs 4A8, 4A7, 4C9 et 4F5.

D'après la figure III.8, il ressort que les teneurs enregistrées sont comprises entre (2,06 et 72,47) mg/l. L'ensemble des échantillons d'eaux de purge présente des concentrations qui ne dépassent pas la norme admissible fixée par l'OMS (250 mg/l).

Mais d'après EARLE les concentrations en sulfate inférieures à plusieurs milliers de milligrammes par litre ne sont pas toxiques pour les poissons [94].

III.1.1.9. Teneurs en ions chrome(IV)

La figure III.9, donnent l'évolution de la teneur en chrome (IV) en fonction du temps de prélèvement pour les quatre bacs de pétrole étudiés à savoir : 4A7, 4A8, 4C9 et 4F5.

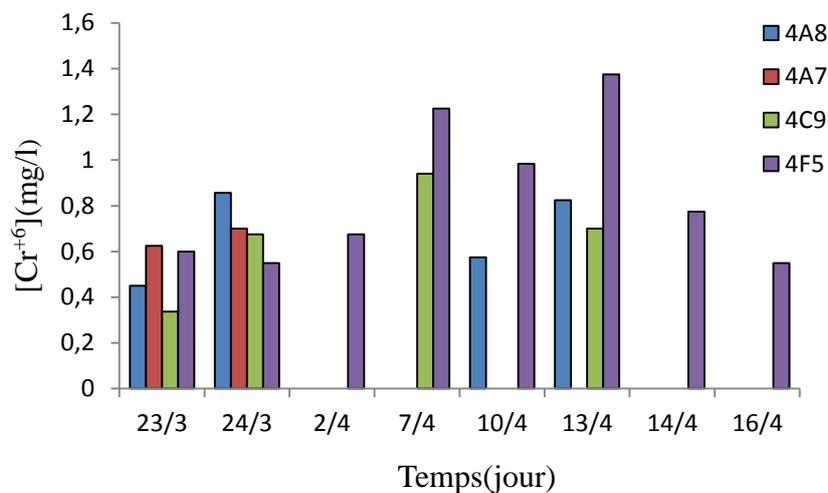


Figure III.9. Variation de la teneur en Chrome (VI) des eaux de purge en fonction de temps pour les quatre bacs 4A7, 4A8, 4C9 et 4F5.

Les concentrations en chrome présentent des valeurs variables durant la période d'étude. Les valeurs enregistrées sur la figure III.9 pour les quatre bacs (4C9, 4F5, 4A7 et 4A8) oscillent entre (0,33 mg /l et 1,375 mg /l), toutes ces valeurs sont supérieures à la norme algérienne qui est de 0,1 mg/l. Les concentrations élevées sont enregistrées au niveau du bac 4F5 avec des valeurs comprises entre (0,6 et 1,375) mg/l, dépassant énormément les normes algériennes, de ce fait les eaux de purge du bac 4F5 sont polluées par le chrome.

III.1.1.10. Teneurs en naphthalène

La figure III.10 donne l'évolution de la teneur en naphthalène en fonction du temps de prélèvement pour les quatre bacs de pétrole étudiés.

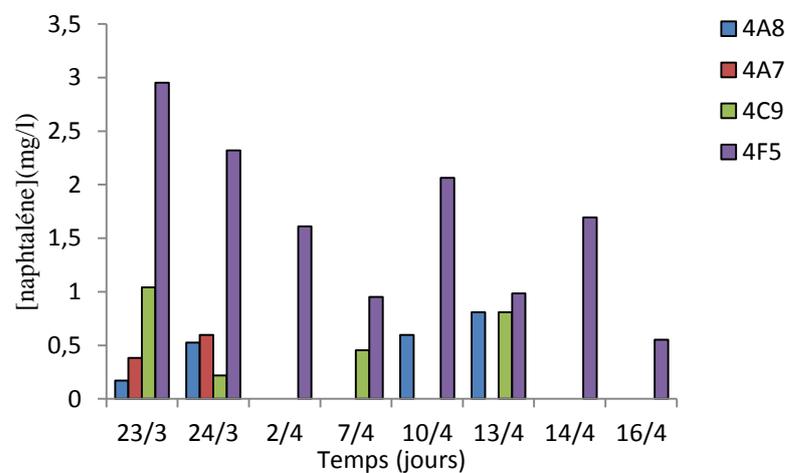
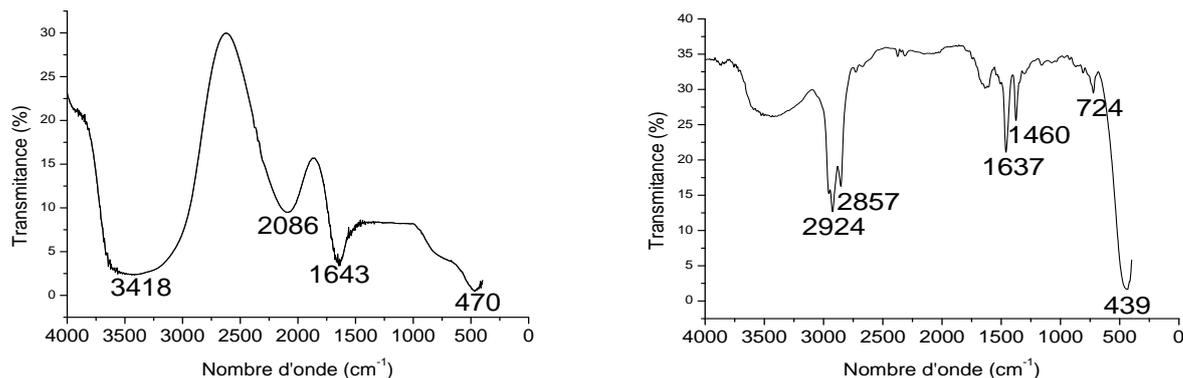


Figure III.10. Variation de la teneur en naphthalène des eaux de purge en fonction du temps pour les bacs 4A7, 4A8, 4C9 et 4F5.

D'après ces résultats on remarque que les valeurs de la concentration de naphthalène varient d'un bac à l'autre elles sont comprises entre (0.170 mg/l et 2.95mg/l) et toutes ces valeurs dépassent la norme algérienne fixée à 1.17µg/l pour les eaux résiduaires industrielles. Donc on déduit que les eaux de purges sont trop chargées en naphthalène.

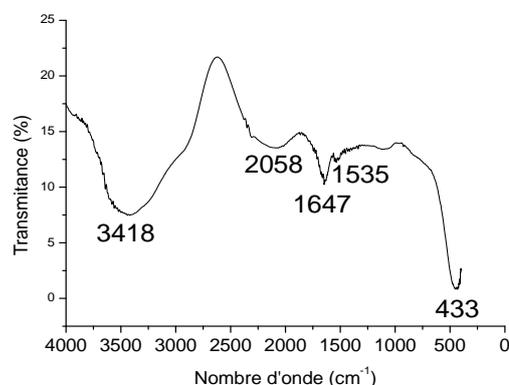
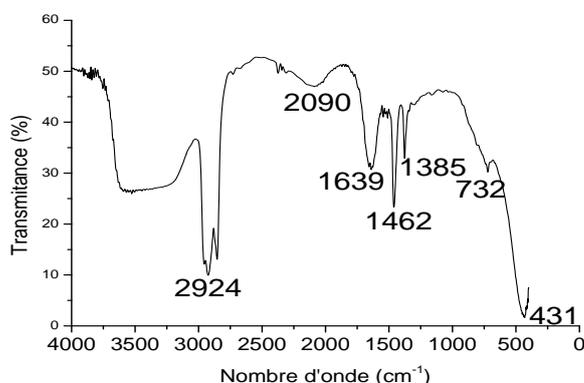
III.1.2. L'analyse par la spectrophotométrie infrarouge (IR)

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface, les eaux des quatre bacs ont été soumises à une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les quatre spectres obtenus sont présentés sur la figure III.11.



Echantillon d'eaux de purge du bac 4A7

Echantillon d'eau de purge du bac 4A8



Echantillon d'eau de purge du bac 4C9

Echantillon d'eau de purge du bac 4F5

Figure III.11. Spectres IR des échantillons d'eau de purge pour les quatre bacs.

Les spectres infrarouges montrent une irrégulière des pics pour les quatre bacs. Dans le tableau III.1, nous avons présenté les principaux pics identifiés ainsi que les fonctions chimiques qui leurs sont associées.

Tableau III.1. Attribution des bandes caractéristiques de l'IRTF des échantillons d'eau de purge [96].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Structure associée
3418	Liaison hydrogène intermoléculaire élongation O-H Amines primaires (N- H) [96]
2857	Elongation C-H aldéhyde [96]
1627.83, 2917.36, 1639.12	Elongation C=C alcène [97]
1462, 1635.69	Alcène C=C [7]
1385	CH ₂ – CH ₃ Aliphatique [98]
2086, 2090 et 2058	Nitrites C≡N [98]
1639, 1460 et 1637	C=C aromatique [97]
724 et 732	Alcène (R-CH-CH-R') [98]
431 et 433	M-O (M élément métallique) [96]

Globalement, l'analyse des spectres des eaux de purge montre que les groupements fonctionnels actifs à la surface de ces eaux sont constitués principalement par les liaisons $C\equiv N$ (Nitrites), la double liaison $C=C$ d'un cycle aromatique et d'un alcène. A travers cette étude et les résultats obtenus, on conclut que les eaux de purge des bacs pétroliers, contiennent des matières organiques [97].

Toutes fois, ces valeurs dépassent les normes exigées par les institutions compétentes. Pour toutes ces raisons, on estime que les eaux résiduaires sont contaminées, et nécessite un traitement préalable avant leurs rejets à la mer.

Parmi les traitements existant à l'heure actuelle, on propose et on cite essentiellement : le traitement par adsorption sur support argile à savoir la bentonite. Dans ce qui suit, d'une étude sur les caractéristiques chimiques et physiques de la bentonite sera détaillés.

III.2. CARACTERISATION DE LA BENTONITE

Plusieurs techniques expérimentales telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), la méthode de BET et la fluorescence X ont été utilisées pour caractériser la bentonite.

III.2.1. Quelques caractéristiques de la bentonite activée

L'argile utilisée dans le traitement des eaux résiduaires des bacs de pétrole est la bentonite, de couleur beige, prélevée du gisement de Hammam Boughrara (Maghnia) situé au Nord-ouest de l'Algérie. Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau III.2. Quelques caractéristiques de la bentonite activée

Paramètres	H (%)	IG (%)	C (%)	pH	D(%)	A (mg /g)
Valeurs	10	63,75	9	7,91	58,92	17,5

Avec :

- H: Taux d'humidité ;
- IG: Indice de gonflement ;
- C: Colloïdalité ;
- D : Densité apparente ;
- A : Pouvoir d'adsorption de la bentonite.

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 [99]. La quantité de cette eau, dans la plupart du temps, correspond à celle des couches intercalaires entre les feuillets de silicates, et de la nature des ions adsorbés [99].

On remarque que le pH est un peu basique (7,5) ce qui est dû à la dissolution des métaux alcalins dans la solution tel que Na^+ , qui confère à l'échantillon le caractère basique.

La colloïdalité calculée (9 %) et l'indice de gonflement (63,75 %) sont importants, ce qui permet de dire que la bentonite est une argile très colloïdale. La colloïdalité peut être favorisée par la finesse des particules [100].

III.2.2. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN})

Le point de charges nulles pH_{PCN} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

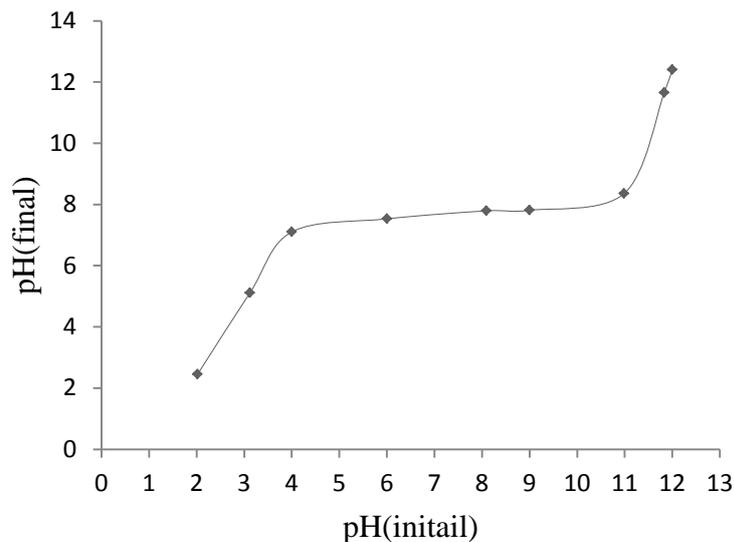


Figure III.12. Détermination du pH_{PCN} pour la bentonite : ($[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$; $m_A = 3 \text{ g/L}$; $t=24\text{h}$)

Les résultats expérimentaux de la détermination du pH_{PZC} sont illustré sur la Figure III.12, On constate que dans les intervalles des pH initiaux allant de 2 à 5 et de 10 à 13, les valeurs du pH final augmentent avec l'accroissement des valeurs du pH initial, alors que dans la plage des pH initiaux de 5 à 10, on constate une quasi stabilité, le pH final varie très peu ce qui correspond à la plage exercée par le pouvoir tampon de la bentonite. Le plateau formé par cette constance du pH final peut être attribué au changement de la charge de surface de l'adsorbant du positif vers le négatif et vice versa.

III.2.3. Capacité d'échange cationique (CEC)

Avant de procéder au titrage de la bentonite saturée par l'ion Ba^{2+} , on a réalisé un titrage conductimétriques d'un volume de 40 ml d'une solution de BaCl_2 (0,01M) par une solution de MgSO_4 (0,02M) afin de calculer la normalité exacte (Normalité corrigée) de cette dernière.

➤ **Calcul de la Normalité corrigée de MgSO₄**

À l'équilibre :

$$M(\text{MgSO}_4) * V_{\text{MgSO}_4} = M(\text{BaCl}_2) * V_{\text{BaCl}_2} \dots \text{III.1}$$

$$N_{\text{cor}}(\text{Mg SO}_4) = \frac{M(\text{BaCl}_2) * V_{\text{BaCl}_2}}{V_{\text{eq}}(\text{MgSO}_4)} * (n) \dots \text{III.2}$$

Le volume de MgSO₄ à l'équilibre (V_{eqe}) est déterminé par le tracé des valeurs de la conductance en fonction du volume de MgSO₄ ajouté.

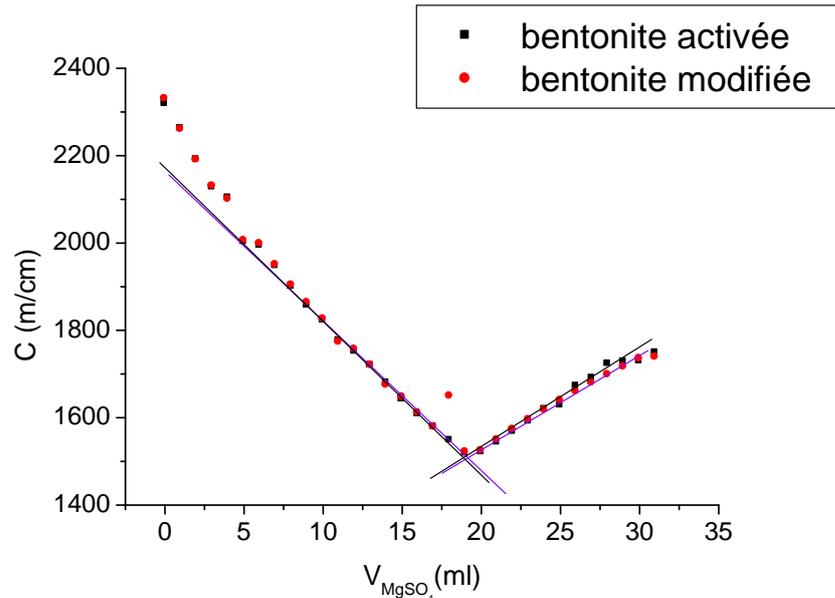


Figure III.13. Tracé de la conductance en fonction du volume de MgSO₄.

D'après le tracé de la figure III.13, le volume au point équivalent est V = 19 ml pour la bentonite activée et V = 19,11 ml pour la bentonite modifiée.

$$\text{Donc : } N(\text{MgSO}_4) = \frac{0.01 * 40}{19.11} * 2 = 0.041\text{N (Bentonite modifiée)}$$

$$N(\text{MgSO}_4) = \frac{0.01 * 40}{19.00} * 2 = 0.042\text{N (Bentonite activée)}$$

➤ **Calcul de la capacité d'échange cationique**

Afin de calculer la capacité d'échange cationique de la bentonite, on a procédé à un titrage conductimétrique de la bentonite échangée au baryum (Ba²⁺) par la solution de sulfate de magnésium (MgSO₄). La conductance corrigée est calculée selon la formule III.3 :

$$C_{\text{cor}} = \frac{C * V_1}{V_1 + V_2} \dots \text{III.3}$$

Avec :

- C_{cor} : conductance corrigée ;
- C : conductance mesurée ;

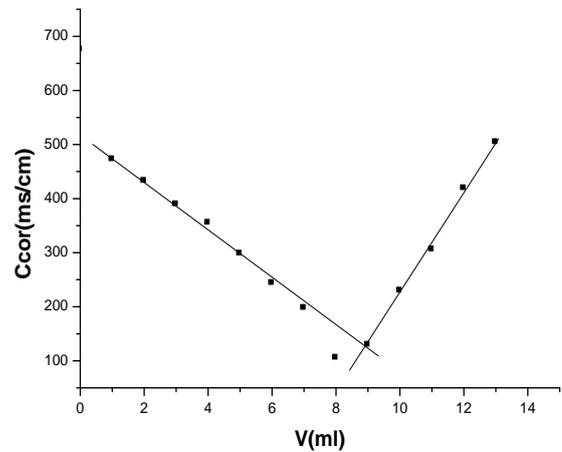
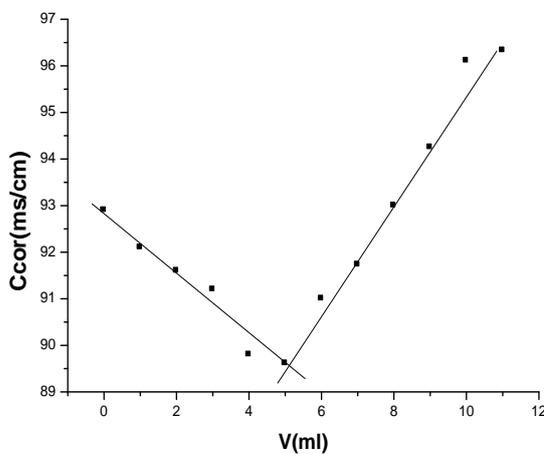
- V_1 : volume de la solution de bentonite échangée au baryum + eau distillé ($V_1 = 50$ ml) ;
- V_2 : volume de $MgSO_4$ ajouté.

A l'équilibre on a :

$$N_{\text{cor}(Mg^{2+})} * V_{Mg^{2+}} = N_{Ba^{2+}} * V_{Ba^{2+}} \dots\dots\dots III.4$$

$$N_{Ba^{2+}} = \frac{N_{\text{cor}(Mg^{2+})} * V_{Mg^{2+}}}{V_{Ba^{2+}}} \dots\dots\dots III.5$$

Pour déterminer le volume de Mg^{2+} à l'équilibre, on trace la conductance corrigée en fonction du volume de $MgSO_4$ ajouté.



(a) bentonite activée

(b) bentonite modifiée

Figure III. 14. Tracé de la conductance corrigée en fonction du volume de $MgSO_4$ pour les deux bentonites.

D'après le tracé de la figure III.14, les volumes au point équivalent de la bentonite activée (figure a) et modifiée (figure b) est $V = 5.1$ ml, $V=9$ ml respectivement.

❖ **Bentonite activée**

$$N_{Ba^{2+}} = 0.042 * 5.1/50 = 0,0004284 \text{ (eqg/l)}$$

$$N_{Ba^{2+}} = 0,0004284 * 50/1000 = 0.2142 * 10^{-3} \text{ (eqg/l)}$$

Alors :

$$CEC = 21,42 \text{ (meqg/100g)}$$

La valeur de la CEC de la bentonite activée semble faible.

❖ **Bentonite modifiée**

$$N_{Ba^{2+}} = 0.042 * 9/50 = 0,00756 \text{ (eqg/l)}$$

$$N_{Ba^{2+}} = 0,00756 * 50/1000 = 0.378 * 10^{-3} \text{ (eqg/l)}$$

Alors :

$$\text{CEC} = 37,80 \text{ (meqg/100g)}$$

La valeur de la CEC de la bentonite activé semble forte.

III.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la Bentonite activée et modifié

La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite activée et modifié et de préciser la nature des minéraux argileux. Les analyses réalisées pour nos échantillons par diffraction des rayons X permettent d'obtenir les diffractogrammes présentés sur la figure III.15.

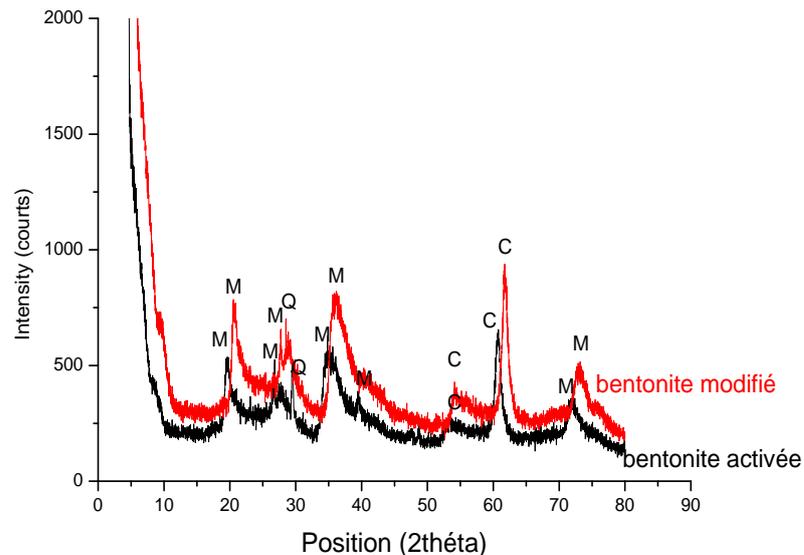


Figure III.15. Diffractogrammes des rayons X de la bentonite activée et modifié

Après diffraction, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Dans ce spectre, on peut convertir les valeurs angulaires en espace basal (en Angströms) en appliquant la loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ de l'anode utilisé pour produire le rayonnement x incident.

Ces diffractogrammes montrent la présence de plusieurs phases cristallines :

- Des pics aux $19,92^\circ$, $20,69^\circ$, $27,82^\circ$ et à $73,27^\circ$ caractéristiques de la montmorillonite (M) ;
- Les pics situés à $28,77^\circ$ et $29,54^\circ$ révèlent la présence de quartz (Q) ;
- Les pics situés à $54,39^\circ$ et $39,37^\circ$ caractéristiques de la calcite (C) ;

Le minéral argileux prépondérant est la montmorillonite, caractérisée par un pic intense à ($d = 4,49\text{Å}$, $2\theta = 19,73^\circ$), et une série de pics d'intensités variables présentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses

	Montmorillonite				Calcite			Quartz
2 θ (°)	20,69	27,82	36,09	73,27	54,39	60,77	61,71	26,58
d (Å°)	4,26	2,60	2,41	1,29	1,66	1,53	1,53	4,25
Plans hkl	001	002	101	113	001	022	022	100

Les caractéristiques de l'échantillon étudié (distances inter-réticulaires et angles de diffraction) de la phase montmorillonitique sont présentées dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Distances inter-réticulaires et angles de diffraction de la phase montmorillonitique de la bentonite activée.

Bentonite modifiée	2 θ (°)	19,52	26,82	39,64	72,55
	d (Å°)	4,19	2,60	2,41	1,29
	Plans hkl	001	002	101	113
Bentonite activée	2 θ (°)	20,69	27,82	36,09	73,27
	d (Å°)	4,26	2,60	2,41	1,29
	Plans hkl	001	002	101	113

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

III.2.5. 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 [101]. Le tableau III.5 montre les résultats de l'analyse de la composition chimique des deux bentonites utilisées.

Tableau III.5. Résultat d'analyse chimique de la bentonite activée et modifiée.

Élément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Bentonite activée	59,86	18,48	3,56	3,15	2,49	0,07	1,35	1,23
Bentonite modifiée	60,61	15,67	3,34	2,87	2,09	1,35	1,11	0,12

L'examen de ces résultats montre que l'élément le plus dominant de notre argile est la silice (SiO₂).

Une diminution de l'alumine Al₂O₃ dont la teneur est ramenée de 18,42 à 15,67 due à l'élimination de l'aluminium au cours de la modification.

Une diminution de la teneur en CaO et MgO qui est due aux cations échangeables par le sodium.

A partir de ces résultats on peut dire que les deux argiles présentent une teneur élevée en SiO_2 à tendance aluminique.

Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égal à 3,24 pour la bentonite activée et 3,86 pour celle modifiée. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite de montmorillonite, notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 [101].

III.2.6. Analyse par spectroscopie IRTF

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTf) pénètre de plus en plus dans les laboratoires de recherche. Elle présente un intérêt considérable, elle est basée sur la connaissance de la position des bandes d'absorption de certains groupements.

Le spectre obtenu par spectroscopie infrarouge pour la bentonite activée (figure a) est comparé à celui de la bentonite modifiée par l'EDTA (figure b) comme illustré dans la figure III.16.

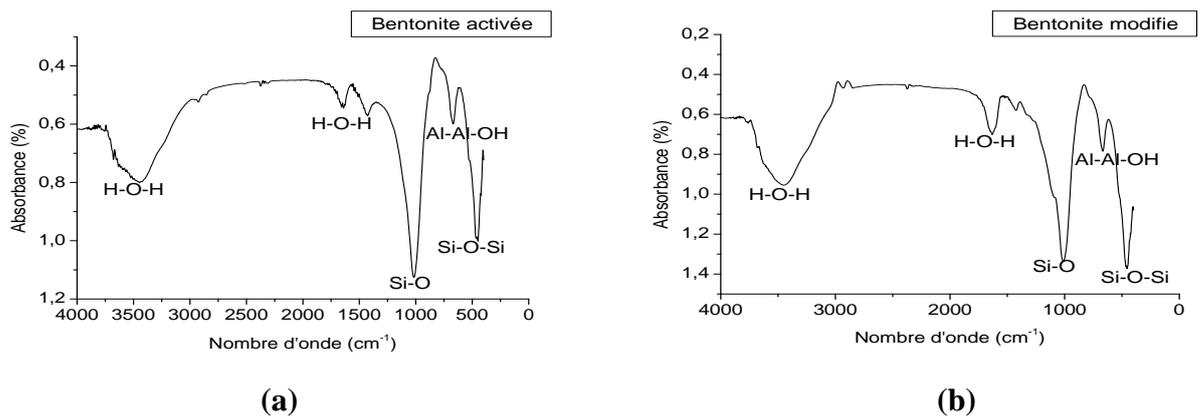


Figure III.16. Spectre infrarouge de la bentonite.

Les bandes principales de ces deux spectres sont enregistrés dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Bandes d'absorption IR des bentonites: activée et modifiée par l'EDTA (0,05M).

Nombre d'onde ν (cm^{-1})		Attribution
Bentonite activée	Bentonite modifié	
3452,58	3434,52	Elongation des groupements O-H de la couche octaédrique. [101-102]
3444,86	1623,33	Déformation des molécules H_2O . [101-102]
1627,51	1633,70	Déformation des molécules de H_2O adsorbées entre les feuillets. [101-102]
1018,41	1010,69	Vibrations de valence de la liaison Si-O. [101-
484,34	457,12	Vibration de déformation des liaisons Si-O-Si. [101]
667,37	669,29	Déformation des liaisons Al-Al-OH

D'après les résultats illustrés tableau III.6, nous remarquons une différence sur quelques bandes d'adsorption :

-La bande principale qui se trouve à $3452,58 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à l'élongation des groupements O-H de la couche octaédrique dans le spectre de la bentonite activée se déplace à $3434,52 \text{ cm}^{-1}$ dans la bentonite modifiée.

-Les bandes d'adsorption à $3444,86 \text{ cm}^{-1}$ de la bentonite activée due à la déformation des molécules H_2O deviennent plus faibles ($1623,33 \text{ cm}^{-1}$) pour la bentonite modifiée.

-La bande $1627,51 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la déformation des molécules H_2O adsorbée entre les feuillets pour la bentonite activée est plus faible que celle modifiée ($1633,70 \text{ cm}^{-1}$).

- La bande d'absorption à $1010,69 \text{ cm}^{-1}$ de la bentonite modifiée qui est caractérisée par la vibration de valence de la liaison Si-O, est un peu faible par rapport à celle activée ($1018,41 \text{ cm}^{-1}$).

III.2.7. Mesures texturales (Méthode BET)

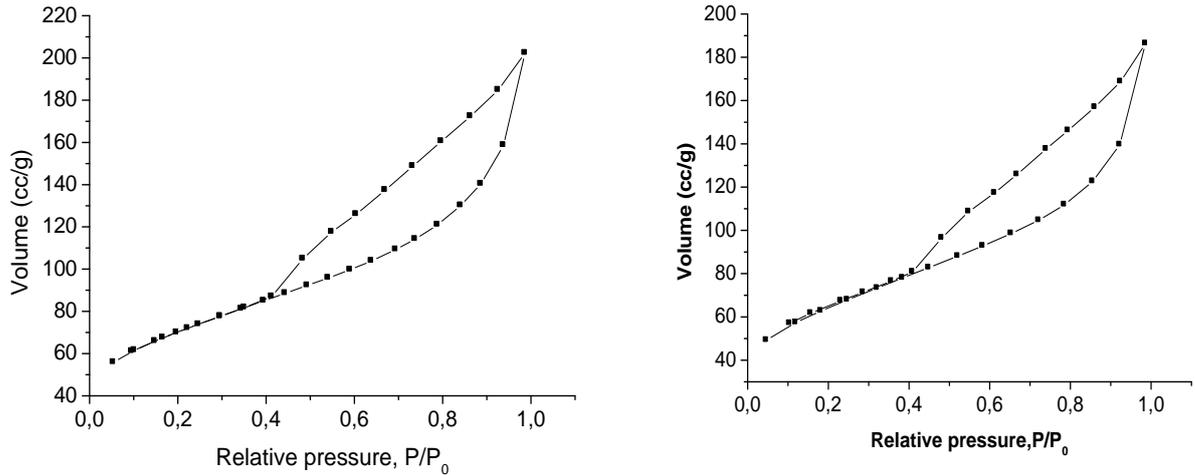
Parmi les différentes techniques existantes pour caractériser la porosité des solides, nous avons sélectionné la technique d'adsorption d'azote. Les isothermes obtenues nous renseignent sur les différents types de porosités (micro, mésoporosité) et permettent d'estimer la surface spécifique des solides.

La caractérisation texturale d'un matériau repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote près de sa température de liquéfaction (77 °K).

III.2.7.1. Isothermes d'adsorption d'azote à 77 °K

Les courbes d'adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (77 °K) ont été obtenues à laboratoire 12 (bloc 11) de l'université de Bejaia, Les molécules d'eaux et de dioxyde de carbone contenues dans la structure poreuse des échantillons ont été éliminées par dégazage pendant 5 heures sous vide à une température appropriée.

L'isotherme d'adsorption est obtenue par l'introduction séquentielle des quantités connues d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 °K) et sous pression atmosphérique; on détermine alors la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre. L'isotherme d'adsorption obtenue permet d'accéder à la surface spécifique de l'échantillon déterminée selon la méthode BET qui est décrite dans le chapitre II (II.3.12.). L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 °K obtenue sur la bentonite activée et modifiée respectivement est tracée sur la figure III.17.



Bentonite modifiée

Bentonite activée

Figure III.17. Isotherme d’adsorption-désorption de l’azote sur les deux bentonites.

La forme de l’isotherme d’adsorption obtenue sur le support argileux bentonite s’apparente au type IV selon la classification de L’IUPAC. Ce type d’isotherme est obtenu avec des adsorbants méso-poreux dont le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å [103].

De plus la courbe présente une hystérésis lors de la désorption qui est identifiée comme étant de type H₃ selon la classification de L’IUPAC.

III.2.7.2. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d’un solide joue un rôle essentiel dans l’élimination des composés organiques par rétention.

L’équation BET pour l’adsorption d’un gaz (Azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l’échantillon analysé. Rappelons que l’équation BET est utilisée en pratique sous forme linéaire:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} * \frac{P}{P_0} \dots \dots \dots III.10$$

On détermine la surface spécifique par la méthode de BET en reportant sur un graphe les valeurs du premier membre de l’équation BET, $\frac{1}{V_{ads}(\frac{P}{P_0} - 1)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ figure III.18.

On obtient une droite de pente α et d’ordonnée à l’origine β permettant de déterminer les constantes V_m et C et donc la surface spécifique.

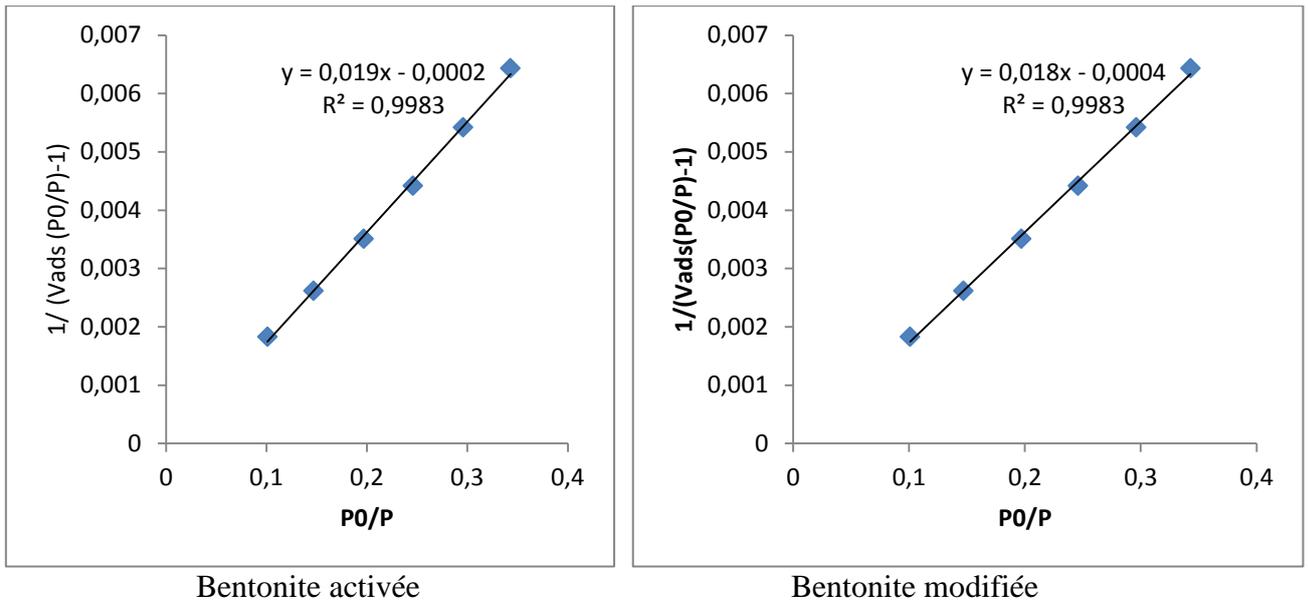


Figure III.18. Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77 °K sur la bentonite.

L'exploitation des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites nous permet d'accéder à la constante C et à V_m , afin de déduire la surface spécifique de chaque échantillon, en appliquant l'équation II.8. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.7.

Tableau III.7. Données du modèle BET pour la bentonite

Système	α (Pente)	β (Ordonnée à l'origine)	C	V_m (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)
Bentonite activée	0,019	-0,0002	-94	53,19	231,70
Bentonite modifié	0,018	-0,0004	-44	56,81	247,5

Il est évident, de vérifier la cohérence des valeurs de C et de V_m calculés par la loi de BET par les trois tests suivant [103] :

❖ La valeur de V_m calculée à partir de l'équation BET doit être comprise entre les valeurs expérimentales du volume adsorbé dans le domaine de pression choisis pour appliquer la loi BET.

❖ La valeur de la pression relative (P/P_0) calculée à partir de la valeur de C $(\frac{P}{P_0})_{V_m} = \frac{1}{\sqrt{C+1}}$ doit coïncider avec l'abscisse du point lue directement sur l'isotherme d'adsorption et pour lequel $V_{ads} = V_m$.

❖ La valeur de $V_{ads}*(1-P/P_0)$ augmente en même temps que P/P_0 dans le domaine où l'équation transformée BET s'applique.

a- Bentonite modifiée

Test 1 : La valeur de V_m est comprise entre les valeurs expérimentales choisies pour appliquer la loi BET, $55,870 < V_m = 53,19 < 81,170$. Avec $55,870 \text{ cm}^3/\text{g}$ la valeur du volume adsorbé correspondant à la pression relative qui égale à 0,054 et $81,170 \text{ cm}^3/\text{g}$ celle correspondant à la pression relative qui égale à 0,344.

Test 2 : $(\frac{P}{P_0})_{V_m} = \frac{1}{\sqrt{C}+1} = 0.013$ Cette valeur est bien une valeur comparable à l'abscisse du point correspondant pour lequel $V_{ads} = V_m = 53,19 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Test 3 : Dans le domaine $0,054 \leq P/P_0 \leq 0,344$, le terme $V_{ads} (1-P/P_0)$ augmente en même temps que P/P_0 .

Donc les valeurs de C et de V_m calculées à partir de la loi BET pour la bentonite sont cohérentes.

b- Bentonite activée

Test 1 : La valeur de V_m est comprise entre les valeurs expérimentales choisies pour appliquer la loi BET, $49,209 < V_m = 56,81 < 73,321$ avec $49,209 \text{ cm}^3/\text{g}$ la valeur du volume adsorbé correspondant à la pression relative égale à 0,046 et $73,321 \text{ cm}^3/\text{g}$ celle correspondant à la pression relative égale à 0,320.

Test 2 : $(\frac{P}{P_0})_{V_m} = \frac{1}{\sqrt{C}+1} = 0.015$ Cette valeur est bien une valeur comparable à l'abscisse du point correspondant pour lequel $V_{ads} = V_m = 56,81 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Test 3 : Dans le domaine $0,046 \leq P/P_0 \leq 0,320$, le terme $V_{ads} (1-P/P_0)$ augmente en même temps que P/P_0 .

Donc les valeurs de C et de V_m calculées à partir de la loi BET pour la bentonite sont cohérentes.

III.2.7.3. Détermination du volume poreux total

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de substance adsorbée, supposé liquide, nécessaire pour saturer tous les pores d'un gramme de solide [103].

Ce volume poreux total est égal au volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0 = 1$), il est habituellement exprimé en cm^3 de liquide par gramme d'adsorbant. Il est estimé en multipliant la valeur du volume obtenue en conditions STP (standard de température et de pression) par le coefficient de conversion qui est égal à 0,001547 [103].

A partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 °K, figure III.18, on trouve que le volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0 = 0,986$) pour la bentonite modifiée est égal à $0,313 \text{ cm}^3/\text{g}$ et pour la bentonite activée est égale à $0,289 \text{ cm}^3/\text{g}$.

III.3. RESULTATS DES TESTS D'ADSORPTION

III.3.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du chrome et du naphthalène

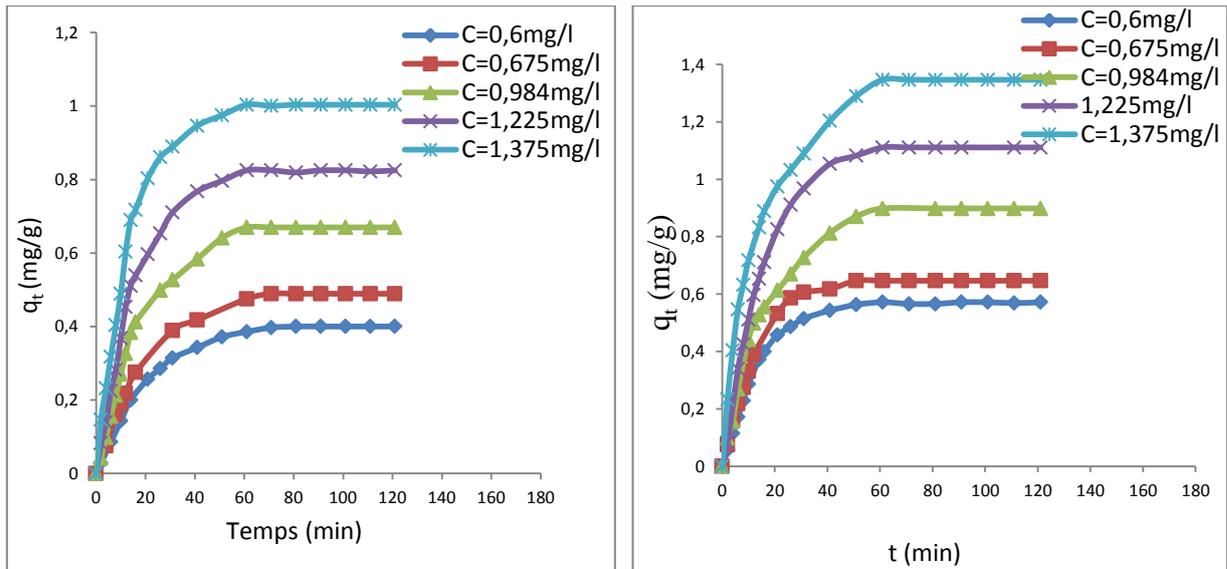
Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons varié successivement le temps de contact, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant, la température et le pH de la solution.

III.3.1.1. Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée

Les résultats obtenus à différentes concentrations utilisées révèlent que la fixation du chrome et du naphthalène est assez rapide au début du processus (pendant les 15 premières minutes). La grande vitesse d'adsorption qui caractérise cette période est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface du matériau. Puis diminue au cours du temps, cette faible vitesse d'adsorption est probablement due aux forces de répulsion pouvant apparaître entre les ions du Cr(VI) et du naphthalène en solution [104]. La figure III.19, montre que la quantité adsorbée à se stabiliser entre 60 et 120 minutes. Vu la faible variation de la quantité adsorbée au-delà de 60 minutes de contact adsorbant-adsorbat pour les différentes concentrations, pour cela il n'est pas nécessaire de prolonger la durée de contact au-delà de 60 minutes.

Ces résultats révèlent également que la quantité adsorbée des deux éléments augmente en fonction de la concentration initiale. Cette évolution lorsque C_0 augmente, peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en ions entre la solution et la surface de l'adsorbant [105].

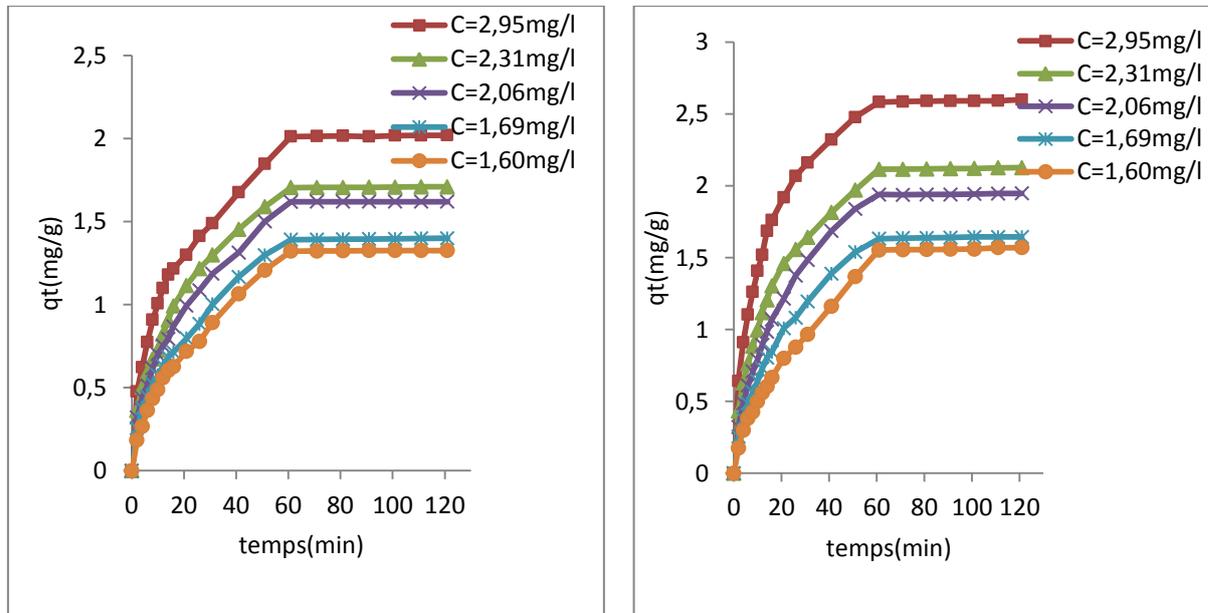
D'autre part le taux d'élimination du chrome et du naphthalène sur la bentonite modifiée est plus important que la bentonite activée, pour des concentrations égales. Cela peut attribuer aux propriétés extérieures de la bentonite modifiée.



Bentonite activée

Bentonite modifié

Chrome



Bentonite activée

Bentonite modifiée

Naphtalène

Figure III.19. Evolution de la quantité du chrome et du naphtalène adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes concentrations, ($m=1g/l$; C_i (chrome)=1,375mg/l, C_i (naphtalène)=2,95mg/l ; $w = 400$ tr/min).

II.3.1.2. Influence de l'agitation sur la quantité adsorbée

La surface d'échange et la distribution des particules de l'adsorbant dans la solution sont intimement liées à la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons suivi l'évolution de l'adsorption du soluté en fonction de l'agitation pour un temps de contact solution-bentonite de 60

minutes, une concentration de la suspension de 1 gramme par litre de solution, une concentration initiale en Cr(VI) et en naphthalène connue (1,375 mg/l et 2,95 mg/l respectivement), une température de 25 °C (température ambiante) et la vitesse d'agitation a été variée de 0 à 1000 tours/min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.20. Un optimum correspondant à un rendement de l'ordre de 93,76% (chrome) et de 87,25 % (naphthalène).

Les faibles quantités adsorbées, observées pour des vitesses d'agitation inférieures à 400 tr/ min pour les deux adsorbants, sont dues à une mauvaise dispersion des particules de la bentonite ce qui a pour conséquence de diminuer la surface d'échange entre l'adsorbant et la solution contenant les ions Cr(VI) et du naphthalène. En revanche, quand la vitesse d'agitation est supérieure à 400 tr/min, il y'a formation de grands tourbillons au sein de la solution, ce qui réduit le contact adsorbant-adsorbat. D'autre part, nous avons remarqué lors de nos essais, que l'agitation forte entraîne le rejet d'une partie de l'adsorbant, qui se retrouve plaqué contre les parois internes du réacteur. Donc cette bentonite (activée ou modifiée) ne participe pas à l'adsorption, ce qui a pour effet de diminuer la quantité de Cr(VI) et de naphthalène adsorbée [106].

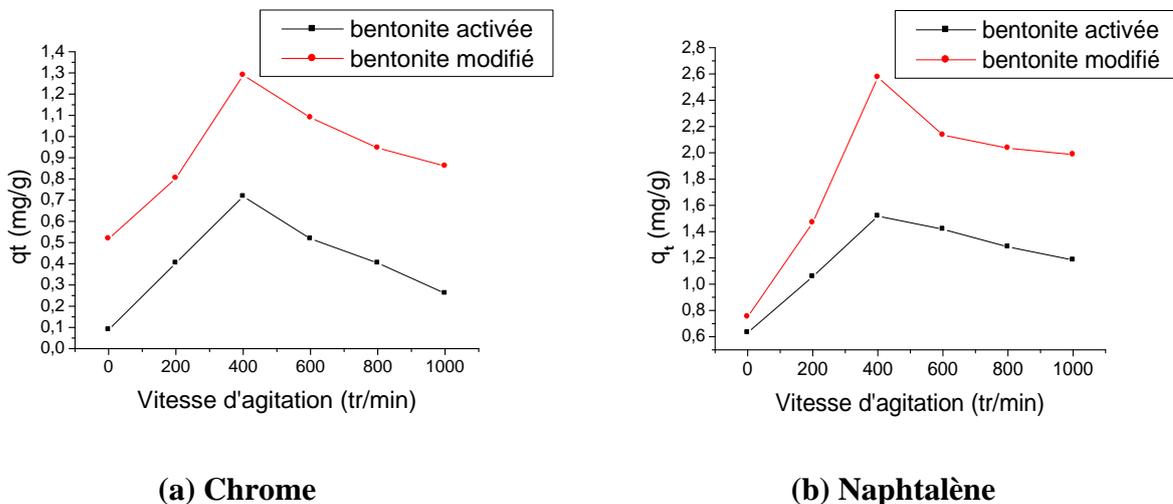
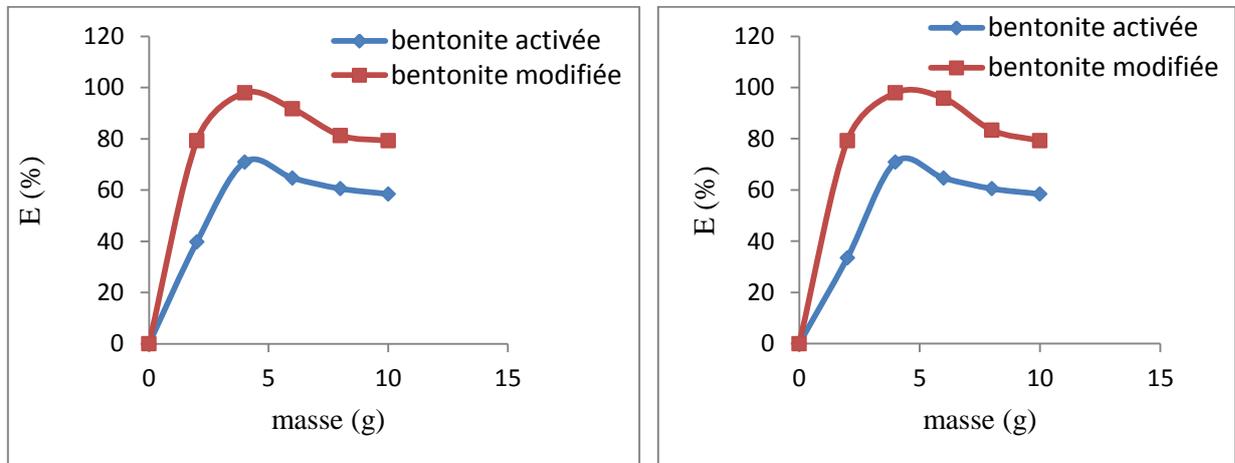


Figure III.20. Evolution de la quantité de Cr(VI) et de naphthalène adsorbée en fonction de l'agitation, ($m=1\text{g/l}$; C_i (chrome)=1,375mg/l ; C_i (naphthalène) =2,95mg/l; $w=400$ tr/min).

III.3.1.3. Influence de la masse d'adsorbant

La surface de contact entre l'adsorbant et la solution ainsi que le nombre de sites actifs participant au processus d'adsorption des ions métalliques sur la bentonite, jouent un rôle déterminant dans le phénomène d'adsorption.

L'étude de l'influence de la concentration de la suspension sur le rendement du processus d'adsorption des deux éléments (Cr(VI) et du naphthalène) est réalisée dans le domaine allant de 0 à 10 grammes de matériau par litre de solution.



(a) chrome

(b) naphthalène

Figure III.21. Evolution du taux d'élimination du chrome et du naphthalène en fonction de la masse sur les deux bentonites, (C_i (chrome)=1,375mg/l ; C_i (naphthalène)=2,95mg/l ; $w=400$ tr/min).

D'après les résultats présentés sur la figure III.21, nous pouvons constater que les taux d'élimination du chrome et du naphthalène augmentent avec l'accroissement de la masse de l'adsorbant introduite, cela peut s'expliquer facilement par l'augmentation du nombre de sites de fixation (sites d'échange) avec la quantité d'argile [106]. A partir de 4g/l le taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la masse. Cette faible vitesse d'adsorption est probablement due aux forces de répulsion pouvant apparaître entre les ions du Cr(VI) et du naphthalène en solution.

On remarque d'après l'analyse de la figure III.21 que le taux d'élimination de la bentonite modifiée atteint approximativement une valeur de 98,9% pour une masse de 4 g/l. Les teneurs résiduelles obtenus en chrome sont inférieure à la norme (0,1mg/l) par contre celles de naphthalène sont supérieures à la norme (1,17 μ g/l).

III.3.1.4. Influence de la température

Afin d'étudier l'effet de la température, des expériences ont été réalisées dans le domaine allant de 15 à 60 °C.

Les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides.

On remarque que l'effet de la température sur la rétention de deux éléments s'explique par le fait qu'une élévation de la température conduit à une augmentation considérable de la capacité d'adsorption, et qui devient de plus en plus moins efficace après 45 °C.

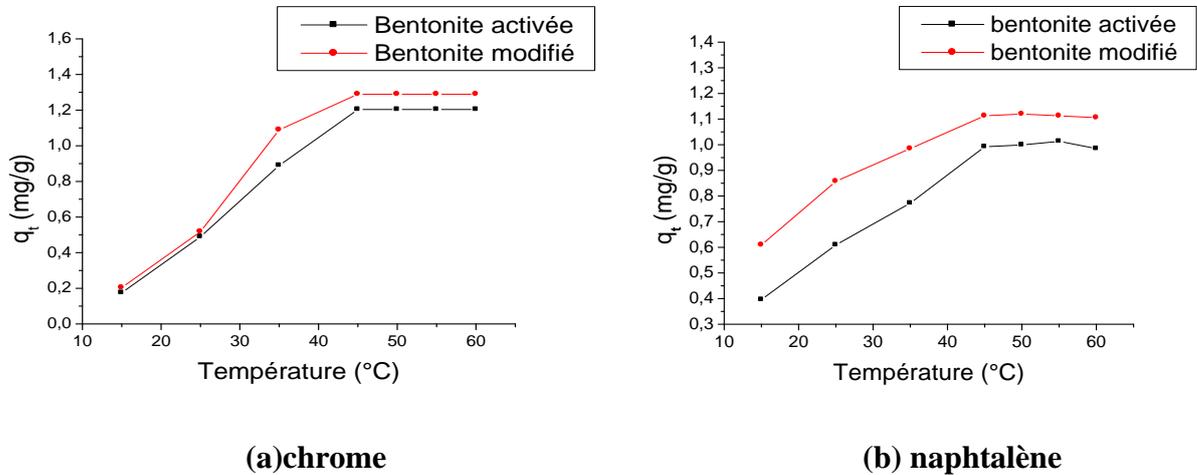


Figure III.22. Variation de la quantité du chrome et du naphthalène adsorbée en fonction de la température ($m=1\text{g/l}$, $w=400\text{tr/min}$, $C_i(\text{Cr(VI)})=1,375\text{mg/l}$, $C_i(\text{naphthalène})=2,95\text{mg/l}$).

III.3.1.5. Influence du pH de la solution sur la quantité adsorbée

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbant. Cette grandeur caractérise les eaux, et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption, l'étude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption d'un soluté donné sur un adsorbant précis est indispensable.

Les résultats cinétiques de l'adsorption de chrome et de naphthalène ont montré que le pH étudié dans l'intervalle [2-8] est un facteur critique. D'après la figure III.23, il apparaît que l'élimination de chrome et de naphthalène est meilleure à pH très acide (pH=4) pour le Cr (VI) et (pH=6) pour le naphthalène. La quantité adsorbée diminue graduellement lorsque le pH augmente. Il atteint son minimum à pH basique (pH=8). La Figure III.23, indique que l'évolution de l'adsorption en fonction du pH, pour les deux matériaux: bentonite activée et modifiée sont très semblables.

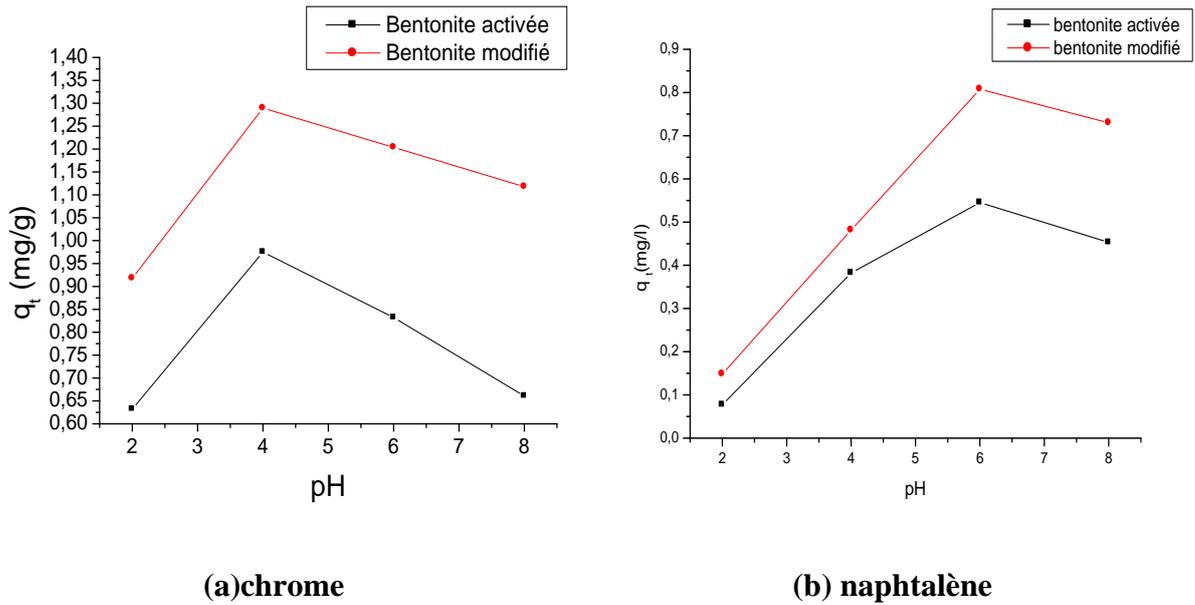


Figure III.23. Variation de la quantité adsorbée du chrome et du naphtalène en fonction du pH.

III.3.2. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption exprime à température constante, la quantité de l'espèce adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e).

III.3.2.1. Type d'isotherme d'adsorption

Afin de décrire le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité (q_e) en fonction de la concentration en solution à l'équilibre (C_e).

Les isothermes d'adsorption à température constante sont représentées sur la figure III.24. Pour le chrome et le naphtalène sur les deux adsorbants.

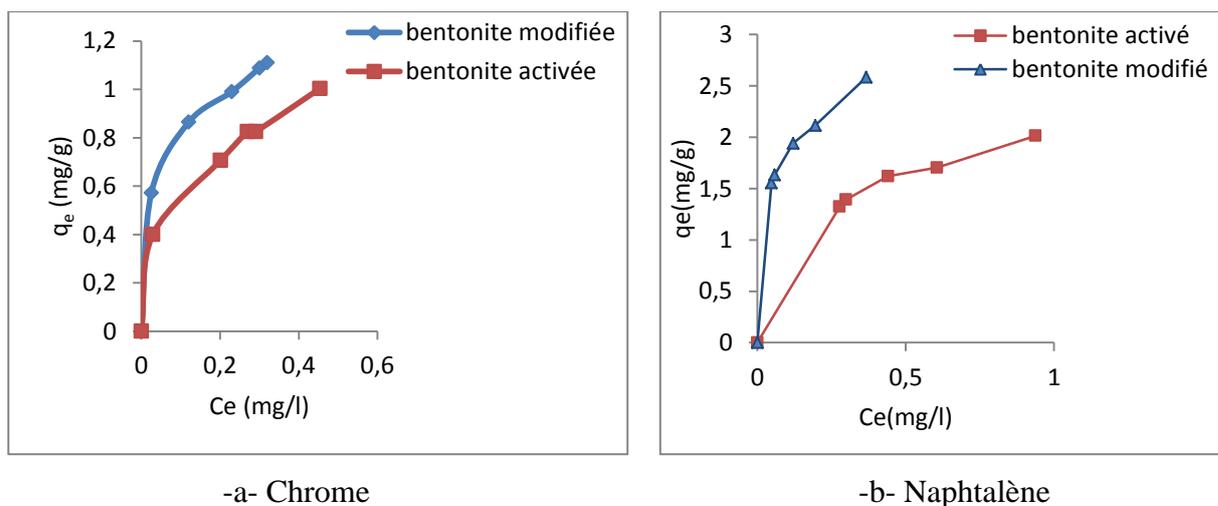


Figure III.24. Isotherme d'adsorption du chrome et du naphtalène par les deux adsorbants à 45°C.

❖ Naphtalène

L'allure de ces deux courbes rappelle celle de type L qui correspond à la classification de Gilles. Ce type d'isotherme est largement associé à l'adsorption des composés aromatiques en solutions aqueuses. Cela suggère que le soluté s'adsorbe à plat sur l'adsorbant et qu'il existe une faible compétitivité entre les molécules de soluté et de solvant pour l'occupation des sites actifs [107].

❖ Chrome

L'allure des isothermes sont de type L d'après la classification de Gilles et coll [108]. La forme de ces isothermes indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini du solide, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'un seul ion métallique et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins.

III.3.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour décrire l'interaction entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. A cet effet, nous avons fait appel à différents modèles décrits dans la littérature (tableau III.8) [109, 110].

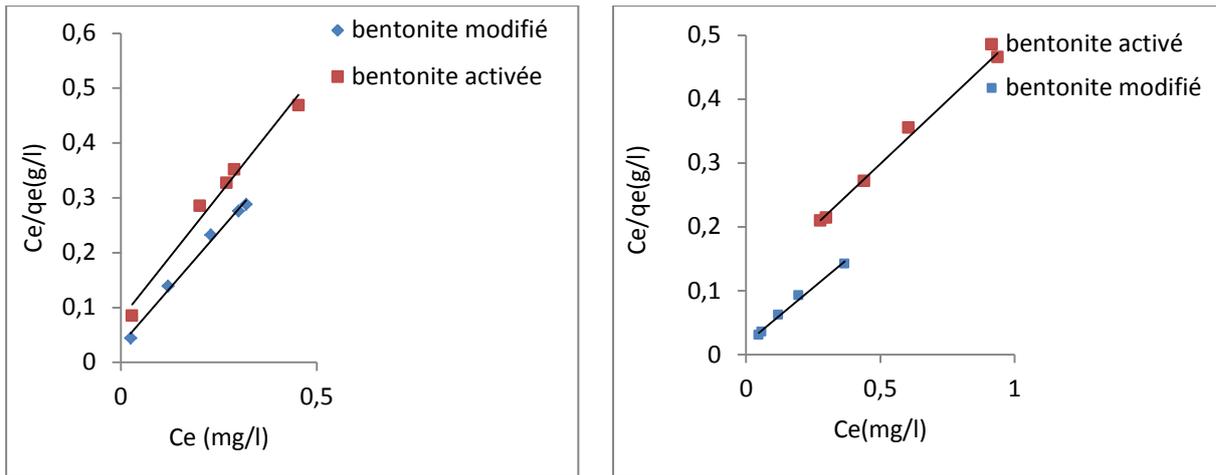
Tableau II.8. Equations des différents modèles testés

Modèles	Equations
Freundlich	$q_e = K_f \times C_e^{1/n}$
Langmuir	$q_e = q_m \times \frac{K_l \times C_e}{(K_l \times C_e) + 1}$

III.3.2.2.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir a été testé en utilisant la forme linéarisée, c'est-à-dire en portant $\left(\frac{C_e}{q_e}\right)$ en fonction de C_e . Les droites obtenues par régression linéaires, avec un coefficient de corrélation R^2 ont permis de calculer q_m et k_l (tableau III.9 et III.10) pour le chrome et le naphtalène.

La figure III.25. Représente la modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour le chrome et le naphtalène sur les deux adsorbants.



-a- Chrome

-b- Naphtalène

Figure III.25. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour les deux bentonites à T = 45°C, (m = 4g/l; C_{i(chrome)} = 1,375mg/l; C_{i(naphtalène)}=2,95mg/l ; w = 400 tr/min).

Les caractéristique essentielles de l’isotherme de Langmuir peuvent être exprimées sous forme d’une constante sans dimension appelé facteur de séparation (R_L) ou paramètre d’équilibre. Avec $R_L = \frac{K \times C}{1 + K \times C}$

C : La concentration (mg/l) ;

K : Constante de langmuir ;

Les valeurs de ce paramètre sont regroupées dans les tableaux III.9 et III.10.

Tableau III.9. Valeurs des paramètres de l’équation de Langmuir pour le chrome

Adsorbant	q _{max} (mg/g)	k _L (l/mg)	R ²	R _L				
				0,6 mg/l	0,675 mg/l	0,984 mg/l	1,225 mg/l	1,375 mg/l
Bentonite activée	1,11	11,41	0,98	0,127	0,114	0,081	0,066	0,059
Bentonite modifiée	1,21	26,31	0,993	0,059	0,053	0,037	0,031	0,028

Tableau III.10. Valeurs des paramètres de l’équation de Langmuir pour le naphtalène

Adsorbant	q _{max} (mg/g)	k _L (l/mg)	R ²	R _L				
				2,95 (mg/l)	2,31 (mg/l)	2,06 (mg/l)	1,69 (mg/l)	1,60 (mg/)
Bentonite activée	2,52	3,96	0,993	0,136	0,129	0,101	0,098	0,078
Bentonite modifiée	2,86	20,56	0,990	0,029	0,027	0,023	0,020	0,016

D'après les résultats enregistrés dans les tableaux III.9 et III.10, on déduit que la capacité d'adsorption calculée à partir du modèle de Langmuir (q_m moyenne) de la bentonite modifiée est supérieure à celle de la bentonite activée pour le chrome et le naphthalène.

Les résultats montrent aussi que la constante de Langmuir (k_L) dépend de la nature de l'adsorbant. En effet pour le chrome(VI) la constante passe de 11,41 pour la bentonite activée à 26,31 pour la bentonite modifiée de la même manière pour le naphthalène, elle passe de 3,96 pour la bentonite activée à 20,56 pour la bentonite modifiée.

Les valeurs de R_L sont inférieures à un, ce qui signifie que l'adsorption des ions Cr(VI) et de naphthalène sur les deux adsorbants est favorable [111-112].

III.3.2.2.2. Modèle de Freundlich

C'est l'un des modèles empiriques le plus utilisé lorsque l'isotherme d'adsorption est de type L. La représentation de la forme linéarisée de ce modèle, c'est-à-dire en portant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(c_e)$, conduit à la figure III.26. Ces courbes ont permis de calculer les constantes de Freundlich qui sont K_F et $\frac{1}{n}$.

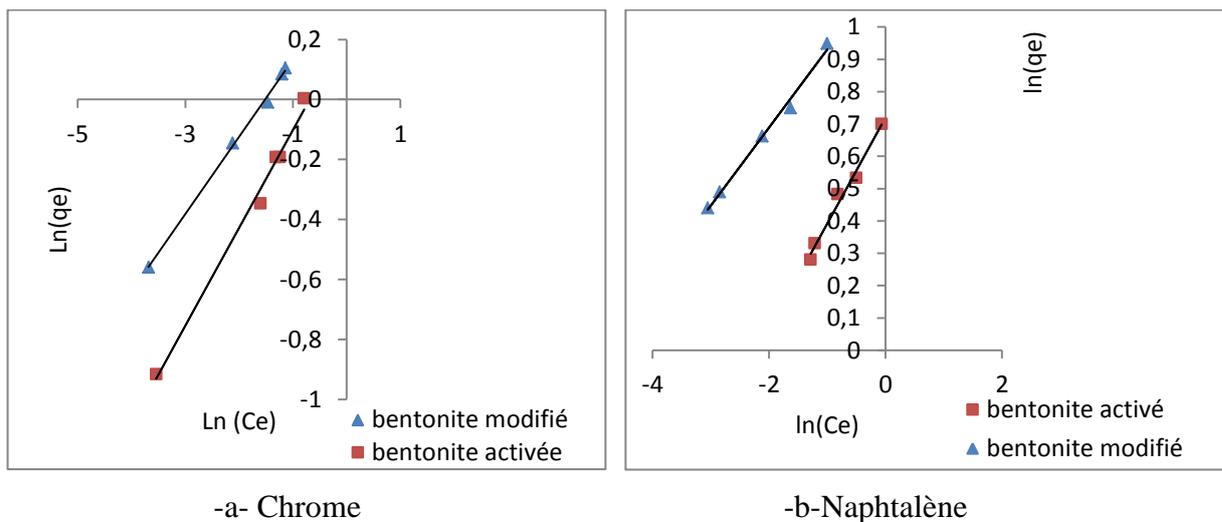


Figure III.26. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich pour les deux bentonites à $T = 45^\circ\text{C}$, ($m = 4 \text{ g/l}$; $C(\text{naphthalène}) = 2,95 \text{ mg/l}$; $C(\text{Cr(VI)}) = 0,136 \text{ mg/l}$ $w = 400 \text{ tr/min}$).

Les valeurs du tableau III.11 ci-dessous, montrent bien que la capacité d'adsorption de la bentonite modifiée est meilleur comparé à celle de la bentonite activée (k_F de la bentonite modifiée est supérieur à k_F de la bentonite activée).

Les valeurs du paramètre d'intensité $1/n$, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité.

- Lorsque $n = 1$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées;
- Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent;
- Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [113].

On remarque du tableau III.11 que les valeurs de $1/n$ sont inférieures à 1. Ces résultats indiquent que les deux adsorbants ont une capacité élevée d'adsorption du chrome et du naphthalène contenant dans les eaux de purge.

Tableau III.11. Valeurs des constantes de Freundlich

	Adsorbant	n	1/n	k_F	R²
Chrome	Bentonite activée	3,067	0,326	0,224	0,995
	Bentonite modifiée	3,981	0,257	0,389	0,998
Naphtalène	Bentonite activée	3,058	0,327	0,719	0,982
	Bentonite modifiée	4,149	0,241	1,171	0,992

Les coefficients de corrélation des droites de Langmuir et de Freundlich sont presque les mêmes pour les deux bentonites activée et modifiée.

Afin de décrire le modèle qui décrit mieux le phénomène étudié, nous avons recalculé q_e en fonction de c_e à l'aide des équations des modèles étudiés. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III.27 et III.28, ci-dessous pour les adsorbants testés.

On remarque que pour le naphthalène les deux figures montrent que les courbes expérimentales et les courbes de Langmuir sont superposées pour les deux adsorbants, donc l'adsorption obéit au modèle de Langmuir en présence des deux adsorbants testés. Ceci veut dire que les deux adsorbants vérifient les hypothèses de Langmuir, à savoir :

- Les sites d'adsorption à la surface sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

En revanche, pour le système naphthalène-bentonite, aucun des modèles testés ne semble en mesure de décrire l'adsorption. Il serait donc intéressant de tester d'autres modèles cités dans la littérature.

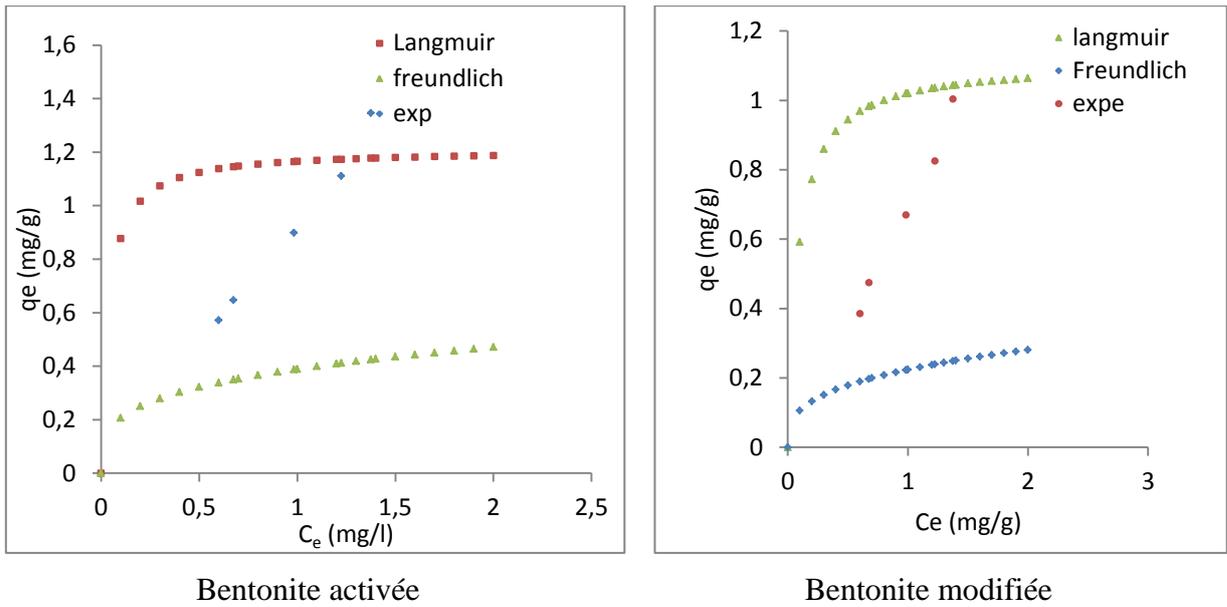


Figure III.27. Tracé théorique des isothermes pour le chrome sur les deux adsorbants testés à $T = 45^{\circ}\text{C}$, ($m = 0,4\text{ g}$, C_i (chrome) $1,375 = \text{mg/l}$; $w = 400\text{ tr/min}$).

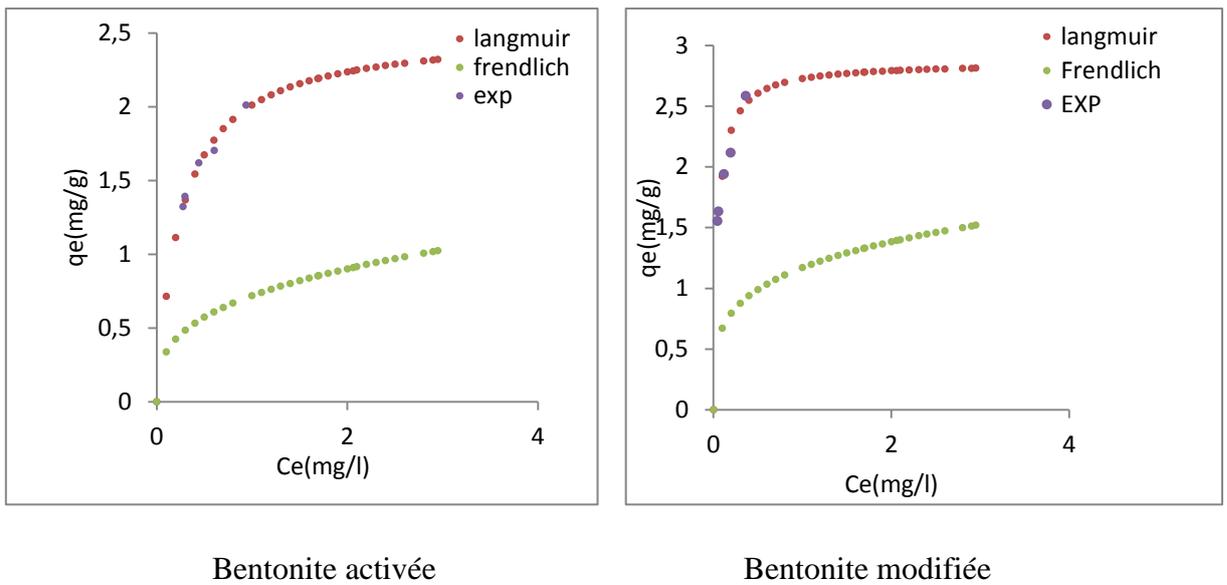


Figure III.28. Tracé théorique des isothermes pour le naphtalène sur les deux adsorbants testés à $T = 45^{\circ}\text{C}$, ($m = 0,4\text{g}$, $C_i = 2,95\text{mg/l}$; $w = 400\text{ tr/min}$; $\text{pH} = 4,5$).

III.3.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sont liées d'une part aux réactions d'adsorption et d'autre part à la diffusion externe des espèces dans la solution ou à la diffusion interne.

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption.

La cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) et du naphthalène sur les deux adsorbants a été étudiée afin de déterminer l'étape limitante. Pour ce faire, un modèle de premier et seconde ordre ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire ont été testés.

III.3.2.3.1. Modèle cinétique du premier et second ordre

❖ Premier ordre

Pour examiner le mécanisme d'adsorption, nous avons déterminé les constantes de vitesse K , la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des droites obtenues en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps.

❖ Second ordre

Nous avons également testé le modèle cinétique de pseudo-second ordre sous sa forme linéarisée c'est-à-dire on portant (t/q_t) en fonction de t . Ces figures III.30 et 31, ont permis de calculer les constantes de vitesse K , la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des droites (tableau III.12 et III.13).

Les forts coefficients de corrélation (R^2) des droites tracées en portant (t/q_t) et le faible écart entre $q_{e\text{ exp}}$ et $q_{e\text{ cal}}$ permettent de conclure que la cinétique est du second-ordre.

Les figures III.31 et III.32, donnent les résultats obtenus en utilisant les modèles de 1^{er} ordre et 2^{ème} ordre, respectivement, à différentes concentrations initiales en chrome Cr (VI) et en naphthalène. Les résultats concernant la constante de vitesse k et la quantité adsorbée à l'équilibre $q_{e\text{ cal}}$ ainsi que les coefficients de corrélations (R^2) des droites obtenues sont consignés dans le tableau III.12 et III.13.

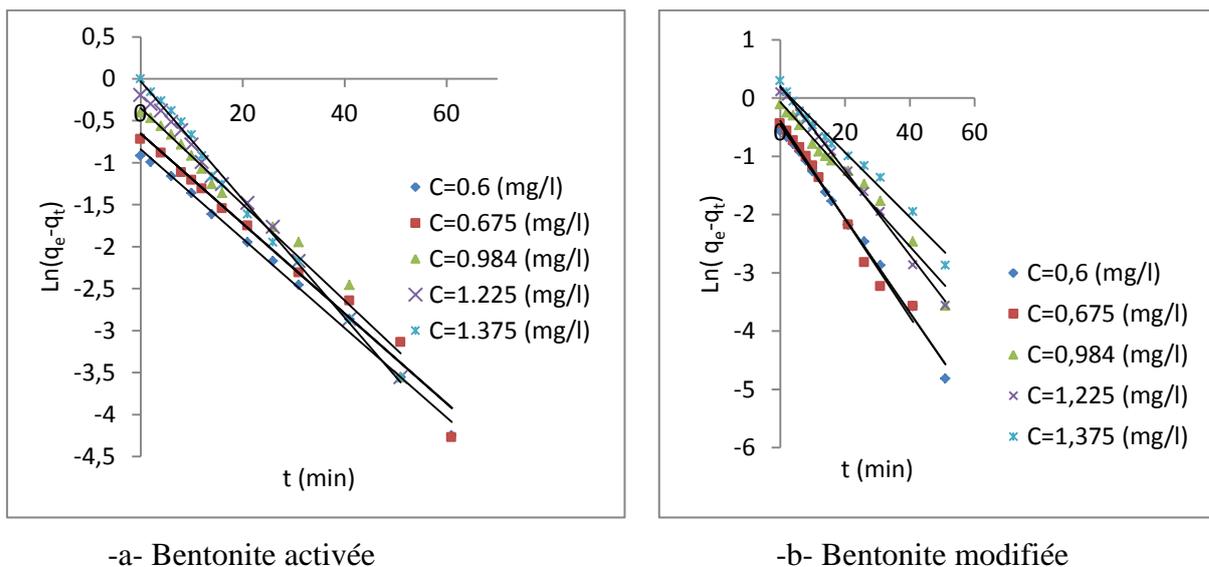


Figure III.29. Représentation graphique selon le modèle du pseudo premier ordre pour le chrome sur les deux adsorbants à $T = 45^\circ\text{C}$.

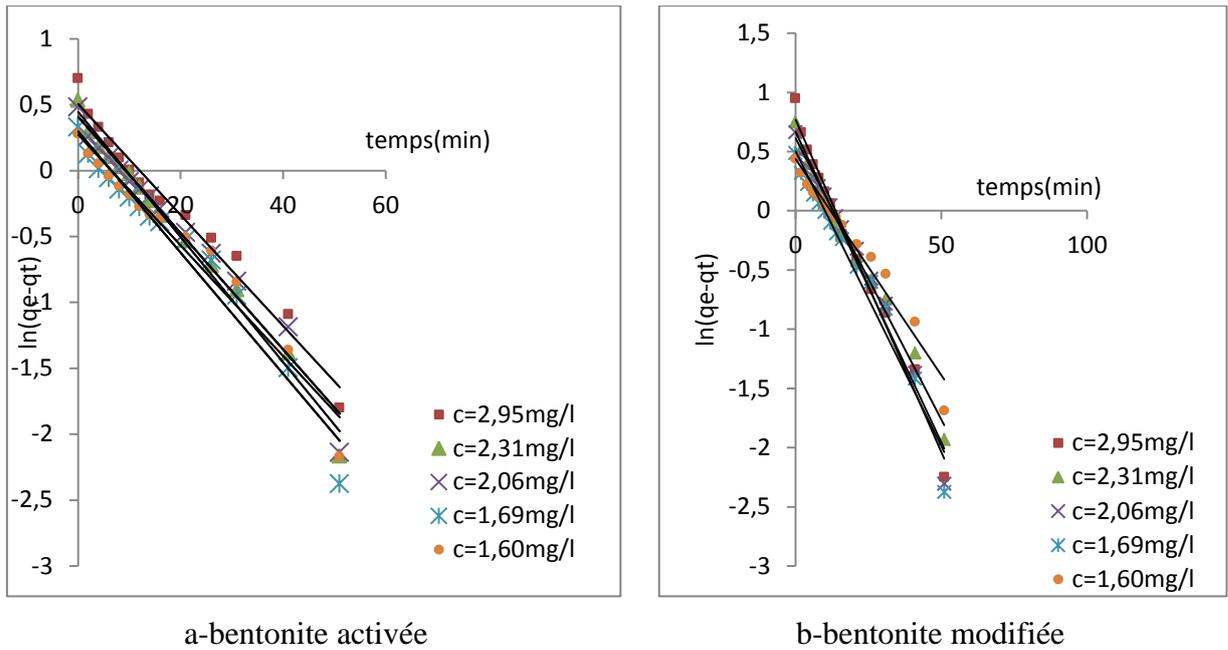


Figure III.30. Représentation graphique selon le modèle du pseudo premier ordre pour le naphthalène sur les deux adsorbants à T = 45°C.

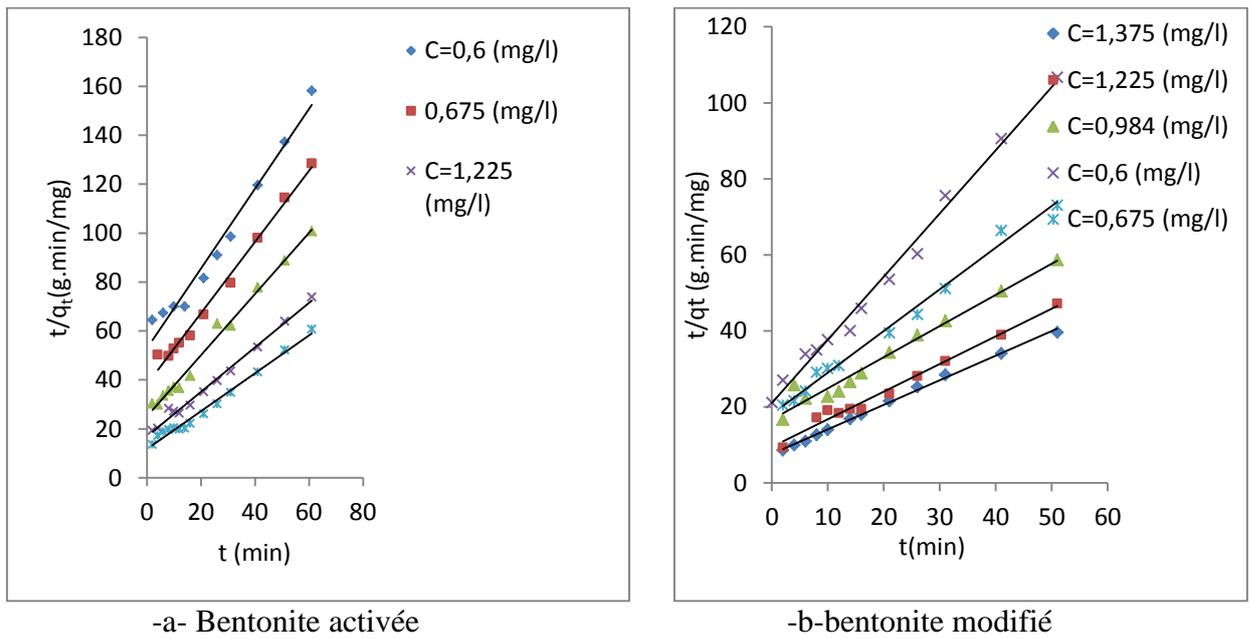


Figure III.31. Représentation graphique selon le modèle du pseudo second ordre pour le chrome sur les deux adsorbants à T = 45°C.

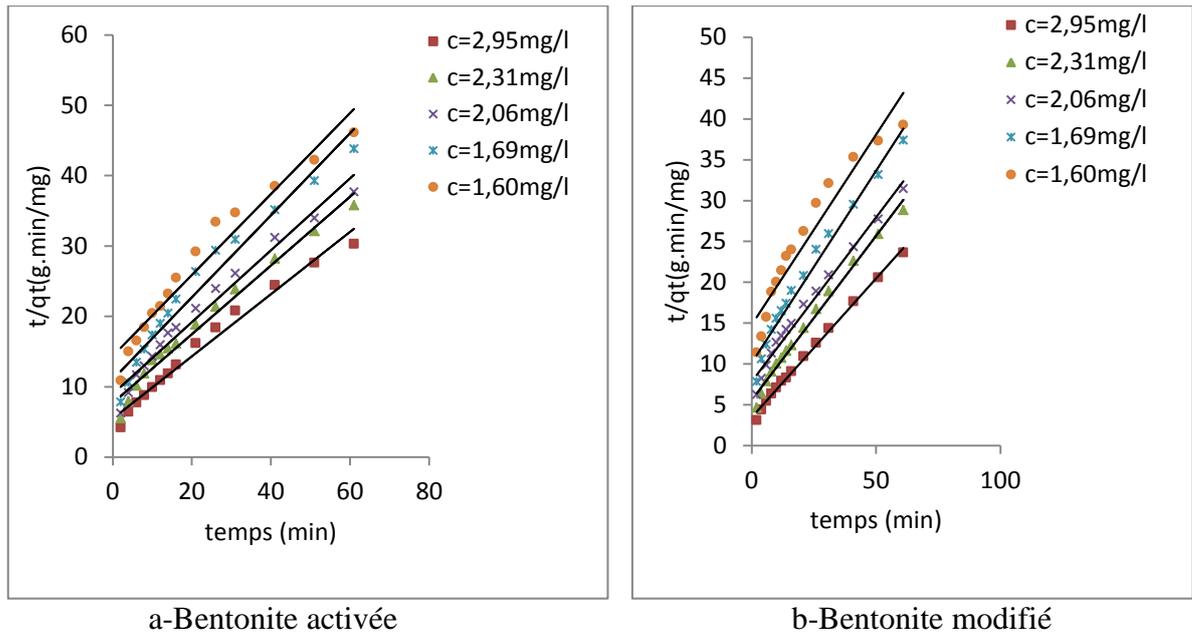


Figure III.32. Représentation graphique selon le modèle du pseudo second ordre pour le naphthalène sur les deux adsorbants à $T = 45^{\circ}\text{C}$.

❖ Naphthalène

Les forts coefficients de corrélation des droites obtenus à partir des points expérimentaux et le faible écart entre les quantités adsorbées expérimentales ($q_{e\text{ exp}}$) et calculés ($q_{e\text{ cal}}$) (tableau III.13) permettent de conclure que la cinétique d'adsorption de naphthalène sur les deux supports est de premier ordre.

❖ Chrome

Si on se base sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), on peut dire que la cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) sur les deux adsorbants est du second ordre. Cependant, l'écart important entre les quantités adsorbées à l'équilibre expérimentaux et les quantités adsorbées à l'équilibre calculées, nous permet de conclure que la cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) sur Les deux bentonites ni du premier ordre ni du second ordre.

Tableau III.12. Constantes de vitesse k et quantités adsorbées à l'équilibre ($q_{e\text{ cal}}$) du chrome sur les deux adsorbant des modèles cinétiques premiers et seconds ordres.

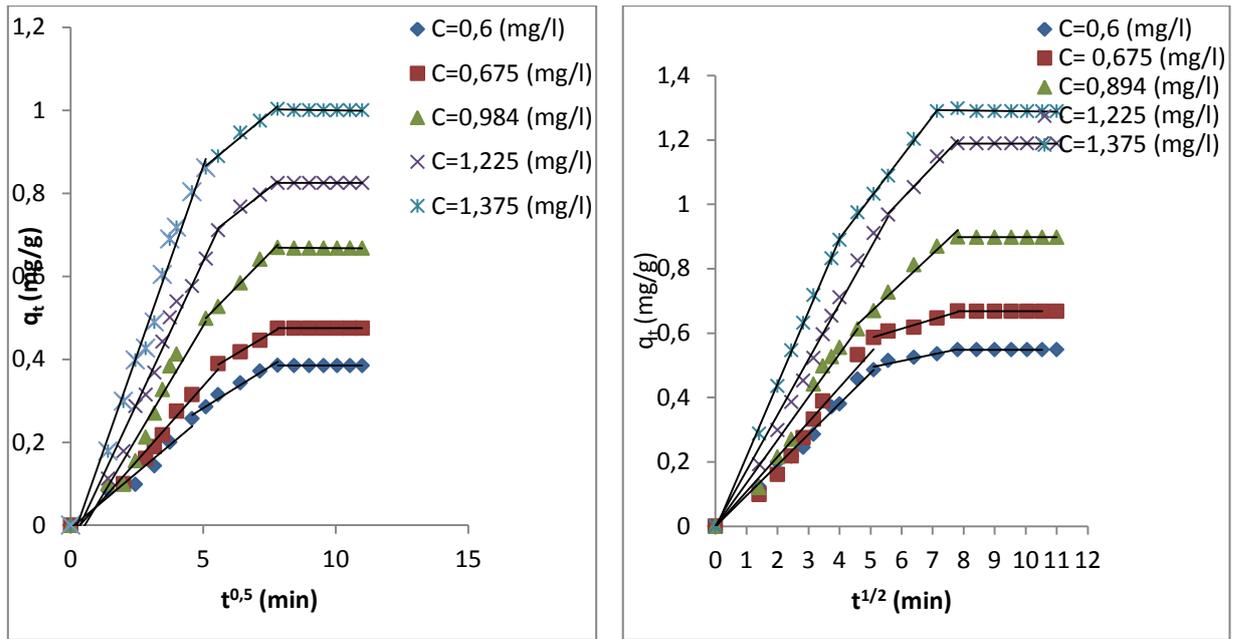
	Adsorbant	Concentration (mg/l)	k (g.mg⁻¹.min⁻¹)	q_{ecal} (mg/g)	q_{eexp} (mg/g)	R²
Première ordre	Bentonite activée	0,6	0,053	0,430	0,400	0,995
		0,675	0,054	0,519	0,489	0,980
		0,984	0,053	0,519	0,669	0,981
		1,225	0,057	1,413	1,003	0,987
		1,375	0,070	1,142	0,825	0,960
	Bentonite modifié	0,6	0,080	0,630	0,563	0,993
		0,675	0,084	0,676	0,646	0,984
		0,984	0,061	1,075	0,898	0,976
		1,225	0,072	1,22	1,111	0,996
		1,375	0,056	1,19	1,346	0,983
Second ordre	Bentonite activée	0,6	0,614	0,050	0,400	0,975
		0,675	0,687	0,055	0,489	0,990
		0,984	0,801	0,061	0,669	0,991
		1,225	1,102	0,048	1,003	0,990
		1,375	1,292	0,051	0,825	0,995
	Bentonite modifié	0,6	0,132	0,602	0,563	0,991
		0,675	0,061	0,913	0,646	0,996
		0,984	0,063	1,082	0,898	0,971
		1,225	0,056	1,377	1,111	0,986
		1,375	0,055	1,548	1,346	0,997

Tableau III.13. Constantes de vitesse k et quantités adsorbées à l'équilibre ($q_{e\text{ cal}}$) du naphthalène sur les deux adsorbant des modèles cinétiques premiers et seconds ordres.

	Adsorbant	Concentration (mg/l)	k ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	R^2
Première ordre	Bentonite activée	1,60	0,042	1,315	1,322	0,962
		1,69	0,046	1,347	1,391	0,962
		2,06	0,044	1,505	1,619	0,969
		2,31	0,047	1,558	1,704	0,986
		2,95	0,042	1,656	2,013	0,973
	Bentonite modifié	1,60	0,036	1,549	1,322	0,966
		1,69	0,049	1,653	1,391	0,968
		2,06	0,052	1,948	1,619	0,978
		2,31	0,047	1,845	1,704	0,988
		2,95	0,056	2,157	2,013	0,986
Second ordre	Bentonite activée	1,60	0,023	1,739	1,322	0,950
		1,69	0,030	1,715	1,391	0,956
		2,06	0,029	1,960	1,619	0,967
		2,31	0,031	2,049	1,704	0,978
		2,95	0,032	2,369	2,013	0,979
	Bentonite modifié	1,60	0,014	2,145	1,322	0,922
		1,69	0,021	2,127	1,391	0,975
		2,06	0,020	2,487	1,619	0,982
		2,31	0,029	2,487	1,704	0,989
		2,95	0,033	2,949	2,013	0,995

III.1.3.2.4.2. Modèle de diffusion interne ou intra particulaire

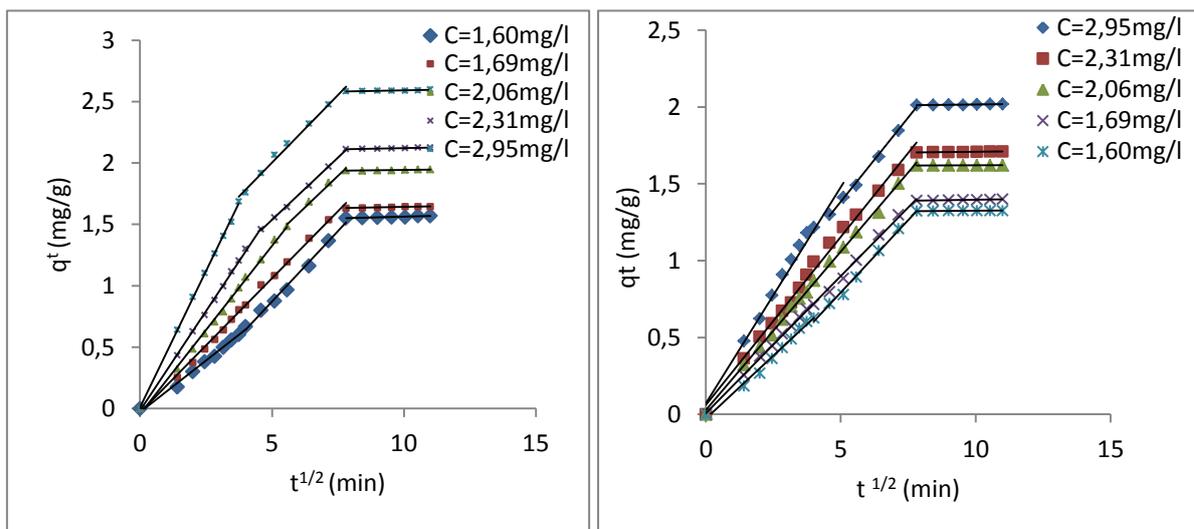
Selon le modèle de diffusion intra-particulaire, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ doit être linéaire et passer par l'origine, si la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intra-particulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption. La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules de l'adsorbant testé. Plus la déviation est grande, plus important sera l'effet du transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus [114].



-a-Bentonite Activée

-b-Bentonite modifié

Figure III.33. Représentation graphique selon le modèle intraparticulaire pour les différentes concentrations pour le chrome sur les deux bentonites à 45°C.



-b- bentonite modifié

-a-bentonite activée

Figure III.34. Représentation graphique selon le modèle intraparticulaire pour les différentes concentrations pour naphthalène sur les deux bentonites à 45°C.

Tableau III.14. Constantes de vitesse du modèle de diffusion intraparticulaire obtenues à différentes concentrations initiale en chrome et en naphthalène pour les différents adsorbants.

Adsorbants		Concentration (mg/l)	K_{d1} ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	R_1^2	K_{d2} ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	R_2^2
Chrome	Bentonite activée	0,6	0,053	0,958	0,039	0,978
		0,675	0,073	0,969	0,038	0,996
		0,984	0,112	0,935	0,065	0,994
		1,225	0,142	0,966	0,050	0,980
		1,375	0,189	0,966	0,053	0,986
	Bentonite modifié	0,6	0,098	0,992	0,014	0,993
		0,675	0,128	0,978	0,029	0,978
		0,984	0,147	0,974	0,090	0,979
		1,225	0,184	0,993	0,102	0,986
		1,375	0,211	0,991	0,104	0,955
Naphthalène	Bentonite activée	1,60	0,164	0,991	0,188	0,995
		1,69	0,180	0,999	0,185	0,995
		2,06	0,215	0,998	0,195	0,997
		2,31	0,239	0,995	0,185	0,999
		2,95	0,309	0,997	0,210	0,994
	Bentonite modifié	1,60	0,174	0,989	0,237	0,990
		1,69	0,221	0,993	0,202	0,994
		2,06	0,267	0,995	0,232	0,992
		2,31	0,325	0,998	0,207	0,998
		2,95	0,441	0,999	0,213	0,991

Sur les figures III.33 et III.34, obtenues en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire, on remarque que chaque courbe présente trois portions de droites dans l'intervalle de temps considéré. La première étape correspondant à la droite passant par l'origine est attribuée à l'étape de diffusion des ions du chrome et du naphthalène du sein de la solution vers la surface de l'adsorbant (diffusion externe). La pente de ces droites étant la plus élevée (tableau III.14), elle ne correspond donc pas à l'étape limitante du processus d'adsorption. La seconde portion de droite, correspond à la diffusion des ions du chrome et du naphthalène dans la porosité des deux adsorbants (diffusion interne) et le dernier segment de droite dont la pente est nulle traduit un équilibre puisque la quantité adsorbée reste constante.

En s'appuyant sur les résultats des tableaux III.13 et III.14, le modèle de la diffusion intraparticulaire est celui qui semble bien décrire la cinétique d'adoption du chrome et de naphthalène sur les deux adsorbants.

La caractérisation des eaux de purges, révèle la pollution de ces derniers par les métaux lourds et les hydrocarbures à savoir le chrome et le naphthalène.

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 minutes de contact solution adsorbant, que l'adsorption est meilleure à 400 tr/min, et avec pH4 et pH6. L'étude cinétique a montré que c'est le modèle de pseudo-premier ordre qui décrit le processus d'adsorption. Concernant les isothermes d'adsorption, C'est le modèle de Langmuir qui décrit le mieux le processus d'adsorption pour le naphthalène sur les deux bentonites. En revanche, pour le système naphthalène-bentonite, aucun des modèles testés ne semble en mesure de décrire l'adsorption. Il serait donc intéressant de tester d'autres modèles cités dans la littérature.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce travail et après les analyses effectuées sur notre échantillon nous pouvons tirer quelques conclusions concernant les propriétés physico-chimiques à savoir :

- ✓ Une forte et irrégulière pollution des eaux de purge à la fois organique (hydrocarbure) et minérale (métaux lourds) ;
- ✓ L'analyse chimique par la fluorescence X et minéralogique par la diffraction des rayons X(DRX) montre que l'échantillon d'argile bentonitique est caractérisée par : une forte teneur en argile montmorillonitique, une bonne cristallinité, un pourcentage élevée en Si et Al des distances réticulaires préalables ;
- ✓ Les bandes d'adsorption 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, Al-Al-OH, Si-O-Si ;

L'étude de l'influence de différents paramètres opératoires sur l'adsorption du chrome (VI) et du naphthalène par la bentonite a permis de montrer que:

- ✓ Les résultats expérimentaux obtenus montrent que les rendements d'élimination du chrome (VI) et du naphthalène augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale et du temps de contact. Ce maximum d'efficacité a été obtenu à partir de 60 min ;
- ✓ L'adsorption est meilleure avec une vitesse d'agitation de 400 tr/min ;
- ✓ Le taux d'élimination du chrome (VI) et du naphthalène diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisée;
- ✓ L'augmentation de la température de 15 à 45 °C affecte positivement le processus d'adsorption du chrome (VI) et du naphthalène sur la bentonite ;
- ✓ L'adsorption dépend du pH de la solution, avec une adsorption élevée du naphthalène et du chrome aux pH acides, le meilleur rendement est obtenu pour un pH=6 et pH=4 respectivement ;
- ✓ La capacité d'adsorption de la bentonite modifiée par l'EDTA est plus élevée que celle de la bentonite activée;
- ✓ La cinétique d'adsorption pourrait être considéré comme du pseudo premier ordre pour le naphthalène et ni du premier ordre ni du second ordre pour le chrome (VI) .
- ✓ L'application du modèle cinétique de Morris et Weber a montré que la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante du processus d'adsorption du chrome (VI) et du naphthalène sur les deux adsorbants.

✓ les modèles d'adsorption de Freundlich et Langmuir ont été testés. Le modèle de Freundlich est celui qui décrit de manière satisfaisante le processus d'adsorption de chrome (VI) sur la bentonite. Et pour le naphthalène c'est le modèle de Langmuir pour la bentonite activée et pour celle modifiée c'est celui de Freundlich.

On conclusion, nous pouvons dire que cette étude nous a apporté de nombreuses informations en ce qui concerne l'adsorption du chrome (VI) et du naphthalène sur bentonite, donc nous propose à SONATRACK d'utilisé un support argile (bentonite) pour le traitement des eaux résiduaires avant leurs rejets vers la Soummam.

Ce travail ouvre la voie à un grand nombre de perspectives dont nous citerons quelques-unes ci-dessous :

✓ Il serait intéressant d'approfondir la caractérisation des eaux de purge par la quantification de la matière organique (concentration en hydrocarbure);

✓ Etudier l'effet de la modification de l'argile avec l'EDTA à différentes concentrations;

✓ Réalisation du procédé à l'échelle industrielle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Hammami, S., Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 12 Décembre (2008).
- [2] Benguella, B., Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen, juin (2009).
- [3] Malcolm, P., & Light R., Model for the origin of geo pressured brines, Hydrocarbons, Cap rocks and Metallic Mineral Deposits: Gulf Coast, U.S.A Academic Press, Inc. 527p, (1987).
- [4] Barault, R., Ecologie générale, structure et fonctionnement de la biosphère, Edition Dunrod, 5^{ème} Edition. (2000).
- [5] Loi n° 03-10 du 19 JOUMADA EL OULA 1424 correspondant au 19 JUILLE. Relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable.
- [6] Gaujous, D., La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire. Technique et documentation, Edition Lavoisier, Paris. (1993).
- [7] Mizi, A., Traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras région de Bejaia et valorisation des déchets oléicoles. Thèse de doctorat. Université de Badji Mokhtar. ANNABA. (2006).
- [8] Galaf, F., et Ghannam, S., Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site Web sur la pollution du milieu marin. Mémoire d'ingénieur d'état. Université HASSAN II. RABAT. ROYAUME du MAROC. (2003).
- [9] Technique de l'ingénieur, Pollution industrielle de l'eau : caractérisation, classification, mesure, Volume G1210, Traité l'environnement. p12, 5 février. (2006).
- [10] Alain BOTTA. Laurence Bellon. Pollution de l'eau et santé humaine. Laboratoire de biogénotoxicologie et mutagenèse environnementale. Université Euro- Méditerranée TEHYS. Avril (2001).
- [11] Brigitte Donnier., La pollution chimique en méditerranée. Laboratoire. C. E. R, B. O. M. Nice. France. (1974).
- [12] Harnois, L., Géochimie des milieux sédimentaires, Edition Dunrod. UQAM, (2001).
- [13] Mckenna, A.M., Purcell, J.M., Rodgers, R.P. & Marshal A.G., Heavy petroleum composition. 1. Exhaustive compositional analysis of athabascabitu menhv godistillates by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A definitive test of the boduszynski model. Energy & Fuels, 24:2929–2938, USA, (2010).
- [14] Lefebvre., Livre chimie des hydrocarbures, Edition technip. Paris. P277. (1978).

- [15] Haut conseil de la santé publique, Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos «le naphthalène». Rapport du groupe de travail janvier, (2012).
- [16] Riley, R.T., Mix, M.C., Schaffer, R.L. and Bunting, D.L., Uptake and accumulation of naphthalene by the oyster *Ostrea edulis*, in a flow-through system. *Marine Biol*, 61, 267-276. (1981).
- [17] Marie-Paule, Norini, Ecodynamique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des communautés (HAP, métaux) avant et après traitement par biophile et par désorption thermique : influence de la rhizosphère et de la mycorhization. Thèse doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2009).
- [18] Coarer J., Chimie le minimum à savoir, EDP Science. (2003).
- [19] Andrés Y., Faur Brasquet C., Gérente C., P. & Le Cloirec., Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau. *Techniques de l'ingénieur (M 8000)*, PP.1-14. (2007).
- [20] Rehmann L., Ivanova J., Ferguson E., Gunaratne H.Q.N., Seddon K., & Stephens G., Supplementary information measuring the effect of ionic liquids on lactase activity using a simple, parallel method, Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry, the Royal Society of Chemistry. (2012).
- [21] Grenoble F., Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse Doctorat de l'université Joseph, France. (1993).
- [22] LOSI, M. E., Amrhein, Jr., Frankenberger, WT., Environmental Biochemistry of chromium. *Reviews of environmental C. Contamination and Toxicology* 136, P 91-121. (1994).
- [23] Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel les composés du chrome hexavalent avis de l'Anses Rapport d'expertise collective, édition scientifique. Octobre (2010).
- [24] Hughes, M.A., Eaver, M.T.L., The solvent extraction of anions from chromium bearing liquors-binary equilibria. *Inter. Solv. Extr. Conference (ISEC)*. 2, 1147-1167. (1974).
- [25] Association Toxicologie-chimie MDA 10, 206 Quai de Valmy, 75010 Paris, (2001).
- [26] Kayode, O.A., Unuabonah e I., Olu-owolabi B.I., Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions on tripolyphosphatmodified kaolinite clay. *Chemical Energy. Journal* 136: 99-107, (2008).
- [27] Martchenko, R., Chimie physique et colloïdale. Edition Ecole Supérieure de Masson. (2004).
- [28] Ruthven, D. M., Principles of adsorption and adsorption process, New York, J. Wiley. (1984).
- [29] Creangă, C.M., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse. (2007).
- [30] Giles C. H., Smith, D., & Huitson, A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid International, Science*, p 3973-3993. (1960).

- [31] Chitour S., Chimie physique des phénomènes de surface. OPU, Alger. (1976).
- [32] Treybal R.E., Mass transfert operation, 3^{ème} Edition, Mc graw – Hill Book Company, (1984).
- [33] Edeline F., L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux. Edition Dunod. CebedocSprl. Liège. (1998).
- [34] Giles C.H., Smith. Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Theoretical I., J, Colloid, International, Science, 47 (3), 755-765. (1974).
- [35] Mohanty K., Jha M., Meikap B.C., Biswas M.N., Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from terminaliaarjunanuts activated with zinc chloride. Chemical Engineering Science 60 3049-3059. (2005).
- [36] Barrer M., Zeolites and clayminerals as sorbents and molecularsieves, Academic Press, June (1978).
- [37] Tóth J., Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations, J, Colloid, Int, Sci, 163 (2), 299-302. (1995).
- [38] Pignatello J.J., The Measurement and Interpretation of Sorption and Desorption Rates for Organic Compounds in Soil Media, Adv, Agro, 69, 1-73. (2000).
- [39] Karimi-Lotfabad S., Pickard, M.A., Gray, M.R., Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil, Environment, Science, Technology, p1145-1151. (1996).
- [40] Cavalier, M., Gibert, L., Vivien, P & Lamblin., Détermination des phénols dans les effluents aqueux. Revue des Sciences de l'Eau, 3 19-28. (1984).
- [41] Van Bemmelen, J.M., Uber die Adsorptions verbindungenunnddas Adsorptions vermogen der Ackererde, LandwirtschVersuchsstat, 35, 69. (1888),
- [42] Terrisse, H.V. 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.
- [43] Chitour E., Chimie physique des phénomènes de surfaces. OPU Alger. (1979).
- [44] Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknet, S., Barthèse, V & Krimissa, M., Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry 22 249-275. (2007).
- [45] Önal, Y., Kinetics of adsorption of dyesfromaqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. Journal of Hazardous Materials B137 1719-1728. (2006).
- [46] Fierro, V., Torné-Fernández V., Celzard A., Kraft lignin as a precursor for microporous Activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoricacid: Synthesis and textural characterization. Microporous and Mesoporous Materials 92 243-250. (2006).
- [47] Nriagu, J.O., & Pacyna J.M., Quantitative assesement of worldwide contamination of air, water and soils by trace element. Nature 333. (1988).

- [48] Gaombalet, J., Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains. Thèse de doctorat. Ecole Polytechnique., P 32 (2004).
- [49] Hernandez M., Etude de mélanges ternaires époxyde/PMMA/montmorillonite. Élaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés, thèse de doctorat, INSA de Lyon, p 16-23. (2007).
- [50] Zaarei D., Sarabi A. A., Sharif F., Kassirihha S. M, Coat J., Technolgy. Revue, p 241-249. (2008).
- [51] Bordes P., Nano-biocomposites : étude de systèmes structurés à base de polyhydroxycanoates et montmorillonites, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur-Strasbourg, P 71-72. (2007).
- [52] Gautier M., Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, thèses de doctorat, Université d'Orléans, p 31. (2008).
- [53] Dultz S., Riebeb B., and Bunnenberg C., Temperature effects on iodine adsorption on organo-clayminerals: II. Structural effects, Applied Clay Science., 28: 17-30. (2005).
- [54] Chivrac F., Nano-biocomposites : systèmes structurés à base d'amidon plastifié et d'argiles, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, P 48. (2009).
- [55] Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., Science Cointercalation of Al¹³ cations and a non- ionic surfactant, (2011).
- [56] Drouin S., Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique pétrologènes, thèse de doctorat, Université d'Orléans, P 27. (2007).
- [57] Boudiaf, H.Z., Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif, page : 26-33, Juin 2011.
- [58] Bergaya et Lagaly, Surface Modification of Clay Minerals. Volume 19, Issues 1–6, Pages 1-178. Krakov, Poland, July 2001.
- [59] Lahodny S., Khalaf H., Some considerations of the influence of source claymaterial and synthesis conditions of the properties of Al-pillaredclays, Application. Clay Science., 8, 405-415. (1994),
- [60] Abdelouahab C., AIT AMAR H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Science de l'Eau, volume 3, p33-40, (1987).
- [61] FREJSEK, Analyse de l'eau : aspect réglementaire et technique, p358., Edition CRDP D'aquitaine France, (2002).
- [62] Demirbas A., Sari A., Isildak O., Hazardous J., Removal of basic dyeusingraw and acidactivated Bentonites samples. Materials B, 135, 226-231. (2006).
- [63] Kim S.J., Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. J. Of Radio analytical and Nuclear Chemistry, 250 (1), 55–62. (2001).
- [64] KIM S.J. S, Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 250 (1), 55–62. (2001).

- [65] Bouras O., Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, France (2003).
- [66] Lesavre J., Rapport, Agence de l'eau Seine-Normandie, R. SALGHI, Différents filières de traitement des eaux, cours préparés, Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir, mars (2010).
- [67] Gueguen L., Martin A., Apports nutritionnels conseillés pour la population française, Paris : tec et doc –Lavoisier .P.131-140, (2001).
- [68] Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly G. & Gangas N., Pillared Clays and pillared layered solids, Technical Report, Pur a Chemical., 71 (12), pp. 2367-2371. (1999).
- [69] Figueras F., Pillared Clay as Catalysts. Catal. Revue. Science. Energy, p30, 457. (1988).
- [70] Bergaya F., Matériaux argileux; structure, propriétés et applications, Edition Lavoisier. Decarreau Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Argiles à piliers. Chapitre II, p511-537. (1990).
- [71] Bucheli- witschel M., Egli T., Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids FEMS Microbiology 25,69-106. (2001).
- [72] Lesavre, J., Rapport, Agence de l'eau Seine-Normandie, R. SALGHI, Différents filières de traitement des eaux, cours préparés. Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir, mars (2010).
- [73] Gueguen, L., A. Martin, Apports nutritionnels conseillés pour la population française, Paris : tec et doc –Lavoisier .P.131-140, (2001).
- [74] Philippe Q., du programme d'action de 1996 sur les eaux souterraines à la directive de 2006 : évolution et exigences de la législation européennes, 17^{ème} journée technique de CFH, Paris France, 25 novembre (2010).
- [75] Samake D., Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse Doctorat Université Joseph Fourier de Grenoble et de l'université de Bamako, (2009).
- [76] Frejsek, Analyse de l'eau : aspect réglementaire et technique, p358, Edition CRDP d'aquitaine France, (2002).
- [77] Rouessac F., A. Rouessac, D. Cruche, Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Livre, Edition Dunod, (2004).
- [78] Pradyt, P. Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks). Second edition. 1114 p. ISBN : 0071410600. (2004).
- [79] Smiciklas I., S. Dimovic, I. Plecas et M. Mitric, Removal of CO²⁺ from aqueous solutions by hydroxyapatite. Water Research, 40:pp. 2267 – 2274, (2006).
- [80] Eberhart J. P., Analyse Structurale Et Chimique Des Matériaux, Edition Bordas, Paris (1989).
- [81] Shawabkeh R. A., O. A. Al-Khashman, H. S. Al-Omari, et A. F. Shawabkeh, Cobalt and zinc removal from aqueous solution by chemically treated Bentonites. Environmentalist, pp. 357–363, (2007).

- [82] Horn A. Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York (1998).
- [83] Cases J.M., Villieras F., Michot L. Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse : Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides. *Geochemistry*, 331, 763-773. (2000).
- [84] Deniau I. Caractérisation Géochimique Du Kerogene Associe A L'argile Oligocène De Boom (Mol, Belgique) Et Evolution Sous Divers Stress Thermiques. Thèse De Doctorat, Université De Paris VI, France, (2002).
- [85] Rehmann L., Ivanova E., Ferguson J., Gunaratne H.Q.N., Seddon K., & G., supplementary information measuring the effect of ionic liquids on lactas activity using a simple, parallel method, Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry, The Royal Society of Chemistry, (1989).
- [86] Practice guide, NIST recommended Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solids Materials Peter Klobes, Klaus Meyer and Ronald G. Munro, National institute of Standards and technology, Septembre (2006).
- [87] GendraulT-Derveaux S., Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine, Thèse doctorat, Université de Lyon, (2004).
- [88] Soumaya B. N., Mahmoud T., Mahamed H. F., activation d'une argile Smectite tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile, *journal de la société chimique de Tunisie*, 11 :191-203, (2009).
- [89] AFNOR. Qualité des sols. Recueil de Normes Françaises. 3^{ème} Edition ISBN: 2-12-21313-4.Paris. (1996).
- [90] Allen, S.E., Grimshaw, H.M & Rowland, A.P., Chemical analysis, In Moore PD,
- [91] Immi N., Fekhaoui M., Foutlane A., Bouchic H., El Mmaroufy M., Benazzout & T., Hasnaoui M., Relazioneplankton -parametri fisicchimici in un bacinodimaturazione (lagunamista Beni slimane-Morocco. Rivista Di Idrobiologia. Universitade glistudi di perugia, Dipartimento di Biologia Animale edEcologiaLaboratoire DiIdrobiologia'G.B. Grassi'', 110-111p.). (2003).
- [92] Meinck F., Stooff H & Kohlschütter H., Les eaux résiduaires industrielles, 2^{ème} Ed. Masson, paris, 863p. (1977).
- [93] Rodier, J., l'analyse de l'eau, eau naturelle, eau résiduaire, eau de mer, (8^{ème} édition) Paris : Dunode. 1434 p. (1996).
- [94] Bousseboua, H., Eléments de microbiologie. 2^{ème} édition, Campus-Club, Constantine, Algérie, 304p (2005).
- [95] El Zahaby M., Contribution à la définition d'une norme des sites pollués. Elaboration d'une méthodologie pour l'évaluation de la contamination d'un sol par éléments traces, Thèse INPL. Nancy: INPL, 210p, (1998).
- [96] Mehmet, T & Selahattin, s., Synthesis and characterization of new azo-linked Schiff bases and their cobalt (II), copper (II) and nickel (II) complexes. *Transition Metal Chemistry*, 805-812. (2006).

- [97] Lipson, S.M & Stotzky, G., Adsorption of reovirus to clay minerals: effects of cation-exchange capacity, cation Saturation, and Surface Area, *Appl Environ Microbiol.*, Vol. 46, pp. 673-682.(1983).
- [98] Cédric Durand, M., Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial. Origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques. Thèse Doctorat Université de Poitiers, (2003).
- [99] Rollet, P & Bouaziz, R., L'analyse thermique, les changements de phase. Ed. Gautier- Villards. Tome1, Paris, (1972).
- [100] Bendjama, A., Etude des bentonites algériennes. Thèse de Magister, ENP, Alger, (1982).
- [101] Voinovitch, I & Coll. L'analyse des silicates. Edition Scientifique Hermann, (1962).
- [102] Eren, E., Removal of copper ions by modified unye clay, Turkey. *J.Hazardous Materials*, 159, pp235-244, (2008).
- [103] Bouras, O., Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse Doctorat, Université de limoges. (2003).
- [104] Rouquerol, F., Luciani, L., Lewellyn, P., Denoyel, R & Rouquerol, J., Texture des matériaux pulvérulent ou poreux , *Technique de l'ingénieur*, p 1050.
- [105] Tremblay, D., *Béton de ciment*. Outremont, Québec: Modulo, 274 p. (1983).
- [106] Lian, L., Guo, L & Guo, C., Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Cabentonite. *Journal of Hazardous Materials* 126–131. (2009).
- [107] Tsai, W. T., Lai, C. W & Hsien, K. J., Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth. *Chemosphere* 829–837. 55 (2004).
- [108] Khenniche L. and AISSANI, F., preparation and characterization of carbons from coffee residue : adsorption of salicylic acid on the prepared carbons, (1989).
- [109] Perez-Marin, A.B., V. M. Zapata, J.F. Ortuno, M. Aguilar, J. Saez, M. Llorens, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials* B139 (2007) 122–131.
- [110] Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., Soualah, A., Adsorption of Lead(II) from Aqueous Solution by Using Leaves of Date Trees As an Adsorbent. *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 1804–1812.
- [111] Kubilay, S., Gürkan, R., Savran, A & Sahan, T., Removal of Cu (II), Zn (II) and Co (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. 41–51. *Adsorption* 13 (2007).
- [112] Saad, S. M., Hassan, S., Nasser., Awwad, H., Awaad & Aboterika, A., Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement. *Journal of Hazardous Materials* 994–999. 162 (2009).
- [113] Lazlo, k., Adsorption of phenol and aniline solutions activated carbons with different surface chemistry, colloide and surfaces A:physicochem, energy. *Aspects* 26532-39., (2005).

[114] Bellache, D., Caractérisation et valorisation des déchets contenus dans les eaux de purge des réservoirs de pétrole situés proche de port de Bejaia, Thèse de magister , Université de Bejaia, (2014).

Présentation de SONATRACH

I.1.Historique

La Région Transport Centre (RTC) est la première unité opérationnelle chargée du transport du pétrole brute et du condensat, sa création est étroitement liée à la mise en service en 1959 du premier oléoduc (OB1-24''/22'') en Algérie, reliant Haoud El Hamra (Hassi Messaoud) au Terminal Marin de Bejaïa (TMB) (figure I.1), d'une longueur de 668 km, ainsi assurer la livraison de ses produits ; pétrole brut et condensat, destinés à l'exportation via le port de Bejaïa.

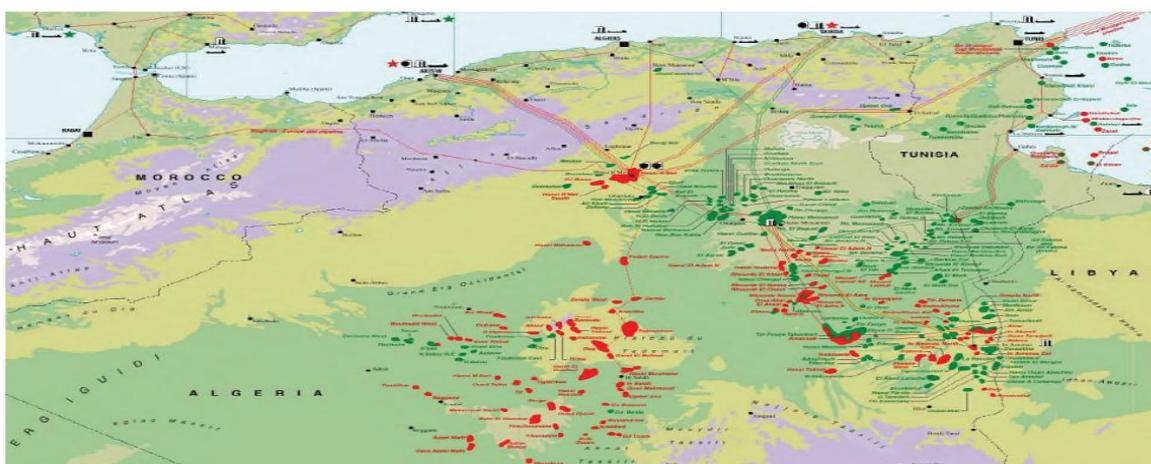


Figure I.1 : Carte du réseau transport par canalisation



Gisement de Gaz



Gisement d'Huile) [3].

I.2.Description du Terminal Marin de Bejaia (TMB)

L'oléoduc OB1-24''/22'' est équipé de trois stations de pompage principales ; SP1 Bis (Djemââ), SP2-Biskra, SP3- M'sila. La RTC dispose de 16 bacs de stockages d'une capacité de 64 400 m³, répartis comme suit : 12 bacs au terminal nord et 8 bacs au terminal sud. Le Terminal Marin de Bejaia (TMB) se divise en deux parcs :

1. Le Terminal Marin Nord (TM/Nord) :

D'une surface globale de 360 510 m², il est composé de :

- 12 bacs à toit flottant, d'une capacité de 35000 m³, d'un volume utile de 27000 m³, la hauteur et le diamètre sont respectivement de 14,4 m 56 m.

➤ Un bac de purge (4Y1) à toit fixe de 2900 m³ pour récupérer les purges des collecteurs et du manifold et recevoir le produit à l'entrée de la ligne lors d'une surpression (décharge des soupapes).

➤ Un manifold : c'est un jeu de vannes, de canalisations et d'instrumentation (indicateurs de sens d'écoulement du liquide, indicateurs de pression d'aspiration et de refoulement, filtres...). Il permet de :

- Envoyer le liquide arrivant par la ligne vers un réservoir choisi ;
- Vidanger un bac ou plusieurs vers le poste de chargement ;
- Transvaser le brut d'un bac à un autre.

Le manifold Nord comprend des vannes réparties comme suit :

- 08 vannes manuelles de transfert du collecteur (KA, KB, KD, KE, KF, KM, KN) ;
- 06 vannes de ligne (LA, LB, LC, LD, LE, LF), chacune est reliée à deux réservoir ;
- 06 vannes pour chaque pompe de remplissage.

Chaque bac est doté d'une vanne motorisée appelée vanne pied de bac.

2. Le Terminal Marin Sud (TM/Sud)

Occupant une superficie de 132 925 m², il est composé de :

➤ 04 bacs de stockage à toit flottant, d'une capacité de 50 000 m³, d'un volume utile de stockage de 41 000 m³ chacun, d'une hauteur et d'un diamètre respectivement de 14,65 m et 56 m.

➤ Le manifold sud assure les mêmes manoeuvres que celui du nord. Il possède les vannes suivantes :

- 04 vannes de lignes (L13, L14, L20, L21), reliées à chaque réservoir ;
- 04 vannes pour chaque pompe de remplissage.
- Une pomperie de 03 unités de différent débit :
- Deux pompes (Y, Z) à grands débit (3500m³/h) de marque GUINARD, de tension de démarrage de 5500 V et d'une puissance d 633 kW tournant à une vitesse de 985 tr/mn ;

- Une pompe (W) à moyen débit (1280 m³/h).

3. La gare de racleur

Le racleur est un outil introduit dans la canalisation dont le but est de la nettoyer de toutes impuretés, lesquelles sont récupérées dans le bac de purge 4Y1.

La gare de racleur est la destination finale du racleur, on en trouve aussi deux vannes manuelles de transfert du produit, soit vers le dépôt nord à travers la vanne L2 soit le sud à travers la vanne L4. La gare de racleur possède un système de sécurité constitué de trois soupapes de décharge S1, S2, S3 tarées respectivement à 14 kg/cm², 27kg/cm², 83 kg/cm².

I.3.Système de drainage

Les fluides sont supprimés de la station de pompage et des unités de comptage à travers le système de drainage de l'installation d'exportation, ces systèmes récupèrent les huiles et les eaux à travers des fossés fermés et des fossés ouverts. Des pompes sont prévues pour recycler les fluides récupérés vers le circuit du procédé.

- Le système de drainage fermé comprend les équipements suivants :
- Bac de drainage ABJ-21401 ;
- Pompes du bac de drainage PBA-21410/ PBA-21411.

Le système de drainage fermé est destiné pour la récupération manuelle des huiles provenant des équipements et des tuyauteries d'exportation. L'huile est évacuée par gravité vers le bac de drainage.

- Le système de drainage ouvert comprend les équipements suivant :
- Puisard des eaux huileuses ;
- Pompes du puisard des eaux huileuses PBA-21412 / PBA-21413 ;
- Séparateur des eaux huileuses SBH-21401.

Ce système est destiné pour la récupération des eaux huileuses à partir de la zone de la chambre des pompes de la station de pompage, des unités de compagne et d'étalonnage.

COURBES D'ETALONNAGES

Les différentes techniques utilisées pour l'analyse des différentes espèces étudiées se basent sur les données expérimentales présentées dans les tableaux 1, 2 et 3 elles sont illustrées dans les figures 1, 2 et 3.

Tableau 1 : Données expérimentales de la courbe d'étalonnage du Naphtalène

Absorbance $\lambda=219$	0.27	0.33	0.416	0.483	0.62
Concentration (mg/l)	0,5	1	1,5	2	3

Tableau 2 : Données expérimentales de la courbe d'étalonnage du chrome hexavalent

Absorbance $\lambda=540$ nm	0,001	0,004	0,005	0.007	0,01
Concentration (mg/l)	0.5	1,25	1,5	2	2.75

Tableau 3 : Données expérimentales de la courbe d'étalonnage des sulfates

Absorbance $\lambda=560$ nm	0.001	0,0419	0,0748	0,1478
Concentration (ppm)	0	9	15	30

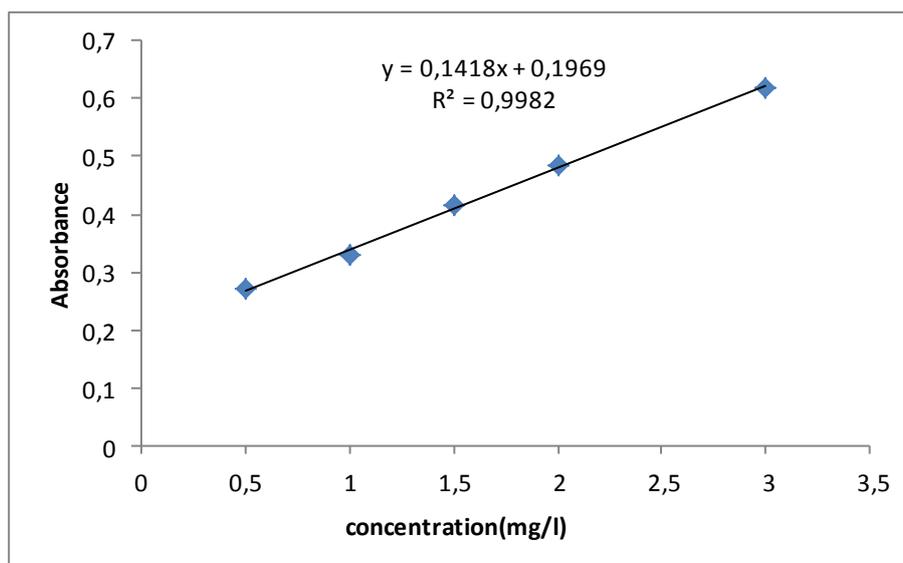


Figure 1 : la courbe d'étalonnage du naphtalène

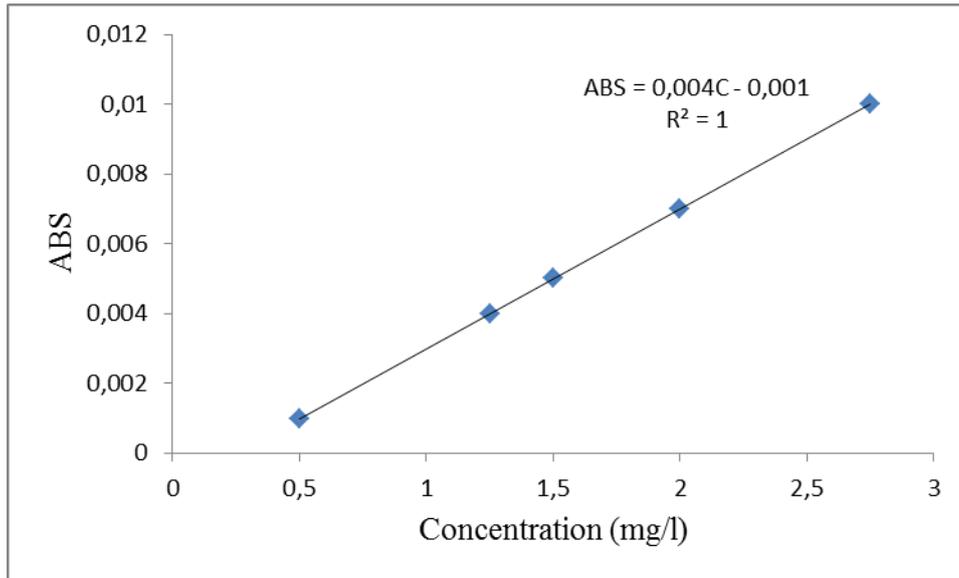


Figure 2 : la courbe d'étalonnage du chrome hexavalent

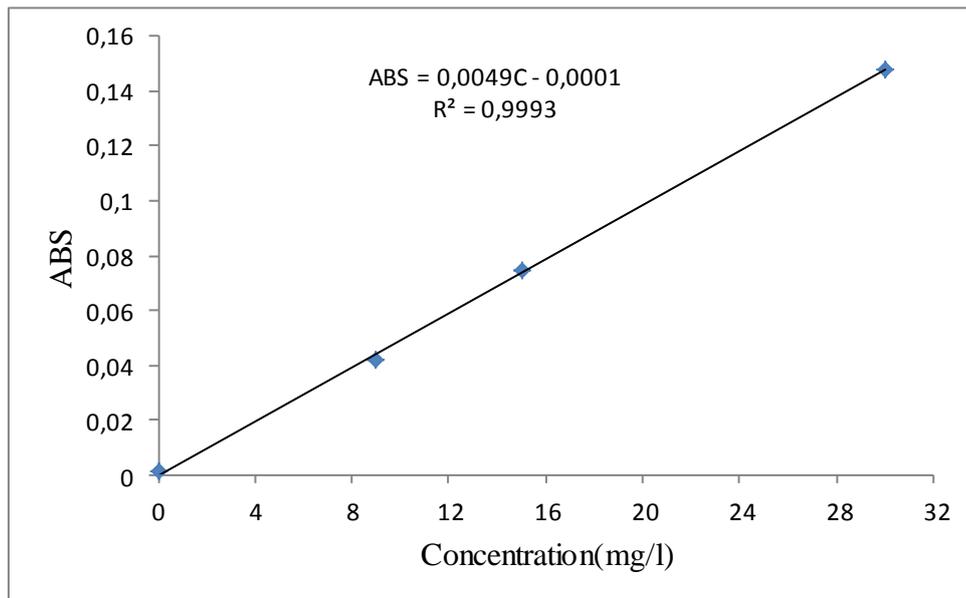


Figure 2 : la courbe d'étalonnage des sulfates

Annexe I : Les normes algériennes des rejets et de l’OMS

Les normes algériennes de rejet des effluents

Les eaux usées collectées, dans les réseaux urbains ou les usées directement émises par les industries, ne doivent être rejetées dans un milieu récepteur naturel (rivière, lac, littoral marin, ou terrain dépendage) que lorsqu’elles correspondent à des normes fixées par voie réglementaire.

Le Décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993, de Journal Officiel de la République Algérienne réglementant les rejet d’effluents liquides dans son chapitre I, article 2, fixe, en son annexe 1, les valeurs limites de ce rejet. Ces mêmes valeurs viennent d’être renforcées par un nouveau texte réglementaire ; le Décret Exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 Avril 2006, section 1, article 3. Les valeurs limites maximales de rejet d’effluents fixées par ces deux décrets sont regroupées dans le tableau 2254.

Avant qu’elle soit rejetées dans le milieu naturel et ne le dégradent, les eaux usées doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre tout type de pollution.

Tableau 1 : valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur (Journal Officiel de la République Algérienne, 2006).

paramètres	Valeurs limites	unités
Température	30	°C
pH	6.5 à 8.5	-
MES	35	mg/l
DBO ₅	35	mg/l
DCO	120	mg/l
Azote kjeldahl	30	mg/l
Phosphates	0.2	mg/l
Phosphore total	10	mg/l
Cyanures	0.1	mg/l
Aluminium	3	mg/l
Cadmium	0.2	mg/l
Fer	3	mg/l
Manganèse	1	mg/l
Mercuré total	0.01	mg/l

Nickel total	0.5	mg/l
Plomb total	0.5	mg/l
Cuivre total	0.5	mg/l
Zinc total	3	mg/l
Huiles et grasses	20	mg/l
Hydrocarbures totaux	10	mg/l
Indice phénol	0.3	mg/l
Fluor et composés	15	mg/l
Etain total	2	mg/l
Composés organiques chlorés	5	mg/l
Chrome total	0.5	mg/l
(*)Chrome III ⁺	3	mg/l
(*)Chrome VI ⁺	0.1	mg/l
(*)Solvants organiques	20	mg/l
(*)Chlore actif	1	mg/l
(*)PCB	0.001	mg/l
(*)Détergents	2	mg/l
(*)Tensioactifs anioniques	10	mg/l

(*) Valeurs fixées par le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993.

Tableau 2 : Les normes physico-chimiques de rejets de l’OMS (1989)

Paramètres		Normes
T	C°	30
pH		6,5-8,5
O2	mg/l	5
DBO5	mg/l	30
DCO	mg/l	90
MES	mg/l	30
Zinc	mg/l	2
Chrome	mg/l	0,1
Azote total	mg/l	50
Phosphates	mg/l	2
Hydrocarbures	mg/l	10
Détergents	mg/l	1
Huiles et graisses	mg/l	20

Annexe II : Résultats de la caractérisation physico-chimiques des eaux de purge**Tableau 1**:Variation de température et pH des différents bacs pétrolier.

temps	4C9		4A8		4F5		4A7	
	pH	T (°C)						
23/03/2013	4,52	20,7	5,26	21,8	5,4	18,6	5,19	20,02
24/03/2013	5,44	18	5,45	21	5,5	20	5,51	20,9
02/04/2013					6,88	22		
07/04/2013	7,48	34			7,22	22		
10/04/2013			5,18	25	6,03	23		
13/04/2013	6,84	23,3	7,06	23	7,12	20,1		
14/04/2013					6,36	20		
16/04/2013					6,46	22		

Tableau 2: Variation de la conductivité des différents bacs pétrolier.

Conductivité				
temps	4C9	4F5	4A8	4A7
23/03/2013	51,1	63	49,9	54,2
24/03/2013	58,3	68,4	50	62,2
02/04/2013		41,8		
07/04/2013	52,7	72,2		
10/04/2013		47,8	35,1	
13/04/2013	88,3	88,3	35,1	
14/04/2013		34,9		
6/04/2014		39,9		

Tableau 3: Variation de la turbidité de différents bacs pétrolier.

Turbidité				
temps	4C9	4A8	4F5	4A7
23/03/2013	183,5	768	252	419
24/03/2013	24,35	756	344,5	109
02/04/2013			47,1	
07/04/2013	217		11,205	
10/04/2013		623	120	
13/04/2013	520,5	397,5	187,5	
14/04/2013			189	
16/05/2013			204	

Tableau 4: Variation de TH des différents bacs pétrolier.

TH				
temps	4C9	4A8	4F5	4A7
23/03/2013	44,05	38,75	64,93	33,44
24/03/2013	57,47	30,48	59,17	80,64
02/04/2013			42,01	
07/04/2013	57,8		46,72	
10/04/2013		34,96	40,65	
13/04/2013	40,65	35,71	51,28	
14/04/2013			43,47	
16/05/2013			49,8	

Tableau 5: Variation de DCO des différents bacs pétrolier.

DCO				
temps	4C9	4A8	4F5	4A7
23/03/2013	2600	2200	3200	1300
24/03/2013	1800	2100	2500	1100
02/04/2013			1000	
07/04/2013	1900		3400	
10/04/2013		700	2900	
13/04/2013	1700	2100	800	
14/04/2013			2700	
16/05/2013			2900	

Tableau 6: Variation des chlorures des différents bacs pétrolier.

Chlorure				
temps	4C9	4A8	4F5	4A7
23/03/2013	83,07	107,21	85,2	90,88
24/03/2013	87,68	106,32	61,95	96,2
02/04/2013			67,09	
07/04/2013	81,65		149,1	
10/04/2013		85,2	44,37	
13/04/2013	85,91	96,38	80,76	
14/04/2013				
16/05/2013				

Tableau 7: Variation de la teneur en ions du sulfate des différents bacs pétrolier.

Sulfate (SO ₄ ²⁻)				
Temps	4C9	4A8	4F5	4A7
23/03/2013	2,06	17,37	4,31	19,41
24/03/2013	7,57	41,86	72,47	66,14
02/04/2013			14,71	
07/04/2013	19,2		15,33	
10/04/2013	0	26,35	15,12	
13/04/2013	17,37	26,96	19,41	
14/04/2013			12,67	
16/05/2013			5,12	

Tableau 8: Variation de la teneur en ions du Chrome VI des différents bacs pétrolier.

Chrome				
Temps	4C9	4A8	4F5	4A7
23/03/2013	0,3375	0,45	0,6	0,625
24/03/2013	0,675	0,857	0,55	0,7
02/04/2013			0,675	
07/04/2013	0,941		1,225	
10/04/2013		0,575	0,984	
13/04/2013	0,7	0,825	1,375	
14/04/2013			0,775	
16/05/2013			0,55	

Tableau 9: Variation de la teneur en ions du naphtalène des différents bacs pétrolier.

naphtalène				
Temps	4C9	4A8	4F5	4A7
23/03/2013	1,04	0,17	2,95	0,37
24/03/2013	0,22	0,52	2,32	0,58
02/04/2013			2,06	
07/04/2013	0,45		1,69	
10/04/2013		0,59	1,61	
13/04/2013	0,81	0,81	0,98	
14/04/2013			0,95	
16/05/2013			0,55	

RESUME

Les eaux de production pétrolière, sont purgées régulièrement dans des réservoirs de stockage des hydrocarbures. Soumises à une décantation naturelle, ces eaux chargées en métaux lourds et en hydrocarbures sont d'abord stockées dans des bacs de purge au niveau de l'entreprise SONATRACH, affiliée à la direction de Bejaia (DRGB), puis rejetées dans la mer.

Une caractérisation de cette eau à été réalisée par différentes méthodes d'analyses (IRTF, UV-Visible et méthode titrimétrique), ce qui nous a permis de découvrir des concentrations élevées en métaux lourds et en hydrocarbures, ces concentrations sont dangereuses vue qu'elles posent des problèmes environnementaux majeurs du fait de leurs toxicités.

L'adsorption a été appliquée à cette eau en variant certains paramètres de l'adsorbat, la bentonite, qui sont : le temps du contact, la masse, la température, le pH et la bentonite activée et modifiée.

Les résultats du procédé d'adsorption utilisés pour l'adsorption du chrome et du naphthalène ont été estimés par UV-Visible.

Mots clés : eau, métaux lourds, hydrocarbures, pollution, adsorption, bentonite, environnement.

ABSTRACT

Water oil production, are purged regularly in oil storage tanks. Subject to natural settling, the water loaded with heavy metals and hydrocarbons are first stored in tanks drain at SONATRACH, affiliated to the direction of Bejaia (DRGB) and then released into the sea.

The characterization of the water was carried out by different methods of analysis (FTIR, UV-Visible and titrimetric method), which allowed us to discover high concentrations of heavy metals and hydrocarbons, these concentrations are dangerous and they pretend a serious environmental problems for their toxicity.

The adsorption was applied to the water in varying certain parameters of the adsorbate (bentonites), which are the mass, temperature, pH and activated bentonites, modified bentonites.

The results of adsorption process used for the adsorption of Chromium and mothballs were estimated by UV-Visible.

Keywords: water, heavy metals, hydrocarbons, pollution, adsorption, bentonites, environment.