

N° d'ordre : _____ FS / UMBB / 2022

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté par :

KHEMMARI Maria

**Etude de l'adsorption des ions Pb^{2+} par une bentonite algérienne :
Modélisation par plan d'expérience**

Devant les membres de jury :

Mme S. HAMMADOU	Présidente	MCA	UMBB- Boumerdes
Mme S. SAADI	Examinatrice	MCB	UMBB- Boumerdes
Mme S. CHIKHI	Examinatrice	MCB	UMBB- Boumerdes
Mme S. DIB	Promotrice	MAA	UMBB- Boumerdes

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Dieu merci pour le courage et la volonté sans lesquels mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire pédagogique de chimie de la faculté des Sciences de l'Université de M'hamed Bougara, BOUMERDES.

En premier lieu, je remercie, profondément, Madame ***S. DIB, Maitre Assistante A*** à de l'Université de M'hamed Bougara de BOUMERDES, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de diriger ce travail, pour sa disponibilité, sa patience qui n'a cessé de m'aider, de me soutenir et de me prodiguer les précieux conseils.

Mes remerciements s'adressent également à Madame ***S. HAMMADOU, Maitre de Conférences A*** à l'Université de M'hamed Bougara, BOUMERDES, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je remercie également Madame ***S. SAADI, Maitre de Conférences B*** l'Université de M'hamed Bougara, BOUMERDES, Madame ***S. CHIKHI, Maitre de Conférences B*** à l'Université de M'hamed Bougara, BOUMERDES, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je remercie également Mademoiselle ***I. OGAB, Ingénieur*** au Centre de Recherche et de Développement (**CRD- SONATRACH**), BOUMERDES, de m'avoir soutenu tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur ***H. BOUDALI*** et Mademoiselle ***N. BOUISRI*** pour leur aide précieuse.

Je tiens à remercier également toute l'équipe de ***Laboratoire Pédagogique de Département de Chimie de la Faculté des Sciences*** à l'Université de M'hamed Bougara, BOUMERDES, pour leur précieux soutien, en particulier Madame ***L. Timhadjelt*** pour son aide précieuse.

Je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. Je pense aux membres de laboratoire avec qui j'ai passé des moments agréables.

Enfin, je ne saurais terminer cette liste sans adresser un remerciement particulier à ceux qui m'ont soutenu dans l'ombre, mes parents, mes frères et sœurs, sans qui ce travail n'aurait jamais pu voir le jour. Je leur dédie ce travail en témoignage de ma profonde reconnaissance pour toute la patience et les sacrifices qu'ils ont consentis pour moi et dont je leur serai à jamais redevable.

Dédicaces

A mon adorable « PAPA MOHAMED », à celui que j'aime par-dessus tout, c'est difficile de transcrire en quelques mots tout l'amour que je lui porte. Merci pour t'être sacrifiée pour que tes enfants grandissent et prospèrent, tu es toujours présent et continu de l'être pour faire mon bonheur. Merci tout simplement d'être.... Mon père.

*A Mes chers **Safia** et **Bouزيد**, ceux que je ne pourrai jamais assez les remercier pour tout ce qu'ils ont fait pour moi ;*

A Kamila et Hassina, qui m'ont toujours soutenu, pour leurs encouragements et leur aide précieuse ;

A mes chères sœurs, Amira, Amina et Nadia qui m'ont tant encouragé, et qui ont attendu ma réussite ;

A mes chers frères Ali, Amir et Riadh pour leur soutien ;

A ma belle sœur Hanane ;

A mes beaux frères Islem et Samir ;

A mes chers tantes et oncles ;

A mes chers cousines et cousins ;

A mes neveux et mes nièces, mes adorables anges, Iyad, Aylan, Ibtihal et la petite Celine ;

A Tout mes Amis ;

A toute ma famille ;

A tous ceux qui m'ont nourri de leur savoir.

Maria

Liste des abréviations

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

FTIR : Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier

DRX : Cristallographie aux Rayons X

FX : Fluorescence X

SAA : Spectroscopie d’Absorption Atomique

CEC : Capacité d’échange Cationique

Meq : Milliequivalent

Mont : Montmorillonite

m : Masse de la montmorillonite

C : Concentration de Pb^{2+}

t : Temps d’agitation

Liste des figures

Figure I. 1 : Structure des constituants d'un feuillet argileux tétraédrique	4
Figure I. 2 : Structure des constituants d'un feuillet argileux octaédrique	4
Figure I. 3 : Structure générale des phyllosilicates.....	5
Figure I. 4 : Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets	5
Figure I. 5 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux : cas de la kaolinite	7
Figure I. 6 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1	8
Figure I. 7 : Structure des minéraux à pseudo -feuillets: (a) attapulgite ; (b) sépiolite	9
Figure I. 8 : Schéma représentant le phénomène d'adsorption	13
Figure I. 9 : diagramme de spéciation du plomb.....	21
Figure I. 10 : Entrée et sortie d'une expérience.....	24
Figure I. 11 : surface de réponse.	24
Figure I. 12 : domaine de variation du facteur	25
Figure I. 13 : Domaines de variation de facteur.....	25
Figure I. 14 : Plans factoriels complets 2^2 et 2^3	27
Figure I. 15 : Effet d'un facteur.....	29
Figure II. 1 : Schématisation d'un réseau cristallin.....	31
Figure II. 2 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	33
Figure II. 3 : Dispositif expérimental de l'absorption atomique.....	35
Figure III. 1 : Spectre infrarouge de la bentonite naturelle et de la montmorillonite sodique	41
Figure III. 2 : Diffractogramme donné par DRX de la bentonite naturelle	43
Figure III. 3 : Diffractogramme donné par DRX de la montmorillonite.....	43
Figure III. 4 : Images au MEB de la bentonite naturelle (a) et de la montmorillonite sodique (b).....	45
Figure III. 5 : Représentation graphique d'effets des facteurs principaux	52
Figure III. 6 : Histogramme des effets.	55
Figure III. 7 : diagramme des réponses estimées en fonction des réponses mesurées	59
Figure A. 1 : Fiche technique de la bentonite	66
Figure A. 2 : Valeurs de la courbe d'étalonnage de Pb^{2+} par la SAA.....	67

Figure A. 3 : courbe d'étalonnage de Pb^{2+} par la SAA68

Liste des tableaux :

Tableau I. 1 : Valeurs de la C.E.C pour les principales argiles minérales.....	11
Tableau I. 2 : Valeurs de la surface spécifique de quelques familles argileux	11
Tableau I. 3 : Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.....	15
Tableau I. 4 : Classification périodique des éléments	18
Tableau I. 5 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb	20
Tableau I. 6 : Matrice d'expérience pour un plan factoriel complet 2^3	28
Tableau II. 1 : Les produits utilisés	36
Tableau II. 2 : Les conditions de dosage dans l'absorption.....	36
Tableau II. 3 : Composition chimique de la bentonite de Maghnia (donnée de l'ENOF)	37
Tableau III. 1 : Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%) .	43
Tableau III. 2 : Domaine expérimental des facteurs étudiés	47
Tableau III. 3 : Matrice d'expérience	48
Tableau III. 4 : Matrice d'expériences avec les effets.....	51
Tableau III. 5 : résultats des réponses estimées et des écarts au carré	54
Tableau III. 6 : résultats des significations des effets.....	55
Tableau III. 7 : Résultats des réponses estimées et des écarts au carré.....	58
Tableau III. 8 : Tableau d'analyse de la variance de l'exemple étudié	58

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Partie bibliographique

I.1 Généralités sur les argiles.....	3
I.1.1 Définition de l'argile.....	3
I.1.2 Minéralogie et structure des argiles	3
I.1.3 Classification des argiles	5
I.1.3.1 Argiles phylliteuses.....	6
I.1.3.2 Argile fibreuse (pseudo feuillets)	8
I.1.3.3 Minéraux argileux interstratifiés	9
I.1.4 Caractéristiques des minéraux argileux	9
I.1.4.1 Densité de charge spécifique.....	10
I.1.4.2 La capacité d'échange cationique.....	10
I.1.4.3 Surface spécifique.....	11
I.1.4.4 La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau	11
I.1.5 Activations des argiles	12
I.1.6 Bentonite	12
I.2 Phénomène de l'adsorption	13
I.2.1 Définition de l'adsorption	13
I.2.2 Types d'adsorption	14
I.2.2.1 Adsorption physique (ou physisorption).....	14
I.2.2.2 Adsorption chimique (ou chimisorption).....	14
I.2.3 Paramètres influençant l'adsorption	15
I.2.3.1 Surface spécifique.....	16
I.2.3.2 pH du milieu.....	16

I.2.3.3	Température.....	16
I.2.3.4	Nature de l'adsorbant.....	16
I.2.3.5	Nature de l'adsorbat.....	16
I.2.3.6	Concentration du produit en solution.....	17
I.3	Les métaux lourds.....	18
I.3.1	Définition des métaux lourds.....	18
I.3.2	Classification des éléments traces métalliques.....	18
I.3.3	Origine des métaux lourds.....	19
I.3.4	Généralités sur le plomb.....	19
I.3.4.1	Origine du plomb.....	19
I.3.4.2	Caractéristique physico-chimique du plomb.....	20
I.3.4.3	Spéciation du plomb en phase aqueuse.....	20
I.3.4.4	Utilisations du plomb.....	21
I.3.4.5	La toxicité du plomb.....	21
I.4	Plan d'expérience.....	23
I.4.1	Introduction.....	23
I.4.2	Méthode des plans d'expériences.....	23
I.4.2.1	Principe.....	23
I.4.2.2	Terminologies.....	24
I.4.3	Notion de modèle et de régression linéaire multiple.....	26
I.4.4	Types des plans d'expériences.....	26
I.4.5	Plans factoriels.....	27
I.4.6	Plans factoriels complets à deux niveaux 2^k	27
I.4.7	Matrice d'expérience.....	27
I.4.8	Modélisation des plans factoriels.....	28
I.4.9	Effet d'un facteur.....	29
I.4.10	Le logiciel de plan d'expérience.....	30

Chapitre II: Méthodes et techniques expérimentales

II.1	Techniques de caractérisation de la bentonite.....	31
II.1.1	Diffraction des rayons X(DRX).....	31
II.1.2	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	32
II.1.3	Microscopie électronique à balayage.....	33
II.1.3.1	Le principe de la méthode.....	34
II.1.4	Spectrométrie de fluorescence X.....	34
II.2	Analyse des solutions.....	35
II.2.1	Spectroscopie d'absorption atomique.....	35
II.3	Les produits utilisés.....	36
II.4	Préparation de la bentonite.....	37
II.5	Traitement de la bentonite.....	37

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1	Caractérisation de la bentonite.....	40
III.1.1	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR).....	40
III.1.2	Analyse (DRX).....	41
III.1.3	Fluorescence X.....	43
III.1.4	Microscopie électronique à balayage.....	44
III.2	Modélisation et optimisation d'adsorption des ions du plomb (II) sur une bentonite sodique.....	46
III.2.1	Modélisation d'adsorption du plomb (II) sur la montmorillonite.....	46
III.2.1.1	Domaine de variation des facteurs.....	46
III.2.1.2	Calcul des effets.....	49
III.2.1.3	Représentation graphique des effets.....	52
III.2.2	Validation du modèle.....	52
III.2.2.1	Test de STUDENT (Signification des coefficients).....	52
III.2.2.2	Test de FISHER (analyse de la variance ANOVA).....	56
	Conclusion générale.....	61

Références bibliographiques.....	62
Annexes	66

*Introduction
générale*

Introduction générale

La pollution des eaux est devenue une préoccupation majeure de tous les pays du monde. Elle compromet la santé, menace la vie, entrave l'activité industrielle et freine le développement économique. Les métaux, les métalloïdes et certains hydrocarbures sont les substances qui doivent être prioritairement recherchées dans les rejets d'eaux résiduaires et ce pour les dangers insidieux qu'ils représentent pour l'être humain. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste.

Il est bien connu que les métaux lourds tels que le Zn^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants quand leur concentration dépasse la limite de tolérance [1]. En raison de leur persistance, les métaux ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. Il a été donc nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. De ce fait il est important de mettre l'accent sur la nécessité de mise en œuvre des traitements adéquats pour réduire ce type de pollution. Les méthodes mises en œuvre aujourd'hui pour traiter les rejets pollués par les métaux visent généralement à récupérer ces métaux, afin de les réutiliser et ainsi diminuer leur impact éco toxicologique.

Différents procédés physico-chimiques d'élimination des métaux lourds comme les résines synthétiques échangeuses d'ions [2], l'extraction liquide-liquide [3], l'adsorption sur charbon actif [4], la précipitation, la filtration et les membranes [5] sont toujours utilisés. L'efficacité de ces méthodes est remarquable mais leur prix de revient élevé est souvent un inconvénient. C'est pourquoi, au cours de ces dernières années, plusieurs laboratoires de recherches se sont orientés vers des procédés de traitement de faible coût, la recherche de produits de substitution a été focalisée sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels comme l'adsorption sur les argiles.

Dans le sol, les argiles constituent une barrière naturelle contre la pollution des nappes phréatiques. En effet, les argiles, grâce à leurs propriétés physico-chimiques (surface spécifique, capacité d'échange, adsorption des ions organiques et inorganiques...) et leur disponibilité, sont considérées comme l'un des moyens les plus efficaces et économiques, pour traiter les eaux polluées par les métaux lourds [6].

C'est dans ce contexte que nous avons proposé de valoriser une argile Algérienne, la bentonite de la région de Maghnia (Nord Ouest Algérien), pour l'élimination des métaux toxiques que l'on retrouve dans les eaux de rejet tel que les ions du plomb.

L'objectif majeur assigné à ce travail est la modélisation par l'application de la méthode des plans d'expériences pour l'optimisation du procédé d'adsorption. Une analyse avec un plan factoriel complet d'une série d'expériences sera réalisée. L'efficacité du modèle sera ensuite vérifiée.

Ce mémoire s'articule principalement sur trois grands chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la partie bibliographique, agencée en quatre chapitres, dont nous présentons des généralités sur les argiles (classifications, structures, propriétés ainsi que leurs utilisations) ; sur l'adsorption ; sur les métaux lourds et sur les plans d'expériences.
- Le deuxième chapitre présente les matériels et méthodes opératoires utilisés pour la réalisation des différentes expériences, méthodes d'activation d'argile ainsi que les principes technique de caractérisation utilisés.
- Le dernier chapitre contient l'essentiel des résultats obtenus et leur interprétation. Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I :
Partie bibliographique

I.1 Généralités sur les argiles

Les argiles sont des minéraux naturels utilisés par l'homme depuis des millénaires du fait de leur abondance et de leurs propriétés remarquables qui les destinent à de multiples applications. Avec l'évolution scientifique et les progrès technologiques, une grande importance est donnée à ce matériau.

En tant que matière première brute, les argiles sont formées essentiellement d'un mélange hétérogène de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse comme le quartz, les micas, le feldspath et dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables.

I.1.1 Définition de l'argile

L'étymologie du mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila" qui correspond à la couleur du matériau utilisé en céramique [7].

La définition de l'argile et des espèces argileuses a fortement évolué ces dernières années grâce au développement des sciences d'identification comme la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

La définition est liée soit à la taille des grains, soit à la minéralogie, et dépend de discipline concernée.

- Granulométrique : tout minéral de faible granulométrie ($2\mu\text{m}$) [8].
- Minéralogique : caractérisée par sa structure et sa nature chimique [9].

I.1.2 Minéralogie et structure des argiles

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Elles sont formées par l'empilement des feuillets élémentaires constitués par deux types de plans : plan de tétraèdres et plan d'octaèdres.

- **Couche tétraédrique (SiO_2)** ; constituée d'un assemblage de tétraèdres d'oxygènes et dont l'atome central est le silicium. Le Si^{4+} est substitué par Al^{3+} (Fe^{3+} plus rarement) (figure I.1).

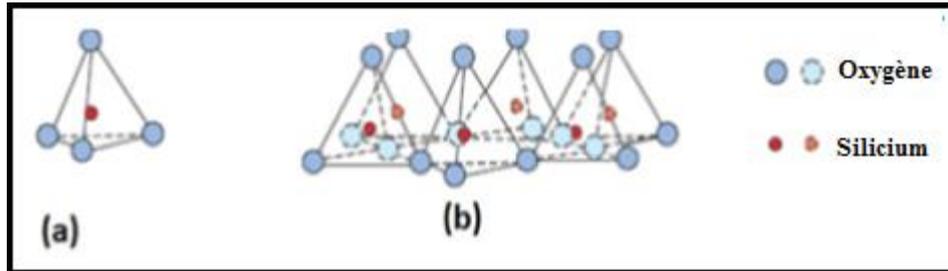


Figure I. 1 : Structure des constituants d'un feuillet argileux tétraédrique
a) Tétraèdre SiO_4 , b) Assemblage de tétraèdres formant une couche tétraédrique

- **Couche octaédrique $\text{Al}(\text{OH})_6$** ; constituée d'un assemblage d'octaèdres formés à partir d'atomes hydroxydes et d'oxygènes et dont l'ion central est l'aluminium. L' Al^{3+} est substitué par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou bien Mg^{2+} par Li^+ . (figure I.2).

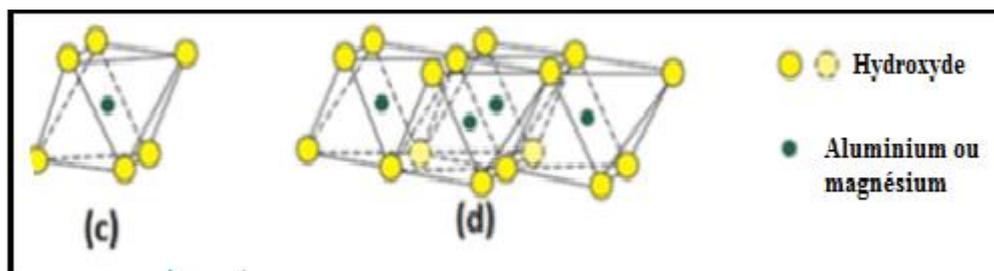


Figure I. 2 : Structure des constituants d'un feuillet argileux octaédrique
c) Octaèdre $\text{Al}(\text{OH})_6$ d) assemblage d'octaèdres formant une couche octaédrique

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches. Ces dernières peuvent être neutres ou chargées négativement, compensées par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches appelées espace interfoliaire. La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédrique ou octaédrique. Le nombre des couches tétraédriques et octaédriques empilées, détermine l'épaisseur du feuillet et qui est l'élément de base constituant la structure des phyllosilicates.

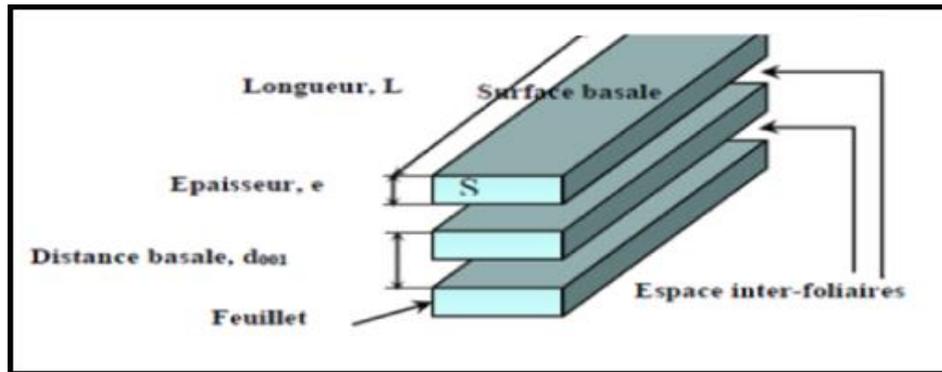


Figure I. 3 : Structure générale des phyllosilicates.

Les feuillets sont adhérents les uns aux autres par l'intervention des forces de cohésions (force de Van der Waals) et éventuellement, des liaisons d'hydrogènes s'établissent entre les groupements hydroxyde de la couche octaédrique et les autres atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent.

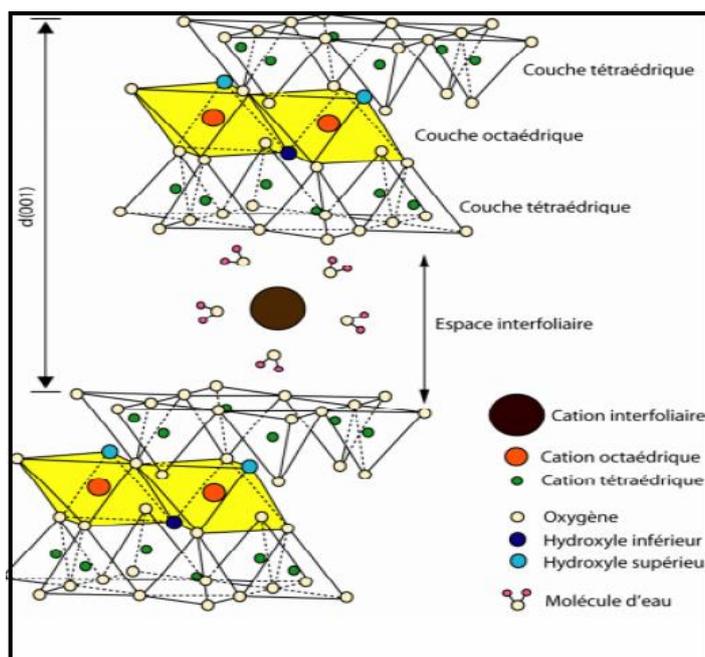


Figure I. 4 : Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets

I.1.3 Classification des argiles

La classification, adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) [10], repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1 :1
- Charge globale du feuillet
- Nature des cations interfoliaires

S'appuyant sur les données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

- Les minéraux phylliteux,
- Les minéraux fibreux,
- Les minéraux interstratifiés

I.1.3.1 Argiles phylliteuses

Les minéraux argileux phylliteux sont les plus répandus et les plus étudiés. Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillet. Leur classification en grands groupes structuraux s'appuie, d'une part, sur le mode d'association des couches structurales et, d'autre part, sur le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (caractère di- ou tri-octaédrique).

- Dioctaédrique si deux sites octaédriques sur deux sont occupés par Al^{3+} ou par un autre métal trivalent;
- Trioctaédrique si trois sites octaédriques sur trois sont occupés par Mg^{2+} ou un autre métal divalent.

I.1.3.1.1 Type 1/1 (T-O) : Minéraux à $7A^\circ$

Cette famille de minéraux combine un feuillet tétraédrique et un feuillet octaédrique ; l'espacement entre deux feuillets consécutifs est de $7A^\circ$.

- **La kaolinite** de formule chimique $Al_2SiO_4(OH)_3$, constitue le minéral le plus important de cette famille: c'est un minéral dioctaédrique. La structure idéale d'un feuillet de kaolinite est représenté dans la (figure I.5).

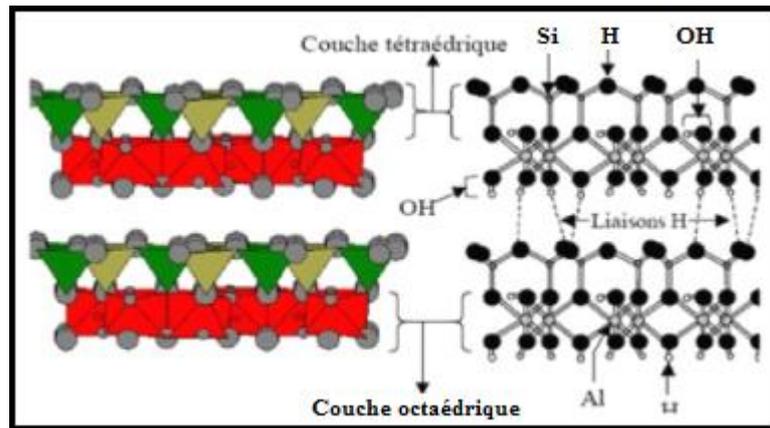


Figure I. 5 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux : cas de la kaolinite

I.1.3.1.2 Type 2/1 (T-O-T) : Famille des minéraux à 10\AA

Les feuillets des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques (contenant du silicium) en cadrant une couche octaédrique (contenant de l'aluminium). L'espace interfoliaire est de :

- 10 Å si les cations interfoliaires sont anhydres (K^+ : groupe des micas);
- -12,5 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés d'une couche d'eau (Na^+ :groupe des smectites et vermiculites);
- -15 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés de deux couches d'eau (Ca^{2+} : groupe des smectites et des vermiculites) [11].

Les smectites sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique .L'épaisseur totale du feuillet est d'environ 14Å. Les minéraux les plus importants de cette famille sont : la montmorillonite, de la beidellite, de l'hectorite et de la saponite.

La représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 est donnée par la figure I.6 .

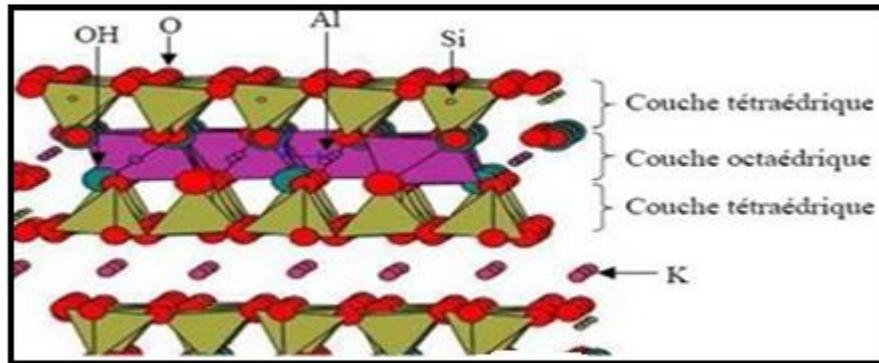


Figure I. 6 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

I.1.3.1.3 Type 2/1/1 : Famille des minéraux à 14A°

Cette famille est caractérisée par une structure composée de deux couches octaédriques et de deux couches tétraédriques. On distingue deux sous-groupes :

- Les chlorites à équidistance stable; leur formule chimique est :



- Les chlorites gonflantes ou pseudo chlorites à équidistance variable et dont la formule chimique est : $(\text{Si}8-x\text{Al}_x)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{CE}_x (\text{Mg}_6(\text{OH})_{12})$.

I.1.3.2 Argile fibreuse (pseudo feuillets)

Les argiles dites fibreuses se caractérisent par des feuillets argileux discontinus et présentent une structure de base en ruban de type 2/1; (figure I.7) [12]. Les feuillets tétraédriques sont continus et les feuillets octaédriques sont discontinus. Il y a de larges espaces entre les chaînes qui sont remplis d'eau et de cations échangeables. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres.

On distingue deux familles d'argiles fibreuses:

- La famille de la sépiolite de formule $\text{Si}_{12}\text{Mg}_9 (\text{OH})_6 (\text{H}_2\text{O})_4, 4\text{H}_2\text{O}$ et dont la distance interfoliaire est de 12Å , comporte essentiellement le magnésium (Mg) comme cation échangeable et rarement le sodium (Na).
- La famille de l'attapulgite (palygorskite) a une distance interfoliaire de 10Å , sa formule structurale est $\text{Si}_8 \text{Mg}_5 \text{O}_{20}(\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O}), 4\text{H}_2\text{O}$.

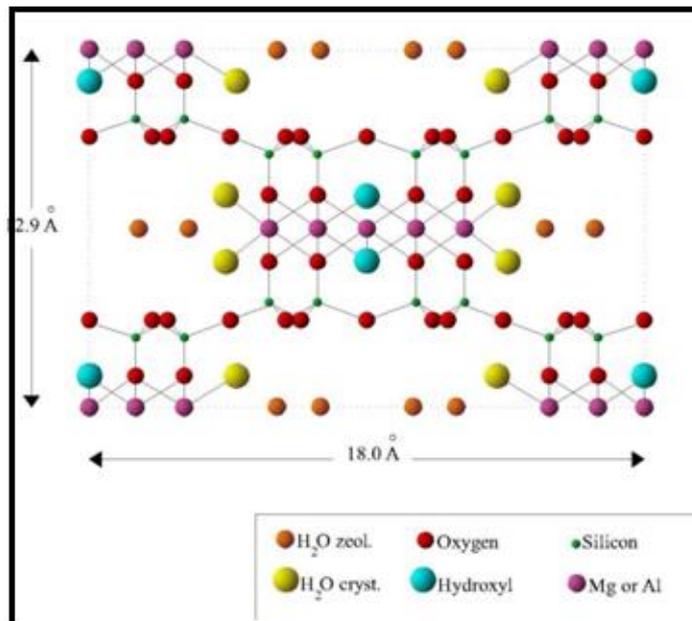


Figure I. 7 : Structure des minéraux à pseudo -feuillets: (a) attapulгите ; (b) sépiolite

I.1.3.3 Minéraux argileux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés sont constitués soit par l'empilement de plusieurs types de feuillets différents, soit par la superposition d'un même type de feuillets dont le remplissage interfoliaire varie. C'est sur tout l'empilement de feuillets différents qui caractérise les minéraux argileux interstratifiés (exemple: illite-vermiculite, illite-montmorillonite, vermiculite- chlorite).

I.1.4 Caractéristiques des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont :

- La densité de charge
- La surface spécifique
- La capacité d'échange cationique
- La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement

I.1.4.1 Densité de charge spécifique

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique chargée. Les charges des micelles d'argile ont une double origine:

- Une charge structurelle ou permanente de signe négatif délocalisée sur les surfaces basales due aux déficits de charges positives par la substitution isomorphiques au sein de la maille cristalline. La substitution isomorphique est le remplacement d'un cation dans la cavité tétraédrique ou octaédrique de la structure argileuse par un autre cation de valence inférieure. Ce remplacement crée un déficit de charge qui sera compensé par les cations logés dans l'espace interfolaire.
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou signe négatif.

I.1.4.2 La capacité d'échange cationique

Les argiles ont la propriété de fixer de manière réversible quelques cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives éventuellement pour fixer des cations, elle est exprimée en milliéquivalents par 100 g d'argile (meq/100g). Les cations sont échangés lorsqu'ils sont faiblement collés sur les surfaces externes ou internes (les espaces de couche intercalaire) des cristaux.

La capacité d'échange cationique externe dépend du nombre d'emplacements de liaison des cations sur les surfaces externes. Ces emplacements, négativement chargés, correspondent aux résultats des substitutions tétraédriques ou octaédriques lors de la formation de ces feuillets.

Les valeurs de la capacité d'échange cationique des différentes familles d'argile, sont regroupées dans le tableau I.1.

Tableau I. 1 : Valeurs de la C.E.C pour les principales argiles minérales

Argile minérale	CEC (cmol/kg)
Kaolinite	5–15
Illite	25–40
Montmorillonite	80–120
Chlorite	5–15

I.1.4.3 Surface spécifique

La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion. Les minéraux de la famille des smectites se caractérisent par une surface spécifique très importante par rapport à celle des autres types d'argiles due à leurs propriétés de gonflements.

Le tableau I.2 résume les valeurs des surfaces spécifiques de quelques familles argileuses.

Tableau I. 2 : Valeurs de la surface spécifique de quelques familles argileux

Argile	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	1	751
Chlorite	0	15	15

I.1.4.4 La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau

Généralement, toutes les argiles possèdent une capacité de rétention des molécules d'eau plus au moins importantes. Mais seulement quelques-unes sont capables d'incorporer des quantités appréciables de molécules d'eau dans leur espace interfoliaire. Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstatifiés sont parmi les argiles qui se caractérisent par une forte capacité d'adsorption d'eau entre les feuillets de leur structure ce qui provoque une variation de leurs volumes et provoque ainsi leur gonflement.

Les minéraux gonflants ont une structure de base à 10 Å. Cette distance est variable selon l'état d'hydratation. Ainsi, elle est d'environ 12,5 Å pour l'incorporation d'une couche

d'eau au tour du cation interfoliaire et de 15 Å pour deux couches. Cette hydratation conduit à une augmentation du volume pouvant atteindre les 95 %. Par ailleurs, il y a des minéraux argileux contenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement, il s'agit des argiles fibreuses.

I.1.5 Activations des argiles

Les argiles à l'état brut sont des matériaux de faible capacité sorptionnelle comparés au charbon actif, mais diverses méthodes d'activation ont été étudiées pour améliorer cette capacité. L'activation consiste à développer leur structure poreuse, ainsi, les argiles activées de diverses façons ont pu servir dans différents domaines. Les différents modes d'activation que les chercheurs ont utilisés sont, L'activation thermique, l'activation chimique.

I.1.6 Bentonite

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) [13].

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.

En Algérie, les gisements d'argile les plus importants se trouvent au nord-ouest du pays, à Maghnia (Hammam Bouhrara) d'où vient le nom de Maghnite, 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 [14].

I.2 Phénomène de l'adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, comme les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. Il voulait différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme sorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain, ce terme désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de la désorption [15].

I.2.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface où les molécules de gaz ou de liquide appelés adsorbats viennent se fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant (figure I.8).

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du l'adsorbat.

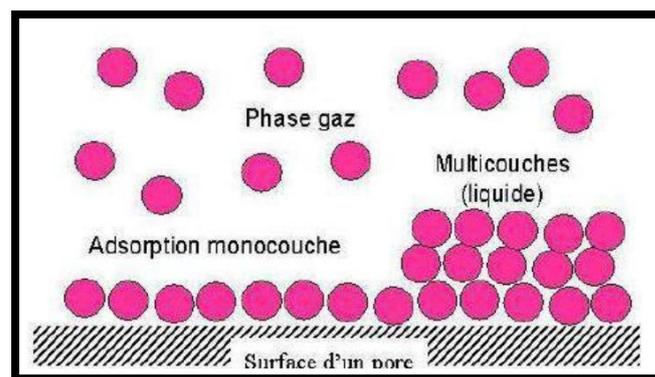


Figure I. 8 : Schéma représentant le phénomène d'adsorption

I.2.2 Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu [16] :

I.2.2.1 Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles (force du type de Van der Waals) (tableau I.3). L'adsorption physique est généralement, facilement réversible. La faculté d'un matériau à échanger des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique).

I.2.2.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono- moléculaire. La liaison est spécifique, et n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée.

Dans le tableau I.3 nous avons regroupé les principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption [17].

Tableau I. 3 : Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Adsorbant	Tout solide	Quelques solides
Adsorbat	Tout gaz sous température critique	Quelques gaz chimiquement réactifs
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol	10 à 25 Kcal/mol
Liaison	Van Der Waals	Ionique, covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Formation de couche	- Monocouche - Multi couches possibles	Monocouche
Cinétique	Très rapide et pratiquement indépendante de la Température	Très lente
Energie d'activation	Adsorption rapide (sans activation)	Activation nécessaire
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Importance	Détermination de : - la surface spécifique - la taille des pores	- Déterminer la surface des centres actifs - Expliquer la cinétique des réactions en surface

I.2.3 Paramètres influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants [18 ; 19] :

I.2.3.1 Surface spécifique

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide). Plus la surface est grande plus l'adsorption est importante.

I.2.3.2 pH du milieu

Le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Lors de l'adsorption la valeur du pH joue un rôle important et l'adsorption est maximale au point isoélectrique (les liaisons avec l'eau y sont minimales).

I.2.3.3 Température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique.

I.2.3.4 Nature de l'adsorbant

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présent dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté.

Parmi les adsorbants naturels qui ont fait l'objet de nombreuses études d'adsorption, on trouve les argiles. La taille de leurs particules fines, leurs structures en feuillet et leurs grandes surfaces spécifiques sont les principales propriétés qui leurs confèrent une importante capacité d'adsorption.

I.2.3.5 Nature de l'adsorbat

La nature chimique de l'adsorbat (polarité, polarisabilité, liaison π ...) influe sur la quantité adsorbée. Plus la molécule est polaire plus elle est fortement adsorbée sur une surface polaire. De même la topologie ou l'isomérisation des molécules (molécule ramifiées ou linéaires) peut influencer l'adsorption.

I.2.3.6 Concentration du produit en solution

L'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre les concentrations de la phase solide et de la phase liquide, dépend de la concentration initiale des solutions.

I.3 Les métaux lourds

I.3.1 Définition des métaux lourds

Les définitions des métaux lourds, remplacé aujourd’hui par « Eléments Traces Métalliques (ETM) » sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l’objectif de l’étude à réaliser.

D’un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5g/cm^3
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques

Tableau I. 4 : Classification périodique des éléments

Bloc S												Bloc p						
H		<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; border: 1px solid black; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5															He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Bloc f															
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

I.3.2 Classification des éléments traces métalliques

Les métaux rencontrés dans l’environnement peuvent être classés selon leur caractère essentiel ou non

- **Les métaux essentiels** : sont des éléments indispensables à l’état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques [20]. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la Concentration dépasse un certain seuil. C’est le cas du cuivre (Cu), Du zinc (Zn), du fer (Fe) [21].

- **Les ETM non essentiels (toxique)** : ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd) [22].

I.3.3 Origine des métaux lourds

- **Origines naturelles** : Les métaux lourds sont présents naturellement dans les roches et /ou les sédiments océaniques. Les métaux lourds d'origines naturelles sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes, et leur concentration dans l'environnement ne dépasse généralement pas les normes. Ils sont introduits dans la biosphère via l'activité volcanique, altération des continents, ou par les incendies de forêts [23].

- **Sources anthropiques** : Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes. Parmi les activités qui contribuent à l'apport des concentrations dans l'environnement on a: activités pétrochimiques, utilisation de combustibles, transport, incinération de déchet, produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents), déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles, activités minières, déchets industriels [24].

I.3.4 Généralités sur le plomb

Le plomb qui vient de nom latin « plumbum » est l'un des métaux qui a été le plus anciennement et le plus largement utilisé par l'homme car il est répandu, facile à extraire et facile à utiliser .De nos jours, le plomb continue à être utilisé dans de nombreux processus industriels [25]. Ceci a conduit à une augmentation significative de la concentration de ce métal dans tous les compartiments environnementaux biotiques et abiotiques.

I.3.4.1 Origine du plomb

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène) [26]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate

(Cérousite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique [27].

Le minerai le plus important est la galène dans laquelle le plomb existe sous forme de sulfure PbS. Ses oxydes sont :

- Le litharge au massicot (PbO)
- Le bioxyde de plomb (PbO₂)
- Le minium (PbO₄)

I.3.4.2 Caractéristique physico-chimique du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau I.5 [28].

Tableau I. 5 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol⁻¹
Masse volumique	11,34 g.cm⁻³ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)

I.3.4.3 Spéciation du plomb en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut se trouver soit sous forme d'ions libres (Pb⁺²) soit sous forme de complexes. Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres que sont le pH et le potentiel redox ainsi que par le type et la concentration de l'agent complexant présents dans la solution.

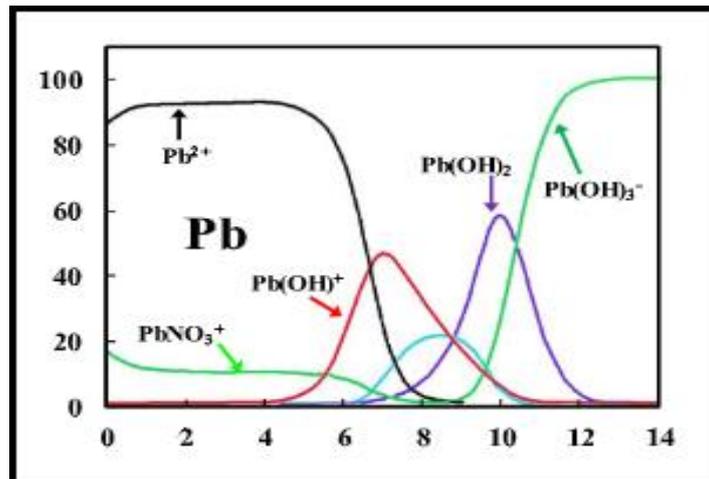


Figure I. 9 : diagramme de spéciation du plomb

I.3.4.4 Utilisations du plomb

Les utilisations les plus importantes du plomb sont :

- Industrie de construction : tuyaux de distribution et d'évacuation d'eau.
- Fabrication de munitions.
- Fabrication de batteries.
- Blindage de câbles électriques, pour une résistance à la corrosion.
- Fabrication d'insecticides : arséniate de plomb.
- Préparation de peintures, vernis, certains sels et oxydes de plomb sont utilisés comme pigments.
- Utilisation dans l'industrie de papier, en imprimerie.

I.3.4.5 La toxicité du plomb

L'intérêt toxicologique du plomb s'est accru par la prise de conscience de l'importance de ce métal comme agent polluant de l'environnement des pays industrialisés, d'abord polluant de l'atmosphère autour des entreprises produisant ou utilisant du plomb notamment la tuyauterie domestique et des centres urbains (plomb présent dans les gaz d'échappement des automobiles), de même que les soudures plomb/étain qui servent à relier les conduites de cuivre entre elles, sont considérées comme les principales sources de plomb dans l'eau potable [29].

La combustion des carburants, produit des particules de plomb qui passent dans l'atmosphère et, de ce fait, tombent dans la mer. Il est alors émis sous forme de particules dont la taille est voisine du micron ou sous forme de cristaux.

Chez l'homme, une intoxication chronique par le plomb provoque le saturnisme par accumulation de ce métal dans l'organisme ; Ses effets sont : anémie, troubles digestifs, hypertension paroxystique (spasme des artères rénales), trouble de mémoire, l'incidence de certains cancers (principalement poumon et estomac), perte des capacités intellectuelles, atteinte thyroïdienne, etc...

I.4 Plan d'expérience

I.4.1 Introduction

L'étude d'un phénomène peut être schématisée par une grandeur d'intérêt, notée Y , qui dépend de plusieurs paramètres (ou variables indépendantes) X_i (X_1, X_2, \dots, X_n) comme la température, la pression, la concentration, etc.

Pour étudier l'influence des paramètres sur la réponse Y , deux méthodes peuvent être utilisées :

Méthode classique : elle consiste à fixer les niveaux de toutes les variables (X_i) sauf une (exemple X_1) à laquelle on donne plusieurs valeurs successivement. La mesure de la réponse donne une courbe $R = f(X_1)$. On recommence cette mesure pour chacun des facteurs. Si nous avons 3 variables et on décide de donner 5 valeurs expérimentales à chaque un d'elles, nous sommes conduits à réaliser $5^3 = 125$ expériences. (Le nombre d'expériences est très important, et peut dépasser les limites de faisabilité tant qu'en temps qu'en cout.

Méthodes des plans d'expériences : sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. L'objectif des plans d'expériences est de gagner du temps en réalisant un nombre d'essais limité. Pour diminuer le nombre d'expériences, il faut faire varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience [30]. Ceci permettra d'étudier un grand nombre de facteurs, de détecter les interactions entre facteurs, et de trouver les facteurs influents

I.4.2 Méthode des plans d'expériences

I.4.2.1 Principe

Le principe de la technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (variables) à chaque essai. Ceci permettra de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats.

I.4.2.2 Terminologies

Une grandeur d'intérêt, notée Y , appelée la réponse qui dépend de plusieurs paramètres appelés facteurs, notés X_i .

Cette dépendance s'exprime mathématiquement par l'équation $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$.

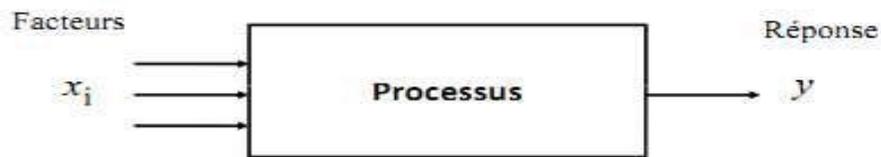


Figure I. 10 : Entrée et sortie d'une expérience

I.4.2.2.1 La réponse

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience. En d'autre terme c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine correspond une réponse. L'ensemble de ces derniers, forme la surface de réponse. La valeur d'une réponse ne peut pas être modifier qu'en faisant varier les facteurs.

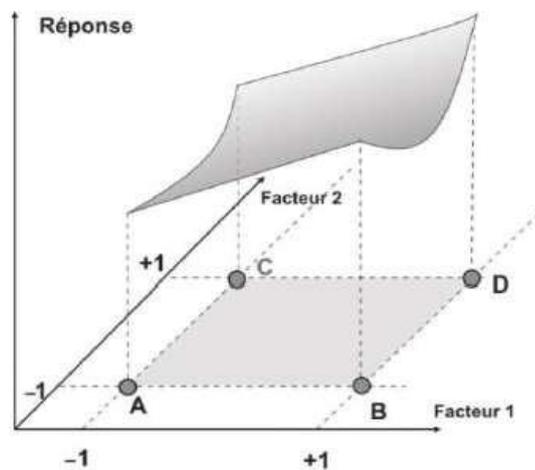


Figure I. 11 : surface de réponse.

I.4.2.2.2 Facteur

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général, un facteur varie

entre deux bornes : la borne inférieure ; niveau bas noté -1 et borne supérieure ; niveau haut noté +1. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation (figure I.12).

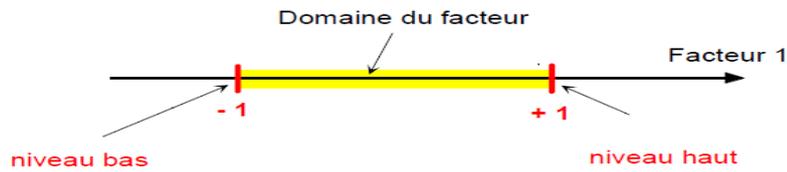


Figure I. 12 : domaine de variation du facteur

I.4.2.2.3 . Variables centrées réduites (variables codées)

L'utilisation des variables centrées réduites ou codées (-1, +1) présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quels que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus. Utiliser les variables codées va permettre d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation [-1, +1] et de pouvoir ainsi comparer entre eux les effets des facteurs, et ce sont ces variables codées (sans dimensions et entre -1 et +1) qui sont utilisées dans l'équation du modèle obtenu.



Figure I. 13 : Domaines de variation de facteur

Où S_n et I_n sont respectivement la limite supérieure et inférieure du domaine d'étude. La formule qui permet le passage des variables courantes aux variables codées est la suivante

$$V_c = \frac{2V_r - (S_n + I_n)}{(S_n - I_n)} \quad (\text{Equation I.1})$$

$$V_r = \frac{V_c(S_n - I_n) + (S_n + I_n)}{2} \quad (\text{Equation I.2})$$

V_c : Valeur codée

V_r : Valeur réelle

I.4.3 Notion de modèle et de régression linéaire multiple

La régression linéaire multiple est une méthode d'analyse de données décrivant le comportement d'un système dont la réponse Y est une variable dépendant de facteurs influents (X_1, X_2, \dots, X_n) est donné par la formule suivante [31] :

L'équation I.3 montre un exemple d'un modèle quadratique

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{ij} a_{ij} X_i X_j \quad (\text{Equation I.3})$$

- Y: La réponse ou la grandeur d'intérêt.
- a_0 : le coefficient constant du modèle
- a_i : l'effet du facteur i
- a_{ij} : l'effet de l'interaction entre les facteurs i et j.

I.4.4 Types des plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expériences ; les plus utilisés sont :

- Plans de criblage : pour trouver les facteurs les plus influents sur une réponse.
- Plans de modélisation ou plans pour surface de réponse : modèles 1^{er} ou 2^{ème} degré.
- Plans de mélange : adaptés aux facteurs dépendants.
- Plans factoriels complets : toutes les combinaisons des niveaux de facteurs sont présentes.
- Plans factoriels fractionnaires : tous les niveaux, de chaque facteur sont présents mais pas toutes les combinaisons possibles de facteur.

I.4.5 Plans factoriels

Dans les plans factoriels, plusieurs facteurs sont étudiés simultanément pendant l'étude. Des facteurs qualitatifs et/ou quantitatifs peuvent être pris en compte. L'objectif de ces plans est d'identifier les facteurs qui ont un effet significatif sur la réponse, ainsi que d'étudier l'effet des interactions. Des prédictions peuvent également être effectuées lorsque des facteurs quantitatifs sont présents

I.4.6 Plans factoriels complets à deux niveaux 2^k

Ce sont des plans factoriels où le nombre de niveaux pour chaque facteur est limité à deux (-1 et +1).

La dénomination 2^k a la signification suivante : le chiffre 2 représente les deux niveaux haut et bas des facteurs, et K indique le nombre de facteurs.

La (figure I.14) montre graphiquement deux plans factoriels complets pour deux et trois facteurs.

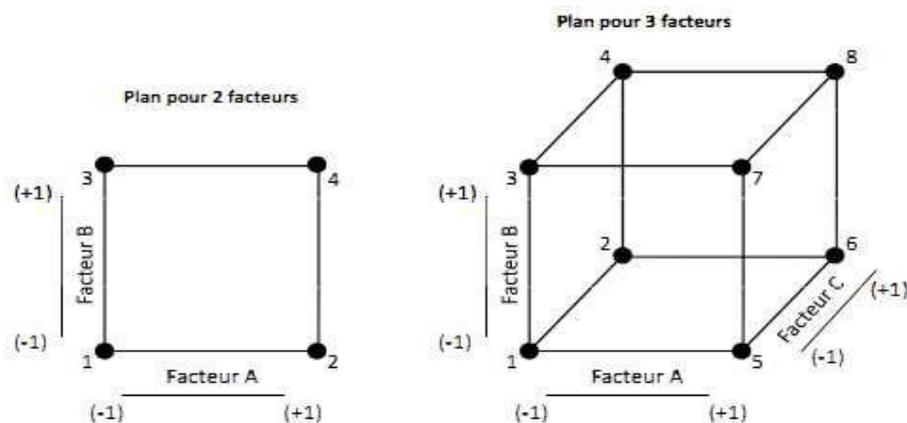


Figure I. 14 : Plans factoriels complets 2^2 et 2^3

I.4.7 Matrice d'expérience

Une matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente l'ensemble des expériences à réaliser. Elle est constituée de N lignes correspondant au nombre d'expérience et K colonnes correspondant au nombre de variables. Chaque variable est

représentée par deux niveaux, haut et bas désigné respectivement par (+) (ou +1) et (-) (ou -1).

Une matrice d'expériences peut se construire en suivant l'algorithme de Yates ; pour une colonne c nous alternons : une série de 2^{c-1} de (-1) et de 2^{c-1} de (+1).

Le tableau I.6 montre une matrice d'expérience pour un plan factoriel complet 2^3 .

Tableau I. 6 : Matrice d'expérience pour un plan factoriel complet 2^3

Exp	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

I.4.8 Modélisation des plans factoriels

Le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur. L'équation I.4.4 représente le modèle postulé sans interactions.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \varepsilon \quad \text{(Equation I.4)}$$

Où a_0 représente l'effet théorique et les a_i représentés les effets principaux des différents facteurs.

Le modèle avec interactions d'ordre 2 prend en considération les interactions entre deux facteurs. Les effets des interactions sont quantifiés et représentés par les coefficients a_{ij} de l'équation I.5

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i < j}^K a_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{Equation I.5})$$

a_{ij} : Effet de l'interaction $X_i X_j$

Le modèle générique à k facteurs avec toutes les interactions est dit modèle complet, il peut être décrit par l'équation I.6.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i < j}^K a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum_{i < j, \dots, k}^K a_{ij \dots k} X_i X_j \dots X_k + \varepsilon \quad (\text{Equation I.6})$$

I.4.9 Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur X_i sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prise par Y quand X_i passe du niveau -1 au niveau +1. (figure I.15).

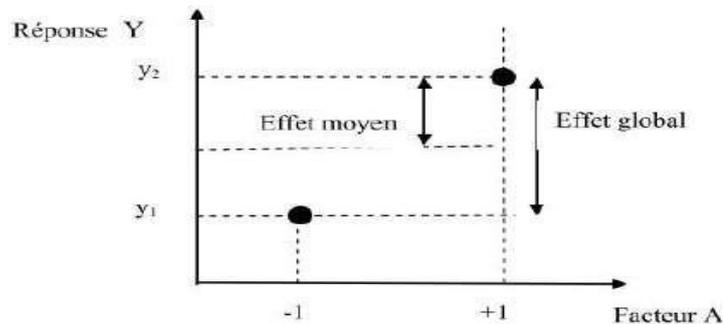


Figure I. 15 : Effet d'un facteur

Notons que

$$\text{L'effet globale} = Y_2 - Y_1$$

$$\text{L'effet moyen} = (Y_2 - Y_1)$$

I.4.10 Le logiciel de plan d'expérience

Le logiciel JMP est un logiciel statistique élaboré par la société SAS qui est particulièrement bien adapté pour construction et l'analyse des plans d'expérience .Il effectue non seulement le calcul des coefficients mais aussi tous les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique, il est aussi programmé pour calculer des réponses dans tout le domaine d'étude, pour effectuer les analyses de variance, le tracer des graphes et des diagrammes. Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer rapidement de multiples analyses et de regarder ses données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps, toute l'information présente dans les résultats d'un plan d'expériences. Les logiciels de plans d'expériences sont devenus des outils absolument indispensables pour la construction de plans complexes et l'interprétation approfondie des résultats du plan [32].

Chapitre II:
Méthodes et techniques
expérimentales

II Méthodes et techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous présenterons en premier lieu, les techniques de caractérisation de la bentonite telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la fluorescence X et nous décrivons les méthodes de caractérisation des phases liquides Visible, la Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA).

En deuxième lieu, nous décrivons le protocole expérimental d'adsorption des ions Pb (II).

II.1 Techniques de caractérisation de la bentonite

II.1.1 Diffraction des rayons X(DRX)

Cette méthode permet d'identifier les phases cristallines ainsi que les distances interatomiques, grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilement. Ces distances sont dites distances réticulaires d_{hkl} , où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal (figure II.1).

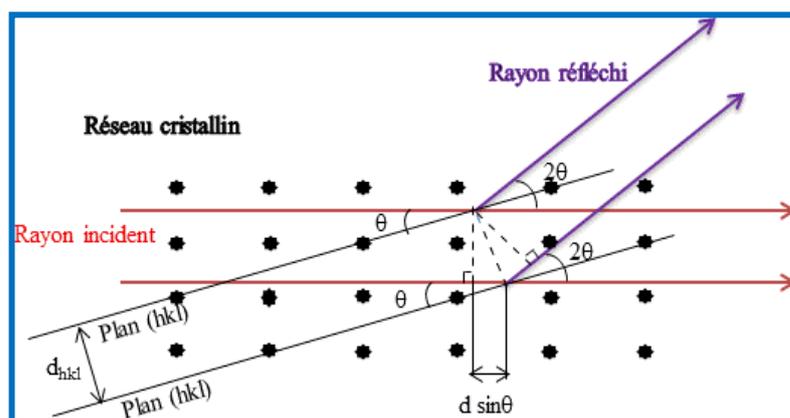


Figure II. 1 : Schématisation d'un réseau cristallin

L'analyse par diffraction des rayons X fournit un diagramme de diffraction caractéristique pour chaque espèce cristalline. Ce diagramme est sous forme d'un ensemble

de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à une structure cristalline donnée.

Dans le cas des solides lamellaires, les diffractogrammes de rayons X présentent principalement des raies 00l correspondant à l'espacement basal ou périodicité et des raies de diffraction hkl du feuillet silicate. En effet, la distance entre les plans, dans un cristal, peut être déterminée par la diffraction des rayons X, par la Loi de Bragg [33] :

$$d_{hkl} = n\lambda/2\sin \theta \quad (\text{Equation II.1})$$

Avec

d : la distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire hkl)

θ : angle d'incidence des Rayons X

n : l'ordre de diffraction (nombre entier)

λ : Longueur d'onde des rayons X.

II.1.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse le matériau à étudier. Elle permet de détecter les vibrations qui caractérisent les liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [34]. En effet, chaque molécule ou groupement constituant le matériau possède des niveaux de vibrations correspondant à des énergies précises. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau. La (figure II.2) décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

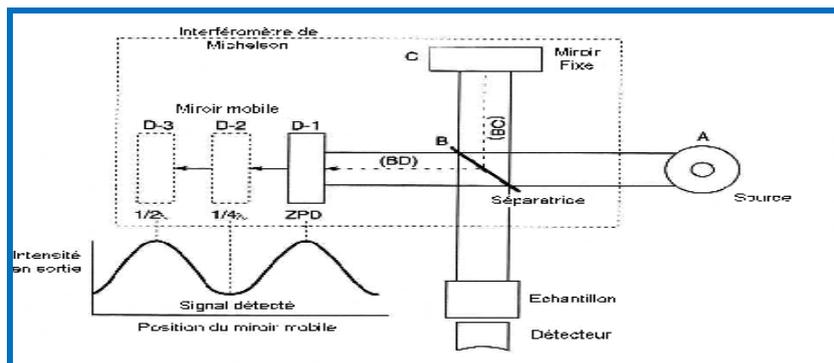


Figure II. 2 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Le spectre IR représente graphiquement le pourcentage d'énergie absorbée ou absorption en fonction du nombre d'onde ν exprimé en cm^{-1} . Le nombre d'onde est donné par la relation :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Equation II.2})$$

Les intensités des bandes sont indiquées soit par leur :

- transmission (T) : rapport entre l'énergie du faisceau infrarouge après avoir traversé l'échantillon et l'énergie du même faisceau avant d'avoir traversé l'échantillon;
- densité optique (D.O.) ou absorbance (A) définie par la relation:

$$\text{D.O} = \text{A} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{Equation II.3})$$

Où

- l : Trajet optique (cm) ;
- ϵ : Coefficient d'absorption moléculaire ($\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);
- C : Concentration de la substance dans la solution (mol.l^{-1}).

II.1.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique il devient possible d'observer les cristaux avec une grande netteté, de les identifier par leur forme, leurs dimensions précises et la texture de leur surface.

II.1.3.1 Le principe de la méthode [35]:

Un faisceau d'électrons (une sonde électronique fine) est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électron et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique qui sera transmis à un écran. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré.

Il est possible, d'obtenir une cartographie (une image de la surface des cristaux) d'une zone d'échantillon. En effet, un microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique qui produit un faisceau sur l'échantillon, aussi d'un platine porte-objet qui permet le déplacement de l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs qui permettent de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. Afin de pouvoir éliminer une grande partie des électrons incidents par l'intermédiaire du porte-échantillon, car le flux d'électrons incident est très élevé, il est nécessaire que la surface de l'échantillon soit conductrice.

Nous avons préparé nos échantillons à observer en disposant quelques milligrammes de solide sur une pastille adhésive fixée sur le porte-échantillon puis nous les avons métallisés (10 à 20 nm d'or, pour certains échantillons nous les avons métallisés en utilisant le carbone) par pulvérisation cathodique.

II.1.4 Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon.

Le principe de cette méthode consiste à bombarder la matière à analyser par un faisceau de rayons X, ce qui aboutit à une émission secondaire des rayons X. On obtient donc un spectre de rayons X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. L'analyse du spectre peut se faire de deux manières : analyse dispersive en longueur d'onde et analyse dispersive en énergie. La position des pics renseigne sur la nature de l'élément (analyse qualitative) alors que son intensité permet de quantifier la teneur de chaque élément [36].

II.2 Analyse des solutions

II.2.1 Spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est une méthode d'analyse quantitative qui permet de déterminer et de doser des éléments métalliques.

Le principe de la spectroscopie atomique repose sur l'analyse de l'intensité lumineuse d'une longueur d'onde spécifique d'un élément. L'élément porté à une certaine température, libère des atomes, la flamme est traversée par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est typique de l'élément à analyser (lampe à cathode creuse); une partie de ces radiations est absorbée par les atomes présents dans la flamme (figure II.3).

L'application de la loi empirique de Beer-Lambert permet d'accéder à la concentration de l'élément recherché.

La loi de Beer –Lambert s'exprime par la relation :

$$D.O = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon.l.C \quad (\text{Equation II.4})$$

Où

I_0 : Energie de la radiation incidente ;

I : Valeur de l'énergie absorbée par les atomes.

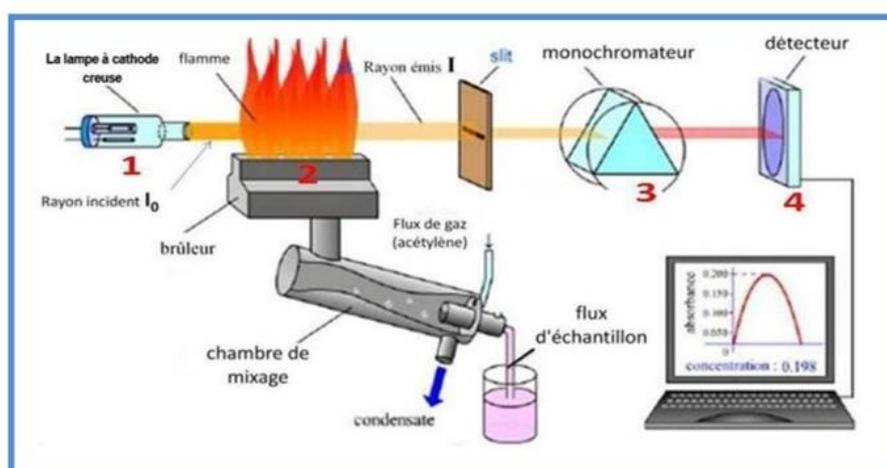


Figure II. 3 : Dispositif expérimental de l'absorption atomique.

II.3 Les produits utilisés

Tableau II. 1 : Les produits utilisés

Produits	Marque	La formule brute
Le nitrate de plomb (II)	Biochem Chemopharma	Pb(NO ₃) ₂
Acidechlorhydrique	Sigma Aldrich	HCl
Chlorure de sodium	Biochem Chemopharma	NaCl
Nitrate d'argent	Alfa Aesar	AgNO ₃

Préparation des solutions d'étalonnage

La solution mère des ions Pb²⁺ (1000 mg/L) a été préparée par dissolution de 1.6 g de PbNO₃ dans 1000 ml d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les absorbances des solutions ont été déterminées par un spectrophotomètre absorption atomique type novAA350-analytic jena. (figure (A.3)) (Voire annexes).

Les conditions de dosage dans l'absorption atomique sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II. 2 : Les conditions de dosage dans l'absorption

Elément	Domaine de linéarité (ppm ou mg/L)	Type de flamme	Longueur d'onde (nm)
Pb ²⁺	0 – 30	Air / acétylène	383.3

II.4 Préparation de la bentonite

Dans cette étude, nous avons utilisé une argile de type bentonitique, fournie par BENTAL et extraite du gisement de Roussel, Maghnia-Algérie. Sa composition chimique, déterminée par le laboratoire central ENOF (Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-ferreux et des Substances Utiles "ENOF), est donnée dans le tableau II.3.

Tableau II. 3 : Composition chimique de la bentonite de Maghnia (donnée de l'ENOF)

Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PAF
%	55-65	12-19	1-3.4	1-2	2-3.4	1-3	0.5-1.8	0.20	8.20

II.5 Traitement de la bentonite

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation. Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec la soude permet d'obtenir la bentonite sodique, qui se caractérise notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser 5g d'argile dans 500 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0.5 M. Le mélange est ensuite agité pendant 5 heures. Après décantation de 30 minutes puis centrifugation, l'argile récupérée dite argiles "acidifiée". est immédiatement lavée avec de l'eau distillée (lavages successifs).

La bentonite acidifiée est rendue homoionique sodique (bentonite-Na) grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée. L'ajout de quelques gouttes de nitrate d'argent (AgNO₃) au résidu du rinçage permet de mettre en évidence la présence éventuelle des ions chlorures. Le lavage est répété jusqu'à l'élimination totale de ces derniers.

La bentonite sodique est ensuite mise dans des éprouvettes à sédimentation graduées de 2 litres à température ambiante. Le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes (équation II.5), on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à 2 μm se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. La fraction des particules de la montmorillonite dont la taille est inférieure à 2 μm est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette de 25 ml. Après chaque prélèvement, nous agitons la fraction restante et nous recommençons l'opération complète autant de fois que possible.

Une fois les différentes étapes sont achevées, la suspension est filtrée, puis séchée à 110°C dans une étuve.

$$V = D_s^2 (\rho_H - \rho_w) g / 18\eta \quad (\text{Equation II.5})$$

Où:

g est l'accélération de la pesanteur (9.81 m.s^{-1}), ρ_H et ρ_w sont les masses volumiques de l'argile et de l'eau, η viscosité de l'eau, D est le diamètre de la particule

Le schéma II.1 représente le procédé de traitement de l'argile.

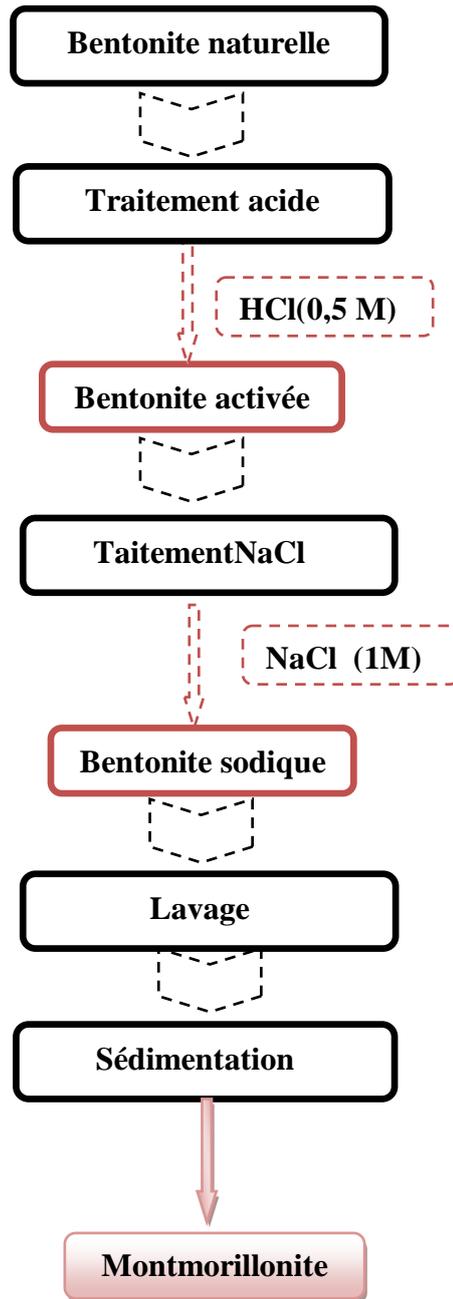


Schéma II.1 : Procédé de traitement de l'argile

Chapitre III :
Résultats et discussions

III Résultats et discussion

III.1 Caractérisation de la bentonite

III.1.1 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer Spectrum One. La méthode consiste en la préparation des pastilles contenant 1% en poids de l'échantillon avec KBr pur et sec. On obtient une pastille solide. Cette pastille, fixée sur un support, est placée sur le trajet du faisceau. Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} .

La (figure III.1) présente les spectres IR de l'argile naturelle et la montmorillonite. L'examen de ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption caractéristiques suivantes :

Groupements OH :

- La bande située dans l'intervalle 3800-3200 cm^{-1} avec un pic intense et des épaulements à 3620 et 3412 cm^{-1} , La bande centrée à 3620 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée 2 Al (Al-OH-Al) caractérisant la montmorillonite. Les vibrations de déformation des molécules d'eau sont caractérisées par la bande 3412 cm^{-1} [37].
- la bande qui s'étale entre 1600-1800 cm^{-1} centrée vers 1640 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution (H₂O adsorbée entre les feuillets).

Liaison Si-O :

- La bande intense située entre 1200-900 cm^{-1} , centrée vers 1100 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans les montmorillonites cette bande apparaît à 1100 cm^{-1} . Certains auteurs attribuent le déplacement de cette bande vers les basses fréquences (1007 cm^{-1} dans notre montmorillonite) à la présence d'ions ferriques en site octaédrique perturbant les vibrations des Si—O [38].

Liaisons Si-O-Métal

- Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-M apparaissent dans l'intervalle 450-550 cm^{-1} . dans la montmorillonite, les vibrations de déformation Si-O-Al se manifestent par un pic à 520 cm^{-1} [39].

Les bandes caractéristiques des impuretés qui se manifestent par des épaulements que La matière organique présente dans la bentonite, ont représentées par les bandes d'adsorptions caractéristiques situées entre 2925 et 2838 cm^{-1} [40].

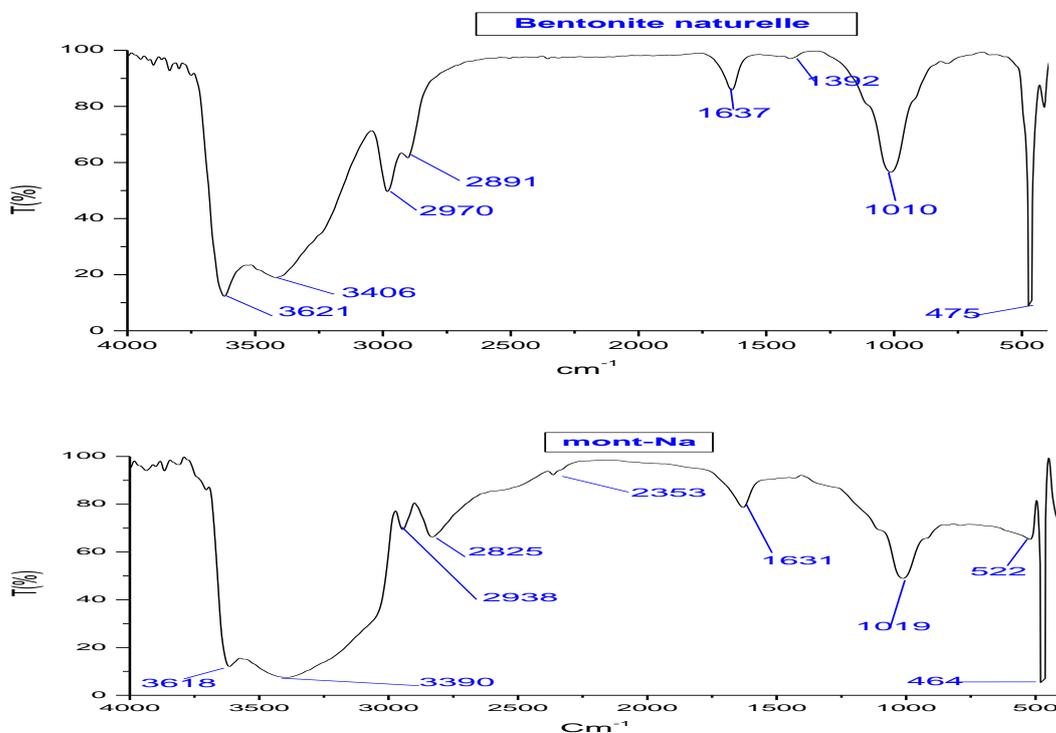


Figure III. 1 : Spectre infrarouge de la bentonite naturelle et de la montmorillonite sodique

III.1.2 Analyse (DRX)

Une analyse des échantillons d'argiles a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre à l'aide d'un **Diffractomètre PANalytical: EMPYREAN**, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV

- Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [\AA]: 1,5418

- Angle de départ [$^{\circ}2\theta$.]: 2,0000
- Angle final [$^{\circ}2\theta$.]: 70,0000
- Taille du pas [$^{\circ}2\theta$.]: 0,0130
- Temps du pas [s]: 298,095

L'échantillon solide finement broyé est monté sur un porte échantillon adéquat, puis soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes.

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence **PDF-ICDD** (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes.

- Logiciel pour l'acquisition des données: **DataCollector de PANalytical**
- Logiciel pour traitement des données: **HighScore Plus de PANalytical**

L'étude par la diffraction des rayons X de la bentonite naturelle (figure III.2) montre qu'elle contient une fraction importante de minéraux argileux (montmorillonite, illite,...) et une quantité d'impuretés cristallines (quartz, Calcite, Cristobalite...). L'impureté cristalline la plus répandue, sous forme de quartz, est caractérisée par un pic intense se trouve à $2\theta = 26,9$ et correspond à une distance basale de 3,343 Å. Le pic situé à $2\theta = 5,9$ relatif à la montmorillonite est assez intense et donne une distance basale de 15 ; 05 Å.

On remarque dans Le diffractogramme de la montmorillonite (figure III.3) la diminution des impuretés. Le spectre montre une diminution de l'intensité du pic spécifique de quartz Le spectre montre aussi le pic caractérisant la montmorillonite devient plus intense avec une distance basale de 12,20 Å à $2\theta = 7,1$ La diminution de la distance basale peut s'expliquer par le fait qu'au cours de la purification, il y a le remplacement des cations échangeables de l'argile par les ions de sodium moins volumineux [41].

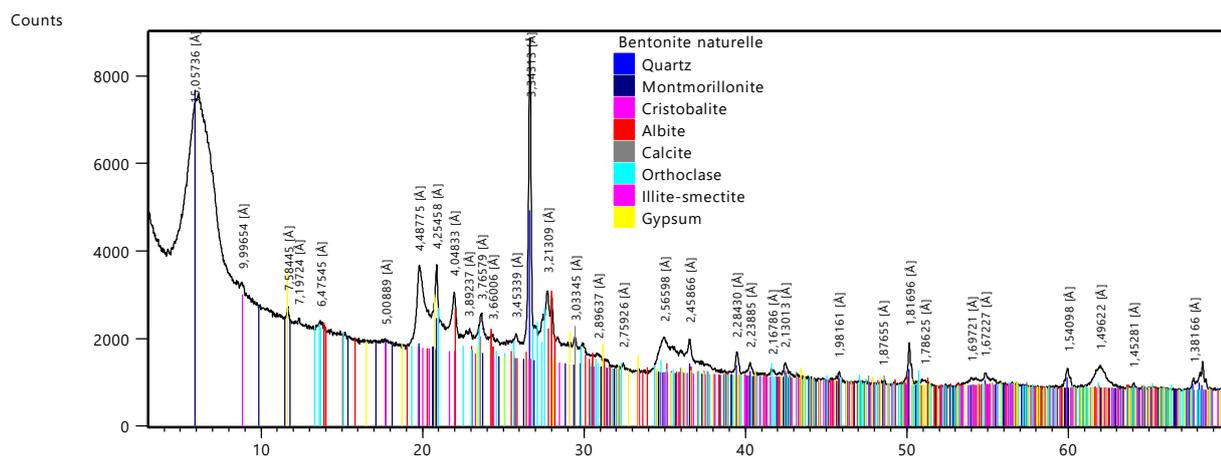


Figure III. 2 : Diffractogramme donné par DRX de la bentonite naturelle

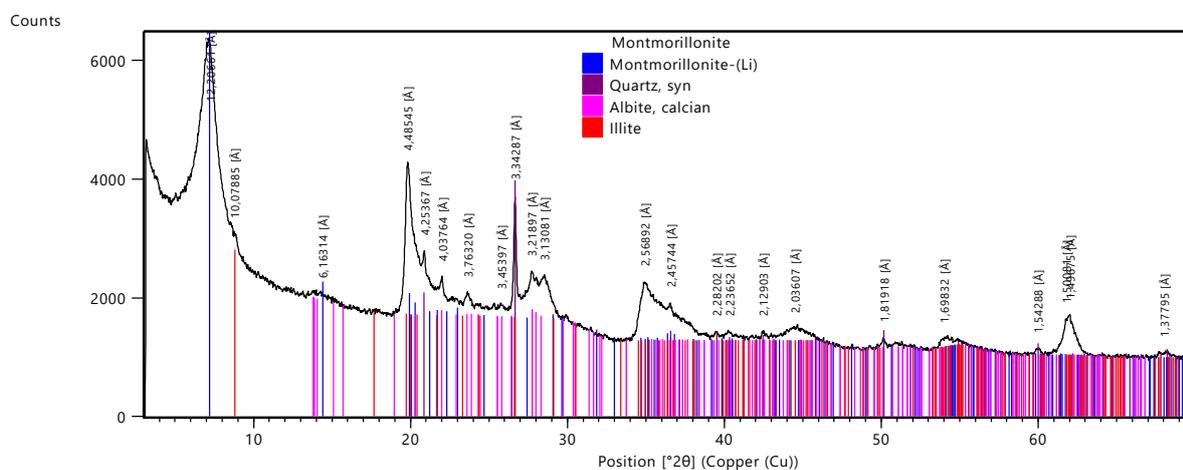


Figure III. 3 : Diffractogramme donné par DRX de la montmorillonite

III.1.3 Fluorescence X

Les résultats de l'analyse chimique exprimés en pourcentage massique (%) des trois échantillons de bentonite sont portés sur le tableau III.1.

Tableau III. 1 : Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%)

Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PAF	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Bentonite (ENOF)	55-65	12-19	1-3.4	1-2	2-3.4	1-3	0.5-1.8	0.20	8.20	3.42-4.58
Bentonite naturelle	61,13	15,05	2,53	<0,001	2,75	1,87	2,13	0,19	11,76	4,061
Montmorillonite	56,21	16,87	3,41	<0,001	2,95	2,96	1,39	0,25	15,15	3,331

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans tous les échantillons. La bentonite naturelle et purifiée dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), ont par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 50%), ce qui conduit à un rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égale respectivement à 4,061 et 3,331. Ce rapport représente le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de Montmorillonite, notamment sa valeur varie entre 2 et 5,5. Cet écart suggère la présence d'une quantité importante de silice libre dans échantillon de l'argile naturelle.

La teneur en oxyde de fer, relativement assez importante dans la montmorillonite. D'après la littérature le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite ($\text{FeOOH}\alpha$), et/ou d'oxydes tels que l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$) et la maghémite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$).

Au cours de traitement de la montmorillonite purifiée avec le sel de chlorure de sodium (Na Cl). On note une petite augmentation de la concentration de Na_2O qui passe de **1,87%** à plus de **2,96%**. Cette augmentation fait preuve d'un échange ionique entre les ions de l'argile (montmorillonite).

III.1.4 Microscopie électronique a balayage

Le microscopie électronique a balayage (MEB) a été utilisée pour décrire la microstructure de la surface des adsorbants étudiés. Les résultats de l'étude de la morphologie par Microscopie électronique à balayage (MEB) obtenus pour la bentonite naturelle et la montmorillonite sodique sont représentés dans la (figure III.4). Nous avons choisi de ne présenter que les images obtenus au même grossissement pour faciliter la comparaison.

Les images montrent clairement la formation de plus de pores dans la montmorillonite par rapport à la bentonite naturelle. Il peut être clairement observé que la montmorillonite acquis une surface plus uniforme et homogène, ce qui confirme la bonne purification de notre matériau.

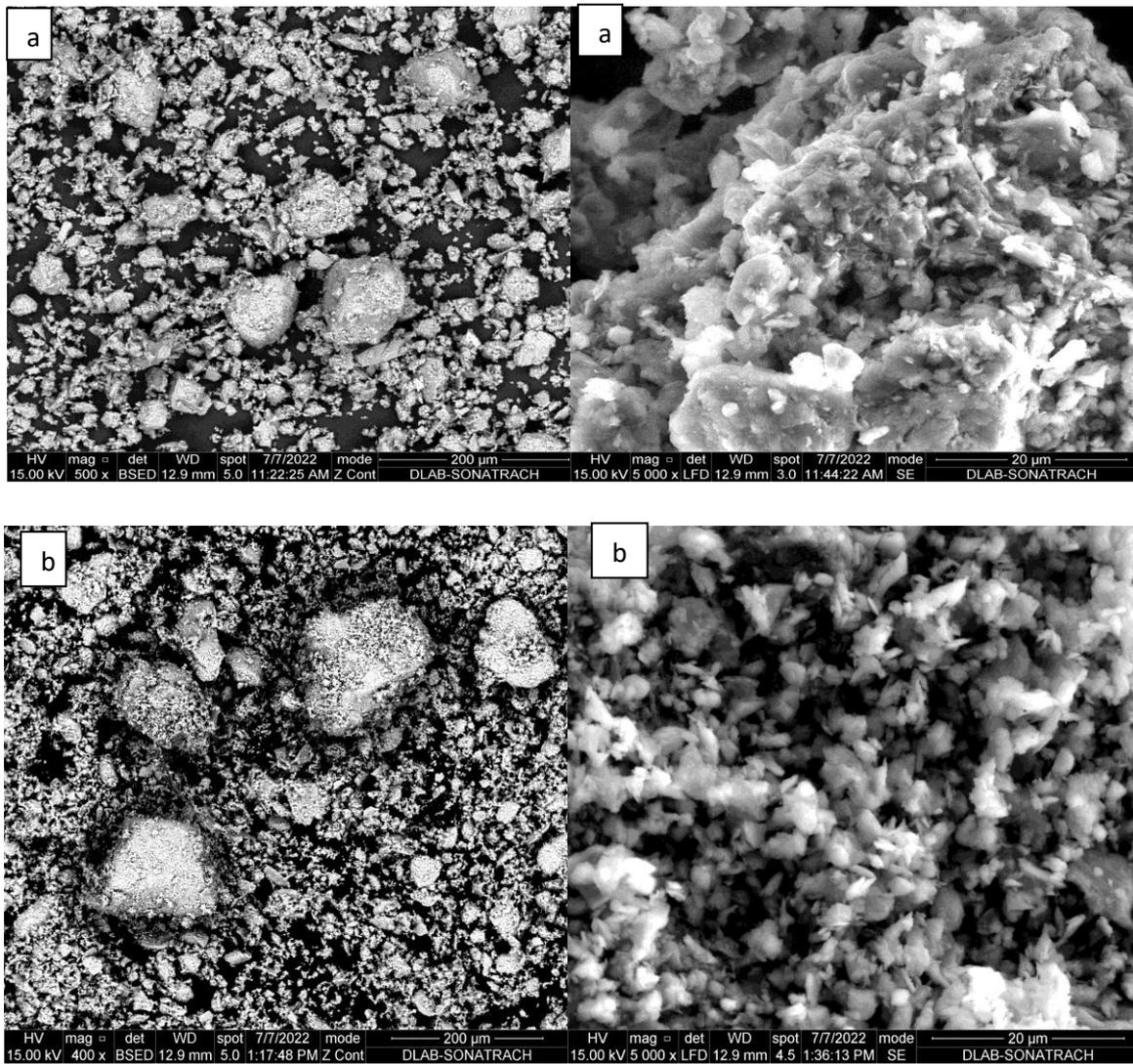


Figure III. 4 : Images au MEB de la bentonite naturelle (a) et de la montmorillonite sodique (b)

III.2 Modélisation et optimisation d'adsorption des ions du plomb (II) sur une bentonite sodique

L'objectif de cette partie consiste à évaluer dans un premier temps, à partir d'une analyse statistique des résultats expérimentaux, les effets des quatre variables indépendantes (pH, concentration initiale en métal, masse de l'adsorbant et temps de contact) sur l'adsorption du plomb sur la bentonite sodique. Les effets d'interactions entre ces facteurs seront également discutés. Le traitement des résultats expérimentaux permettra également d'élaborer des modèles mathématiques statistiques donnant le rendement d'adsorption dans les conditions opératoires étudiées.

III.2.1 Modélisation d'adsorption du plomb (II) sur la montmorillonite

Afin d'étudier l'effet de quelques paramètres sur l'adsorption des ions plomb sur la bentonite sodique nous avons utilisé le plan d'expériences complet à deux niveaux, qui nous a permis d'étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs choisis au cours des expériences.

Les facteurs choisis dans ce travail sont : pH initial, concentration initiale en plomb (II), la masse de bentonite et le temps de contact, sachant que nous avons travaillé à température ambiante et avec une vitesse d'agitation moyenne.

Dans les plans factoriels, le modèle mathématique utilisé est du premier degré par rapport à chaque facteur. L'équation mathématique qui décrit les variations de la réponse en fonction des différents facteurs et interactions s'écrit sous la forme suivante:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4 + \varepsilon$$

(Equation III.1)

III.2.1.1 Domaine de variation des facteurs

La variation des quatre facteurs à deux niveaux (niveaux bas et niveaux haut) est consignée dans le tableau III.2

Tableau III. 2 : Domaine expérimental des facteurs étudiés

Facteurs	Symbole	Niveaux	
		-1	+1
pH du milieu	$X_1 = \text{pH}$	1	6
Temps de contact (mn)	$X_2 = t$	2	120
La masse (g)	$X_3 = m$	0.1	2
Concentration initiale en métal (mg/L)	$X_4 = C_0$	5	100

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux de la capacité d'adsorption obtenus selon le plan factoriel pour l'adsorption du plomb par la bentonite, sont reportés dans le tableau, avec les 16 expériences (2^4).

Le tableau regroupe les facteurs étudiés et les réponses mesurées. Les facteurs sont représentés en variables réelles et variables codées.

Tableau III. 3 : Matrice d'expérience

Essai	Variables réelles				Variables réduites				Réponse
	pH	t	M	C ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y _i
1	1	2	0.1	5	-1	-1	-1	-1	88,6
2	6	2	0.1	5	+1	-1	-1	-1	68,62
3	1	120	0.1	5	-1	+1	-1	-1	90,6
4	6	120	0.1	5	+1	+1	-1	-1	59,52
5	1	2	2	5	-1	-1	+1	-1	88,7
6	6	2	2	5	+1	-1	+1	-1	91,62
7	1	120	2	5	-1	+1	+1	-1	75,12
8	6	120	2	5	+1	+1	+1	-1	63,13
9	1	2	0.1	100	-1	-1	-1	+1	29,96
10	6	2	0.1	100	+1	-1	-1	+1	86,93
11	1	120	0.1	100	-1	+1	-1	+1	24,27
12	6	120	0.1	100	+1	+1	-1	+1	92,49
13	1	2	2	100	-1	-1	+1	+1	78,35
14	6	2	2	100	+1	-1	+1	+1	90,998
15	1	120	2	100	-1	+1	+1	+1	76,86
16	6	120	2	100	+1	+1	+1	+1	90,237

Y_i étant la réponse qui varie en fonction des paramètres et qui sera obtenue à chaque essai, dans notre travail Y représente le taux d'adsorption du plomb (II) sur la bentonite et qui est obtenue par la relation suivante :

$$Y_i = \frac{C_0 - C_r}{C_0} * 100 \quad \text{(Equation III.2)}$$

- C_i : concentration initiale des ions Pb²⁺
- C_r : concentration résiduelle des ions Pb²⁺

III.2.1.2 Calcul des effets

Pour déterminer les coefficients du modèle complet, nous calculons l'effet théorique, les effets principaux et les effets d'interaction à partir des résultats expérimentaux d'adsorption (tableau)

- **Calcul de l'effet théorique a_0**

L'effet théorique a_0 ou la réponse théorique : est la moyenne des réponses observées.

$$a_0 = \frac{\sum_1^n Y_i}{16} \quad \text{(Equation III.3)}$$

- **Calcul des effets moyens d'un facteur**

Les effets moyens d'un facteur aux niveaux -1 et +1 correspondent aux moyennes des réponses pour chaque niveau.

Les effets moyens du facteur X_1

$$a_1^- = Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7 + Y_9 + Y_{11} + Y_{13} + Y_{15}/8 \quad \text{(Equation III.4)}$$

$$a_2^- = Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8 + Y_{10} + Y_{12} + Y_{14} + Y_{16}/8 \quad \text{(Equation III.5)}$$

- **Calcul de l'effet global d'un facteur principal**

L'effet global d'un facteur principal est défini comme la variation moyenne de la réponse en passant du niveau bas du facteur à son niveau haut.

$$a_i = \frac{a_i^+ - a_i^-}{2} \quad \text{(Equation III.6)}$$

- L'effet global d'un facteur X_1

$$a_1 = \frac{(Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7 + Y_9 + Y_{11} + Y_{13} + Y_{15}) - (Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8 + Y_{10} + Y_{12} + Y_{14} + Y_{16})}{16} \quad \text{(Equation III.7)}$$

- **Calcul de l'effet des interactions**

Pour calculer l'effet d'une interaction entre plusieurs variables X_1, X_2, \dots, X_k , nous ajoutons à la matrice des effets une colonne, que nous la baptisons $X_1 X_2 \dots X_k$, et que nous l'obtenons en faisant le produit "ligne à ligne" des colonnes des variables.

L'effet moyen et l'effet global d'une interaction peuvent être calculés de la même manière que celle de l'effet global d'un facteur et son effet moyen.

- L'effet global d'une interaction du facteur X_1 et facteur X_2

$$a_{12} = \frac{a_{12}^+ - a_{12}^-}{2} \quad (\text{Equation III.8})$$

$$a_{12} = \frac{(Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8 + Y_9 + Y_{12} + Y_{13} + Y_{16}) - (Y_2 + Y_3 + Y_6 + Y_7 + Y_{10} + Y_{11} + Y_{14} + Y_{15})}{16} \quad (\text{Equation III.9})$$

Les valeurs numériques des 16 coefficients ont été déterminées à l'aide du logiciel JMP8, les résultats sont regroupés dans le tableau.

En remplaçant chaque coefficient par sa valeur. Nous avons obtenu le modèle mathématique suivant :

$$\begin{aligned} Y = & 74.75 + 5.69X_1 - 3.22 X_2 + 7.13X_3 - 3.94X_4 + 0.88X_1X_2 - 3.57X_1X_3 \\ & + 13.21X_1X_4 - 3.32X_2X_3 + 2.92X_2X_4 + 5.72X_3X_4 - 0.9X_1X_2X_3 + 2.37X_1X_2X_4 \\ & - 8.82X_1X_3X_4 + 2.05X_2X_3X_4 - 0.42X_1X_2X_3X_4 + \varepsilon \end{aligned} \quad (\text{Equation III.10})$$

Tableau III. 4 : Matrice d'expériences avec les effets

n	Moy	Facteurs				Interactions											y _{exp}
		pH	t	M	C ₀	pH t	pHm	pHC ₀	Tm	tC ₀	mC ₀	pHtm	PHtC ₀	PHmC ₀	tmC ₀	PHtmC ₀	
		X1	X2	X3	X4	X1X2	X1X3	X1X4	X2X3	X2X4	X3X4	X1X2X3	X1X2X4	X1X3X4	X2X3X4	X1X2X3X4	
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	88,6
2	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	68,62
3	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	90,6
4	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	59,52
5	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	88,7
6	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	91,62
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	75,12
8	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	63,13
9	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	29,96
10	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	86,93
11	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	24,27
12	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	92,49
13	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	78,35
14	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	90,998
15	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	76,86
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	90,237
Eff	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₁₂	a ₁₃	a ₁₄	a ₂₃	a ₂₄	a ₃₄	a ₁₂₃	a ₁₂₄	a ₁₃₄	a ₂₃₄	a ₁₂₃₄	
	74,75	5,69	-3,22	7,13	-3,49	-0,88	-3,5	13,21	-2,32	2,92	5,72	-0,9	2,37	-8,82	2,05	-0,42	

III.2.1.3 Représentation graphique des effets

- **Graphiques des effets principaux**

La représentation graphique des effets principaux peut être tracée à partir du tableau des réponses moyennes des effets principaux.

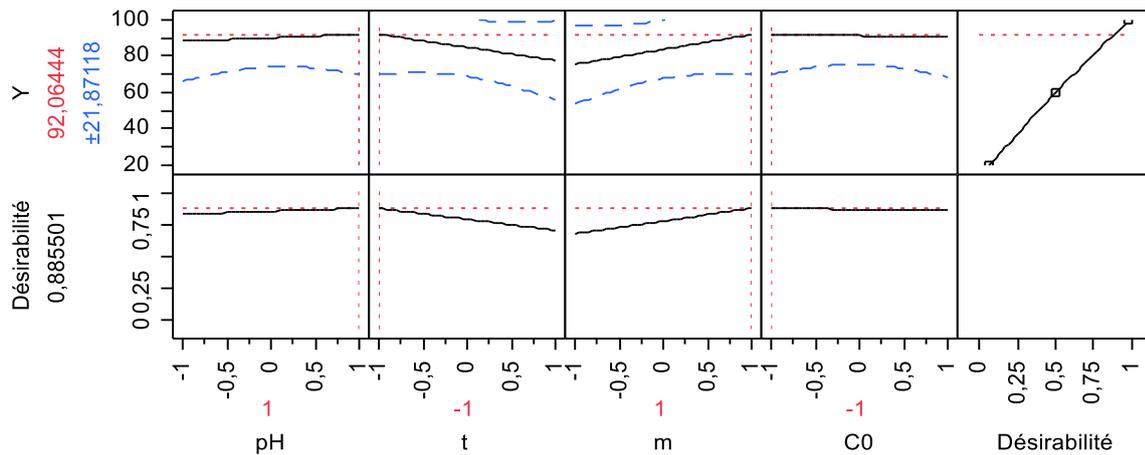


Figure III. 5 : Représentation graphique d'effets des facteurs principaux

En observant les quatre graphiques, nous constatons que les facteurs; pH de la solution, et masse de l'adsorbant ont des effets globaux positifs significatifs sur l'adsorption et le temps de contact a un effet négatif sur l'adsorption par contre de la concentration initiale des ions Pb²⁺ est quasi nul dans nos conditions opératoires. Nous constatons aussi que l'effet de la masse de la bentonite sodique sur l'adsorption est légèrement plus grand que celui de la masse de la bentonite, et l'effet du pH de la solution est en dernier.

III.2.2 Validation du modèle

Les tests statistiques sont des outils d'aide à la décision. Dans ce qui suit on va vérifier deux tests qui vont nous aider à vérifier la validité du modèle.

III.2.2.1 Test de STUDENT (Signification des coefficients)

La valeur t du facteur i est donnée par l'équation

$$t_i = \frac{a_i}{s_i} \quad (\text{Equation III.11})$$

Ecart-type donné par la relation

$$S_i^2 = \frac{s^2}{n} \quad (\text{Equation III.12})$$

Les calculs statistiques qui permettent de déterminer l'écart type S_i font intervenir la variance des écarts (les différences entre les valeurs expérimentales Y_i et les valeurs estimées (prédites par le modèle \hat{Y}) selon l'équation III.13

$$S^2 = \frac{\sum_1^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n-p} \quad (\text{Equation III.13})$$

n: nombre d'expérience réalisé

p : nombre de coefficients du modèle

our calculer S^2 nous calculons les réponses estimées par le modèle \hat{Y}_i et les résidus dans le tableau III.5.

Tableau III. 5 : résultats des réponses estimées et des écarts au carré

exp	Y_i	\hat{Y}_i	$(Y_i - \hat{Y}_i)^2$
1	88,6	89,02	0,1764
2	68,62	68,18	0,1936
3	90,6	90,18	0,1764
4	59,52	59,94	0,1764
5	88,7	88,28	0,1764
6	91,62	92,04	0,1764
7	75,12	75,56	0,1936
8	63,13	62,72	0,1681
9	29,96	29,54	0,1764
10	86,93	87,34	0,1681
11	24,27	24,7	0,1849
12	92,49	92,06	0,1849
13	78,35	78,76	0,1681
14	90,998	90,6	0,158404
15	76,86	76,44	0,1764
16	90,237	90,64	0,162409

La valeur de t_{crit} pour un risque $\alpha = 0.05$ et un degré de liberté $ddl=n-p=16-1$ est prélevée de la table de Student (**Annexe1**)

$$t_{crit}=v(0.05,1)=12.71$$

Nous calculons les valeurs t_i , et nous comparons leurs valeurs absolues à t_{crit} dans le tableau pour établir une décision concernant la signification des effets des facteurs et de leurs interactions.

Tableau III. 6 : résultats des significations des effets

Effet	a_i	S_i	$ t_i $	$ t_i \geq t_{cri}$	
a_0	74,75	0,4195915425	178,149444	165,439444	Significatif
a_1	5,7	0,4195915425	13,5846399	0,87463988	Significatif
a_2	-3,22	0,4195915425	7,6741299	-5,0358701	Non Significatif
a_3	7,13	0,4195915425	16,9927162	4,2827162	Significatif
a_4	-3,5	0,4195915425	8,3414455	-4,3685545	Non Significatif
a_{12}	-0,88	0,4195915425	2,0972777	-10,612722	Non Significatif
a_{13}	-3,75	0,4195915425	8,9372631	-3,7727369	Non Significatif
a_{14}	13,21	0,4195915425	31,4829987	18,7729987	Significatif
a_{23}	-2,32	0,4195915425	5,5291868	-7,1808132	Non Significatif
a_{24}	2,92	0,4195915425	6,95914885	-5,7508512	Non Significatif
a_{34}	5,72	0,4195915425	13,6323053	0,92230528	Significatif
a_{123}	-0,90	0,4195915425	2,1449431	-10,565057	Non Significatif
a_{124}	2,37	0,4195915425	5,64835026	-7,0616497	Non Significatif
a_{134}	-8,82	0,4195915425	21,020443	8,31044276	Significatif
a_{234}	2,05	0,4195915425	4,88570382	-7,8242962	Non Significatif

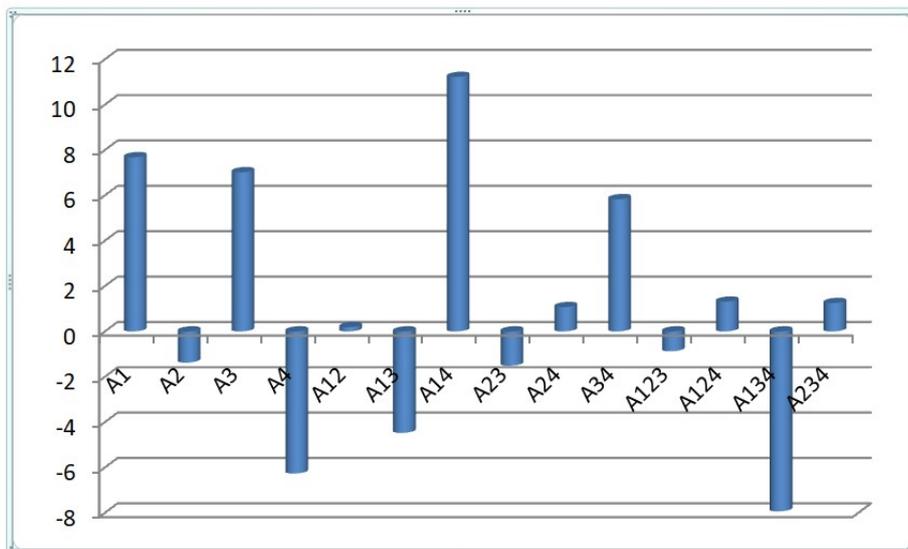


Figure III. 6 : Histogramme des effets.

Après la détermination des coefficients significatifs, les coefficients non significatifs ont été éliminés du modèle mathématique. L'expression du modèle réduit obtenu s'écrit comme suite:

$$Y = 74.75 + 5.69X_1 + 7.13X_3 + 13.21X_1X_4 - 3.32X_2X_3 + 2.92X_2X_4 + 5.72X_3X_4 - 0.9X_1X_2X_3 - 8.82X_1X_3X_4 + \varepsilon$$

(Equation III.14)

III.2.2.2 Test de FISHER (analyse de la variance ANOVA)

La procédure du test implique une analyse de variance (ANOVA ; Analysis of Variance) et la réalisation du test F (Fisher-Snedecor) qui teste la signification de la régression dans sa globalité (il teste la nullité de tous les coefficients en même temps) en utilisant la méthode des moindres carrés c'est-à-dire comparer la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression, avec la somme des carrés des résidus.

L'analyse de la variance consiste à trois types de variations:

- **La variation due à la liaison linéaire :**

$$SCEL = \sum_1^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \quad \text{(Equation III.15)}$$

SCEL : Somme des carrés des écarts dues à la liaison

- **La variation résiduelle :**

$$SCER = \sum_1^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad \text{(Equation III.16)}$$

SCER: est la somme des carrés des écarts des résidus.

- **La variation totale :**

$$STCE = SCEL + SCER \quad \text{(Equation III.17)}$$

STCE : Somme totale des carrés des écarts

$$SCEL = \sum_1^n (Y_i - \bar{Y})^2 \quad \text{(Equation III.18)}$$

Y_i sont les réponses observées lors de la réalisation des expériences, \bar{Y}_i est la moyenne des réponses et \hat{Y}_i sont les réponses estimées à l'aide du modèle.

- **Le test de variation**

Le test de Fisher-Snedecor permet de comparer deux variances, par l'utilisation de la loi statistique de Fisher. Celle-ci travaille sur le quotient de variance et prend en compte le nombre de degrés de liberté de chacune d'elles.

Pour effectuer ce test on calcule le ratio suivant pour le terme du modèle considéré (facteur ou interaction) :

$$F_{cal} = \frac{CML}{CMR} = \frac{SCEL/p-1}{SCER/n-p} \quad (\text{Equation III.19})$$

Notons que :

SCEL aura $p - 1$ degrés de liberté (p est le nombre de coefficients estimés du modèle).

SCER aura $n - p$ degrés de liberté (où n est le nombre d'expériences réalisées).

STCE aura $n - 1$ degrés de liberté.

CML et CMR : les carrés moyens des liaisons et des résidus respectivement

Le test F permet alors de comparer le F_{cal} avec le F_{crit} (ddl_1 ; ddl_2 ; α) lu à partir de la table de Fisher-Snedecor (Tableau) avec les degrés de liberté $ddl_1 = p - 1$, $ddl_2 = n - p$ et avec un risque fixé à l'avance α .

Si $F_{cal} > F_{crit}$ le modèle de la régression linéaire est considéré comme valide.

Nous voulons étudier la validité du modèle obtenu avec un risque ($\alpha = 0:05$) ainsi que sa qualité (sa correspondance aux données mesurées, sa capacité de prédiction et sa précision adéquate) en effectuant une analyse de la variance (ANOV A) et en calculant les différentes mesures statistiques.

Tableau III. 7 : Résultats des réponses estimées et des écarts au carré

exp	Y_i	\hat{Y}_i	$(Y_i - \hat{Y}_i)^2$	$(\hat{Y} - \bar{Y})^2$
1	88,6	89,02	0,1764	203,6329
2	68,62	68,18	0,1936	43,1649
3	90,6	90,18	0,1764	238,0849
4	59,52	59,94	0,1764	219,3361
5	88,7	88,28	0,1764	183,0609
6	91,62	92,04	0,1764	298,9441
7	75,12	75,56	0,1936	0,6561
8	63,13	62,72	0,1681	144,7209
9	29,96	29,54	0,1764	2043,9441
10	86,93	87,34	0,1681	158,5081
11	24,27	24,7	0,1849	2505,0025
12	92,49	92,06	0,1849	299,6361
13	78,35	78,76	0,1681	16,0801
14	90,998	90,6	0,158404	251,2225
15	76,86	76,44	0,1764	2,8561
16	90,237	90,64	0,162409	252,4921

Tableau III. 8 : Tableau d'analyse de la variance de l'exemple étudié

Variation	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F
Liaison	SCEL = 6861,3424	p-1 = 14	$CML = \frac{SCEL}{p - 1}$	$F_{cal} = \frac{CML}{CMR}$ $F_{cal} = 173,983323$
Résidues	SCE R = 2,816913	n-p = 1	$CMR = \frac{SCER}{n - p}$	
Totale	STCE = 6864,15931	n-1 = 15	$CMT = \frac{STCE}{N - 1}$	

Pour tester la validité du modèle obtenu, F_{cal} est comparé à F_{crit} .

F_{crit} est obtenu de la table de Fisher pour les paramètres $\alpha = 0:05$, $dll_1 = p - 1$ et $dll_2 = n - p$

$$F_{crit} (0:05; 14; 1) = 145.$$

$F_{cal} > F_{crit}$ le modèle de la régression linéaire est valide.

- **Analyse de la corrélation**

Le coefficient de détermination R^2 montre dans quelle mesure un modèle de fonction correspond aux données. Plus R^2 est proche de 1, meilleur est la correspondance. R^2 est donc une mesure de la qualité du modèle, il est toujours entre 0 et 1. S'il est égal à 1, le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées

$$R^2 = 1 - \frac{SCER}{STCE} = \frac{SCEL}{STCE} \quad (\text{Equation III.20})$$

Le R^2 ajusté est une version modifiée du R^2 qui a été ajustée en fonction du nombre de prédicteurs du modèle.. Il est toujours inférieur à R^2 .

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{CMR}{CMT} = 1 - \frac{(n-1)(1-R^2)}{n-p} \quad (\text{Equation III.21})$$

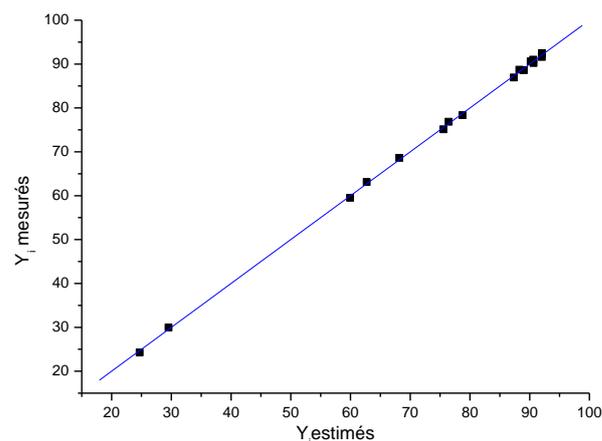


Figure III. 7 : Diagramme des réponses estimées en fonction des réponses mesurées

L'examen du diagramme des réponses estimées en fonction des réponses mesurées (figure) montre une bonne corrélation du modèle estimé avec $R^2 = 0,999$ et $R^2_{ajusté} = 0,993$

Les coefficients de corrélation est supérieur à 0,94, indiquant un bon ajustement de ce modèle aux résultats expérimentaux.

Conclusion générale

Conclusion générale

La pollution par les métaux lourds est de plus en plus préoccupante et leur élimination en utilisant des supports naturels semble constituer un moyen très efficace dans le cas des eaux contaminées par les ions métalliques. Cette étude est une contribution à la valorisation d'une bentonite algérienne dans l'élimination des ions de plomb dans des solutions synthétiques par le procédé d'adsorption.

La caractérisation chimique par la fluorescence X a montré que la silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de notre argile avec un degré de pureté confirmant le type bentonite de l'argile.

L'analyse par diffractométrie de rayons X (DRX) a montré que la bentonite naturelle est constituée essentiellement de montmorillonite et le quartz comme impuretés. Tandis que les résultats obtenus par MEB ont montré que la porosité augmente dans la montmorillonite.

Le procédé d'adsorption est rendu délicat par le nombre de paramètres pouvant intervenir. La méthodologie des plans d'expériences (plan factoriel complet) permet une interprétation rapide des résultats expérimentaux en fournissant un modèle mathématique du phénomène étudié. Ainsi sur les quatre variables indépendantes examinées, le pH du milieu et la masse de l'adsorbant sont celles qui ont une influence sur le taux d'élimination des ions du plomb par la montmorillonite sodique dans les conditions opératoires étudiées. L'optimisation de ces facteurs en utilisant le plan factoriel complet basé sur les tests statistiques effectués a permis de considérer le modèle du 1^{er} degré suivant :

$$Y = 74.75 + 5.69X_1 + 7.13X_3 + 13.21X_1X_4 - 3.32X_2X_3 + 2.92X_2X_4 + 5.72X_3X_4 - 0.9X_1X_2X_3 - 8.82X_1X_3X_4 + \varepsilon$$

Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.99, indiquant un bon ajustement de ce modèle aux résultats expérimentaux.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Arica, m. Yakup, tüzün, ilhami, yalçın, emine, *et al.* Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of cr (vi) ions. *Process biochemistry*, 2005, vol. 40, no 7, p. 2351-2358.
- [2] P. Menoud, L. Cavin, A. Renken. Modeling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering and Processing* 37 (1998) 89–101.
- [3] F. Hassaine- Sadi, H. Bouchabou. Ionic pumping in cadmium ortho phosphoric acid-phosphate tributyl-ammonium carbonate system: Chemical study of compartments. *Desalination* 206 (2007) 554- 559.
- [4] M. Taleb Ahmed, T. Chaabane, S. Taha, R. Maachi. Treatment of heavy metals by nanofiltration present in the lake Reghaïa. *Desalination* 221 (2008) 277–283
- [5] L. Canet et P. Set. Extraction and separation of metal cations in solution by supported liquid membrane using lasalocid A as carrier, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 12, (2001) 2039–2046.
- [6] N. Iddir, M. Boufatit, A.Khouider. Treatment and characterization of clay for the removal of cadmium. *Euromed 2008 Conference, Desalination Cooperation among Mediterranean Countries of Europe and the MENA Region, Dead Sea, Jordan, November 2008 ,9–13, Jordan*
- [7] Caillère, S. and S. Hénin, Propositions pour normaliser la nomenclature des minéraux argileux. *Bulletin du Groupe français des Argiles*, 1957. 9(4): p. 77-83.
- [8] Burns, D.T., *Swiss contributions to chemistry: five hundred years of progress, from alchemy to a modern science. Analytica chimica acta*, 1999. 393(1-3): p. 3-10
- [9] Caillère, S., S. Hénin, and M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*. 1982
- [10] Velde, B., *Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance*. Vol. 198. 1992: Springer.
- [11] Konan, K.L. *Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*. 2006
- [12] Pédro, G., *Les minéraux argileux dans Pédologie (2-Constituants et propriétés du*

- sol). Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. 1994, Masson, Paris 665p.
- [13] 15 BOUGDAH, Nabil. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. 2007.
- [14] 16 B. Ñ. Khoualdia, M. Loungou, and E. Elaloui, "Adsorption of organic matter from industrial phosphoric acid (H₃PO₄) onto activated bentonite," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S1073–S1080, 2013.
- [15] 17 C. Chittour : Physico chimique des surfaces. 2eme édition, Tome2 (2004) 461 p.
- [16] 18 M. DJEBBAR : Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants. Thèse doctorat.
- [17] 19 H. Klug, P. et L. E. Alexander., «X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials», New York, J. Wiley 716, (1967).
- [18] 20 Ruthven, D.M., Principles of adsorption and adsorption processes. 1984: John Wiley & Sons.
- [19] Ross, S. and J.P. Olivier, On physical adsorption. 1964: Interscience Publishers.
- [20] LOUE, Sana. An epidemiological framework for the formulation of health insurance policy. *Journal of Legal Medicine*, 1993, vol. 14, no 4, p. 523-564.
- [21] KABATA-PENDIAS, Alina. Soil-plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma*, 2004, vol. 122, no 2-4, p. 143-149.
- [22] BEHANZIN, Gbèssohèlè Justin, ADJOU, Euloge S., YESSOUFOU, Abdou Ganiou, *et al.* Effet des sels de métaux lourds (chlorure de Cobalt et chlorure de Mercure) sur l'activité des hépatocytes. *Journal of Applied Biosciences*, 2014, vol. 83, p. 7499-7505.
- [23] H.B. Bradl., 2005. Chapter 1, sources and Origins of Heavy Metals. Department of Environmental Engineering, University of Applied Sciences Trier, Umwelt-Campus Birkenfeld, P.O. Box 301380, 55761 Birkenfeld, Germany.
- [24] LABANOWSKI, Jérôme, MONNA, Fabrice, BERMOND, Alain, *et al.* Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate. *Environmental Pollution*, 2008, vol. 152, no 3, p. 693-701.
- [25] SHARMA, Pallavi et DUBEY, Rama Shanker. Modulation of nitrate reductase activity in rice seedlings under aluminium toxicity and water stress: role of osmolytes as enzyme protectant. *Journal of plant physiology*, 2005, vol. 162, no 8, p. 854-864.
- [26] Bodek, W. Lyman, W. Reehl, D. Rosenblatt, Environmental Inorganic Chemistry:

- Properties, Processes and Estimation Methods. SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988).
- [27] SEDIRA, Nora. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. 2013. Thèse de doctorat. University of Souk Ahras.
- [28] GILBIN, Rodolphe. Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires: spéciation, biodisponibilité et toxicité. Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France). 2001. Thèse de doctorat. Université Montpellier I; University of Geneva.
- [29] Lauwerys, R., Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 3 édition. 1990, Masson, Paris.
- [30] Meziane, S., Modélisations de l'extraction de l'huile de grignon d'olive. 2007, Tizi ouzou.
- [31] DAAS, M.S., Plans d'expériences. université Frères Mentouri, Constantine
- [32] Sado, G. and M.-C. Sado, Les plans d'expériences: de l'expérimentation à l'assurance qualité. 2000: Afnor.
- [33] Estienne, J., et al. An X-Ray Study of N-(2, 3-Dihydroxybenzylidene) 3, 4, 5-Trimethoxyaniline and its Hydrochloride Derivative. in Materials Science Forum. 1996. Trans Tech Publ.
- [34] Avram, M. and G.D. Mateescu, Spectroscopie infrarouge: applications en chimie organique [Spectroscopia în infrarosu, aplicatii în chimia organică]. Traduit du roumain par Alice Marie Glatz. 1970: Dunod.
- [35] BENTAHAR, Yassine. *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*. 2016. Thèse de doctorat. Université Côte d'Azur (ComUE).
- [36] Omar BOURAS. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse doctorat. janvier 2003
- [37] M. G. M. Nguemtchouin *et al.*, "Characterization of inorganic and organic clay modified materials: An approach for adsorption of an insecticidal terpenic compound," *Appl. Clay Sci.*, no. 104, pp. 110–118, 2014
- [38] Ibrahim HG, Abushina EA (2008) Investigation on the removal of chromium (III) from tannery wastewater by cement kiln dust. *J Ass Arab Univ Basic Appl Sci* 5:59– 71.

- [39] Goyne KW, Zimmerman AR, Newalkar BL, Komarneni S, Brantley SL, Chorover J (2002) Surface charge of variable porosity Al₂O₃(s) and SiO₂(s) adsorbents. J Porous Mat 9:243–256.
- [40] P. Jing, M. Hou, P. Zhao, X. Tang and H Wan “adsorption of 2-mercaptobenzothiazole from aqueous solution by organo- bentonite” J. Environ. Sci. (China) vol 25 no6 pp. 1144, 2013.
- [41] BRAHIMI, Yamina. Etude de la coadsorption des especes organiques et inorganiques sur argiles pontees mixtes. 2012.

Annexes

Annexes

1. Fiche technique de la bentonite (ENOF)

L'ENOF LEADER DU SECTEUR MINIER

31 Rue Mohamed Hattab Hacén Badi El Harrache Alger
Tel : 023 82 71 73 / Fax : 023 82 71 69
Email : dcm@enof.dz / enof.dcm@gmail.com



FICHE TECHNIQUE
BENTONITE DE FORAGE

Composition Chimique

SiO ₂	55 - 65	%
Al ₂ O ₃	12 - 19	%
Fe ₂ O ₃	1 - 3,4	%
CaO	1 - 2	%
MgO	2 - 3,4	%
Na ₂ O	1 - 3	%
K ₂ O	0,5 - 1,8	%
TiO ₂	0,20	%
PAF	8,20	%

Caractéristiques Physico - Mécaniques

Humidité	10	% poids max
Viscosité	30	cp min
Ratio (Yield point / viscosité plastique)	6	max
Perte au filtrat	16	cm ³ max

Granulométrie

74 µm granulométrie	98	% min
Résidu sur tamis 74 µm	2	% du poids max

Emballage

- Palette de 1,25 tonnes
- Big bag de 1,25 tonnes
- Sac de papier Kraft de 50 kg

Livraison

Enlèvement par le client ou livraison



Figure A. 1 : Fiche technique de la bentonite .

2. Valeurs de la courbe d'étalonnage de Pb^{2+} par la SAA

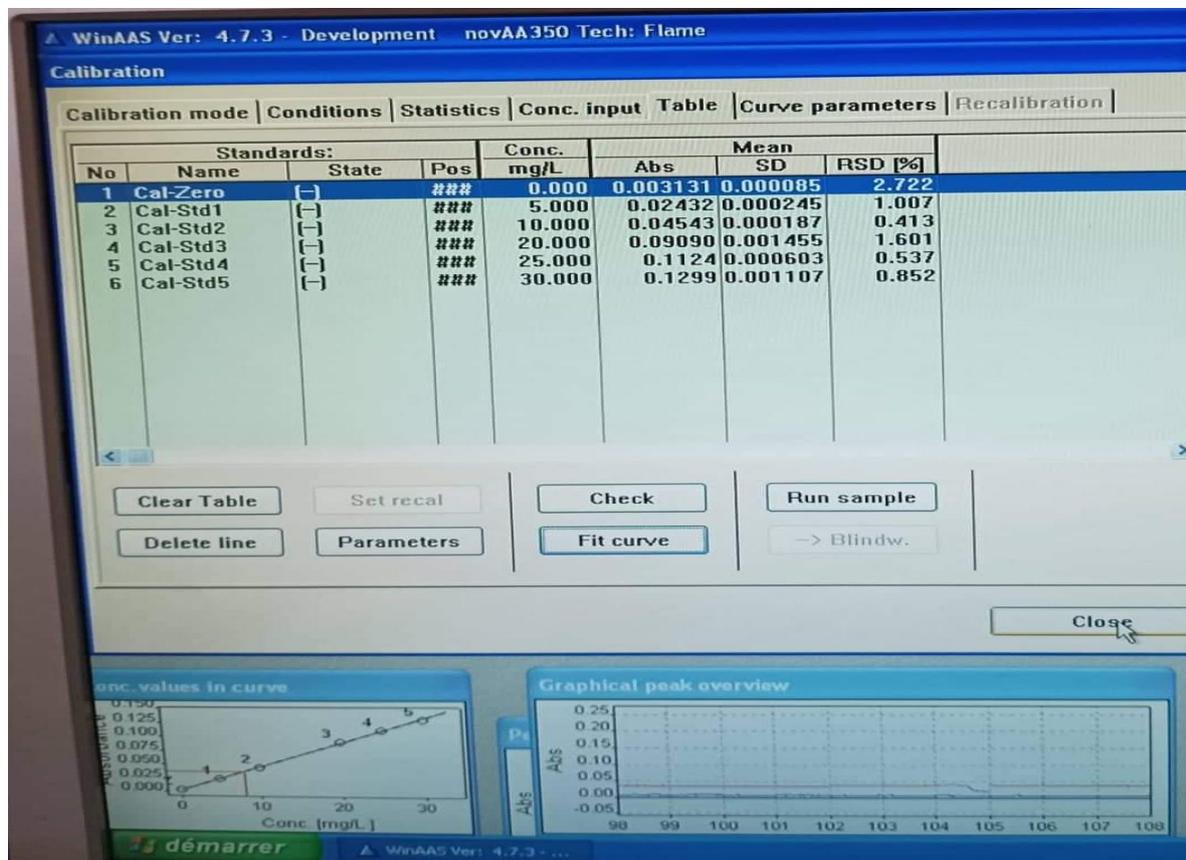


Figure A. 2 : Valeurs de la courbe d'étalonnage de Pb(II) par la SAA

3. Courbe d'étalonnage de Pb^{2+}

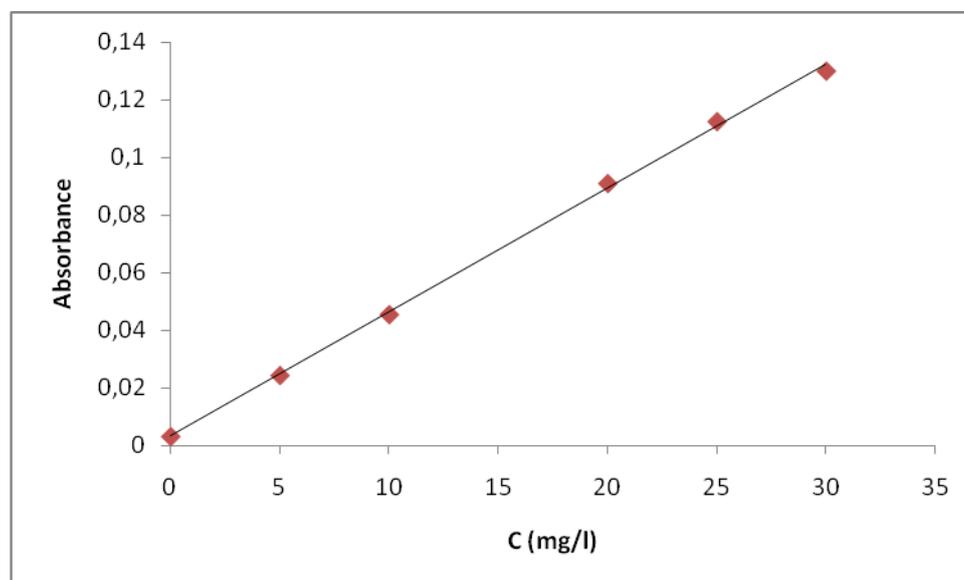


Figure A. 3 : courbe d'étalonnage de Pb(II) par la SAA

Table de Student

v	P									
	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	0.990	0.995	0.999	0.9995
1	0.325	0.727	1.376	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	318.3	636.6
2	0.289	0.617	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33	31.60
3	0.277	0.584	0.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.22	12.94
4	0.271	0.569	0.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	0.267	0.559	0.920	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.859
6	0.265	0.553	0.906	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	0.263	0.549	0.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.405
8	0.262	0.546	0.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	0.261	0.543	0.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781
10	0.260	0.542	0.879	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144	4.587
11	0.260	0.540	0.876	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025	4.437
12	0.259	0.539	0.873	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930	4.318
13	0.259	0.538	0.870	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852	4.221
14	0.258	0.537	0.868	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787	4.140
15	0.258	0.536	0.866	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733	4.073
16	0.258	0.535	0.865	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686	4.015
17	0.257	0.534	0.863	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646	3.965
18	0.257	0.534	0.862	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.611	3.922
19	0.257	0.533	0.861	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579	3.883
20	0.257	0.533	0.860	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552	3.850
21	0.257	0.532	0.859	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527	3.819
22	0.256	0.532	0.858	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505	3.792
23	0.256	0.532	0.858	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485	3.767
24	0.256	0.531	0.857	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467	3.745
25	0.256	0.531	0.856	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450	3.725
26	0.256	0.531	0.856	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435	3.707
27	0.256	0.531	0.855	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421	3.690
28	0.256	0.530	0.855	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408	3.674
29	0.256	0.530	0.854	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396	3.659
30	0.256	0.530	0.854	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385	3.646
32	0.256	0.530	0.853	1.309	1.694	2.037	2.449	2.738	3.365	3.622
34	0.255	0.529	0.852	1.307	1.691	2.032	2.441	2.728	3.348	3.601
36	0.255	0.529	0.852	1.306	1.688	2.028	2.434	2.719	3.333	3.582
38	0.255	0.529	0.851	1.304	1.686	2.024	2.429	2.712	3.319	3.566
40	0.255	0.529	0.851	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307	3.551
50	0.255	0.528	0.849	1.298	1.676	2.009	2.403	2.678	3.261	3.496
60	0.254	0.527	0.848	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.232	3.460
70	0.254	0.527	0.847	1.294	1.667	1.994	2.381	2.648	3.211	3.435
80	0.254	0.527	0.846	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.195	3.415
90	0.254	0.526	0.846	1.291	1.662	1.987	2.368	2.632	3.183	3.402
100	0.254	0.526	0.845	1.290	1.660	1.984	2.365	2.626	3.174	3.389
200	0.254	0.525	0.843	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	3.131	3.339
500	0.253	0.525	0.842	1.283	1.648	1.965	2.334	2.586	3.106	3.310
∞	0.253	0.524	0.842	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090	3.291

Table de Ficher

	v_1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	245
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.71
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.87
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.64
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.96
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.53
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.24
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.03
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.86
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.74
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.64
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.55
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.48
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.42
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.37
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.33
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.29
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.26
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.22
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.20
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.17
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.15
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.13
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.11
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.09
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.08
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.06
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.05
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.04
32	4.15	3.29	2.90	2.67	2.51	2.40	2.31	2.24	2.19	2.14	2.07	2.01
34	4.13	3.28	2.88	2.65	2.49	2.38	2.29	2.23	2.17	2.12	2.05	1.99
36	4.11	3.26	2.87	2.63	2.48	2.36	2.28	2.21	2.15	2.11	2.03	1.98
38	4.10	3.24	2.85	2.62	2.46	2.35	2.26	2.19	2.14	2.09	2.02	1.96
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.95
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.95	1.89
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.86
70	3.98	3.13	2.74	2.50	2.35	2.23	2.14	2.07	2.02	1.97	1.89	1.84
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.88	1.82
90	3.95	3.10	2.71	2.47	2.32	2.20	2.11	2.04	2.00	1.94	1.86	1.80
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.85	1.79
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.69

ملخص

هذا العمل هو مساهمة في تثمين بنتونيت جزائرية و تطبيقها للتخلص من شوارد الرصاص المتواجد في المحاليل المائية باستعمال طريقة الامتزاز .

الطين المستعملة المنحدرة من مغنية تمت معاينتها بالمجهر الإلكتروني ومسح الأشعة تحت الحمراء, الاشعة السينية و مسح المجهر الإلكتروني في الحالة الطبيعية و الحالة المعالجة .

سمحت الطريقة التي تعتمد على المخطط التجريبي بتصميم نموذج خطي يشرح بشكل مبسط و فعال النتائج التجريبية

كلمات مفاتيح , بنتونيت , امتزاز , شوارد الرصاص , مخطط تجريبي

Abstract

This work is a contribution to the valorization of an algerian benonite and its application to the elimination by adsorption of Pb^{2+} ions in solution.. the used clay which comes from Maghnia has been physico-chemical characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) , X-ray diffraction (XRD) ,X ray fluorescence and scanning electron microscopy (SEM), (before & after) treatment.

A study based on the use of experimental design allows establishing a linear regression which explains in a simple and effective way the experimental results

Key words : bentonite, adsorption, lead ions, *experimental design*.

Résumé

Ce travail est une contribution à la valorisation d'une bentonite algérienne et son application à l'élimination par adsorption des ions Pb^{2+} présents en solution. L'argile utilisée qui provient du gisement de Maghnia a été caractérisée par : Diffraction des rayons X, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, Spectroscopie de Fluorescence des Rayons X et Microscopie Electronique à Balayage à l'état naturel et à l'état traité.

Une démarche basée sur l'utilisation des plans d'expériences a permis d'établir un modèle de régression linéaire qui explique d'une façon simple et efficace les résultats expérimentaux.

Mots clé : bentonite, adsorption, ions de plomb, plan d'expérience.