

REPUBLIQUE DE COTE D'IVOIRE

Union - Discipline – Travail

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE

Félix HOUPHOUËT BOIGNY



Institut National Polytechnique
Félix HOUPHOUËT-BOIGNY de Yamoussoukro

Ecole Doctorale Polytechnique Yamoussoukro

N° d'ordre : 079 / 2021

THÈSE DE DOCTORAT UNIQUE

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE FELIX
HOUPHOUËT-BOIGNY**

Mention : Chimie

Spécialité : Génie des Procédés et Environnement

Thème :

**Activation acide des argiles de Dabou et Katiola (Côte d'Ivoire) pour le
traitement des eaux usées : élimination des ions dihydrogénophosphate
($H_2PO_4^-$), nitrate (NO_3^-) et cadmium (Cd^{2+})**

Présentée et soutenue publiquement le 15 / 01/ 2021 par

M. Yao Joseph ADJOUMANI

(Maître ès Sciences, DEA en Sciences des Structures et de la Matière)

JURY

M ASSIDJO Nogbou Emmanuel,	Professeur Titulaire, INP H-B (Yamoussoukro),	Président
M ZIAO Nahossé,	Professeur Titulaire, Université Nangui Abrogoua (Abidjan),	Rapporteur
M.OUATTARA Lassiné,	Professeur Titulaire, Université Félix Houphouët Boigny (Abidjan),	Rapporteur
M SEI Joseph,	Professeur Titulaire, Université Félix Houphouët Boigny (Abidjan),	Examinateur
M DABLÉ Pierre Jean-Marie Richard,	Maître de Conférences, INP H-B (Yamoussoukro),	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Cette page est l'une des dernières à avoir été saisie dans ce manuscrit. Au moment où celui-ci s'achève, ce sont des sentiments de reconnaissances, de gratitude et de remerciements qui m'animent.

Ma gratitude à l'endroit du Docteur DABLE Pierre Jean Marie Richard, mon Directeur de thèse, pour avoir accepté de m'encadrer. La tâche n'a pas été facile, je m'en doute bien fort. Le manuscrit a finalement pu sortir. Je sais qu'il aurait bien voulu que d'autres aspects du sujet soient traités, mais cela n'a pu être effectif. Je le remercie vraiment pour sa compréhension et la disponibilité dont il a fait preuve tout au long de cette thèse, malgré ses multiples tâches.

A l'endroit du Professeur YAO Kouassi Benjamin, Directeur de l'Ecole Doctorale Polytechnique de Yamoussoukro, j'exprime ma reconnaissance pour sa disponibilité envers les doctorants, mais aussi pour ses conseils scientifiques très avisés.

Ces remerciements sont aussi adressés à toute la direction de l'INP HB de Yamoussoukro avec à sa tête le Directeur Général, M KOFFI N'guessan ; le Directeur Général Adjoint chargé de la Pédagogie et de la Recherche, M SANGARE Moustapha Karam et la Directrice de Ressources Humaines, Mme BOUADOU-KOUADIO N'DA Kadiatou, pour leur soutien à la formation des agents de l'Institut.

Je ne saurais occulter la contribution de Monsieur Éric CHAÎNET, Directeur de Recherche du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI) de Grenoble INP en France, qui a permis les caractérisations en DRX, BET et l'analyse ICP des échantillons.

Avec lui, je pense aussi au Professeur DROGUI Patrick de l'Université de Québec à l'INRS-Eau, Terre et Environnement, pour sa contribution aux caractérisations au tout début de ces travaux.

Je remercie sincèrement tous les Professeurs qui ont bien voulu prendre part à ce Jury de soutenance de Thèse :

- le Professeur ASSIDJO Nogbou Emmanuel de l'INP H-B de Yamoussoukro, pour avoir accepté de le présider ;
- les Professeurs ZIAO Nahossé et OUATTARA Lassiné, respectivement de l'Université Nagui Abrogoua et Félix Houphouët Boigny à Abidjan, pour avoir accepté d'instruire cette thèse en qualité de rapporteur ;
- le Professeur SEI Joseph de l'Université Félix Houphouët Boigny, en qualité d'examineur.

Mes remerciements vont aussi à l'endroit de tous ceux qui de près ou de loin, ont pu par leurs conseils ou encouragements, contribuer à finaliser ce travail. Ils sont nombreux et qu'ils me pardonnent si leur nom n'apparaît pas dans ce rapport. Je citerai :

- le Professeur KWA-KOFFI Kouassi Edith qui a assuré le codirection de mon Mémoire de DEA.
- le Professeur ABO Kouabenan qui a mis à ma disposition du matériel de laboratoire pour ce travail ;
- le Dr GUEU Soumahoro pour les voyages que nous avons effectués ensemble sur Dabou, Katiola et un village de Yamoussoukro à la recherche d'argile puisque sa thèse était aussi relative aux argiles ;
- tous les docteurs que sont Dr N'de Tanoh, Briton G. H., Fanou D., Kouassi K. E., Kacou E., Assémian A. S., Appia E., Abro K., Mme Loukou Sylvie, Mlle Reine ; les doctorants, Adou, Allé, Sanou, parfait, Philippe ; les secrétaire Mmes Stenger et Tatiana ; les Directeurs des Etudes Soro D. et Abro K. ; les laborantins, Yao, Charles, Feu Félix, Frondo, Mathurin, Mathieu, Madeleine, et plus particulièrement le jeune Oblé O. Jean qui m'a assisté tout au long de ce travail. Qu'ils trouvent tous ici, l'expression de toute ma gratitude.
- les amis et collègues, Allé O., Sognon K., Wognin E. L., Diallo Y., Kouadio B., Kacou O., Konan, Alla A., Mme N'guessan K. P., Amoata, Sinan. B., Bodo W., Sako A., Doumbia D...

Mes derniers mots vont à l'endroit de mon épouse Wognin A. M. E. C., mes enfants et ma famille pour leur indéfectible soutien et compréhension.

DEDICACES

A mon père, qui s'en est allé, au moment où la rédaction de ce rapport tendait à sa fin.

SIGLES ET ABBREVIATIONS

INP-HB : Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny

EDP : Ecole Doctorale Polytechnique Félix Houphouët Boigny de Yamoussoukro

2-TSIPM : Laboratoire de Thermodynamique- Traitement et Sciences des Surfaces et Interface-Ingénierie et physico-chimiques des Procédés Métallurgique et des matériaux

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

ONU : Organisation des Nations Unies

INRS : Institut National de la Recherche Scientifique

UICPA : Union Internationale de Chimie Pure Appliquée

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

AIPEA : Association Internationale pour l'Etude des Argiles

PFC : Plan Factoriel Complet

FD : Factorial Design

PB : Plackett et Burmann

PCC : Plan Central Composite

ANOVA : Analyse Of Variance

CCD : Central Composite Design

BET : Brunauer, Emmet et Teller

S_{BET} : Surface Spécifique selon la méthode BET

V : Volume massique des pores

DRX : Diffractions aux Rayons X

CEC : Capacité d'Echange Cationique

ΔH_{Ads}^0 : Enthalpie standard d'Adsorption

ΔS : Entropie standard d'Adsorption

ΔG_{Ads}^0 : Enthalpie libre standard d'Adsorption

SCE_{tot} : Somme totale des Carrés des Ecart

SCE_{mod} : Somme des Carrés des Ecart du modèle

SCE_{err} : Somme des Carrés des Ecart due aux erreurs

LOF : Lack of fit (erreur d'ajustement dû au modèle choisi)

EP : Erreur Pure (due aux erreurs de manipulation)

PE : Pure Error

CM : Carré Moyen

C₀ : Concentration massique initiale

$C_{rés}$: Concentration massique résiduelle à un instant t

$C_{rés\ éq}$: Concentration massique résiduelle à l'équilibre

q_t : quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t

$q_{éq}$: quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre

K_d : Constante de distribution

M_A : Masse molaire de A

AVANT-PROPOS

Cette thèse a été effectuée à l'Ecole Doctorale Polytechnique (EDP) de l'INP-HB de Yamoussoukro, dirigée par le Professeur Yao Kouassi Benjamin. Ouverte en 2013, l'école compte huit (8) UMRI (Unité Mixte de Recherche et d'Innovation). Ce travail est rattaché à l'UMRI 58 qui s'intitule Sciences des Procédés Chimiques, Alimentaires et Environnementaux. Les travaux ont été effectués au Laboratoire de Thermodynamique de Traitement et Sciences des Surfaces et Interfaces-Ingénierie et Physicochimie des Procédés Métallurgiques et des Matériaux (2-TSIPM) dirigé par le Professeur Pierre Jean Marie Richard DABLE, Maître de Conférence à l'INP HB et Directeur de la présente thèse.

Au vu du nombre élevé des facteurs impliqués dans le processus d'activation, nous avons opté pour l'utilisation de la méthodologie des plans d'expérience comme outil de travail dans un premier temps. Les résultats quantitatifs obtenus ont par la suite été interprétés qualitativement à l'aide des données issues d'analyses minéralogiques, chimiques et texturales. C'est donc avec ces techniques d'investigation que nous sommes arrivés à effectuer cette étude qui se traduit par le présent manuscrit.

Pour terminer, je voudrais partager avec vous, cette citation chinoise :

*Celui qui sait qu'il sait, écoute-le.
Celui qui ne sait pas qu'il sait, éveille-le.
Celui qui sait qu'il ne sait pas, éduque-le.
Celui qui ne sait pas qu'il ne sait pas, fuis-le.*

Moi, tout ce que je sais, c'est que je ne sais pas.

RESUME

Ce travail est une contribution à la valorisation de matériaux locaux facilement accessibles tels que les argiles, dans le traitement des eaux usées. A cet effet, deux échantillons d'argiles issues de deux régions de la Côte d'Ivoire (Dabou au Sud et Katiola au Centre), ont été activées pour l'élimination par adsorption des ions dihydrogénophosphate ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$), nitrate (NO_3^-) et cadmium (Cd^{2+}) en solution aqueuse.

Celle de Dabou, riche en kaolinite (66,4%) contient de l'illite (20,3%) comme minéral argileux et le quartz (13,3%) comme impureté. Celle de Katiola, riche en smectite (51,9%) contient aussi de la kaolinite (39,7%) comme minéral argileux; les impuretés étant constituées de quartz (6,3%) et la goethite (2,1%). La différence de composition minéralogique a contribué à les différencier en argile gonflante pour celle de Katiola, et non gonflante pour celle de Dabou.

Les paramètres d'activation examinés, ont été au nombre de sept : la nature de l'argile, le type d'acide minéral, la granulométrie des argiles, la normalité de la solution acide, le rapport massique acide/argile ainsi que la durée et la température d'activation.

Les conditions optimales d'activation ont été déterminées à partir de la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) par application séquentielle de plans d'expérience.

L'étude a montré que l'argile de Katiola présentait une meilleure capacité de dépollution après activation acide. Les taux d'abattelements sont passés, pour le cadmium de 77,5% à 90,1% ; pour les ions dihydrogénophosphate, de 69,5% à 89,32% et pour les ions nitrate, de 27,8% à 42,89%. Pour l'argile de Dabou, les taux sont passés de 66% à 42% pour les ions cadmium, de 61,5% à 32% pour les ions dihydrogénophosphate et pour les ions nitrate, de 22,5% à 12%.

Cette différence de comportement épuratoire après activation a été expliquée qualitativement à l'aide d'analyses minéralogiques, chimiques et propriétés texturales avant et après activation. Les résultats d'analyses des spectres DRX avant et après adsorption, ont aussi permis de proposer un mécanisme d'adsorption de chacun de ces ions qui explique l'ordre d'adsorption des ions ($\text{Cd}^{2+} > \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$).

L'étude a conclu finalement que chacune des deux argiles était capable d'éliminer les ions étudiés des eaux usées avec la possibilité pour l'argile de Katiola à supporter l'activation acide que l'argile de Dabou.

Mots clés : Argile, activation, adsorption, ions, plans d'expérience, DRX, BET, SAA.

ABSTRACT

This work is a contribution to the promotion of easily accessible local materials such as clays, in the treatment of wastewater. To this end, two clay samples from two regions of Côte d'Ivoire (Dabou in the South and Katiola in the Center), were activated for the elimination by adsorption of dihydrogen phosphate ions ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$), nitrate (NO_3^-) and cadmium (Cd^{2+}) in aqueous solution.

That of Dabou, rich in kaolinite (66.4%) contains illite (20.3%) as a clay mineral and quartz (13.3%) as an impurity. That of Katiola, rich in smectite (51.9%) also has kaolinite (39.7%) as a clay mineral; the impurities being made up of quartz (6.3%) and goethite (2.1%). The difference in mineralogical composition helped to differentiate them in swelling clay for that of Katiola, and not swelling for that of Dabou.

The activation parameters examined were seven in number: the nature of the clay, the type of mineral acid, the particle size of the clays, the normality of the acid solution, the acid / clay mass ratio and the duration and the activation temperature.

The optimal activation conditions were determined from the response surface methodology (MSR) by sequential application of experimental designs.

The study showed that Katiola clay had better depollution capacity after acid activation. The abatement rates increased, for cadmium from 77.5% to 90.1%; for dihydrogen phosphate ions, from 69.5% to 89.32% and for nitrate ions, from 27.8% to 42.89%. For Dabou clay, the rates went from 66% to 42% for cadmium ions, from 61.5% to 32% for dihydrogen phosphate ions and for nitrate ions, from 22.5% to 12%.

This difference in purifying behavior after activation has been explained qualitatively using mineralogical, chemical and textural analysis before and after activation. The results of analyzes of the DRX spectra before and after adsorption, also made it possible to propose a mechanism of adsorption of each of these ions which explains the order of adsorption of the ions (Cd^{2+} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, NO_3^-).

The study finally concluded that each of the two clays was able of removing the studied ions from the wastewater with the possibility for the Katiola clay to support the acid activation than the Dabou clay.

Keywords: Clay, activation, adsorption, ions, experimental designs, DRX, BET, SAA.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Caractéristiques des divers effluents en phosphore et azote (Donckels, 2004) -----	15
Tableau I.2 : Classification des minéraux argileux (Decarreau, 1990) -----	35
Tableau I.3 : Valeurs de capacité d'échange d'ions des différents types de minéraux argileux (Caillère et al., 1989) -----	39
Tableau I.4 : Surface spécifique des minéraux argileux (Decarreau, 1990) -----	40
Tableau I.5 : Répartition des pores des adsorbants (Dubinin, 1979 ; Bardot, 1998) -----	43
Tableau I.6 : Tableau de référence des motifs de base pour la construction des matrices d'Hadamard (Vivier, 2002 ; Kimouche, 2008) -----	53
Tableau I.7 : Principes de constructions d'une matrice d'Hadamard -----	54
Tableau I.8 : Matrice du modèle pour un plan factoriel complet 2^2 -----	57
Tableau I.9 : Principes de constructions des PCC (Feinberg, 1996) -----	59
Tableau I.10 : Présentation d'un tableau d'ANOVA tel que donné par le logiciel Nemrod -----	63
Tableau II.1 : Données pour le calcul des masses de produits commerciaux à prélever pour la préparation d'un volume V de solution synthétique de concentration massique C_0 -----	84
Tableau II.2 : Volumes et concentrations des réactifs pour la courbe d'étalonnage -----	89
Tableau II.3 : Echantillonnage pour le tracé de la courbe d'étalonnage dans le des nitrates -----	92
Tableau II.4 : Facteurs et domaine expérimental pour le plan de Plackett et Burman -----	98
Tableau II.5 : Matrice et plan d'expérimentation d'Hadamard -----	99
Tableau II.6 : Matrice d'un plan factoriel complet avec 3 facteurs : PFC (2^3) -----	100
Tableau II.7 : Matrice d'un plan factoriel complet avec 4 facteurs : PFC (2^4) -----	100
Tableau II.8 : Matrice d'un plan central composite PCC ($q=2$) -----	101
Tableau II.9 : Matrice d'un plan central composite PCC ($q=3$) -----	102
Tableau II.10 : Facteurs et domaine expérimental pour le plan central composite au cours de l'optimisation de l'adsorption compétitives des polluants -----	104
Tableau III.1 : Composition chimique des différents échantillons d'argile exprimée en % massique des oxydes constitutifs -----	106

Tableau III.2 : Composition minéralogique des échantillons d'argile-----	111
Tableau III.3 : Surfaces spécifiques et volume des pores des argiles utilisées -----	114
Tableau III.4 : Capacité d'échange (CEC) des argiles étudiées -----	115
Tableau III.5 : Effet des facteurs pour le criblage et données statistiques dans le cas des ions orthophosphate-----	118
Tableau III.6 : effets des facteurs à l'issu du PFC (2^3) pour l'élimination des ions phosphate-----	121
Tableau III.7 : Domaine expérimental pour l'application du PCC pour la modélisation de l'activation dans le cas de H₂PO₄ – -----	122
Tableau III.8 : Résultats de l'ANOVA pour l'élimination des ions orthophosphate par adsorption sur l'argile activée de Katiola (MTMO)-----	123
Tableau III.9 : Résultats des tests d'adsorption de contrôle dans les conditions optimales d'activation pour la déphosphatation -----	125
Tableau III.10 : Effet des facteurs pour le criblage et données statistiques dans le cas des ions nitrate-----	127
Tableau III.11 : Effets des facteurs à l'issu du PFC (2^3) dans le cas des ions nitrates -----	128
Tableau III.12 : Domaine expérimental pour l'application du PCC pour la modélisation de l'activation dans le cas de NO₃ – -----	129
Tableau III.13 : Plan, matrice d'expérimentation et résultats du PCC et données statistiques dans le cas des ions NO₃ – -----	130
Tableau III.14 : Résultats de l'ANOVA pour l'élimination des ions nitrate par adsorption sur l'argile activée de Katiola (MTMO)-----	130
Tableau III.15 : Disposition de données sur une page du logiciel Excel avant détermination des valeurs codées pour l'optimisation de l'activation dans le cas de la dénitrification -----	132
Tableau III.16 : Présentation des résultats après résolution par le solveur d'Excel pour l'optimisation de l'activation dans le cas de la dénitrification-----	132
Tableau III.17 : Tableau de valeurs pour la recherche des conditions optimales d'activation dans le cas de la dénitrification -----	133
Tableau III.18 : Résultats des tests d'adsorption de contrôle dans les conditions optimales d'activation pour la dénitrification -----	134
Tableau III.19 : Plan, matrice d'expérimentation d'Hadamard et taux d'abattement en ions cadmium Cd ²⁺ -----	135
Tableau III.20 : Domaine expérimental pour l'application du PCC pour la modélisation de l'activation dans le cas des ions cadmium -----	136

Tableau III.21 : Effets des facteurs pour le PCC ($q=2$), dans le cas de l'optimisation de l'activation acide pour l'élimination des ions Cd +-----	136
Tableau III.22 : Résultats de l'ANOVA pour l'élimination des ions cadmium par adsorption sur l'argile activée de Katiola (MTMO)-----	137
Tableau III.23 : Résultats des tests d'adsorption de contrôle dans les conditions optimales d'activation pour l'élimination des ions cadmium -----	139
Tableau III.24 : Composition minéralogique des différents échantillons -----	144
Tableau III.25 : Composition chimique des différents échantillons avant et après activation, exprimée en % massique des oxydes -----	145
Tableau III.26 : Surfaces spécifiques et volume des pores des argiles utilisées -----	148
Tableau III.27 : Capacités d'échange cationiques des échantillons -----	149
Tableau III.28 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des polluants (N, P et Cd) sur l'argile activée K2A -----	152
Tableau III.29 : Coefficient de détermination R^2 et R_A^2 pour l'élimination compétitive -----	156
Tableau III.30 : Résultats d'Analyse de la variance des réponses YP, YN et YCd, lors de l'élimination compétitive -----	156
Tableau III.31 : Résumé des conditions d'obtention des taux maximum d'adsorption pour chaque ion lors de l'élimination compétitive -----	158
Tableau III.32 : Résumé des conditions d'obtention des taux maximum d'adsorption lors de l'élimination compétitive obtenue pour 15h et 43 mg/L-----	160

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Cycle de l'azote N_2 : fixation, nitrification et dénitrification (ulaval.ca, 2018)-----	10
Figure I.2 : Cycle du phosphore (ulaval.ca, 2018) -----	13
Figure I.3 : Domaine de prédominance des orthophosphates en fonction du pH (Rahajahharitompe, 2004)-----	14
Figure I.4 : Tableau de Classification périodique (IUPAC, 2018)-----	17
Figure I.5 : Accumulation intracellulaire de la matière organique en anaérobiose et de polyphosphates en aérobie, (ITP, 1996)-----	24
Figure I.6 : Représentation schématique d'une structure de minéraux argileux : notion de feuillelet, interfeuillelet, distance basale d (Caillère et al, 1982) -----	31
Figure I.7 : Structure réelle. Exemple d'un minéral de type 1 :1 (Castelein 2000)-----	32
Figure I.8 : Représentation schématique d'un minéral de type 2:1 (Daas, 2015)-----	33
Figure I.9 : Charge structurale permanente des minéraux argileux : a) pour le type 1 : 1 kaolinite ; b) type 2 :1 smectite ou illite (Caillère et al., 1982) -----	37
Figure I.10 : Mécanisme de formation des charges de surfaces latérales des minéraux argileux (Assifaoui, 2002)-----	38
Figure I.11 : Surfaces interne et externe d'une particule argileuse (smectite) ; (Eslinger & Peaver, 1988)-----	40
Figure I.12 : Structure multi-échelle d'une smectite (exemple de la montmorillonite (Velde, 1995) -----	41
Figure I.13 : Les trois types d'espaces poreux (Touret et al., 1990)-----	41
Figure I.14 : Remplissage des différentes classes de pores le long d'un isotherme d'adsorption-désorption d'azote (Delineau, 1994, Kpangni, 2009)-----	42
Figure I.15 : présentation des sites d'adsorption des minéraux argileux phylliteux (Errais,2011) -----	44
Figure I.16 : Représentation des mécanismes d'adsorption selon Charlet & Schlegel (1999)-----	45
Figure I.17 : Schéma possible d'interaction d'un proton avec une structure argileuse (Dudkin et al., 2005) -----	49
Figure I.18 : Interprétation graphique du plan central composite à deux facteurs (Goupy, 2006) -----	59
Figure I.19 : Interprétation graphique du plan central composite à trois facteurs (Candiotti, 2014 ; Briton, 2019)-----	60
Figure I.20 : Représentation graphique des réponses en deux ou trois dimensions (Tinsson, 2010) -----	65
Figure II.1 : Localisation des villes de Katiola et Dabou en Côte d'Ivoire -----	70

Figure II.2 : Tamisage humide sur colonne de tamis pour l'obtention des échantillons de tailles inférieures à 50µm (D50 et K50)-----	71
Figure II.3 : Séchage des argiles à l'étuve à 105°C -----	71
Figure II.4 : Etat du liquide dans l'éprouvette après 2 semaines de siphonage pour l'obtention de la fraction argileuse-----	73
Figure II.5 : Echantillons d'argile de Katiola (couleur jaune-orangée) et de Dabou (couleur gris-claire) après traitement et passage à l'étuve-----	73
FigureII.6 : Dispositif pour l'activation (1-réfrigérant ; 2-thermomètre ; 3-bain marie ; 4-plaque chauffante agitatrice ; 5-ballon tricôle ; 6-barreau magnétique)-----	75
Figure II.7 : Présentation d'une maille, unité de base d'un cristal (Bougeois, 2015) -----	77
Figure II.8 : Quelques exemples de plans et d'indice de Miller (Bougeois, 2015) -----	77
Figure II.9 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction (Bentahar, 2016) -----	78
Figure II.10 : Dispositif de réalisation de diffraction de rayon X (DRX) (Bougeois, 2015) -----	79
Figure II.11 : Visualisation de l'intensité des raies du diffractogramme en fonction des plans réticulaires (Bougeois, 2015) -----	79
Figure II.12 : Dispositif utilisé pour les essais d'adsorption -----	85
Figure II.13 : Spectrophotomètre UV-visible Jasco V-530 couplé à un logiciel intégré à un ordinateur -----	86
Figure II.14 : Spectroscope d'absorption atomique dans la flamme pour le dosage des ions cadmium -----	86
Figure II.15 : Présentation de la couleur bleue du complexe phosphomolybdique lors du dosage du phosphore-----	88
Figure II.16 : Formule développée de l'acide sulfosalicyclique-----	89
Figure II.17 : Formule développée du paranitrosalicylate de sodium -----	90
Figure II.18 : Formule développée du salicylate de sodium -----	90
Figure II.19 : Bain de sable pour l'évaporation des mélanges contenus dans les capsules d'évaporation-----	91
Figure II.20 : Présentation de la couleur jaune due à la formation du paranitrosalicylate de sodium dans les capsules d'évaporation -----	91
Figure III.1 : L'ensemble des DRX de l'argile de Katiola -----	108
Figure III.2 : L'ensemble des DRX de l'argile de Dabou -----	108
Figure III.3 : DRX de l'argile de Katiola de granulométrie inférieure à 50 µm (K ₅₀) -----	109
Figure III.4 ; DRX de l'argile de Katiola de granulométrie inférieure à 2 µm (K ₂)-----	109
Figure III.5 ; Zoom des raies de base de la smectite dans le cas des argiles de Katiola (K ₅₀ et K ₂)-----	110
Figure III.6 : DRX de l'argile de Dabou de granulométrie inférieure à 50 µm notée D ₅₀ -----	111

Figure III.7 : DRX de l'argile de Dabou de granulométrie inférieure à 2 µm notée D ₂ -----	111
Figure III.8 : Isotherme d'adsorption désorption d'azote à 77K sur l'argile de Katiola de granulométrie inférieure à 50 µm notée K ₅₀ -----	112
Figure III.9 : Isotherme d'adsorption désorption d'azote à 77K sur l'argile de Katiola de granulométrie inférieure à 2 µm notée K ₂ -----	113
Figure III.10 : Isotherme d'adsorption désorption d'azote à 77K sur l'argile de Dabou de granulométrie inférieure à 50 µm notée D ₅₀ -----	113
Figure III.11 : Isotherme d'adsorption désorption d'azote à 77K sur l'argile de Dabou de granulométrie inférieure à 2 µm notée D ₂ .-----	113
Figure III.12 : Diagramme de Pareto montrant les contributions des trois facteurs ainsi que leurs interactions dans le cas de l'élimination des ions phosphate -----	121
Figure III.13 : Surface d'iso-réponse pour l'optimisation de l'activation acide de l'argile de Katiola K ₂ à l'effet d'éliminer les ions H₂PO₄²⁻ – -----	124
Figure III.14 : Taux d'abattement comparatifs des argiles activées et non activées pour l'élimination des ions H₂PO₄²⁻ – -----	126
Figure III.15 : Diagramme de Pareto avec trois facteurs dans le cas de l'élimination des ions NO₃⁻ – -----	129
Figure III.16 : Surface d'isoréponse pour l'optimisation de l'activation acide de l'argile de Katiola K ₂ à l'effet d'éliminer les ions NO₃⁻ – -----	131
Figure III.17 : Taux d'abattement comparatifs des argiles activées et non activées pour l'élimination des ions NO₃⁻ – -----	134
Figure III.18 : Surface d'iso-réponse pour l'optimisation de l'activation acide de l'argile de Katiola K ₂ à l'effet d'éliminer les ions Cd²⁺ +-----	138
Figure III.19 : Taux d'abattement comparatifs des argiles activées et non activées pour l'élimination des ions cadmium -----	139
Figure III.20 : DRX de l'argile activée de Katiola, K _{2A} -----	141
Figure III.21 : Zoom des diffractogrammes comparatifs des échantillons de Katiola : avec traitement sodique (K ₂) et après activation acide (K _{2A})-----	142
Figure III.22: DRX de l'argile activée de Dabou, D _{2A} -----	143
Figure III.23: Isotherme d'adsorption de N ₂ sur l'argile de Katiola, K _{2A} -----	147
Figure III.24: Isotherme d'adsorption de N ₂ sur l'argile de Dabou, D _{2A} -----	147
Figure III.25: Zoom des DRX de la raie principale de la smectite pour l'argile de Katiola K ₂ avant et après adsorption des ions orthophosphate (K ₂ P), nitrate (K ₂ N), cadmium (K ₂ C)-----	149
Figure III.26: DRX de l'argile de Dabou D ₂ avant et après adsorption des ions phosphate (D ₂ P), nitrate (D ₂ N), cadmium (D ₂ C)-----	150

Figure III.27: Courbes d'isobare de Van't Hoff pour l'étude thermodynamique de l'adsorption de polluants (N, P et Cd) sur l'argile K2A pour une concentration initiale de 60 mg/L à pH 5 pendant 10h, entre 30 et 50°C -----	152
Figure III.28 : Courbes d'iso-réponse du taux d'abattement en ion phosphate lors de l'élimination compétitive-----	157
Figure III.29 : Courbes d'iso-réponse du taux d'abattement en ion nitrate en élimination compétitive -----	157
Figure III.30: Courbe d'iso-réponse du taux d'abattement en ion cadmium en élimination compétitive -----	158
Figure III.31 : Fonction de désirabilité individuelle des réponses Y_i : (a), taux d'abattement en phosphate (Y_1) ; (b), taux d'abattement en nitrate (Y_2) ; (c), taux d'abattement en cadmium (Y_3)-----	159
Figure III.32 : Courbe d'iso-réponse de désirabilité globale-----	160

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION -----	1
PREMIERE PARTIE : -----	6
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE -----	6
CHAPITRE I : LA POLLUTION DUE AUX IONS	
DIHYDROGENOPHOSPHATE ($H_2PO_4^-$), NITRATE (NO_3^-) ET CADMIUM (Cd^{2+})-----	7
I.1./ PRINCIPALES SOURCES D'EAUX USEES-----	7
I.1.1./ Eaux polluées d'origine domestique-----	7
I.1.2./ Eaux polluées d'origine industrielle-----	7
I.1.3./ Eaux polluées d'origine pluviale-----	8
I.2./ LES POLLUANTS-----	8
I.2.1./ Macropolluants -----	8
I.2.2./ Micropolluants-----	9
I.3./ POLLUTION DUE AUX NITRATE ET ORTHOPHOSPHATE -----	9
I.3.1./ Les nitrates -----	9
I.3.1.1 /Cycle de l'azote -----	9
I.3.1.2 /Origine des nitrates dans les effluents et réglementation -----	11
I.3.2./ Orthophosphate-----	12
I.3.2.1 /Cycle de phosphore et ses formes dans les effluents -----	12
I.3.2.2 /Source du phosphore dans les effluents et réglementation -----	14
I.3.3./ Eutrophisation -----	15
I.4./ POLLUTION DUE AU CADMIUM-----	17
I.5./ Traitements des eaux usées : Dénitrification, déphosphatation et décadmiation -----	19
I.5.1./ Dénitrification -----	19
1.5.1-1) Traitement biologique-----	19
1.5.1-2) Traitement physicochimique -----	20
1.5.1-2-1) Echange d'ions -----	20
1.5.1-2-2) Procédés membranaires -----	21
1.5.1-2-2) Procédé électrochimique -----	21
I.5.2./ Déphosphatation-----	22
1.5.2-1) Traitement physicochimique -----	22
1.5.2-1-1) Précipitation chimique-----	22
1.5.2-1-2) Echange d'ions -----	23
1.5.2-1-3) Procédés membranaires -----	23
1.5.2-1-4) Electrocoagulation -----	24
1.5.2-2) Traitement biologique-----	24
I.5.3./ Decadmiation -----	25
1.5.3-1) Traitement physico-chimique -----	25

1.5.3-1-1) Précipitation chimique-----	25
1.5.3-1-2) Coagulation- floculation-----	26
1.5.3-1-3) Echange d'ions -----	26
1.5.3-1-4) Procédés membranaires et électrochimiques -----	27
1.5.3-2) Traitement biologique-----	27
I.5.4./ Utilisation de l'adsorption dans la dépollution-----	28
CHAPITRE II : ARGILES ET MINERAUX ARGILEUX-----	30
II.1./ ARGILES-----	30
II.2./ MINERAUX ARGILEUX-----	31
II.2.1./ Structure-----	31
II.2.2./ Classification-----	32
II.2.2.1) Minéraux à 7Å ou minéraux de type 1 : 1 (T-O)-----	32
II.2.2.2) Minéraux à 10Å ou minéraux de type 2 :1 (T-O-T)-----	33
II.2.2.3) Minéraux à 14Å ou minéraux de type 2 :1 (T-O-T) avec couche octaédrique en interfeuille-----	34
II.2.3./ Propriétés-----	36
II.2.3.1) Gonflement-----	36
II.2.3.2) Charge de surface-----	37
II.2.3.2-1) Charge de surface basale : Charge permanente-----	37
II.2.3.2-2) Charge de surface latérale : Charge variable-----	37
II.2.3.3) Capacité d'échange d'ions -----	38
II.2.3.4) Surface spécifique-----	39
II.2.3.5) Porosité-----	40
II.3./ PHENOMENE D'ADSORPTION-----	43
II.3.1./ Les deux types d'adsorption-----	44
II.3.1.1) Adsorption spécifique (chimisorption)-----	45
II.3.1.2) Adsorption non-spécifique (physisorption)-----	45
II.3.2./ Facteurs influençant l'adsorption-----	46
II.3.2.1) Nature de l'adsorbant-----	46
II.3.2.2) Masse de l'adsorbant-----	46
II.3.2.3) Concentration de l'adsorbat et le temps de séjour-----	46
II.3.2.4) Temps de séjour-----	47
II.3.2.5) Le pH-----	47
II.3.2.6) La température-----	47
II.3.3./ Thermodynamique de l'adsorption-----	47
II.4./ ACTIVATION ACIDE DES ARGILES-----	48
II.4.1./ mécanisme-----	48
II.4.2./ Effet des paramètres d'activation sur les argiles-----	49
CHAPITRE III : NOTIONS DE PLANS D'EXPERIENCES : METHODOLOGIE	
DES SURFACES DE REPONSE-----	51
III.1./ DEFINITIONS-----	51

III.1.1./ Réponse-----	51
III.1.2./ Facteurs et domaine expérimental -----	52
III.2./ EXEMPLES DE PLANS D'EXPERIENCE -----	52
III.2.1./ Plans de criblage : plan de Plackett et Burman -----	52
III.2.2./ Plans de Modélisation -----	55
III.2.2.1) Plan de 1 ^{er} degré : Plan factoriel complet -----	55
III.2.2.2) Plan de 2 nd degré : Plan Central Composite -----	57
III.3./ OUTILS STATISTIQUES DE VALIDATION D'UN MODELE-----	60
III.3.1./ Coefficient de détermination : R2et RA2 -----	61
III.3.2./ Présentation du tableau d'ANOVA-----	62
III.3.3./ Pourcentage de déviation-----	64
III.4./ OPTIMISATION -----	64
III.4.1./ optimisation mono objectif -----	64
III.4.2./ Optimisation multi objectif par la fonction de désirabilité-----	65
Conclusion de la recherche bibliographique et positionnement de la thèse -----	67
DEUXIEME PARTIE : -----	69
MATERIEL ET METHODES -----	69
CHAPITRE IV : PREPARATION ET CARACTERISATION DES	
ECHANTILLONS D'ARGILE -----	70
IV.1./ SEPARATION GRANULOMETRIQUE DES ECHANTILLONS -----	70
IV.1.1./ Préparation des fractions de 50µm -----	71
IV.1.2./ Préparation des fractions de 2µm -----	72
IV.2./ PROTOCOLE D'ACTIVATION DES ARGILES-----	74
IV.2.1/Réalisation des mélanges massiques acide/argile-----	74
IV.2.1-1) Préparation des solutions acide de normalité (N)-----	74
IV.2.1-2) réalisation du mélange acide/argile-----	75
IV.2.2/ Dispositif Et Processus D'Activation -----	75
IV.3./ CARACTERISATION DES ARGILES -----	76
IV.3.1./ Diffraction des rayons X -----	76
IV.3.1-1) Principe -----	77
IV.3.1-2) Dispositif -----	79
IV.3.1-3) Mode opératoire -----	80
IV.3.2./ Analyse chimique -----	80
IV.3.3./ Capacité d'échange cationique-----	81
IV.3.4./ Surface spécifique-----	82
CHAPITRE V : PROTOCOLE DE PREPARATION DES SOLUTIONS ET	
DETERMINATION DES GRANDEURS QUANTITAVES DE L'ETUDE -----	84
V.1./ PREPARATION DES SOLUTIONS SYNTHETIQUES -----	84
V.2./ ESSAIS D'ADSORPTION -----	85

V.3./ METHODES DE DOSAGE -----	85
Appareillage -----	85
V.3.1./ Protocole de dosage des ions dihydrogénophosphate-----	86
Principe -----	86
Réactifs -----	88
Mode opératoire -----	88
Échantillonnage pour le tracé de la courbe d'étalonnage dans le cas du dosage des ions orthophosphate-----	88
V.3.2./ Dosage des ions nitrates-----	89
Principe -----	89
Réactifs -----	90
Mode opératoire -----	91
Échantillonnage pour le tracé de la courbe d'étalonnage pour le dosage des ions nitrates -----	92
V.3.3./ Dosage des ions cadmium -----	93
Principe -----	93
Mode opératoire -----	93
V.4./ DETERMINATION DES GRANDEURS QUANTITATIVES DE L'ADSORPTION -----	93
V.5./ ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ADSORPTIONS -----	94
CHAPITRE VI : OPTIMISATION DES PROCESSUS D'ACTIVATION ACIDE DES ARGILES ET D'ADSORPTION DES IONS EN MELANGE-----	96
VI.1./ METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCE -----	96
VI.2./ SIGNIFICATIVITE DES COEFFICIENTS -----	96
VI.3./ OPTIMISATION DE L'ACTIVATION ACIDE-----	97
VI.3.1./ Etapes suivies-----	97
VI.3.2./ mise en œuvre du plan de Plackett et Burman pour le criblage -----	98
VI.3.3./ Conditions de réalisation des essais avec les argiles -----	99
VI.3.4./ Modélisation par un polynôme de degré 1 à l'aide d'un PFC -----	99
VI.3.5./ Modélisation par polynôme de degré 2 à l'aide d'un PCC-----	101
VI.3.6./ Optimisation du processus d'activation acide -----	102
VI.4./ OPTIMISATION DE L'ADSORPTION COMPETITIVE en melange-----	102
VI.4.1./ Méthode -----	103
VI.4.2./ Conditions de réalisation des essais -----	103
TROISIEME PARTIE : -----	105
RESULTATS ET DISCUSSION -----	105
CHAPITRE VII : CARACTERISATION DES ARGILES AVANT ACTIVATION ACIDE-----	106
VII.1./ ANALYSE CHIMIQUE -----	106

Argile de Katiola -----	106
Argile de Dabou -----	107
VII.2./ DIFFRACTION AUX RAYONS X -----	108
Argile de Katiola -----	109
Argile de Dabou -----	110
VII.3./ ANALYSE DES PROPRIETES TEXTURALES PAR ADSORPTION D'AZOTE -----	112
Argile de Katiola -----	112
Argile de Dabou -----	113
VII.4./ CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE -----	115
Conclusion partielle -----	116
CHAPITRE VIII : OPTIMISATION DE L'ACTIVATION ACIDE DES ARGILES -----	118
Introduction -----	118
VIII.1./ OPTIMISATION DE L'ACTIVATION POUR L'ELIMINATION DES IONS H₂PO₄ – -----	118
VIII.1.1./ Criblage : Plan e Plackett et Burman -----	118
VIII.1.2./ Modélisation du processus d'activation pour l'élimination des ions H₂PO₄ –. -----	120
VIII.1.2-1) Modèle de 1 ^{er} degré : Plan factoriel complet à trois facteurs -----	120
VIII.1.2-2) Modèle de 2 nd degré : Plan central Composite avec 2 facteurs -----	122
VIII.1.3./ Optimisation du processus d'activation pour l'élimination des ions H₂PO₄ –. -----	124
VIII.1.4./ Tests de contrôle -----	125
VIII.1.5./ Tests comparatifs entre Argiles activées et non activées pour la déphosphatation -----	126
Conclusion partielle -----	126
VIII.2./ OPTIMISATION DE L'ACTIVATION POUR L'ELIMINATION DES IONS NITRATE NO₃ – -----	127
VIII.2.1./ Criblage : Plan de Plackett et Burman -----	127
VIII.2.2./ Modélisation du processus d'activation pour l'élimination des ion NO₃ – -----	128
VIII.2.2-1) Modèle de 1 ^{er} degré : Plan factoriel complet à trois facteurs -----	128
VIII.2.2-2.) Modèle du 2 nd degré : Plan central Composite avec 3 facteurs -----	129
VIII.2.3./ Optimisation du processus d'activation pour l'élimination des ions NO₃ –. -----	131
VIII.2.4./ Tests de contrôle -----	133
VIII.2.5./ Tests comparatifs entre Argiles activées et non activées pour la dénitrification -----	134
Conclusion partielle -----	135

VIII.3./ OPTIMISATION DE L'ACTIVATION POUR L'ELIMINATION DES IONS CADMIUM-----	135
VIII.3.1./ Criblage : Plan de Plackett et Burman -----	135
VIII.3.2./ Modélisation du processus d'activation pour l'élimination des ions cadmium-----	136
Modèle de 2 nd degré : Plan central composite avec 2 facteurs-----	136
VIII.3.3./ Optimisation du processus d'activation pour l'élimination des ions cadmium-----	138
VIII.3.4./ Tests de contrôle -----	139
VIII.3.5./ Tests comparatifs entre Argiles activées et non activées pour l'élimination des ions cadmium-----	139
Conclusion partielle-----	140
CHAPITRE IX : INTERPRETATION QUALITATIVE DES RESULTATS APRES OPTIMISATION DE L'ACTIVATION -----	141
Introduction -----	141
IX.1./ RESULTATS D'ANALYSE DES ARGILES ACTIVEES-----	141
IX.1.1./ Analyse minéralogiques-----	141
IX.1.1-1) Argile activée de Katiola K _{2A} -----	141
IX.1.1-2) Argile activée de Dabou D _{2A} -----	143
IX.1.1-3) Composition minéralogique des argiles K _{2A} et D _{2A} -----	144
IX.1.2./ Analyse chimique -----	145
IX.1.2-1) Argile activée de Katiola K _{2A} -----	146
IX.1.2.2) Argile activée de Dabou D _{2A} -----	146
IX.1.3./ Etude des propriétés texturales-----	147
IX.1.3-1) Isothermes d'adsorption de N ₂ -----	147
IX.1.3-2) Surface BET, volume et taille des pores -----	147
IX.1.4./ Capacité d'Echange Cationique-----	148
IX.2./ MECANISME PROBABLE D'ADSORPTION DE CHAQUE ION -----	149
IX.2.1./ Adsorption des ions orthophosphate et nitrate -----	150
IX.2.2./ Adsorption des ions cadmium-----	151
IX.3./ ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ADSORPTIONS -----	151
Conclusion partielle-----	153
CHAPITRE X : OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES IONS EN MELANGE -----	155
X.1./ OPTIMISATION DE L'ADSORPTION COMPETITIVE -----	155
X.1.1./ Présentation des taux d'abattement et validation des modèles -----	155
X.1.1./ Exploitation des modèles -----	156
X.1.2./ Optimisation -----	158
X.2./ ESSAIS SUR EAU USÉE REELLE -----	160
Conclusion partielle-----	161

CONCLUSION GENERALE -----	162
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----	164
ANNEXES -----	184
COMMUNICATIONS AUX CONGRES SCIENTIFIQUES ET PUBLICATIONS -----	192

INTRODUCTION

L'eau est une ressource naturelle précieuse et essentielle pour la vie des êtres humains, des végétaux et des animaux. Elle joue un rôle très important dans les activités humaines ; tant domestiques, industrielles, médicinales, artisanales, qu'agricoles. Après usage, l'eau est dite polluée (Libes, 2018), et se doit d'être collectée par le réseau d'assainissement urbain ou industriel, acheminée dans des stations de dépollution avant d'être renvoyée dans le milieu naturel. Ce milieu récepteur peut être un lac, une lagune, une rivière, ou tout autre plan d'eau. Le respect de ces mesures préventives devrait permettre de pérenniser les ressources naturelles en eau, préserver l'environnement, le cadre de vie, et protéger la santé aussi bien des humains, la faune que la flore.

A cet effet, les objectifs de développement durable (1990-2015), en matière d'accès à l'eau potable pour tous, imposaient aux pouvoirs publics dans chaque pays, de réduire de 50% la quantité des eaux usées non traitées (UN WATER, 2017). Si cet objectif présente moins de difficultés pour les pays développés, il n'en est pas de même pour les pays en voie de développement, particulièrement ceux d'Afrique. En effet, selon le rapport de l'organisme des Nations Unies chargé des questions relatives à l'eau, UN WATER (2017) , en Afrique subsaharienne, sur plus d'un milliard de personnes, Trois Cent Dix Neuf (319) millions n'ont toujours pas accès à l'eau potable.

La situation des infrastructures de collecte et traitement de ces eaux y est encore moins réluisante. Ces infracstructures sont insuffisantes ou parfois non fonctionnelles (Nikiema et al., 2013). Cette situation conduit à la pollution des ressources déjà limitées des eaux superficielles et souterraines lorsque les eaux usées y sont déversées sans traitement préalable. Le rapport des Nations Unies, U. N. Water (2017) indique à cet effet, que pas un seul pays subsaharien n'a atteint la cible des Objectifs du Millenaire pour le Développement, OMD, concernant l'assainissement. Les conséquences de ce manque d'assainissement se traduisent par une dégradation de l'environnement avec le phénomène d'eutrophisation (Pitois et al., 2001), et aussi par les problèmes d'endémie à vecteur hydrique tels que la diarrhée, le choléra, la typhoïde, la méningite, les hépatites A et E (U. N. Water, 2017).

La problématique de l'eau en Afrique selon l'UNESCO, se situerait donc au niveau de l'assainissement des eaux usées vue que les ressources en eau souterraine sont limitées. Face à ce problème et à l'instar des autres pays, la Côte d'Ivoire a créé en 1991 (Décret n° 91-662 du

9 octobre 1991) un établissement public en charge de la protection de l'environnement ; le Centre Ivoirien Antipollution (CIAPOL). Cette structure a pour mission entre autres, de veiller à l'application de la réglementation en matière de normes sur les rejets des eaux usées. Les dernières normes de rejets en vigueur en Côte d'Ivoire ont été prises en 2008 (ARRETE, 2008). Malgré ces efforts, le constat est que l'environnement se dégrade.

Différents procédés d'élimination existent : l'échange d'ions, osmose inverse, électrodialyse, destruction biologique etc. Cependant, aucun n'est réellement satisfaisant en termes d'efficacité, de faisabilité ou de coût (Alioua & Boucherit, 2017). Les méthodes physico-chimiques présentent l'inconvénient de déplacer la pollution (GLS, 2006 b) ; l'échange d'ions par exemple introduit des chlorures dans l'eau, ce qui nécessite une phase de régénération qui est source de rejets salins concentrés. L'électrodialyse quant à elle, si elle n'introduit pas d'autres ions dans l'eau, produit un concentrât d'ions qui doit être traité.

La recherche d'une alternative à proposer aux usagers que sont les populations, les collectivités territoriales, les industriels et autres en matière de traitement des eaux devient alors un challenge, voir un défi pour le monde de la recherche. Cette alternative se doit d'être facile à mettre en oeuvre et peu onéreuse.

Parmi les procédés d'élimination, l'adsorption se présente comme une technique dont la mise en oeuvre est aisée. Elle permet aussi d'éliminer plusieurs polluants à la fois (Javadian, 2014). Les charbons actifs sont connus comme étant de très bons adsorbants compte tenu de leurs bonnes propriétés texturales, surfaces spécifiques, diamètres et volumes des pores (Benamraoui, 2014; Boutchiche, 2018). Toutefois, le coût de leur préparation joue en leur défaveur dans un contexte de promotion d'une méthode peu onéreuse (Sayed et Burham, 2017). La problématique de ce présent travail sera de proposer un adsorbant comme alternative au charbon actif, qui soit facile d'accès. C'est ainsi que des matériaux locaux tels que les argiles qui présentent une capacité d'adsorption, deviennent matière d'investigation en vue de leur valorisation, compte tenu de leur abondance et relative facilité d'accès. C'est dans cette optique que se situe notre travail, qui vise à valoriser les argiles dans le cadre de l'assainissement des eaux usées.

Les argiles possèdent plusieurs propriétés dont leurs capacités d'échange ionique, d'adsorption des substances, ainsi que de gonflement. Tant de particularités qui pourraient être éprouvées pour atteindre notre objectif. Plusieurs procédés d'activation existent pour améliorer ces propriétés. On pourra citer le traitement thermique (Aranda et al., 2014; Rojo et al., 2015), l'intercalation par différents types de polycations (Mahrez et al., 2015), l'activation par attaque chimique (Bessaha, 2016), etc. L'activation par attaque acide est une technique

facile à réaliser (N'Nguetnkam, 2011), avec un coût de production moindre (Kara et al., 2003). L'activation acide permet d'augmenter la surface spécifique des argiles, ce qui améliore leur capacité d'adsorption autant qu'elle élimine aussi les impuretés qu'elles contiendraient (Boudjema, 2015). Bhattacharyya & Gupta (2008), après avoir activé de la montmorillonite avec l'acide sulfurique (H_2SO_4), ont pu augmenter sa surface spécifique de 19 à 52 m^2/g . Cette technique a également été utilisée par Djebbar (2014) pour améliorer la capacité d'adsorption des argiles qui est passé de 57, 3 mg/g à 98,7 mg/g de polluants métalliques adsorbés par unité de masse d'adsorbant. Boudjema (2015) a utilisé des argiles activées pour préparer des catalyseurs acides. Jahouach (2009), a utilisé avec succès, l'activation acide pour l'élaboration de terres décolorantes. En 2019, Messai, (2019) a utilisé l'activation tant acide que basique d'une argile algérienne pour éliminer un colorant cationique tel que le Bleu de Méthylène (BM).

La présente étude portera sur l'activation acide de deux types d'argiles provenant des villes de Dabou et Katiola en Côte d'Ivoire. Ces phases serviront à l'étude de leur capacité à éliminer après activation, des ions dihydrogénophosphate ($H_2PO_4^-$), nitrate (NO_3^-) et cadmium (Cd^{2+}) en solution aqueuse. Ces phases activées seront utilisées en dernière étape, pour des essais sur des eaux résiduaires déversées dans un des lacs de Yamoussoukro.

Les deux premiers ions, ($H_2PO_4^-$) et (NO_3^-), ont été ciblés pour leurs effets sur l'environnement car, identifiés comme responsables du phénomène d'eutrophisation (Némery, 2016). L'ion cadmium (Cd^{2+}) quant à lui, est l'un des éléments appelés éléments traces ou péjorativement métaux lourds (Baize, 1997), n'ayant aucune fonction utile dans le métabolisme de la flore, la faune et le corps humain, et qui est hautement toxique (Chakraborty et al., 2013 ; Sun et al., 2018). Il inhibe la respiration cellulaire et certains mécanismes enzymatiques fondamentaux (Chakraborty et al., 2013). L'arrêté de 2008, fixe en Côte d'Ivoire les normes de rejets du phosphore et du nitrate respectivement à 15 et 50 mg/L . En l'absence de norme fixée par cet arrêté pour le cadmium, la norme en vigueur est celle éditée par la directive de l'Union Européenne de 1991 (Directive 1991/338), qui fixe celle-ci à 0,2 mg/L (Bouafia, 2010 ; Bahnes, 2018).

Les deux argiles utilisées dans ce présent mémoire ont fait l'objet de travaux antérieurs et ont été caractérisés. Les travaux d'Emeruwa et al. (2008) sur l'argile de Dabou ont montré que celle-ci présente des aptitudes à la stabilisation du ciment et peut être utilisée dans la briqueterie. Kpangni et al., (2008) autant que Kpangni (2009) ont montré que l'argile de Katiola, déjà utilisée dans la poterie, peut servir dans bien d'autres domaines dont la

protection de l'environnement. Gueu et al. (2019) ont utilisé ces deux échantillons pour l'élimination de l'acide humique.

La contribution du présent travail est d'établir les capacités d'épuration de ces argiles vis-à-vis des ions sus cités, et déterminer les conditions d'une activation acide qui améliorent ces pouvoirs d'épuration.

Les objectifs spécifiques se déclinent alors, comme suivent :

- Etablir l'effet d'une activation acide sur la capacité d'adsorption de ces argiles vis-à-vis des ions cités ;
- Déterminer les facteurs les plus influents pour la conduite de ces activations ;
- Déterminer les conditions optimales d'activation permettant l'élimination de ces polluants individuellement ;
- Identifier laquelle de ces deux argiles présente les meilleures dispositions à une activation acide ;
- réaliser des analyses afin d'expliquer qualitativement l'effet d'une activation acide sur les argiles
- Proposer un mécanisme par lequel chacun de ces ions serait adsorbé par les argiles utilisées et expliquer la différence de taux d'adsorption obtenus ;
- Déterminer les conditions optimales d'adsorption compétitive, après celles de l'activation ;
- Réaliser un essai d'application sur une eau usée réelle.

L'optimisation des paramètres d'activation et d'adsorption compétitives sera recherchée par l'application de la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) à partir de plans d'expérience. Ainsi, les paramètres d'étude feront d'abord l'objet d'un criblage, et ceux dont l'influence sera avérée, seront utilisés par la suite, pour la modélisation puis l'optimisation.

La quantification des adsorptions des ions sera suivie à l'aide du dosage des ions en solution, par spectrométrie UV-Visible pour les ions H_2PO_4^- et NO_3^- , ou par spectrométrie d'adsorption atomique (SAA) pour les ions cadmium (Cd^{2+}).

L'interprétation qualitative de ces résultats sera faite à partir d'analyses chimiques, minéralogiques et propriétés texturales des argiles avant et après activation. Ces analyses permettront de mettre en évidence l'effet des activations sur la structure des argiles et expliquer la différence de capacité épuratoire de ces deux argiles. L'analyse des diffractogrammes de ces argiles avant et après adsorption, seront aussi utilisées pour proposer

un mécanisme d'adsorption pour chacun des polluants et expliquer la différence des taux d'abattement des ions étudiés.

Ce mémoire de thèse s'articule autour de trois grandes parties.

La première partie, intitulée ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE, présente le cadre général de l'étude et l'état d'avancement de la science.

La deuxième partie, intitulée MATERIEL ET METHODE présente :

- le matériel d'investigation
- les méthodes de caractérisation des argiles ;
- les protocoles d'activation et de dosage des ions ;
- la mise en œuvre de la Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR) et les plans d'expériences utilisés.

La troisième partie est consacrée aux RESULTATS et DISCUSSIONS qui s'imposent pour la compréhension des processus étudiés.

Une conclusion générale mettant en évidence les principaux résultats obtenus, établira la capacité de nos argiles à réaliser la dépollution escomptée des eaux et présentera les perspectives vers lesquelles les résultats des travaux conduiraient.

PREMIERE PARTIE :

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Cette première partie comprend trois chapitres numérotés de I à III.

Le chapitre I présente les polluants traités dans ce sujet, leurs sources, leurs effets sur la santé et l'environnement. Les méthodes utilisées pour les éliminer dans les stations d'épuration et selon la littérature y sont présentées.

Au chapitre II, une étude sur les argiles en tant qu'alternative aux adsorbants tels que le charbon actif, est présentée. Un accent est mis sur leurs propriétés, les mécanismes d'adsorption qu'ils offrent et les méthodes utilisées pour améliorer leurs capacités d'adsorption avec un point particulier sur l'activation acide.

Le chapitre III est consacré aux plans d'expériences en tant qu'outil de travail utilisé dans ce mémoire pour toutes les optimisations réalisées.

Cette première partie s'achève avec une conclusion mettant en relief les points essentiels ainsi que les questions de recherches et les intérêts que cette thèse pourrait susciter.

CHAPITRE I : LA POLLUTION DUE AUX IONS DIHYDROGENOPHOSPHATE (H_2PO_4^-), NITRATE (NO_3^-) ET CADMIUM (Cd^{2+})

Dans ce chapitre, après un rappel des sources de rejets d'eaux usées, une étude particulière de chacun des polluants est présentée en montrant leurs origines, leurs effets et les méthodes classiques de traitement généralement utilisées pour leur élimination.

I.1./ PRINCIPALES SOURCES D'EAUX USEES

Les eaux usées sont les eaux ayant subi une modification des caractéristiques tels que la turbidité, la couleur, le goût, la salinité, entraînant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, pour la faune et la flore (Aw, 2009). Au cours de son utilisation, l'eau s'enrichit de substances de toutes sortes. La pollution qui en résulte se retrouve dans le milieu naturel (cours d'eau, mer) avec des conséquences sur l'environnement et la santé humaine. Il existe trois types de sources de pollution : les eaux usées domestiques, industrielles et pluviales (Libes, 2018).

I.1.1./ EAUX POLLUEES D'ORIGINE DOMESTIQUE

Les eaux usées domestiques regroupent :

- les eaux ménagères appelées eaux grises, qui sont constituées des eaux de salles de bains et de cuisine. Elles sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques etc.
- les eaux vannes ou eaux noires qui représentent les rejets des toilettes chargées de diverses matières organiques azotées, d'urine et de germes fécaux.

I.1.2./ EAUX POLLUEES D'ORIGINE INDUSTRIELLE

Très différentes des eaux usées domestiques, leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus de contenir des matières organiques azotées ou phosphorées, elles peuvent contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures (Aw, 2009), etc. Ces eaux usées doivent faire l'objet d'un prétraitement de la part des industriels avant leur rejet dans les réseaux de collecte. Elles devraient être mêlées aux eaux urbaines que lorsqu'elles sont exemptées de tous dangers pour les réseaux de collecte (Libes, 2018).

I.1.3./ EAUX POLLUEES D'ORIGINE PLUVIALE

Les eaux d'origine pluviale se chargent en polluants. En effet, au cours des averses, ces eaux rentrent en contact avec les rejets gazeux de l'industrie et se chargent ainsi de polluants tels que les métaux lourds et les gaz tels les oxydes d'azote N₂O ou NO. Par ruissellement dans le domaine agricole, elles transportent les produits chimiques que sont les engrais et les pesticides. Toutes ces eaux qui finissent leur course dans des plans d'eau, mettent alors en danger leur écosystème.

I.2./ LES POLLUANTS

Les polluants sont classés en fonction de la teneur à partir de laquelle elles ont un effet néfaste sur la santé ou l'environnement (Aw, 2009). On distingue ainsi, deux grandes familles :

- les macropolluants et,
- les micropolluants.

I.2.1./ MACROPOLLUANTS

Ce sont des polluants qui agissent à des concentrations élevées en créant un dysfonctionnement des systèmes naturels. C'est l'ensemble des polluants comprenant les matières en suspension (MES), les matières organiques et les nutriments, tels l'azote et le phosphore (Aw, 2009). Les macropolluants peuvent être présents naturellement dans l'eau. Toutefois, du fait des activités humaines (humaines, agricoles et industrielles) leurs concentrations augmentent et leur impact devient alors perceptible (Barroin, 2003).

Les rejets contenant des substances organiques sont à l'origine d'une consommation de l'oxygène présent dans le milieu récepteur et peuvent, s'ils sont trop abondants, entraîner la mortalité des poissons par asphyxie. La pollution organique présente également un impact sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Les matières en suspension (MES), sables, boues et autres, présentes dans les eaux, par leur effet obscurcissant, diminuent la photosynthèse qui contribue à l'oxygénation de l'eau. Les organismes vivants peuvent alors manquer d'oxygène. Les matières en suspension donnent aux rivières un aspect sale et trouble et peuvent être préjudiciable aux poissons et entraîner leur disparition du milieu.

L'effet de ces macropolluants se situe au niveau de la gêne qu'elle produit (Aw, 2009). Cette gêne se manifeste par la raréfaction de l'oxygène dans le milieu, par la prolifération

d'algues et plantes aquatiques, la réduction de la pénétration de la lumière du fait de l'aspect trouble de l'eau. Les macropolluants ne deviennent toxiques qu'à dose élevée.

I.2.2./ MICROPOLLUANTS

Les micropolluants sont les substances présentes dans les eaux usées qui peuvent, même à dose très faible, être dangereuses tant pour le milieu aquatique, la flore, la faune que pour les êtres humains en cas de consommation ou de contact (Aw, 2009). On parlera de pollution toxique pour ces eaux, contrairement à celles contenant des macropolluants dont l'effet se traduit par une gêne (aspect, goût). Les micropolluants sont classés en deux sous-groupes suivant leurs origines (Aw, 2009) :

- les produits d'origine minérale, tels que les métaux lourds (mercure, cadmium, plomb, arsenic...) constituent le sous-groupe appelés micropolluants non synthétiques ;
- les micropolluants synthétiques qui sont d'une part des produits d'origine organique tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), PolyChloroBiphényles (PCB) et le Benzène) ; et d'autre part, les pesticides tels que l'Atrazine, la Simazine, la Lindane et le Diuron.

I.3./ POLLUTION DUE AUX NITRATE ET ORTHOPHOSPHATE

Les orthophosphate et les nitrates constituent les éléments nutritifs essentiels des algues et plantes aquatiques dont la prolifération constitue la manifestation de l'eutrophisation (Barroin, 2003). Ce paragraphe présente les sources de ces deux polluants dans les eaux ainsi que leurs effets sur la santé et l'environnement.

I.3.1./ LES NITRATES

Les nitrates représentent l'état d'oxydation le plus élevé de l'azote et constituent la forme minérale la plus répandue en milieu aquatique (Barroin, 2003). Certains organismes tels que les végétaux et les animaux les utilisent comme source d'azote moléculaire pour l'élaboration des protéines et des acides nucléiques à défaut de ne pouvoir utiliser l'azote atmosphérique à l'état moléculaire. Cette conversion est décrite par le cycle de l'azote.

I.3.1.1 /CYCLE DE L'AZOTE

L'air atmosphérique contient 78% d'azote gazeux très stable et non assimilable par les plantes. La conversion de l'azote atmosphérique en azote utilisable par les plantes et les animaux se réalise grâce à certaines bactéries vivant dans l'eau ou dans les sols. Celles-ci réussissent à assimiler l'azote diatomique N₂. Ce sont les cyanobactéries et les rhizobiums qui vivent en symbiose avec des plantes telles que les légumineuses (Saad, 2008 ; Idrissi, 2006).

Les plantes fournissent aux bactéries une niche écologique dénommée nodosités, et constituent une source de carbone nécessaire à leur développement. En retour les bactéries fixent l'azote atmosphérique, le transforment en molécules assimilables telles que l'ammoniac (NH_3), les ions ammonium (NH_4^+) ou nitrate (NO_3^-) qu'elles transfèrent aux plantes. Le processus de conversion consomme beaucoup d'énergie que les bactéries acquièrent à partir de la photosynthèse réalisée par les plantes (Saad, 2008). Trois processus de base sont impliqués dans le cycle de l'azote : la fixation de l'azote diatomique N_2 , la nitrification et la dénitrification. La figure I.1 en donne une représentation.

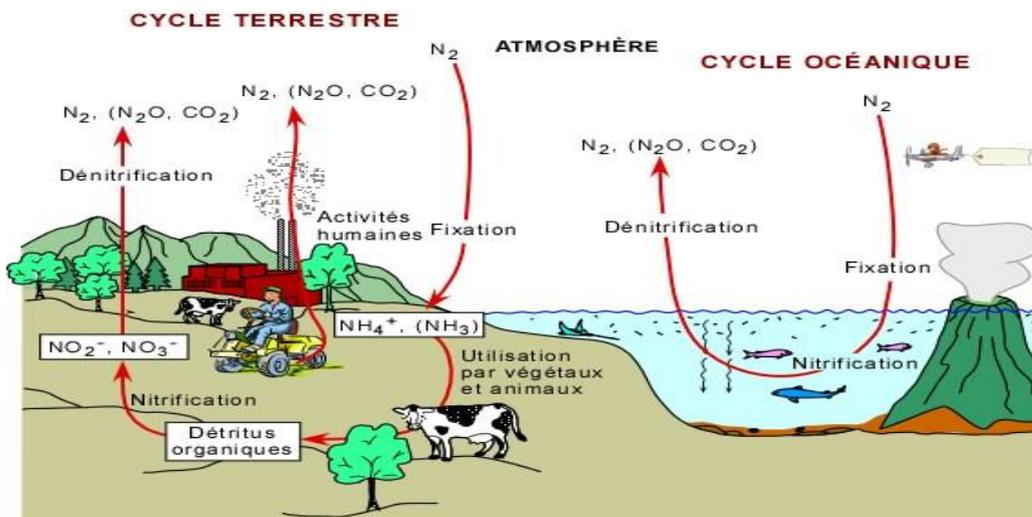
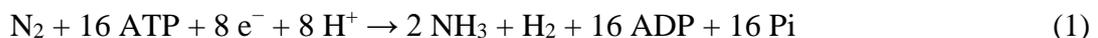


Figure I.1 : Cycle de l'azote N_2 : fixation, nitrification et dénitrification (ulaval.ca, 2018)

- Le processus de fixation d'une molécule d'azote en deux molécules d'ammoniac est couplé à l'hydrolyse de 16 ATP (Adénosine Tri Phosphate) en milieu acide, et cogénère une molécule de dihydrogène. La réaction de fixation est globalement traduite par (1) ; (Lee et al., 2014) :



Elles le font grâce à une enzyme, la nitrogénase qui rompt la liaison triple $\text{N}\equiv\text{N}$ qui rend l'azote gazeux si stable.

Dans ce milieu acide, le processus de fixation est achevé par la formation de l'ion ammonium ; réaction (2) :



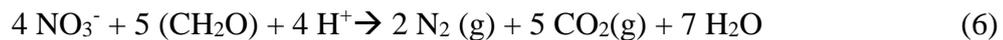
- La nitrification, par réaction d'oxydation transforme les produits de la fixation (NH_4^+ et NH_3), en ions nitrite NO_2^- puis en nitrate NO_3^- symbolisée par l'équation en chaîne (3).



Cette oxydation se fait par catalyse enzymatique (nitrogénase) reliée à des bactéries aérobies (Nitrosomonas et nitrobacter) se trouvant dans les sols ou dans l'eau. Le déroulement est traduit par les réactions (4) et (5) :



- La dénitrification en présence d'enzyme (nitrate-réductase), retourne l'azote à l'atmosphère sous sa forme moléculaire N_2 selon la réaction (6), et peut être parfois accompagné d'oxydes d'azote (N_2O et NO) comme produits secondaires.



En dehors de ce processus naturel de production de nitrate, des causes anthropiques dues aux activités humaines par l'utilisation d'engrais, contribuent à enrichir le milieu en nitrate.

I.3.1.2 /ORIGINE DES NITRATES DANS LES EFFLUENTS ET REGLEMENTATION

La source majeure des nitrates selon Ward, (2005), provient de l'apport d'engrais azotés et lisier d'élevage à hauteur de 66% ; le reste se répartissant entre l'activité industrielles de 12% et les rejets de collectivités locales pour 22%. Cet apport se fait soit directement sous forme de nitrates (NO_3^-), ou d'ammoniac (NH_3) et d'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) ; lesquels se transforment dans le sol en nitrates. Les lisiers d'élevage libèrent surtout la forme ammoniaquée (NH_3 , H_2O).

La majeure partie des nitrates est consommé par les plantes. Une fraction des nitrates présents dans les sols est lessivée par l'eau de pluie et peut rejoindre soit directement les cours d'eau par ruissellement ou écoulement, soit s'infiltrer vers les nappes souterraines (Ward, 2005). L'excès de nitrate dans les eaux présente des effets néfastes sur la santé. Aussi pour y faire face, des mesures restrictives sont prises, aussi bien par les gouvernants que par les organismes internationaux.

Une réglementation a été élaborée en Côte d'Ivoire pour prévenir les industriels et la population à travers l'Arrêté N° 01164 du 04 Novembre 2008. Celle-ci limite la teneur maximale de rejet en nitrates des eaux usées et de consommation à 50 mg/L. Une eau dont la teneur en nitrate dépasse cette limite est dite non potable et impropre à la consommation.

Les nitrates sont réputés comme étant cancérigènes (Barroin, 2003). Ils provoquent, en cas d'excès, la méthémoglobinémie du nourrisson (asphyxie qui peut aller dans les cas extrêmes, mais très rares, jusqu'à la mort). En dehors de ce constat, aucun résultat ne permet de corréler l'absorption de nitrates et les conséquences sur la santé qu'on lui attribue. Les études menées mettent plutôt en exergue les relations entre les nitrites et certains dérèglements du corps humain (L'hirondel et L'hirondel, 1996 ; Barroin, 2003 ; Ward, 2005). Au-delà de l'âge de 6 mois et en dehors de toute fragilité malade, le corps a naturellement les capacités d'éliminer les nitrites. Dans le cas contraire, les nitrites réagissent avec des amines et amides pour produire des nitrosamines qui sont cancérigènes.

I.3.2./ ORTHOPHOSPHATE

A l'état naturel, le phosphore (P) se trouve principalement dans les roches sédimentaires sous forme de phosphate de calcium ; l'apatite dont l'une des formes est $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hydroxyapatite), constitue le phosphate particulaire. Le phosphore est un élément nutritif essentiel à tous les organismes vivants. La matière vivante en renferme environ 0,3 % de sa masse sèche (Barroin, 2003). Son rôle dans le métabolisme est majeur. Il intervient au niveau du métabolisme des êtres vivants puisqu'il est constitutif des acides nucléiques et donc de l'ADN (Acide DésoxyNucléique) comme support d'hérédité, de l'ARN (Acide RiboNucléique) pour la synthèse de nouvelles cellules et de l'ATP (Adénosine TriPhosphate) pour l'apport d'énergie nécessaire aux différents processus biologiques (Delanaye & Krzesinski, 2005 ; Yadav et al., 2017).

I.3.2.1 /CYCLE DE PHOSPHORE ET SES FORMES DANS LES EFFLUENTS

Le cycle du phosphore est unique parmi les cycles biogéochimiques majeurs. Il ne possède pas de composante gazeuse, et par conséquent, il n'affecte pratiquement pas l'atmosphère. Il se distingue des autres cycles par le fait que le transfert de phosphore (P) d'un réservoir à un autre n'est pas contrôlé par des réactions microbiennes, comme c'est le cas pour l'azote (U.laval, 2018). La source du phosphore est d'origine géologique. Pratiquement tout le phosphore en milieu terrestre est dérivé de l'altération des phosphates de calcium des roches de surface, principalement de l'apatite. Bien que les sols contiennent un grand volume

de phosphore, seule une faible proportion est accessible aux organismes vivants. La figure I.2 ci-après résume le cycle du phosphore.

Ce phosphore est absorbé par les plantes sous forme d'orthophosphate et transféré aux animaux à travers leur alimentation (CCME, 2004). Une partie est retournée aux sols à partir des excréments des animaux et de la matière organique morte et l'autre partie, transportée vers les océans et les cours d'eau. Une fraction de cette dernière partie est utilisée par les organismes se trouvant dans le fond de ces eaux et les tranches supérieures, pour sécréter leur squelette. L'autre fraction se dépose, et est intégrée aux sédiments. Par enfouissement ces sédiments se transforment en roche qui seront ramenés en surface beaucoup plus tard par les mouvements tectoniques et le cycle recommence (Galvez-Cloutier et al., 2002).

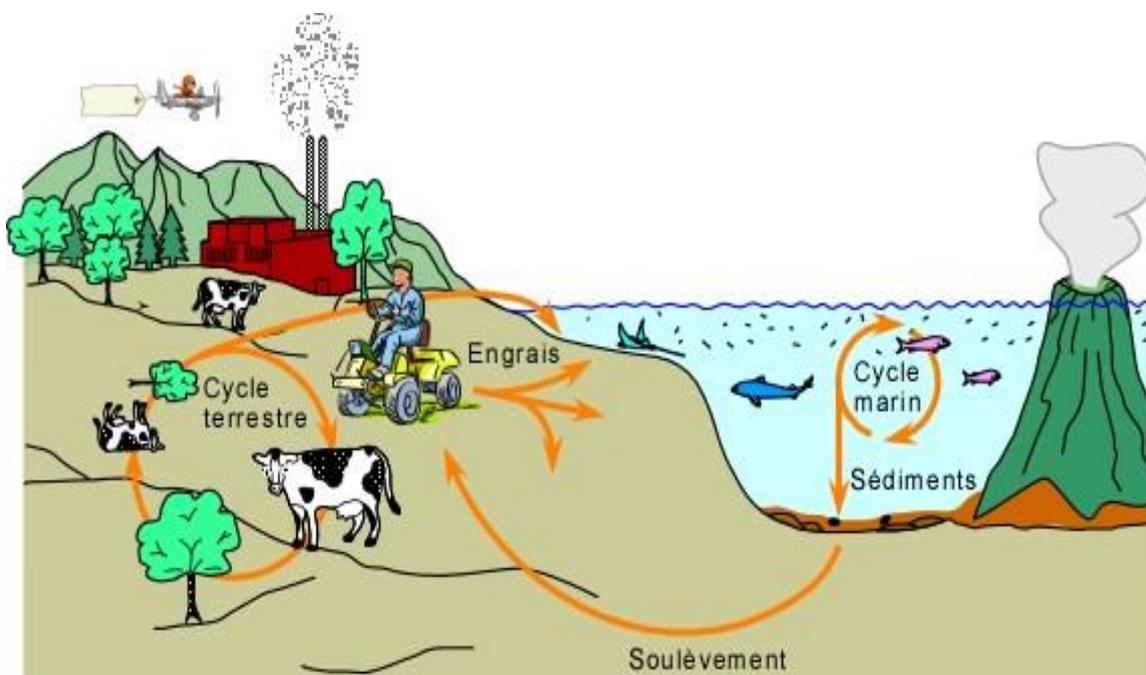


Figure I.2 : Cycle du phosphore (ulaval.ca, 2018)

Le phosphore présent dans les effluents domestiques, rejets industriels et agricoles (Boyd, 1982) est principalement sous forme d'ions orthophosphate ($H_xPO_4^{x-3}$; $0 \leq x \leq 3$) à 98%, de polyphosphates (polymère de l'acide phosphorique) et sous forme d'adénosine diphosphate (ADP) et d'adénosine triphosphate (ATP) fixés par les organismes vivants (biomasse) comme réserve énergétique (Andrieux-Loyer F, 1997 ; Molle, 2003). Cependant, en raison de l'hydrolyse que subissent les deux dernières, c'est l'ion orthophosphate qui prédomine en solution (Boyd, 1982). L'ion orthophosphate peut se trouver dans trois états d'équilibre de protonation, (7), (8) et (9), (Boyd, 1982) :



Les valeurs des constantes d'acidité (pK_A) sont respectivement de 2,1 ; 7,2 et 12,5. Les formes principales rencontrées dans les eaux usées sont H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} du fait de leur pH (Kadlec & Wallace, 2009). L'ion dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-) est la forme prédominante pour des pH allant de 3,1 à 6,2 quand l'ion hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) l'est de 8,2 à 11,5 (Boyd, 1982 ; Molle 2003 ; Kadlec et al, 2009). Les différentes formes prédominantes sont représentées sur la figure I.3.

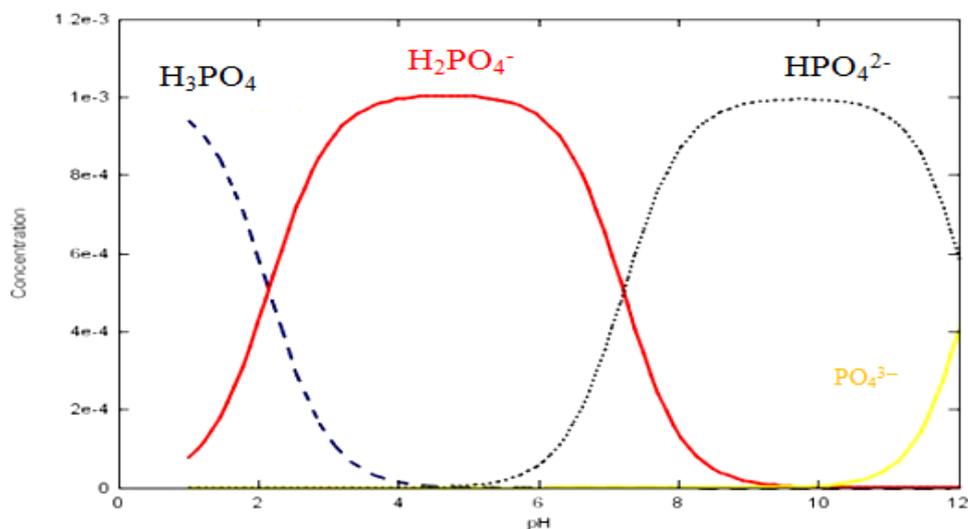


Figure I.3 : Domaine de prédominance des orthophosphates en fonction du pH (Rahajahharitompe, 2004)

I.3.2.2 /SOURCE DU PHOSPHORE DANS LES EFFLUENTS ET REGLEMENTATION

En dehors des processus naturels liés aux altérations biologiques, chimiques et physiques des roches, constituant les sources diffuse, il existe des sources ponctuelles qui sont d'origine anthropique (Andrieux-Loyer, 1997 ; Molle, 2003).

- Les sources diffuses, qui sont la conséquence d'un ruissellement pluvieux des sédiments, rejettent le phosphore principalement sous forme particulaire (phosphate calcique, ferrique ou aluminique).

- Pour les sources ponctuelles, qui proviennent des rejets des stations d'épuration, de l'utilisation de détergents, les rejets agricoles, d'élevage et des engrais, le phosphore apparaît sous formes dissoutes en ions orthophosphate.

En Côte d'Ivoire la norme de rejet et de consommation en phosphore est de 15 mg/L (Arrêté, 2008). En Europe, cette norme est de 2 mg/L avec l'interdiction de son utilisation dans la fabrication des détergents (CEE, 1991). Un excès de phosphore a des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement.

Sur le plan humain, des problèmes osseux, rénaux et cardiaques peuvent survenir (Parker et al., 2010 ; Scialla et al., 2013). Sur le plan environnemental, cet excès provoque le phénomène d'eutrophisation, observé dans les cours d'eau (Barroin, 2003).

Le tableau I.1 présente un aperçu des caractéristiques de différents effluents en particulier, en nitrate total et phosphore total. Ce tableau montre que les teneurs de certaines eaux usées peuvent atteindre 4000 mg/L pour l'azote et 230 mg/L pour le phosphore. Il montre la nécessité de leur traitement avant leurs déversements dans les cours d'eau.

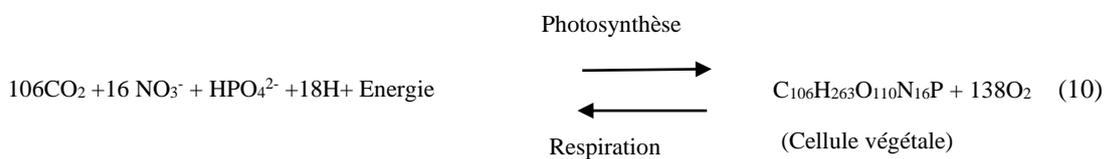
Tableau I.1 : Caractéristiques des divers effluents en phosphore et azote (Donckels, 2004)

Type d'eaux usées	Azote	Phosphore	Références
Eaux usées domestiques	260-958	33-207	Gil and Choi (2004)
	943-1513	n. m.	Jenicek et al. (2004)
	910	n. m.	Wyffels et al. (2003)
Fumier de porcherie	707	55	Chen et al. (2004)
	1700	147	Obeja et al. (2003)
	3100-4300	20-40	Poo et al. (2004) ^o
Lixiviat d'enfouissement	500-1000	20-50	Chung et al. (2003)
	310	n. m.	Ilies and Mavinic (2001)
	160-270	n. m.	Jokela et al. (2002)
Tannerie	780-1080	20-51	Kalyuzhnyi and Gladchenko (2004)
	30-200	n. m.	Canucci et al. (1999)
	123-185	n. m.	Murat et al. (2003)
Traitement déchets d'abattoir	170 -200	35-55	Keller et al. 1997
Production d'amidon	1060	210	Abeling and Seyfried (1992)
	800-1100	170-230	Abeling and Seyfried (1993)
Industries de jus de fruits	1280-2990	n. m.	Austermann et al. (1999)
	1600	11	Deng Petreson et al. (2003)

I.3.3./ EUTROPHISATION

L'eutrophisation est l'un des problèmes de la pollution des eaux de surface tels que les lacs et les marigots étangs, autant que certains milieux marins (Barroin, 2003). D'après l'OCDE (1982), c'est un processus naturel très lent, par lequel les plans d'eau reçoivent une grande quantité d'éléments nutritifs, notamment du phosphore et de l'azote. L'eutrophisation se caractérise par la stimulation de la croissance de végétaux aquatiques que sont les algues (microphytes) et plantes aquatiques (macrophytes), qui conduit à la détérioration de la qualité de l'eau.

Ce processus, s'établit naturellement au bout d'une longue période correspondant à des milliers, voire des centaines de milliers d'années (OCDE, 1982). Cependant, l'activité humaine l'accélère et le fait apparaître en des temps relativement courts, en quelques dizaines d'années à cause de l'augmentation de la quantité d'éléments nutritifs qui parviennent à ces plans d'eau. Les végétaux aquatiques constituent la manifestation de ce phénomène. Ces végétaux sont produits par photosynthèse et le bilan simplifié est représenté par l'équation 10 ci-dessous ; (Sigg et al., 2000). Cette équation permet de comprendre que lorsque les nutriments minéraux (NO_3^- , HPO_4^{2-} ou H_2PO_4^-) sont en excès dans le milieu aquatique, l'équilibre entre la photosynthèse et la respiration hétérotrophe est rompu et la réaction est déplacée vers la droite suivant la loi de déplacement des équilibres chimiques. Les végétaux aquatiques se développent alors et les effets de l'eutrophisation commencent à apparaître.



Tout facteur qui participe à l'augmentation de la quantité d'éléments nutritifs dans les lacs influence donc la vitesse de l'eutrophisation (Laurentides, 2009). Qu'elle soit d'origine naturelle ou anthropique, l'eutrophisation cause plusieurs effets indésirables sur l'écosystème aquatique (Laurentides, 2009). Ceux-ci peuvent se traduire par :

- Une grande abondance de plantes aquatiques et d'algues ;
- Une dégradation des qualités organoleptiques de l'eau (aspect, couleur, odeur et saveur) ;
- Une turbidité élevée de l'eau du fait des végétaux aquatiques empêchant les jeunes plantules dans les profondeurs de bénéficier de la lumière nécessaire à leur croissance ;
- Un appauvrissement en oxygène de l'eau induisant la mort des organismes supérieurs macrophytes, poissons, crustacés etc.
- Un changement dans la biodiversité animale et végétale, favorisant les espèces les mieux adaptées aux nouvelles conditions ou l'implantation de nouvelles espèces au détriment de certaines qui étaient déjà établies ;
- L'apparition de fleurs d'eau importantes de cyanobactéries (algues bleues) ;
- L'accumulation de sédiments par envasement, réduisant l'étendu du plan d'eau.

I.4./ POLLUTION DUE AU CADMIUM

Le cadmium (Cd) est un élément chimique mou, fragile, avec une température de fusion faible ; (Baize, 1997). Il se situe à la colonne 12 du tableau de classification périodique de l'IUPAC (2018) ; figure I.4.

IUPAC Periodic Table of the Elements

Key:
atomic number
Symbol
name
conventional atomic weight
standard atomic weight

1 H hydrogen 1.008 (1.0078, 1.0082)																	18 He helium 4.0026
3 Li lithium 6.94 (6.938, 6.937)	4 Be beryllium 9.0122											5 B boron 10.81 (10.806, 10.821)	6 C carbon 12.01 (12.009, 12.012)	7 N nitrogen 14.007 (14.006, 14.009)	8 O oxygen 15.999 (15.999, 16.003)	9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.305 (24.304, 24.307)											13 Al aluminium 26.982	14 Si silicon 28.085 (28.084, 28.086)	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06 (32.059, 32.076)	17 Cl chlorine 35.45 (35.446, 35.457)	18 Ar argon 39.948 (39.962, 39.963)
19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.971(8)	35 Br bromine 79.904 (79.901, 79.907)	36 Kr krypton 83.798(2)
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.94	43 Tc technetium 98	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.411	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.905	54 Xe xenon 131.29
55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.967	80 Hg mercury 200.59 (200.59, 200.59)	81 Tl thallium 204.38 (204.38, 204.38)	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson
57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.967			
89 Ac actinium 227.04	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium			

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 1 December 2018.
Copyright © 2018 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Figure I.4 : Tableau de Classification périodique (IUPAC, 2018)

Le cadmium est trouvé dans la croûte terrestre à des concentrations moyennes comprises entre 0,1 et 1 mg.kg⁻¹ (Bécart et al., 1997). En industrie, il est un sous-produit d'extraction du zinc avec qui, il présente des propriétés chimiques similaires (Baize, 1997).

L'utilisation principale du cadmium se situe dans le secteur des piles Ni-Cd et des batteries à hauteur de 83% selon l'UNEP (2010) et USGS (2012). Les autres utilisations concernent la fabrication de pigment pour colorants, les alliages, le revêtement de pièces métalliques contre la corrosion ou aussi pour la stabilisation de certaines matières plastiques tel que le Polychlorure de Vinyle (Baize, 1997). Le cadmium se retrouve aussi comme impureté dans les engrais lorsque les procédés classiques de fabrication de fertilisants n'arrivent pas à l'éliminer du produit final (Sterckeman, 2018).

Le cadmium fait partie des éléments traces (Baize, 1997), abusivement appelé métaux lourds, présentant un caractère toxique pour l'homme et la flore, chez qui il ne présente aucune fonction biologique connue (Chakraborty et al., 2013 ; Sun et al, 2018).

Les végétaux constituent la principale voie d'entrée de la chaîne alimentaire. La pollution due à la fois aux rejets atmosphériques et les fertilisants des sols (engrais phosphatés), expose les végétaux à des concentrations supérieures à la limite acceptable dans les plantes, située à 0,04 mg/kg de matière sèche selon l'OMS (2007) et Touré et al. (2015).

Les travaux de Traore et al. (2014) montrent que la répartition du cadmium dans les plantes est hétérogène et l'organe cible privilégié se trouve être les feuilles. Martin-Garin & Simon (2004) et (Alexander et al., 2006) ressortent quant à eux que la laitue fait partie des espèces comestibles les plus accumulatrices de cadmium. Un excès en cadmium, chez la plante finit par provoquer des effets néfastes tels que l'inhibition de la croissance, la décoloration des feuilles, la mort subite des tissus végétaux et l'accélération de son vieillissement (Clemens, 2006).

Chez l'homme, le cadmium est essentiellement stocké dans le foie, les reins et les poumons (Martin-Garin et al. 2004). Son élimination est très lente, avec une demi-vie longue correspondant à de décennies (UNEP, 2010). Les premières manifestations de toxicité surviennent lorsque la concentration urinaire en cadmium atteint 10µg/g de créatine (Robert-Nadeau, 2012).

En dehors du tabac qui accumule particulièrement ce métal (Sterckeman,2018), l'inhalation et l'alimentation constituent les principales sources d'exposition des populations au cadmium. La consommation de céréales, légumes, racines, tubercules, foie, mollusques, crustacées contribuent à l'augmentation de de la concentration en cadmium chez l'homme (Robert-Nadeau-2012, Sterckeman,2018). L'excès de cadmium peut causer chez l'homme des maladies rénales, pulmonaires, cardiovasculaires et osseuses (Barbier et al., 2005). Sa structure proche de celle du calcium, la rend facilement assimilable par les os, au point d'en modifier leur forme, les rendre poreux et les fragiliser. Cette fragilisation fût à l'origine de la maladie Itaï-Itaï au Japon en 1906 (Kazantzis, 1979).

En solution aqueuse, le cadmium se trouve principalement sous la forme de cation, à l'état d'oxydation +II ; (Hem, 1972). Dans les eaux naturelles, l'ion Cd^{2+} prédomine en dessous de pH 8 ; la forme $CdCO_3$ prédominant entre pH 8 et 10 (Hem, 1972 ; Aranguren, 2008).

Les sources de pollution de la nappe phréatique, des eaux surface et des sols proviennent des retombées des pollutions atmosphériques, des lixiviats de décharges, des eaux usées industrielles ainsi que des pratiques agricoles, notamment la fertilisation phosphatée qui contient du cadmium et l'épandage des boues (Yapi et al., 2014).

I.5./ TRAITEMENTS DES EAUX USEES : DENITRIFICATION, DEPHOSPHATATION ET DECADMIATION

Le traitement des eaux usées consiste à en ôter les polluants afin de les rendre potables et réutilisables.

Il existe plusieurs procédés conventionnels pour l'élimination des nitrates, phosphates et cadmium des eaux usées. Celles-ci sont généralement réparties en deux groupes de procédés (Ammour et al., 2011 ; INRS, 2013) :

- les procédés physico-chimiques tels que les procédés membranaires, l'échange d'ions et l'adsorption.

- et les procédés biologiques qui utilisent les propriétés de certains micro-organismes à dégrader les polluants.

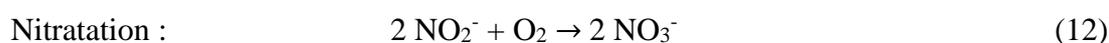
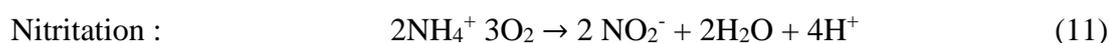
En fin d'épuration, les boues provenant des différents décanteurs sont séparées de l'eau traitée qui est conduite dans un cours d'eau (lac, lagune...) ou à la mer (INRS, 2013). Les boues sont quant à elles, traitées et conditionnées suivant différentes filières telles que l'épandage, le compostage, la digestion ou l'incinération (INRS, 2013).

I.5.1./ DENITRIFICATION

1.5.1-1) Traitement biologique

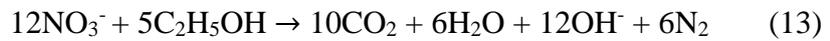
L'azote présent dans les eaux usées urbaines, essentiellement sous forme organique (humus, déjection animales, résidus de cultures, urée), se transforme en ion ammonium (azote ammoniacal), par hydrolyse (INRS, 2013). Le principe d'élimination de l'azote par voie biologique est basé sur son oxydation qui comprend deux étapes à savoir la nitrification et la dénitrification. (Grosclaude, 1999 ; INRS, 2013).

- Le processus de nitrification correspond à l'oxydation de l'azote ammoniacal (NH_4^+) en nitrite (NO_2^-) puis en nitrate (NO_3^-). L'oxydation est réalisée en aérobie, en présence d'oxygène de l'air par des bactéries nitrifiantes à savoir *nitrosomonas* pour la nitrification et *nitrobacter* pour la nitrification selon les équations (11) et (12) ; (Ratel, 1992) :



- La dénitrification des eaux usées la plus pratiquée est assurée par les bactéries hétérotrophes anaérobies appartenant au genre *Chromobacterium*, *Pseudomonas*, *Bacillus* (Ratel, 1992 ; Bouaoun & Aoun, 2004). Ces bactéries utilisent ici, l'oxygène des nitrates et nitrites à la place

de l'oxygène de l'air, en les transformant finalement en azote gazeux (N₂), qui s'échappe dans l'atmosphère selon la réaction (13) ; (Ben Khaled, 2016). Ces bactéries ont besoin dans cette étape, d'une matière organique comme source de carbone (C₂H₅OH ou CH₃COOH).



Ce procédé de traitement est efficace, mais onéreux et délicat à mettre en œuvre car il nécessite une maîtrise du processus avec un contrôle rigoureux et permanent des paramètres de fonctionnement (l'absence d'oxygène lors de la dénitrification, renouvellement constant de la source de carbone...); Bouaoun and Aoun (2004). De plus, des traitements ultérieurs s'imposent afin d'éliminer les bactéries ainsi que la source de carbone utilisé (Mansell & Schroeder, 1998).

L'autre type de dénitrification biologique met en oeuvre des bactéries autotrophes qui fonctionnent en milieu anoxique en l'absence d'oxygène de l'air. Ces bactéries puisent l'énergie nécessaire à la dénitrification de l'énergie issue de l'oxydation d'un substrat inorganique comme le dihydrogène, le fer ou le soufre. (Golterman, 1985 ; Ratel, 1992). La lenteur de la cinétique mise en jeu par ces bactéries rend cependant cette technique difficilement applicable.

1.5.1-2) Traitement physicochimique

1.5.1-2-1) Echange d'ions

Il s'agit d'un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge, contenus dans une solution sont éliminés après fixation sur un matériau solide appelé résine. Cette résine qui constitue l'échangeur d'ions, possède dans sa structure moléculaire, un ion de même charge que les ions à éliminer. Ces derniers sont remplacés dans la solution par une quantité équivalente d'autres ions non gênants, de même charge émis par le solide.

Dans le cas de l'élimination des nitrates, on utilise des résines de type anionique (échangeurs d'anions), noté RI^+X^- ou RIX ; où RI^+ représente le groupement structural fixe de la résine et X^- , l'anion Cl^- ou SO_4^{2-} . La réaction d'échange est donnée par l'équation (14), Ratel (1992) :



Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. En revanche, les anions nitrates ne sont pas aussi les seuls anions retenus, comme le montre l'équation (15) ; (Wehbe, 2008 ; Alioua & Boucherit, 2017) :



La sélectivité de la résine vis-à-vis des anions baisse selon le classement ci-après (Ratel, 1992) : $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > HCO_3^- > OH^-$

De ce fait, une eau riche en sulfates devient gênante pour l'élimination des nitrates ; la résine fixant prioritairement les sulfates.

Un autre inconvénient de ce procédé de dénitrification par les résines vient du fait que ces dernières possèdent une capacité d'échange limitée et doivent être régulièrement régénérées par une solution fortement concentrée de chlorure de sodium (saumure) ; équation (16) ; Wehbe, (2008) :



A ce niveau encore, les éluats de régénération posent le problème de leur devenir ; il faut envisager leur élimination. Ce qui contribue à accroître le coût de la procédure.

1.5.1-2-2) Procédés membranaires

Les procédés membranaires concernent l'osmose inverse (Berland & Juery, 2002 ; (Schoeman & Steyn, 2003), l'électrodialyse (El Midaoui et al., 2002) et la nanofiltration (GLS, 2006 a). Ces techniques utilisent les propriétés des membranes spécifiques afin de séparer l'eau de l'effluent à traiter sous l'effet d'une force extérieure ; champ électrique pour l'électrodialyse et pression pour l'osmose inverse et la nanofiltration (Ratel, 1999).

Toutes ces méthodes membranaires sont intéressantes pour le dessalement des eaux de mer ou saumâtres. Elles restent limitées pour la dénitrification ; le taux d'élimination étant situé en général, à 45% (Wehbe, 2008). (Gruwez & Schauvliege, 2000) ont néanmoins pu obtenir après deux osmose inverses, un rejet de 95% de nitrate.

Les procédés membranaires (électrodialyse, osmose inverse, nanofiltration) permettent de concentrer les nitrates dont il faut chercher à trouver un devenir. A ceci, il faut ajouter le problème de colmatage des membranes qui peut rendre ce procédé délicat à mener. Le coût de sa mise œuvre ne favorise finalement pas la vulgarisation d'un tel procédé (Wehbe, 2008).

1.5.1-2-2) Procédé électrochimique

Il s'agit d'un procédé qui permet de réduire les nitrates suivant les conditions expérimentales, en différentes espèces chimiques telles que : NH_4^+ , NO , N_2O_4 , N_2O , N_2 , NH_3 .

La réduction est réalisée à partir d'électrons libérés lorsqu'une tension est appliquée sur une électrode donnée (platine, germanium) ; (Alioua and Boucherit (2017)). Ce procédé est intéressant en ce sens qu'il permet l'élimination des nitrates en diazote N_2 , sans aboutir la formation de l'ammoniac (NH_3), à condition de trouver les conditions d'optimisation des

électrodes, du pH, du catalyseur, de la polarisation et la température qui permettent la réduction en N₂ ; (Lévy-Clément, 2020).

L'inconvénient de cette technique réside dans le fait que l'eau obtenue contient des concentrations assez élevées en métal dissous (Alioua and Boucherit, 2017). L'extension de ce procédé en vue de répondre aux besoins industriels, nécessite la fabrication d'électrodes de plus grandes surfaces (Lévy-Clément, 2020) ; ce qui contribuerait à le rendre couteux.

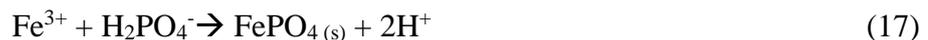
I.5.2./ DEPHOSPHATATION

1.5.2-1) Traitement physicochimique

La filière de traitement physico-chimique du phosphore offre plusieurs voies. Elle peut se faire en transformant le phosphore dissous en espèces insolubles par précipitation (Zran et al., 2014) ou à le retenir sur une matrice solide à travers une résine échangeuse d'anions (Blaney et al., 2007). Les méthodes membranaires, par osmose inverse (Gruwez & Schauwvliege, 2000) ou par nanofiltration (Ratanatamskul et al., 1996 ; (Leo et al., 2011) sont aussi utilisées. Des essais électrochimiques sont aussi proposés comme alternatives (Bektaş et al., 2004).

1.5.2-1-1) Précipitation chimique

Cette méthode consiste à ajouter un excès de sel de fer, d'aluminium ou de calcium dans la solution phosphorée pour faire précipiter un sel de phosphore, très insoluble (équations 17 à 19), qui est ensuite séparé de la phase liquide par filtration ou décantation ; (GLS, 2006 b).



Cette technique est facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas de surveillance particulière. Les rendements obtenus sont supérieurs à 80 % (Cooper et al., 1994).

Un abattement plus poussé peut être obtenu en recourant à un agent de coagulant tel que Fe³⁺ ou Al³⁺ à partir de sels de fer (FeCl₃) ou d'aluminium Al₂(SO₄)₃.

Ces réactifs utilisés en excès permettent ainsi l'agglomération et la précipitation des orthophosphates. A défaut d'utiliser un excès de coagulant, une co-précipitation peut être réalisée en y ajoutant un agent précipitant tel que la chaux ; Ca(OH)₂. Zran et al. (2014) ont pu par ce procédé atteindre un taux d'élimination en orthophosphate de 95,80%.

Les atouts majeurs de la déphosphatation par précipitation chimique ou coagulation floculation décantation sont un rendement d'élimination du phosphore élevé et une mise en œuvre aisée (GLS, 2006 b ; Deronzier, 2004).

Elle se caractérise cependant par un coût de fonctionnement non négligeable puisque les réactifs utilisés sont introduits en excès avec une production de boues importante dont il faut trouver un devenir (Cabanès, 2006).

1.5.2-1-2) Echange d'ions

L'échange d'ion sur une résine se produit de la même façon que celle de la dénitrification. L'élimination des orthophosphate est aussi gêné par la présence des ions sulfates dans l'effluent eût égard à la séquence d'affinité des résines échangeuses d'anions ci-dessous (Leduc, 2015) : $SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > NO_3^- > Br^- > NO_2^- > Cl^-$.

Sengupta & Pandit, (2011) ont pu surmonter ce handicap en synthétisant une résine spécifique à base de polymère, chargée avec un ion métallique tel que (Cu^{2+}), qui établit un lien fort avec les orthophosphates. Ils ont ainsi pu atteindre un taux d'abattement de 95% d'orthophosphate après 10 cycles de régénération.

Toutefois, comme indiqué précédemment, le coût que requiert ce procédé ainsi que la gestion des éluats le rendent difficilement praticable en vue de la mise sur pied d'une méthode peu onéreuse de traitement des eaux.

1.5.2-1-3) Procédés membranaires

L'élimination de la plupart des polluants ioniques des eaux usées utilisés sont l'osmose inverse (Gruwez and Schauwvliege, 2000) ou la nanofiltration (Ratanatamskul et al., 1996, Leo et al., 2011).

Léo et al. (2011) ont pu obtenir un rejet de 70% d'orthophosphates par nanofiltration. Avec l'osmose inverse, Gruwez and Schauwvliege (2000) ont obtenu un rejet de 99% d'orthophosphate après deux séries d'osmose inverse. Ces résultats montrent que les procédés membranaires sont efficaces pour l'enlèvement des phosphates des eaux usées. Néanmoins, comme signalé pour la dénitrification, les ions phosphates ne sont pas éliminés, mais plutôt concentrés. L'inconvénient est que ces procédés sont coûteux et sont davantage destinés au traitement de l'eau potable. Le colmatage des membranes rend ce procédé contraignant. Le devenir des concentrats demeure toujours un souci de post-traitement (GLS, 2006b).

1.5.2-1-4) Electrocoagulation

L'électrocoagulation (EC) est un procédé électrochimique similaire à la méthode de coagulation chimique, qui utilise des réactifs chimiques pour la coagulation des colloïdes présents dans les eaux à traiter. Ici, les agents coagulants (Fe^{3+} et Al^{3+}) sont générés in situ de façon électrochimique en appliquant un courant électrique sur une anode sacrificielle en fer ou en aluminium (Drogui et al., 2007; Dia et al., 2016).

Bektas et al. (2004) ont obtenu par cette méthode, un taux d'élimination entre 81 et 90% pour une concentration en orthophosphate allant de 1 à 50 mg/L en moins de 20 min.

L'EC a l'avantage de ne pas utiliser de réactifs chimiques, et facilite le processus de traitement des eaux usées contenant les orthophosphate en un temps court.

L'inconvénient, comme dans le cas de la précipitation chimique, se situe au niveau de la gestion des boues formées. Leur système de récupération provoque la formation de mousses, gênantes pour le fonctionnement du dispositif. De plus, le coût d'exploitation est élevé (CNIDEP, 2020).

1.5.2-2) Traitement biologique

Le principe de la déphosphatation biologique consiste en une suraccumulation de phosphore dans la biomasse. Ce mécanisme nécessite de placer la biomasse alternativement en phase anaérobie et aérobie (Durrant et al., 1999 ; Deronzier, 2004).

En phase anaérobie, les bactéries déphosphatantes (*Acinetobacter*) consomment la matière organique transformée en Acide Gras Volatil (AGV), qu'elle garde sous forme de PolyHydroxyAlcanoates (PHA) pour constituer leur squelette carboné. L'énergie nécessaire à cette absorption est issue de l'hydrolyse des PolyPhosphates (PolyP) qu'elles contiennent, et dont la conséquence est le relargage des phosphates dans le milieu, figure I.5 ; (ITP, 1996).

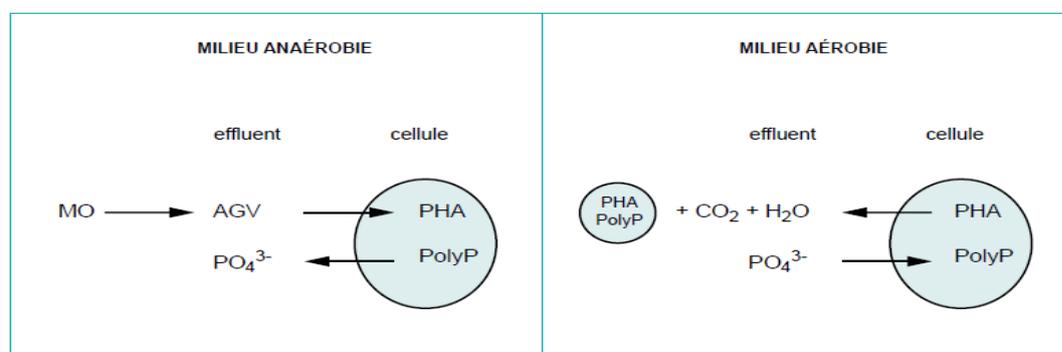


Figure I.5 : Accumulation intracellulaire de la matière organique en anaérobiose et de polyphosphates en aérobie, (ITP, 1996)

A contrario, en milieu aérobie ces bactéries deviennent déphosphatantes. Elles consomment les phosphates contenus dans le milieu pour reconstituer leurs réserves en polyphosphates. Pendant ce temps, ces bactéries conservent leurs stocks de PHA afin d'éviter de rentrer en compétition avec d'autres bactéries, qui seraient à la recherche de substrat carboné nécessaire à leur métabolisme. Cette absorption du phosphore dans cette phase aérobie, se trouve être beaucoup plus importante que le relargage (Comeau et al., 1986 ; GLS, 2006 b).

Ainsi, par une succession de phases anaérobie-aérobie, une accumulation progressive du phosphore dans ces micro-organismes jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 10% de leur poids sec est obtenu (Comeau et al., 1986). Par soutirage de la biomasse le phosphore est éliminé du milieu. Toutefois, en milieu anaérobie la présence de bactéries dénitrifiantes, grandes consommatrices des Acides Gras Volatils privent les bactéries déphosphatantes de cette matière nécessaire pour la constitution de leur stock en carbone ; ce qui défavorise la déphosphatation (ITP, 1996 ; GLS, 2006 b).

L'inconvénient majeur de la déphosphatation biologique est la délicatesse de la mise en œuvre autant que les rendements obtenus qui oscillent entre 50 et 70% ne sont pas aussi élevé (Rejsek, 2002 ; Deronzier, 2004). Un procédé mixte de déphosphatation combinant le procédé biologique et la précipitation chimique permet d'améliorer ce rendement (Deronzier, 2004 ; GLS, 2006 b).

I.5.3./ DECADMIATION

1.5.3-1) Traitement physico-chimique

Ce type de traitement concerne la précipitation chimique, la coagulation-floculation-décantation, les procédés membranaires, les échanges cationiques et l'utilisation des filtres ; (Degremont, 1991).

1.5.3-1-1) Précipitation chimique

Le cadmium est précipité sous forme d'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ou de sulfures (CdS), respectivement en présence de chaux (CaO) ou de sulfure de zinc (ZnS), à un pH correspondant à la solubilité minimale situé entre 7,5 et 12 ; (Levesque, 1979 ; Degremont, 1991 ; Metcalf & Eddy, 2002). Par ce procédé, en utilisant de la chaux, Cousin et al. (1980) ont pu éliminer 98% de cadmium d'une eau synthétique à pH compris entre 8,5 et 11,3.

Ce procédé d'élimination devient toutefois difficile à mener dès lors que l'effluent contient plusieurs métaux, puisqu'il faut ajuster le pH de précipitation à chacun d'eux.

L'étude menée par exemple par Semerjian et al. (2003), sur une eau usée réelle contenant divers métaux, a permis de constater une réduction du taux d'élimination en cadmium à 82,4% après précipitation chimique à la chaux.

Le procédé est aussi inefficace en présence de matière organique et d'agent complexant comme les ions cyanures (Levesque, 1979). Une préchloration permet d'y apporter une amélioration.

La précipitation des ions cadmium et nickel inhibe fortement la nitrification de l'ammoniac (NH₃) lors du traitement biologique (Metcalf & Eddy, 2002). Pour cette raison, l'élimination des métaux lourds en général, s'effectue sur les effluents avant leur arrivée en station d'épuration, (You et al., 2009).

Le coût des réactifs ainsi que la gestion des boues formées font partis des inconvénients de cette méthode.

1.5.3-1-2) Coagulation- floculation

Le coagulant ajouté à l'eau a pour rôle de transformer les métaux lourds dissout dans l'eau en composés insolubles qui précipiteront. Le procédé de décantation ou de filtration permet d'achever le traitement.

La coagulation par les sels d'aluminium et de fer élimine très bien l'argent, le chrome(III) et l'étain ; la teneur en plomb, en vanadium et en mercure est abaissée de 50 à 90 % ; le cuivre, le cadmium, le zinc, le nickel et le baryum sont mal éliminés (Degremont, 1991). Cousin et al. (1980), en utilisant du sulfate d'aluminium n'ont pu obtenir que 40% d'élimination de cadmium.

1.5.3-1-3) Echange d'ions

Les zéolites , les résines échangeuses de cations et les hydroxyapatites sont cités dans la littérature pour l'efficacité de leur fixation des métaux lourds (Zamzow et al., 1990; Xu & Schwartz, 1994; OIE, 2000).

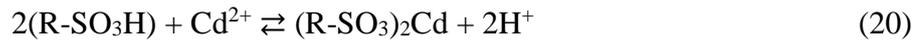
- Une zéolithe, ou zéolite, est un cristal formé d'un squelette microporeux d'aluminosilicate, dont les espaces vides connectés sont initialement occupés par des molécules d'eau et des cations faiblement liés qui leur permet une facilité d'échange cationique.

Les zéolites sont utilisées dans l'industrie comme échangeurs de cations ou aussi comme adsorbants (Renaud et al., 1980 ; Zamzow et al., 1990). La clinoptilolite est la zéolite d'origine volcanique, citée dans le cas de la fixation des ions cadmium en termes d'échange d'ions. L'ordre d'affinité de la clinoptilolite pour les métaux est selon Zamzow et al. (1990) :

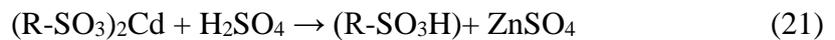
Pb > Cd > Cs > Cu(II) > Co (III) > Cr (III) > Zn > Ni(II) > Hg (III)

- Les résines utilisées sont de type hydrogène, c'est-à-dire des résines qui assurent la permutation des ions H⁺ (OIE, 2000). Parmi elles, il existe des résines échangeuses de cations faiblement acides (RCOOH) et d'autres fortement acide (RSO₃H).

Dans l'échange, l'hydrogène est remplacé par l'ion cadmium selon l'équation (20) ; (Harcheb, 2014).



Après saturation, la régénération est réalisée en milieu acide en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique ; réaction (21) :



- Les hydroxyapatites, de formule Ca₅(PO₄)₃(OH), possèdent des sites qui permettent des réactions d'échange de cation ou d'anion (Xu et al., 1994 ; Marchat, 2005).

Le mécanisme de piégeage du cadmium par l'hydroxyapatite par adsorption ou complexation ou coprécipitation, n'a pas encore connu d'uniformité au niveau des chercheurs (Marchat, 2005). Le solide supposé être formé est une hydroxyapatite calcocadmique de formule Ca_{10-x}Cd_x(PO₄)₆(OH)₂ ; (Middelburg & Comans, 1991 ; Valsami-Jones et al., 1998).

Les rendements obtenus par le traitement par échange ionique avoisinent 95% (Danel, 2019). La difficulté de régénération des échangeuses d'ions ainsi que la gestion des éluas et le coût de ce processus rendent cette méthode difficile à appliquer.

1.5.3-1-4) Procédés membranaires et électrochimiques

La séparation par les membranes s'effectue au moyen des procédés membranaires classiques (osmose inverse, nanofiltration, etc.) ou électrochimique (électrodialyse) ; (Degremont, 1991). Tous ces procédés permettent d'extraire et de concentrer la pollution ionisée, lors du traitement de l'eau. Ils peuvent constituer un intérêt économique dans le cas d'une valorisation des métaux concentrés après traitement. Le coût élevé des installations constitue un inconvénient majeur de ce procédé (Danel, 2019).

1.5.3-2) Traitement biologique

Les procédés biologiques sont basés sur la capacité de certains microorganismes ou substances biologiques à accumuler les ions métalliques (Gourdon & Sofer, 1991 ; Gagnon et al., 1999). Ces procédés appelés bioaccumulation ou biosorption constituent une alternative des procédés physico chimiques d'élimination des métaux. Les espèces biologiques souvent cités dans la littérature sont les bactéries (Odokuma & Abah, 2003), les algues (Ammour et al,

1991), les champignons (Davranche et al., 2009), les mousses aquatiques (Gagnon et al., 1999), la chitine obtenue à partir de carapace de crabes et son dérivé désacétylé, le chitosane (Lansari, 2017), la phytoremédiation (Moudouma, 2010 ; Mahunon, 2019) ou même les boues des stations d'épuration (Gourdon, 1991).

Deux mécanismes sont souvent présentés à cet effet (Férard, 1986 ; Gourdon, 1991) :

- un mécanisme passif correspondant à l'adsorption sur des sites d'accueil dont dispose le microorganisme
- et un mécanisme métabolique auquel correspond l'absorption des ions dans la cellule du microorganisme.

L'une des difficultés de ce procédé réside justement à ce niveau. Férard (1986) a indiqué que, même avec moins de 5% d'absorption intracellulaire de cadmium, toxique, le microorganisme peut connaître de graves altérations physiologiques. Un taux de mortalité plus important d'algues mis en contact avec une eau cadmiée a été rapporté par Ammour et al (2011), comparativement à une eau qui ne contenait que des ions zinc.

Ainsi, si le procédé biologique peut s'avérer intéressant pour l'enlèvement de certains métaux (Cu^{2+} , Zn^{2+}) à cause du rôle indispensable que ces derniers représentent pour le microorganisme, il n'en est pas de même des ions cadmium et des métaux lourds en général, connus pour leur toxicité (plomb, mercure...) ; (Ammour, 2011 ; Sancey, 2011).

L'autre problème concerne le coût de la mise en œuvre de cette technique ainsi que la gestion des boues qu'elle génère (Gourdon, 1991 ; Sancey, 2011).

I.5.4./ UTILISATION DE L'ADSORPTION DANS LA DEPOLLUTION

Les techniques de traitement présentées précédemment ont montré leur efficacité pour la dépollution des ions étudiés. Cependant, à cause du coût de leurs mises en œuvre et des boues qu'elles génèrent, la recherche d'une méthode performante et moins onéreuse demeure toujours un défi pour le monde de la recherche.

De ce point de vue, l'adsorption apparaît intéressante du fait de la simplicité de sa mise en œuvre et la possibilité qu'elle offre de régénérer l'adsorbant après désorption (Mahmud et al., 2016; Sayed & Burham, 2017). En outre, l'adsorption permet l'élimination de plusieurs polluants à la fois. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé à cet effet, mais le coût de sa préparation joue en sa défaveur (Errais, 2011)).

Dans ce contexte, des matériaux d'origine naturelle, telles que l'argile, les sédiments, les sciures de bois..., sont employés de plus en plus par plusieurs chercheurs pour effectuer la dépollution (Emma, 2011 ; Mahmud et al., 2016 ; Sayed et Burham, 2017 ; Messai, 2019).

Notre intérêt s'est porté sur l'argile en raison de son abondance et sa relative facilité d'accès, mais aussi pour ses performances d'élimination des ions, tel que rapporté par la littérature.

Youcef & Achour (2005) ont testé l'efficacité de trois méthodes différentes pour l'élimination des ions phosphates à savoir : la précipitation chimique à la chaux, la coagulation floculation au sulfate d'aluminium et l'adsorption sur une argile en utilisant de la bentonite. Ils se sont rendu compte que les meilleurs rendements étaient obtenus avec l'argile, et surtout lorsque celle-ci a été activée. Un taux d'adsorption de 95% a été ainsi obtenu après 27h d'essai.

M'leyeh et al., (2002) ont rapporté une étude montrant le rôle d'écran joué par les argiles dans la migration des métaux lourds (Cd, Zn, Pb) dans les sous-sols en dessous des différents sites de décharge. Ils ont signalé que ces métaux ont été totalement retenus à une profondeur d'une trentaine de centimètres (36 cm) en dessous de la limite argiles-déchets pour les sites ayant 40 à 50% d'argile.

Ouakouak (2017) a montré la capacité d'une bentonite à éliminer les ions nitrate. Il a constaté une augmentation du taux d'abattement de 14,5% à 20% après activation acide.

En conclusion partielle, ce chapitre aura montré la nécessité de trouver une méthode de traitement des eaux usées peu onéreuse, vu que les ressources en eau superficielle sont limitées et qu'il existe une partie de la population mondiale qui vit sans avoir accès à l'eau salubre (U.N. Water, 2017). L'argile que nous utilisons ici comme une alternative à cet effet, est présenté dans le chapitre à venir, en insistant sur le traitement qu'elle subira pour l'atteinte de cet objectif.

CHAPITRE II : ARGILES ET MINÉRAUX ARGILEUX

Ce chapitre a pour objet de présenter les minéraux argileux, responsables de certaines propriétés des argiles. Un accent sera mis sur leur structure, leur classification et leur propriétés texturales et adsorbantes. Il sera en dernier lieu présenté l'activation acide comme technique pour éliminer les impuretés, accroître leurs proportions de minéraux argileux et aussi améliorer leurs capacités d'adsorption.

II.1./ ARGILES

L'argile désigne une roche composée principalement de silicates d'aluminium en feuillets plus ou moins hydratés appelée phyllosilicates d'aluminium ou aluminosilicates dont les particules ont une taille inférieure à 2 μm (Caillère et al., 1982). Cette fraction de minéraux spécifiques dits argileux donne à l'argile une plasticité dans l'état humide due à cette structure lamellaire et un durcissement après séchage ou cuisson (Atterberg, 1911 ; Le Chatelier, 1914).

Les argiles renferment aussi d'autres minéraux associés, de petites tailles, n'induisant aucune plasticité et qui constituent les impuretés dans le cas de ce présent mémoire, au sens qu'ils ne contribuent pas à l'adsorption. Les plus fréquents parmi eux sont la silice libre sous forme de quartz ou de cristobalite, les silicates non phylliteux, les oxydes hydratés de fer telles que la magnétite, les carbonates tels que la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ et les matières organiques (Caillère et al., 1982).

Ce sont surtout les minéraux argileux qui jouent un rôle important dans les propriétés physiques et chimiques des argiles (Caner, 2011). Ces propriétés sont essentiellement dues à :

- l'importance des surfaces de contact qu'elles offrent ;
- la présence des charges électriques sur cette surface ;
- l'échangeabilité des cations interfoliaires ;
- leur plasticité ;
- leur capacité d'adsorption et de gonflement ;
- leur faible perméabilité et leur durcissement à la cuisson (Bouras 2003 ; Bentahar, 2016).

Pour ces raisons, les argiles sont utilisées dans différents domaines tels que le génie civil, la céramique, l'art, le cosmétique, la pharmacie, la dépollution des eaux etc. Le paragraphe suivant traitera des minéraux argileux en présentant leur structure, classification et propriété.

II.2./ MINÉRAUX ARGILEUX

II.2.1./ STRUCTURE

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de lamelles dû à l'empilement de feuillets élémentaires (Caillère et al., 1982). Chaque feuillet résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O^{2-} , OH^-), faisant apparaître des sites tétraédriques ou octaédriques notés respectivement «T» ou «O» (Caillère et al., 1982 ; Bouna, 2012) ; figure I.6.

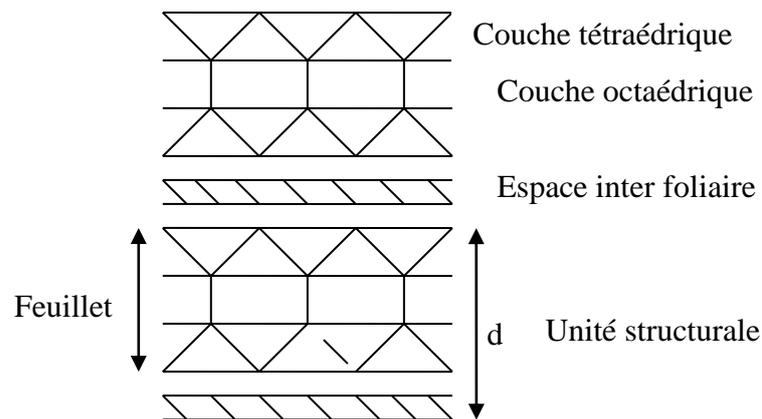


Figure I.6 : Représentation schématique d'une structure de minéraux argileux : notion de feuillet, interfeuillet, distance basale d (Caillère et al, 1982)

L'occupation des sites octaédriques emmène à distinguer deux types de phyllosilicates (Bailey, 1988). Ainsi, lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par un ion métallique trivalent, la structure est dite dioctaédrique. Celle-ci est dite trioctaédrique quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques divalents.

Chaque tétraèdre est formé d'un ion silicium (Si^{4+}) au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. Dans cette structuration, l'ion silicium Si^{4+} est parfois substitués par les cations Al^{3+} et Fe^{3+} . Les octaèdres sont formés à partir d'un cation trivalent (Al^{3+}) ou divalent (Mg^{2+}) au centre, et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles

dispersés aux sommets de l'édifice. L'ion Al^{3+} peut être substitué par Fe^{3+} ou Mg^{2+} et, Mg^{2+} , par Fe^{2+} ou Li^+ .

L'espace interfoliaire est celle entre deux feuillets. Celui-ci peut être vide ou contenir, suite aux substitutions isomorphiques, des cations compensateurs hydratés ou non aussi appelés cations interfoliaires. Cet espace peut aussi contenir des groupes hydroxylés ou des couches d'hydroxydes. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire constitue l'unité structurale qui s'étend sur une distance appelée distance basale ou distance interréticulaire ou aussi épaisseur du feuillet, notée d (figures I.6 et I.7).

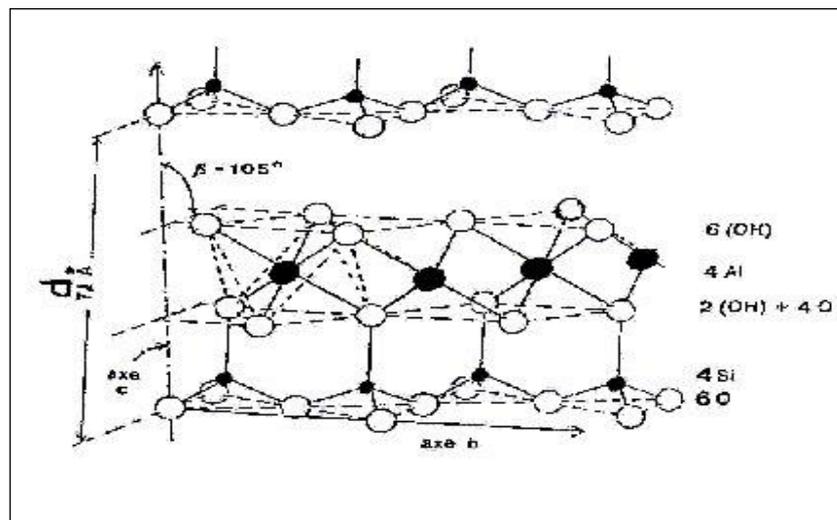


Figure I.7 : Structure réelle. Exemple d'un minéral de type 1 : 1 (Castelein 2000)

II.2.2./ CLASSIFICATION

Il existe différentes classifications des minéraux argileux. La plus classique est basée sur l'épaisseur d , de l'unité structurale et la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques dans le feuillet (Friedrich, 1985). L'empilement peut concerner des feuillets identiques dans le cas des espèces simples ou des feuillets différents dans le cas des interstratifiées et des fibreuse. La valeur de la charge permanente du feuillet sert aussi de critère. (Brindley & Brown, 1980; Meunier, 2005 ; Rossman & Carel, 2002). Le classement selon la distance basale, le plus développé dans ce manuscrit, distingue trois groupes (Jozza, 2003) : les minéraux à 7\AA , 10\AA et 14\AA .

II.2.2.1) Minéraux à 7\AA ou minéraux de type 1 : 1 (T-O)

Ces minéraux contiennent des feuillets successifs constitués d'une couche tétraédrique surplombant une couche octaédrique. Ils présentent typiquement une taille de 7\AA (TO + espace interfoliaire). La kaolinite de formule $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$, en est l'exemple (figure I.8 ci-

dessus). Elle est donc constituée de quatre (4) atomes de silicium (Si) de charge 4^+ , quatre (4) atomes d'aluminium (Al) de charge 3^+ , dix-huit (18) atomes d'oxygène de charge 2^- et huit (8) atomes d'hydrogène de charge positive. La charge globale permanente est :

$$(4 \times 4) + (4 \times 3) + [18 \times (-2)] + (8 \times 1) = 0$$

Les minéraux de type 1 :1 sont donc caractérisés par un feuillet électriquement neutre et ne présenteront pas de cations interfoliaires. Les substitutions y sont très limitées, voire impossible (Jepson & Rowse, 1975). La cohésion des couches élémentaires y est assurée par les forces (assez faibles) de Van Der Waals et des liaisons hydrogènes (Bouras, 2003).

II.2.2.2 Minéraux à 10\AA ou minéraux de type 2 :1 (T-O-T)

Ici, chaque feuillet est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique ; la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première ; (figure I.8).

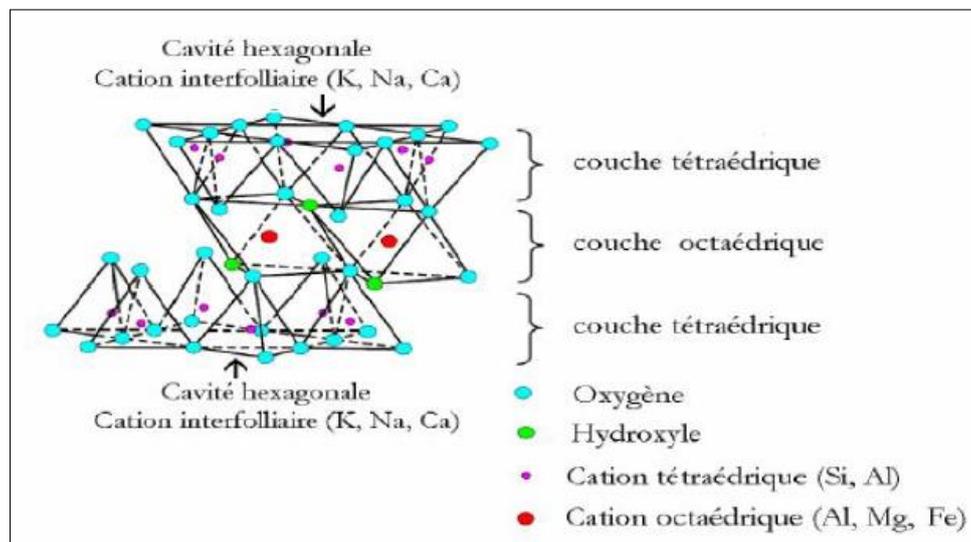


Figure I.8 : Représentation schématique d'un minéral de type 2:1 (Daas, 2015)

L'épaisseur de l'unité structurale est fonction des substitutions isomorphiques. Celle-ci dépend donc de la charge et l'hydratation éventuelle des ions compensateurs (Kpangni et al., 2008). Les smectiques (montmorillonite, hectorite), illite, vermiculite et micas font partie de ce groupe. Ce sont ces ions compensateurs qui assurent le lien entre les feuillets :

- Dans le cas d'une montmorillonite de formule $(\text{Na})_{0,6}(\text{Al}_{3,4}, \text{Mg}_{0,6})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, le bilan de charge, sans tenir compte du sodium fait apparaître une charge structurale négative (-0,6) :

$$(8 \times 4) + (3,4 \times 3) + (0,6 \times 2) + [20 \times (-2)] + [4 \times (-1)] = -0,6$$

Ce déficit est comblé par l'incorporation de 0.6 cation monovalent comme le sodium, ou 0.3 cations divalent tel que le calcium.

- Dans le cas de l'illite de formule $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, la charge est plus forte (-1) : $(3 \times 4) + (3 \times 3) + [10 \times (-2)] + [2 \times (-1)] = -1$

Ce déficit est comblé par l'ion potassium dans l'espace interfoliaire.

En réalité, la charge négative permanente des montmorillonites varie en valeur absolue de 0,2 à 0,6. Celle de la vermiculite oscille entre 0,6 et 0,9 et celle de l'illite, autour de 0,9 (Decarreau, 1990). La muscovite qui est du mica, a une charge d'environ +1, et les micas tels que la margarite ont une charge pouvant atteindre +2.

Comme indiqué précédemment, la distance de base est influencée par la présence de ces charges et l'hydratation des ions interfoliaires. Ainsi, pour une structure de type 2 : 1 de charge nulle, sans cation dans l'espace interfeuillet, comme la pyrophyllite ou le talc, la distance d varie entre 9,1 et 9,4 Å.

Lorsque le défaut de charge est élevé, tel dans le cas de l'illite ou du mica, le cation compensateur n'est pas hydraté et la distance d varie entre 9,6 et 10,1. Toutefois, si la charge est moyenne telle dans le cas de la smectite ou la vermiculite, les cations interfoliaires peuvent être hydratés et provoquer une augmentation de la distance caractéristique d de 10 à 18 Å. Cela s'explique par les charges faibles ou moyennes de ces minéraux selon Bouras (2003). Selon lui la présence des cations interfoliaires de charges variables induit une attraction entre feuillets, plus faibles en favorisant la pénétration des molécules d'eau entre les feuillets qui contribuent à les écarter.

II.2.2.3 Minéraux à 14Å ou minéraux de type 2 : 1 (T-O-T) avec couche octaédrique en interfeuillet

Ces minéraux, anciennement appelés minéraux de type 2 : 1 : 1 ou T-O-T-O (AIPEA, 1996), sont constitués d'une alternance de feuillets T-O-T et d'une couche octaédrique interfoliaire. Contrairement aux minéraux de type 2 : 1, l'espace interfoliaire n'est pas occupé par des ions compensateurs mais plutôt par une couche octaédrique d'hydroxyde chargée positivement et qui neutralise la charge structurale négative. L'équidistance caractéristique est de 14 Å ; auquel correspond le groupe de la chlorite.

Le tableau I.2, donne plus de détails sur la classification de ces phyllosilicates en fonction de la distance basale, du type de feuillet, de la charge structurale et des deux possibilités d'occupation des sites octaédriques (Decarreau, 1990).

Tableau I.2 : Classification des minéraux argileux (Decarreau, 1990)

Minéraux de type 1 :1	Minéraux dioctaédrique	Minéraux trioctaédrique
Charge électrique du feuillet ≈ 0 1T + 1O + Esp. Int. = 7Å	Famille des KAOLINITES (Kaolinite, dickite, nacrite)	Famille des SERPENTINES (Amesite, berthiérine, chrysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite)
Minéraux de type 2 :1	Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques
Charge électrique du feuillet : 0,2– 0,6 1T + 1O + 1T + Esp. Int. = 10→18Å Esp. Int. : cations ± hydratés (Ca, Na)	Famille SMECTITES DIOCTAEDRIQUE Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	Famille des SMECTITES TRIOCTAEDRIQUES Mg : saponite, stevensite, hectorite.
Charge électrique du feuillet : 0,6– 0,9 1T + 1O + 1T + Esp. Int. = 10→15Å Esp. Int. : cations ± hydratés (Ca, Na)		VERMICULITES
Charge électrique du feuillet : $\approx 0,9$ 1T + 1O + 1T + Esp. Int. = 10Å Esp. Int. : cations non hydratés (K)	ILLITE, GLAUCONITE	
Charge électrique du feuillet ≈ 1 1T + 1O + 1T + Esp. Int. $\approx 10\text{Å}$ Esp. Int. : cations non hydratés (K, Na)	MICAS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICAS Mg-Fe : biotite, lépidolite, phlogopite
Charge électrique du feuillet ≈ 2 1T + 1O + 1T + Esp. Int. $\approx 10\text{Å}$ Esp. Int. : cations non hydratés (Ca)	MICAS DURS Al : margarite, clintonite	
Charge électrique du feuillet : variable 1T + 1O + 1T + 1O (Esp. Int.) = 14Å Esp. Int. : feuillets octaédriques (type brucite ou gibbsite)	CHLORITES DIOCTAEDRIQUES dombassite CHLORITES DITRIOCTAEDRIQUES Cookeite sудоite	CHLORITES TRIOCTAEDRIQUES Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, clinochlore, thuringite, ripidolite, spheridanite

T : couche tétraédrique ; **O** : couche octaédrique ; **Esp. Int.** : Espace interfoliaire

Une autre classification, basée sur le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, répartit les minéraux argileux en trois grandes familles à savoir :

- les phylliteux de type 1 :1 et 2 :1 rencontrés précédemment ;
- les interstratifiés qui sont des minéraux résultant de l'empilement régulier ou irrégulier de minéraux argileux appartenant aux trois premiers groupes ci-dessus. L'épaisseur du feuillet est variable ;
- les fibreux, qui sont des espèces à pseudo-feuillets ou en briques creuses dont le faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet comme dans le cas de la sépiolite.

II.2.3./ PROPRIETES

Les phyllosilicates possèdent plusieurs propriétés qui leur confèrent un grand intérêt dans plusieurs domaines d'activités. L'on pourrait citer entre autres, leur capacité de gonflement, leur charge de surface, leur surface spécifique, leur porosité, leur capacité d'échange contribuent toutes à influencer leur capacité d'adsorption.

II.2.3.1) Gonflement

Le gonflement est la propriété des phyllosilicates à former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécules d'eau ou organiques ou des ions hydratés dans leurs espaces interfoliaires. Le degré de gonflement, d'hydratation ou d'expansion varie d'une famille argileuse à une autre (Velde, 1995 ; Tessier, 1984).

Ainsi, les minéraux argileux de type 1 :1 (T- O) telle que la kaolinite, n'ont pas de charges sur la surface basale ; le feuillet étant électriquement neutre. La couche tétraédrique est totalement occupée par le cation Si^{4+} et la couche octaédrique, quant à elle, totalement occupée par les cations Al^{3+} ou Mg^{2+} . Une substitution au sein d'une couche donnée, induit toujours une compensation par la substitution dans l'autre couche. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue (Moore & Reynolds, 1997). Cette propriété particulière rend les argiles T-O stable et leur structure, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau. Elles n'ont donc aucune capacité à gonfler.

Dans le cas des minéraux argileux de type 2 :1 (T-O-T), la nature des cations compensateurs joue un rôle important sur le gonflement. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant : $\text{K}^+ < \text{Fe}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{H}^+$ (Bultel, 2001) en raison du fait que le rayon ionique à l'état hydraté est d'autant plus grand que l'atome d'origine est petit (Pelloux et al., 1971). Cela explique la différence fondamentale existant entre la montmorillonite (smectite) et l'illite (mica). Elles sont toutes deux des minéraux de type 2 :1 ; mais l'espace interfoliaire

est plus grand pour la montmorillonite que pour l'illite où ce sont des ions potassium K^+ , qui y sont solidement insérés, empêchant par conséquent tout gonflement de cette argile au contact de l'eau. Pour ces raisons, la montmorillonite (smectite) est dite « argile gonflante » quand la kaolinite et l'illite sont appelées « argile non-gonflante ».

II.2.3.2) Charge de surface

Lorsqu'elles sont mises en suspension dans l'eau, les particules argileuses développent des charges électriques de surface. Ces charges sont définies en termes de charge permanente ou charge de surface basale d'une part, et d'autre part, en charge variable, aussi appelée charge de surfaces latérales (Errais, 2011).

II.2.3.2-1) Charge de surface basale : Charge permanente

Cette charge est due aux substitutions isomorphiques qui crée des lacunes à l'intérieur du réseau. Elle est indépendante du pH du milieu. Cette charge permanente, généralement négative est compensée par l'insertion de cations compensateurs tels que K^+ , Na^+ , Ca^{2+} dans les espaces interfoliaires. Ces substitutions isomorphiques n'existent pas dans la kaolinite où, l'équilibre des charges du motif est assuré de la couche tétraédrique à la couche octaédrique par la séquence $6O-4Si-4O ; 2OH-4Al-6OH$. Pour un tel motif, l'on observe à la surface de base octaédrique autant de charges positives que de charges négatives à la surface de bases tétraédriques, induisant une charge permanente nulle à la kaolinite.

Les figures ci-dessous montrent dans le cas des deux types d'argile 1 : 1 (figure I.9.a) et 2 : 1 (figure I.9.b), la position de ces charges basales (Caillère et al., 1982).

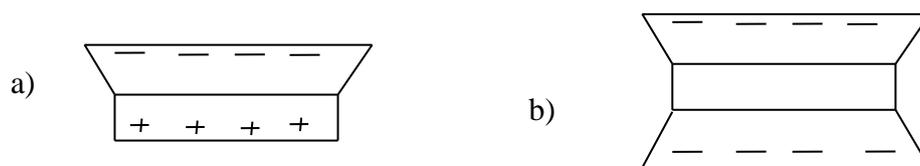


Figure I.9 : Charge structurale permanente des minéraux argileux : a) pour le type 1 : 1 kaolinite ; b) type 2 : 1 smectite ou illite (Caillère et al., 1982)

II.2.3.2-2) Charge de surface latérale : Charge variable

La structure cristalline d'un minéral idéal à savoir sans substitution, serait caractérisée par l'électroneutralité relevant d'un équilibre entre les anions O^{2-} et OH^- , et les ions Si^{4+} en configuration tétraédrique, et Al^{3+} en configuration octaédrique comme signalé précédemment pour la kaolinite. Toute interruption du réseau cristallin sur les faces de l'argile, appelées

liaisons rompues (figure I.10), fera apparaître des valences non satisfaites telles que $\equiv\text{SiO}^-$, $^+\text{Al-OH}$ et $\text{O}^-\text{Si-O}$ en bordure de feuillets (Assifaoui, 2002).

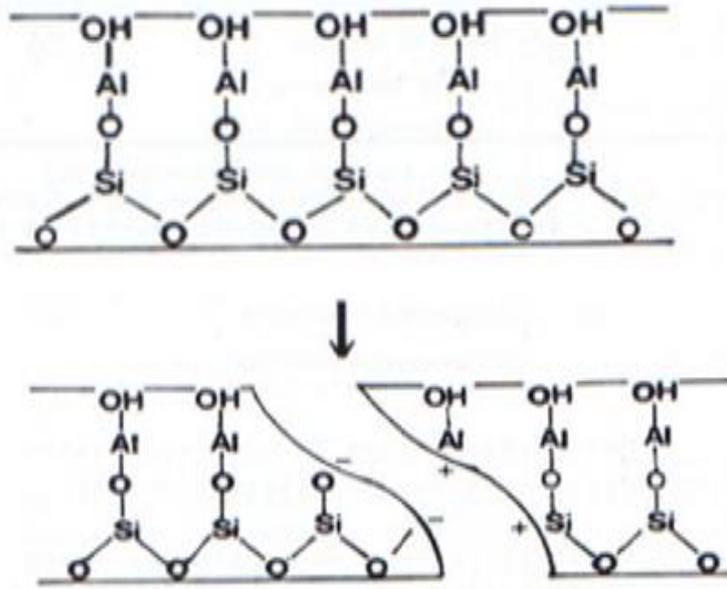


Figure I.10 : Mécanisme de formation des charges de surfaces latérales des minéraux argileux (Assifaoui, 2002)

La compensation de ces valences, peut être réalisée avec des cations ou des anions présents en solution ou avec des molécules de solvant (Samaké, 2008). Ces deux types de charge (structurale et de bordure) vont influencer la capacité d'échange de ces minéraux argileux.

II.2.3.3) Capacité d'échange d'ions

On distingue deux types de capacité d'échange d'ions à savoir : la capacité d'échange cationique (CEC) qui concerne la fixation de cations par le sol, et la capacité d'échange anionique (CEA) pour les anions que fixe le sol (Caillère et al., 1982).

La capacité d'échange cationique (CEC) se définit comme le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes de minéral calciné. Elle s'exprime en milliéquivalent /100g d'argile calcinée (Caillère et al., 1982).

Cette capacité d'échange est influencée par les charges de surface dues aux substitutions isomorphiques et les charges de bordure dues aux liaisons rompues des minéraux argileux (Grim, 1930). C'est ainsi que la kaolinite, ne disposant que de charges variables, présentera une CEC faible (Tableau I.3). Il en est de même de l'illite. Les smectites par contre,

mettant en jeu à la fois les charges variables de bordures et les charges de surface ont une CEC plus grande (Bouna, 2012).

La capacité d'échange anionique représente la quantité d'anions retenus par les constituants solides du sol et susceptibles d'être échangés avec d'autres anions.

Elle dépend de la quantité de charges électriques positives portée par les surfaces des constituants solides, et donc de leur nature, ainsi que des caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, nature des ions...) ; (Caillère et al., 1982).

Tout comme la CEC, elle s'exprime en milliéquivalent pour 100g d'argile (mécq/100g). Les valeurs de CEA de quelques minéraux argileux présentées au tableau I.3, montrent que très peu d'entre eux en possèdent. La montmorillonite a la plus grande valeur de CEA., suivi de la kaolinite et de la vermiculite ; l'illite n'en possédant pas. Le tableau I.3 donne également la CEA des principales familles argileuses.

Tableau I.3 : Valeurs de capacité d'échange d'ions des différents types de minéraux argileux (Caillère et al., 1989)

Minéral	Capacité d'échange moyenne (mécq/100g)	
	cationique	anionique
Kaolinite	3 à 15	7 à 20
Halloysite	5 à 10	
Montmorillonite	80 à 150	23 à 40
Hectorite	44	
Attapulgite	20	
Illite	10 à 40	
Vermiculite	100 à 150	4
Chlorite	10 à 40	
Sépiolite	20 30	

II.2.3.4) Surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface spécifique importante (Velde, 1995). La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire (figure I.11), (Eslinger & Peaver, 1988).

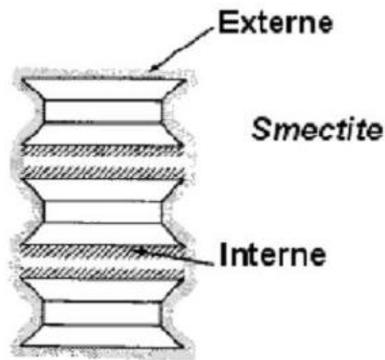


Figure I.11 : Surfaces interne et externe d'une particule argileuse (smectite) ; (Eslinger & Peaver, 1988)

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. La méthode Brauner, Emet et Teller (BET) basée sur l'adsorption du diazote et celle du bleu de méthylène (Gherardi, 1998) sont celles qui permettent cette détermination. La littérature présente la smectite comme étant le minéral argileux qui développe les surfaces spécifiques les plus élevées par comparaison aux autres classes de minéraux argileux ; ce qu'elle doit à sa surface interne (Tableau I.4), (Eslinger & Peaver, 1988 ; Decarreau, 1990).

Tableau I.4 : Surface spécifique des minéraux argileux (Decarreau, 1990)

Argile	Surface spécifique (m ² /g)		
	<i>Interne</i>	<i>Externe</i>	<i>Totale</i>
<i>Smectite</i>	750	50	800
<i>Vermiculite</i>	750	< 1	750
<i>Chlorite</i>	0	15	15
<i>Kaolinite</i>	0	15	15
<i>Illite</i>	5	25	30

II.2.3.5) Porosité

La phase solide d'un minéral argileux peut-être décrite à partir de trois unités structurales que sont le feuillet, la particule et l'agrégat, (figure I.12) ; (Le Pluart, 2002) :

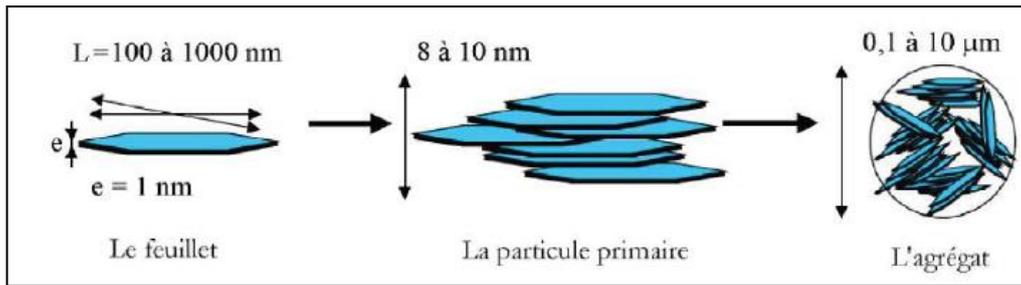


Figure I.12 : Structure multi-échelle d'une smectite (exemple de la montmorillonite (Velde, 1995)

Le feuillet tel que décrit plus haut représente l'unité structurale de base du minéral argileux. Il permet de définir le type auquel celui-ci appartient ainsi que ses propriétés physico-chimiques.

La particule primaire est constituée de quelques feuillets identiques (cinq à dix) empilés parallèlement à leurs plans de base et maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions interfoliaires et les feuillets (Mathieu-Sicaud et al., 1951). Elle correspond généralement en moyenne à une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Sa taille demeure à peu près constante.

L'agrégat est quant à lui un ensemble de particules primaires d'orientation isotropique (dans toutes les directions de l'espace). La taille des agrégats, plus grande, varie de 0.1 à 10 microns (Bouna, 2012).

Ces unités structurales induisent trois types d'espaces poreux (intra-particulaire, inter-particulaires et inter-agrégats), qui influenceront l'accessibilité de l'adsorbât à la surface contact de l'argile afin d'y être adsorber ; (Touret et al., 1990) ; (figure I.13).

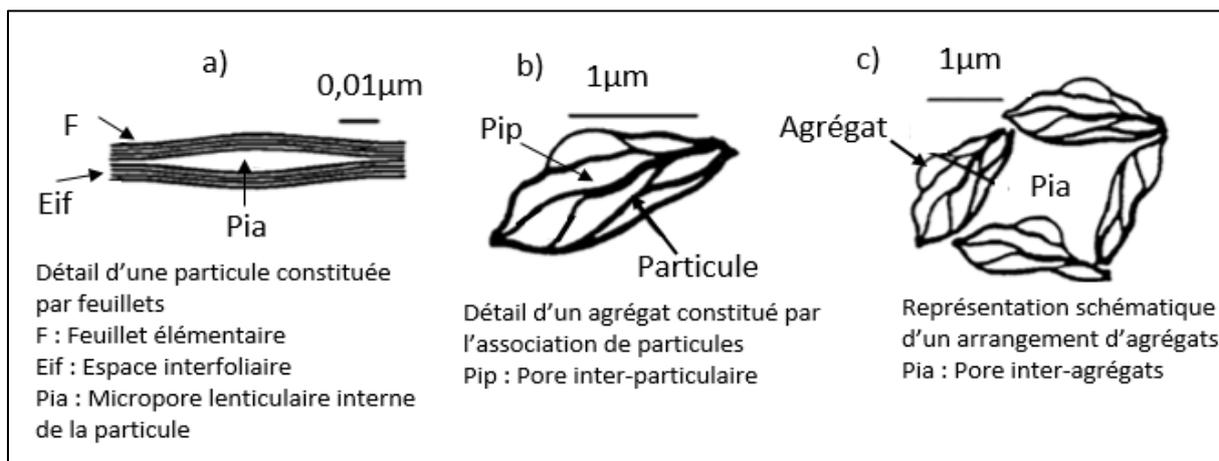


Figure I.13 : Les trois types d'espaces poreux (Touret et al., 1990)

La porosité intra-particulaire (figure I.13-a) correspond à l'espace qui existe entre deux feuillets dans un empilement d'une particule primaire. Cet espace est généralement

occupé par les couches d'eau adsorbée par des cations échangeables ; et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm. Cette porosité, propre aux argiles gonflantes (smectite) est favorisée par un désordre dans l'empilement des feuillets successifs.

La porosité inter-particulaire (figure I.13-b) correspond au vide entre les particules primaires formant un agrégat. Elle est susceptible de diminuer pour atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées (Pusch, 1982). La taille du pore formé varie de 2 et 50 nm (Caillère et al., 1982).

La porosité inter-agrégats (figure I.13-c) est analogue à la porosité inter-particulaire à la différence qu'elle est formée par l'espace laissé libre par le rassemblement de plusieurs agrégats. La porosité inter-agrégats est de plus grande taille ; au-dessus de 50 nm.

Cette classification des pores rejoint celle proposée par Dubinin (1971) et, qui est adopté depuis lors, par l'AIPEA ; (Zdravkov, 2007). Celle-ci fait correspondre la porosité intra-particulaire à la microporosité, la porosité interparticulaire à la mesoporosité et la porosité inter-agrégats à la macroporosité.

La surface spécifique et la porosité qui constituent les propriétés texturales de l'argile sont déterminées à partir de l'étude de l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77K.

Pour cet adsorbat, les différentes classes de pores sont aussi définies à partir de la pression relative P/P_0 avec P , la pression d'équilibre du gaz et P_0 , sa pression de vapeur saturante à la température d'investigation. Cette investigation conduit à l'établissement d'isotherme qui représente la courbe obtenue par la mesure de la quantité de gaz adsorbé sur la surface du matériau de masse ou de volume connu, en fonction de la pression relative en gaz (P/P_0), et pour une température donnée. L'allure de cet isotherme est présentée à la figure I.14 (Delineau, 1994 ; Kpangni, 2009)

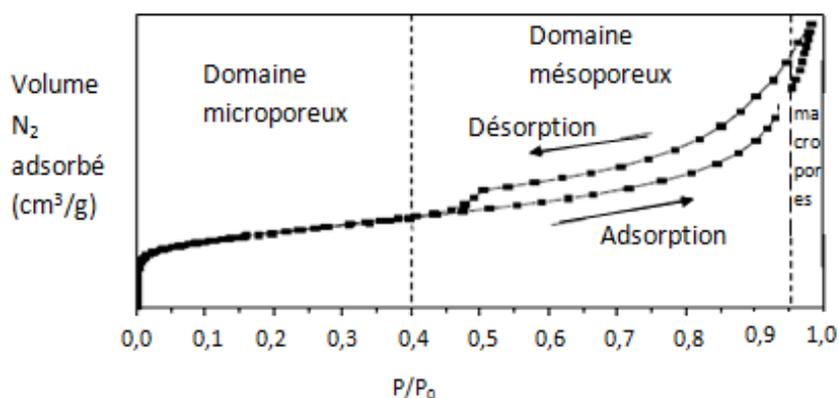


Figure I.14 : Remplissage des différentes classes de pores le long d'un isotherme d'adsorption-désorption d'azote (Delineau, 1994, Kpangni, 2009)

Cette figure traduit le recouvrement progressif du solide par une couche de gaz adsorbé en commençant par les sites les plus actifs (Kpangni, 2009). Les couples de valeurs, volume adsorbé et pression relative, constituent les données de base pour l'étude des propriétés de la texture des adsorbants.

Ainsi, l'isotherme permet d'accéder aux paramètres suivants (Grillet & Rouquerol, 1993 ; Kpangni, 2009) :

- la surface spécifique évaluée à partir de la branche d'adsorption pour les pressions relatives inférieures à 0,25 ou parfois inférieures à 0,3 ;

- la microporosité de l'adsorbant étudiée par comparaison de l'isotherme d'adsorption avec celle d'un solide de référence non poreux bien choisi ;

- la mésoporosité de l'adsorbant identifiée par la branche de désorption de l'isotherme avec la présence d'une hystérèse pour P/P_0 comprise entre 0,4 et 0,98.

Grillet et Rouquerol (1993) présentent une bibliographie décrivant parfaitement les différentes formes d'isothermes d'adsorption, leur signification physique ainsi que les méthodes de mesure de la surface spécifique, de détermination du spectre de mésoporosité et d'évaluation de la microporosité. La répartition des pores présentée au tableau I.5, montre que les micropores induisent à eux seuls la presque totalité de la surface spécifique de l'argile. Les macropores et les mésopores constituent les voies de passages vers les micropores, (Bardot, 1998).

Tableau I.5 : Répartition des pores des adsorbants (Dubinin, 1979 ; Bardot, 1998)

Désignation	Diamètre moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)	Pression relative (P/P ₀)
Micropores	<2	0,2-0,6	400-900	$P/P_0 < 0,4$
Mésopores	2-50	0,02-0,1	20-70	$0,4 < P/P_0 < 0,98$
Macropores	>50	0,2-0,8	0,5-2	$P/P_0 > 0,98$

Le phénomène d'adsorption qui caractérise la fixation d'une molécule de gaz à la surface d'un solide constitue la dernière propriété des argiles à être présentée. Compte tenu de l'importance qu'il représente pour ce travail, il est traité à part au paragraphe II.3 à venir.

II.3./ PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des ions ou molécules en phase gazeuse ou liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants (Sposito, 1981). Les ions

ou molécules adsorbés sont appelés adsorbats et le solide, l'adsorbant. Les minéraux argileux phylliteux présentent deux sites d'adsorption :

- Le premier concerne les sites d'échange présents dans les espaces interfoliaires situés entre les surfaces de base. Les échanges qui y ont lieu traduisent une compétition entre les adsorbats cationiques et les ions compensateurs initialement présents.

- Le second concerne les attractions pouvant avoir lieu entre les adsorbats ioniques (cations ou anions) et les charges de bordures issues des liaisons rompues.

L'identification de l'un ou l'autre de ces deux mécanismes peut être envisagée à partir des raies de base des diffractogrammes des minéraux argileux que renferme l'argile. Les expériences de Wey (1955), Garcia & Parigot (1968), Block et al. (2015), par exemple, montrent que toute adsorption dans l'espace interfoliaire d'une argile gonflante comme la montmorillonite ou une smectite, se traduit par un déplacement de la raie de base (001). Cette dernière subit un déplacement vers les angles faibles, observable sur le diffractogramme et qui traduirait une exfoliation de l'argile. L'autre adsorption sur les sites de bordure, est quant à elle perçue à travers la baisse d'intensité de la raie caractéristique (Djebbar, 2014). Ces deux sites d'adsorption sont indiqués à la figure I.15 (Errais, 2011).

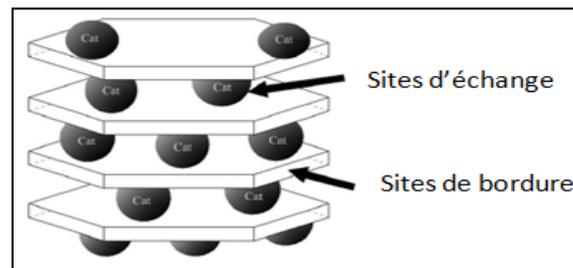


Figure I.15 : Présentation des sites d'adsorption des minéraux argileux phylliteux
(Errais,2011)

II.3.1./ LES DEUX TYPES D'ADSORPTION

Il est important de rappeler à ce stade que l'eau (H_2O), bien qu'électriquement neutre, est une molécule polarisée du fait de sa géométrie spatiale et de la différence d'électronégativité existant entre l'atome d'hydrogène et l'atome d'oxygène. Cette polarité lui permet de manifester une affinité pour les particules chargées et les ions. Cette eau appelée eau d'hydratation, solvatant les ions en solution, emmène les ions en solution à se lier aux particules argileuses suivant deux types d'adsorption (Molle, 2003).

II.3.1.1) Adsorption spécifique (chimisorption)

L'adsorption est dite spécifique lorsque les liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant sont ioniques ou covalentes. Dans ce cas, l'adsorbat débarrassé de l'eau d'hydratation, est directement et fortement lié à l'adsorbant et les complexes formés sont dits de type « sphère interne » (Charlet & Schlegel, 1999) ; figure I.16.

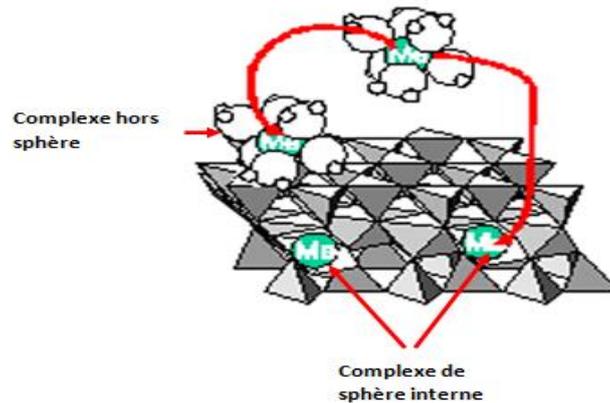


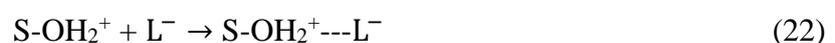
Figure I.16 : Représentation des mécanismes d'adsorption selon Charlet & Schlegel (1999)

En raison de l'énergie d'interaction élevée mise en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant (de l'ordre de 40 à 400 kJ.mol⁻¹), ce type d'adsorption qui est considéré comme une adsorption chimique est aussi appelée chimisorption (Couderc, 2002).

II.3.1.2) Adsorption non-spécifique (physisorption)

L'adsorption non-spécifique concerne les liaisons dans lesquelles les molécules d'eau d'hydratation sont maintenues au niveau de l'adsorbat de sorte que le contact de ce dernier avec l'adsorbant n'est plus direct, mais réalisé plutôt grâce à des liaisons d'origine électrostatique de Van Der Waals ou des liaisons hydrogènes. Les complexes formés dans ce cas sont dits de type « hors sphère » (figure I.16). Ce type d'adsorption, aussi appelé adsorption physique ou physisorption fait intervenir des énergies d'interaction plus faible, d'au plus 40 kJ.mol⁻¹ (Couderc, 2002).

Il apparaît alors que l'adsorption réalisée sur les sites par un échange ionique, serait de nature non spécifique, quand celle réalisée sur les sites de bordures pourrait présenter les deux modes d'adsorption que sont la physisorption et/ou la chimisorption (Molle, 2003 ; Errais, 2011). La première qui se traduit par une attraction électrostatique, peut être décrite dans le cas de l'adsorption d'un anion (L⁻) solvato par l'équation (22) :



Dans le cas d'un cation solvaté (L^+) par l'équation (23) :



Dans le cas de la chimisorption il peut se produire l'équation (24) :



II.3.2./ FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

La cinétique et l'équilibre d'une adsorption dépendent de nombreux facteurs dont la nature de l'adsorbant, sa masse, le pH de la solution, sa concentration, le temps de séjour et la température du milieu.

II.3.2.1) Nature de l'adsorbant

L'adsorption, présentée comme un phénomène de surface, nécessite un contact entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce contact est d'autant plus favorisé que l'adsorbant offre plus de surfaces accessibles (Reffas, 2010). L'adsorption dépend aussi de la taille des pores du solide. Les pores existants doivent permettre à l'adsorbat de circuler et avoir accès à toutes les surfaces adsorbantes (Reffas, 2010, Daas, 2015).

Un des effets de l'activation chimique est justement l'accroissement de la surface totale ainsi que la porosité totale.

II.3.2.2) Masse de l'adsorbant

L'ajout d'adsorbant, augmente le nombre de sites d'adsorption et contribue à éliminer les polluants. Si la concentration en adsorbat est fixe, ce rendement finit par demeurer constant lorsque la quasi-totalité des polluants susceptibles d'être adsorbés le sont (Fayoud et al., 2015)

II.3.2.3) Concentration de l'adsorbat et le temps de séjour

Une augmentation de la concentration en adsorbat contribue à faire croître la quantité de polluant fixé par l'adsorbant (Fayoud et al., 2015). Une augmentation de la teneur en adsorbat, selon Deniz & Saygideger (2010), induit une force d'entraînement de leur part, qui favorise une diffusion de ces derniers vers les sites difficiles d'accès. En revanche, lorsque la concentration en adsorbat est faible, la quantité à éliminer est faible, et le taux d'élimination s'en retrouve plus grand. Dans le cas de l'augmentation de la teneur en adsorbat, le taux d'élimination finit par baisser, si la masse d'adsorbant reste constante (Reffas, 2010).

II.3.2.4) Temps de séjour

La durée de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé représente le temps de séjour. Les recherches bibliographiques montrent que les cinétiques d'adsorption se subdivisent en deux phases. La première, plus rapide, a lieu sur les sites d'adsorption, plus facile d'accès et constitue l'essentiel du phénomène d'adsorption (Lalley et al., 2016). La deuxième, plus lente est celle qui concerne la diffusion intra particulaire à travers les mésopores et micropores. Elle est limitée, et aboutit à un équilibre d'adsorption en raison de la faible teneur en adsorbé restant en solution ou aussi de la taille et la forme de ce dernier (Malik, 2003 ; (Belaid & Kacha, 2011 ; Ozcan & Ozcan, 2004).

II.3.2.5) Le pH

Le pH est un paramètre important dans le processus d'adsorption. Il a un effet sur la charge de l'adsorbant en jouant sur sa charge variable de bordure. Il influence aussi la charge de l'adsorbé minéral comme ceux de notre étude.

II.3.2.6) La température

L'adsorption, étant un processus pouvant être exothermique ou endothermique, elle est influencée par la température. L'influence de la température est bien perçue à travers une étude expliquant les contours thermodynamiques de l'adsorption

II.3.3./ THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

L'étude thermodynamique permet d'avoir accès à des grandeurs utiles pour établir les aspects énergétique de l'adsorption. Il s'agit notamment de l'enthalpie standard d'adsorption ΔH°_{ads} , l'entropie d'adsorption standard ΔS°_{ads} et l'enthalpie libre standard d'adsorption de Gibbs ΔG°_{ads} .

- Une valeur négative de ΔG°_{ads} est attribuée à un processus spontané (Calvet, 2003).
- Le signe de la valeur de ΔH°_{ads} permet de préciser le caractère endothermique ($\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$) ou exothermique ($\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$) de l'adsorption. Calvet (2003) définit l'enthalpie ΔH_{ads} comme l'énergie d'attraction entre l'adsorbant et l'adsorbé.

Sur cette base, l'enthalpie permet de déterminer la nature chimique ou physique des phénomènes d'adsorptions (Saad, 2008 ; Errais ,2011 ; Gherbi 2008 , Bahnes, 2018). Ainsi, la caractérisation énergétique des deux types d'adsorption a été établi. Les forces de Van Der Waals qui sont d'origine électrostatique et à la base de la physisorption sont connues comme ayant des énergies faibles, situées en dessous de 10 kcal/mol soit environ 40 kJ/mol (Saad,

2008, Gherbi, 2008). La chimisorption met en jeu des énergies supérieures à 40 kJ/mol (Wang et al, 2018).

Selon Calvet (2003), l'entropie d'adsorption ΔS°_{ads} permet d'expliquer les modifications de l'arrangement de l'adsorbat depuis la phase liquide jusqu'à leur adsorption sur les sites de l'adsorbant. Une valeur positive de ΔS°_{ads} traduit que le désordre augmente à l'approche de la surface de l'adsorbant quand une valeur négative montrerait un arrangement ordonné à la surface.

La méthode de calcul de ces paramètres thermodynamiques sera présentée dans la deuxième partie du manuscrit concernant la méthodologie expérimentale.

II.4./ ACTIVATION ACIDE DES ARGILES

Comme indiqué dans le premier paragraphe de ce chapitre, ce sont les minéraux argileux qui sont à la base des propriétés d'adsorption des argiles. La présence des minéraux associés tels que le quartz, les matières organiques constituant des impuretés, contribueraient à réduire cette capacité. Pour y remédier des techniques chimique, mécanique ou thermique sont souvent employées(Aranda et al., 2014 ; Boudjema, 2015).

Parmi les méthodes chimiques, figurent le greffage de composés organiques par échange d'ion avec des cations inorganiques et organiques (Bouras, 2003), l'intercalation par différents types de polycations (Bouna, 2012) et particulièrement l'activation acide (Adjoumani et al., 2019) , utilisé dans le présent travail.

Le choix de l'activation acide provient de la facilité de sa mise en œuvre, le contrôle aisé des paramètres d'activation. La disponibilité des acides à utiliser et leur faible coût sont autant d'éléments qui ont justifié ce mode d'activation.

II.4.1./ MECANISME

L'activation acide est le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral généralement, l'acide nitrique (HNO_3), l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4). L'action de l'acide fort consiste à remplacer les cations interfoliaires de l'argile par des protons qui ont une capacité de pénétration plus importante (Mokaya & Jones, 1995 ; Peloux et al., 1971, Amari et al., 2018).

L'activation acide augmente également la surface absorbante par l'accroissement des sites d'adsorption (Jahouach, 2009 ; Pardo et al., 2018). L'attaque acide peut provoquer une lixiviation progressive des cations structuraux (Al^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{3+}) hébergés dans les sites octaédriques et des ions Si^{4+} des sites tétraédriques (Novakovic' et al., 2008 ; Bhattacharyya & Gupta, 2008) ; Pardo et al., 2018). Cette attaque favorise la formation de charges variables

de bordures à travers les liaisons rompues tel que présenté à la figure I.17. Ces charges contribuent à augmenter les sites d'adsorption, autant pour les anions que pour les cations (Dudkin et al., 2005 ; Aung, 2014).

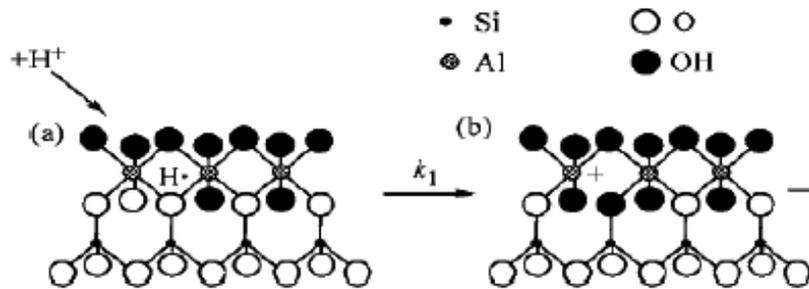


Figure I.17 : Schéma possible d'interaction d'un proton avec une structure argileuse (Dudkin et al., 2005)

L'activation acide contribue en outre à éliminer les impuretés présentes dans l'argile (Bhattacharyya and Gupta, 2008). Elle peut aussi parfois conduire à une désagrégation ou une déstructuration du réseau cristallin, se traduisant par la formation de silice amorphe sous forme de quartz (SiO_2) (Tyagi et al., 2006 ; Arfaoui et al., 2008). Ces changements structurels dépendent de plusieurs facteurs que sont principalement la nature de l'argile, le type d'acide minéral et les autres paramètres d'activation que sont la concentration de la solution acide, le ratio entre la masse de l'acide et celle de l'argile, la température et la durée d'activation (Arfaoui et al., 2008 ; Tyagi et al., 2006 ; Srasra E, 2002 ; Jedli et al., 2018).

II.4.2./ EFFET DES PARAMETRES D'ACTIVATION SUR LES ARGILES

Les paramètres généralement pris en compte sont au nombre de quatre (Srasra, 2002). Il s'agit de la concentration ou la normalité de la solution acide ; le ratio entre la masse de l'acide et celle de l'argile ; la température d'activation et la durée d'activation.

La concentration constituerait la cinétique de l'attaque (Khoek & Lim, 1982 ; Tyagi et al 2006 ; Srasra 2002 ; Jedli et al., 2018 ; Amari et al., 2018). Ces auteurs ont observé qu'une concentration élevée en acide conduit à une réduction du temps d'activation autant que sa durée. A l'inverse, lorsque la concentration en acide est faible, la durée et la température d'activation s'en retrouvent élevées. Ils situent la normalité entre 0,5N et 20N, la température d'activation entre 30 et 120°C, la durée d'activation entre 3 et 20 h et le ratio massique acide/argile entre 3 et 8. En dehors de ces paramètres, d'autres paramètres spécifiques à une étude peuvent être pris en compte comme c'est le cas de la présente étude. Ceux-ci seront mieux présentés dans la partie, matériels et méthodes.

L'efficacité de l'activation est perçue à partir des résultats quantitatifs qui seront traduits par le taux d'abattement. L'interprétation qualitative quant à elle, nécessite une caractérisation de l'argile avant activation, après activation et aussi, après adsorption. Les techniques de caractérisation permettent de mettre en évidence les changements susceptibles d'apparaître, tant du point de vue structural, physique que chimique. Ces changements sont un bon indicateur pour juger de la qualité de l'activation (Neji et al., 2009 ; Amari et al., 2018). L'étude quantitative peut être suivie à l'aide de plans d'expérience comme c'est le cas dans cette étude. Le chapitre à venir en donne les généralités et les notions permettant de s'y familiariser.

CHAPITRE III : NOTIONS DE PLANS D'EXPERIENCES : METHODOLOGIE DES SURFACES DE REPONSE

Un plan d'expérience vise à proposer peu d'expériences tout en faisant varier simultanément tous les facteurs afin d'obtenir le plus d'informations possibles (Feinberg M, 1996 ; Tinsson W, 2010). Cette approche est diamétralement opposée à la méthode unitaire appelée « un facteur à la fois », aussi appelé « one factor at a time » dans la terminologie anglaise et qui consiste à faire varier chaque facteur l'un après l'autre en modifiant toutes les valeurs possibles (Kammoun et al., 2008 ;Tinsson, 2010).

Embryonnaire déjà au moyen-âge avec Nicolas Oresme (1325-1382), suivi par Francis Bacon (1561-1626), c'est à partir du XIX^{ème} siècle que les méthodes expérimentales se démocratisent. Parmi les personnes ayant contribué à son évolution, l'on peut citer Sir Ronald A. Fischer (1890-1962) en agronomie, Franck Yates (1902- 1992) en statistique, et Taguchi (1924-2012) dans le domaine médical. Depuis, les plans d'expériences ont connu un essor considérable grâce au développement de l'informatique et la conception de logiciels de calculs.

Dans ce chapitre, il est présenté quelques définitions propres aux plans d'expérience, la théorie d'élaboration des différents plans d'expériences utilisés dans ce présent travail, les outils statistiques appliqués pour leur validation et des explications sur la notion d'optimisation.

III.1./ DEFINITIONS

Les plans d'expérience se présentent comme un système de boîte noire dans lequel l'influence d'un certain nombre de facteurs sur un phénomène donné, appelé réponse est recherché (Goupy, 2006).

III.1.1./ REPONSE

La réponse est la grandeur observée à l'issue de chaque expérience réalisée. Elle est aussi appelée la variable explicative. Elle traduit un indice de performance (IP). Elle peut être quantitative (grandeur mesurable ou calculable) ou qualitative (une sensation, une vision...).

III.1.2./ FACTEURS ET DOMAINE EXPERIMENTAL

Est qualifié de facteur toute variable, obligatoirement contrôlable et modifiable, susceptible d'influer sur la réponse observée. Les facteurs peuvent être quantitatifs lorsqu'ils sont naturellement exprimés à l'aide de valeurs numériques (pression, température, durée, *etc.*) ou bien qualitatifs dans le cas contraire (couleur, type de matériau, sexe, *etc.*).

La valeur ou l'état donné à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. L'étude de l'influence d'un facteur est en général limitée à des valeurs ou des états situés entre deux bornes (Tinsson, 2010). Dans certains plans, la borne inférieure est le niveau bas noté en valeurs codées -1, et la borne supérieure, le niveau haut, noté +1. Dans d'autres plans ces niveaux bas ou haut sont respectivement notés en valeurs codées, $-r$ (ou $-\alpha$) et $+r$ (ou $+\alpha$).

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, constitue le domaine expérimental du facteur. Le paragraphe suivant permettra de distinguer quelques plans d'expérience. La méthodologie expérimentale de mise en œuvre de chacun de ces plans sera quant à elle, décrite dans la partie intitulée matériels et méthodes.

III.2./ EXEMPLES DE PLANS D'EXPERIENCE

Tout plan d'expérience vise principalement deux objectifs (Feinberg, 1996) :

- un objectif qualitatif ; c'est le cas lorsqu'il s'agit de réaliser un criblage des facteurs afin d'en retenir les plus influents, maîtriser les interactions entre eux et arrêter un domaine expérimental définitif ;
- un objectif quantitatif. C'est le cas lorsqu'il est question de modéliser un processus en vue de son optimisation à partir des facteurs ayant le plus d'effet.

L'atteinte de ces deux objectifs s'inscrit dans le cadre de la Méthodologie des Surfaces de Réponse (MSR) ; (Vivier, 2002).

Du point de vue mathématique, la plupart des plans d'expérience utilisent les outils matriciels avec une matrice de n lignes et p colonnes. Certains plans sont utilisés pour le criblage des facteurs influençant un processus, et d'autres, pour sa modélisation.

III.2.1./ PLANS DE CRIBLAGE : PLAN DE PLACKETT ET BURMAN

Ce sont des plans de premier degré qui ne prennent pas en compte les interactions entre les facteurs (Feinberg, 1996). Ils sont utilisés en première intention lorsqu'il existe à priori un grand nombre de facteurs susceptibles d'avoir un impact sur la réponse cherchée. Le criblage,

aussi appelé dégrossissage, apparaît dès lors judicieux pour débiter une étude d'optimisation. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre. Ces plans permettent d'identifier les facteurs influents. Dans cette présente étude, le plan de Plackett et Burman a été utilisé pour le criblage. Il existe néanmoins d'autres plans de premier degré pouvant servir à un criblage, tels que les plans de Koshal, les plans de Rechtschaffner, les plans équiradiaux, les plans simplexes, les plans de Taguchi, les plans supersaturés... (Goupy, 2006).

Plan de Plackett et Burman (PB)

Un plan de PB est un plan de criblage s'appuyant aussi sur un modèle de surface de réponse d'ordre 1, pour k facteurs quantitatifs ou qualitatifs à deux niveaux +1 et -1, dans lequel les interactions ne sont pas prises en compte (Éq 1).

$$Y_M = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i \quad (\text{Éq 1})$$

Le nombre N d'essais, est ici un multiple de 4, égal à k+1 (Kimouche, 2008, Tinsson, 2010). N peut valoir 4, 8, 12, 16 etc.

Le plan de PB utilise une matrice appelée matrice d'Hadamard, qui est une matrice carrée orthogonale avec N lignes correspondant au nombre d'essais. Cette matrice possède un nombre k = N-1, colonnes. Elle est rendue carrée en ajoutant une première colonne du facteur fictif X₀ de signe +1 pour le calcul de la moyenne. Cette matrice permet de déterminer uniquement les k+1 coefficients correspondant aux effets principaux a_i ainsi que la moyenne a₀.

La matrice est construite à partir de la séquence des signes + et - correspondant au niveau +1 et -1 de la première ligne. Cette première ligne appelée motif de base, correspond au premier essai. Le tableau I.6 présente ce motif pour chaque valeur de N à prévoir en fonction du nombre maximal k de facteurs (Vivier, 2002 ; Kimouche, 2008).

Tableau I.6 : Tableau de référence des motifs de base pour la construction des matrices d'Hadamard (Vivier, 2002 ; Kimouche, 2008)

k ≤	N	
3	4	+ + -
7	8	+ + + - + - -
11	12	+ + - + + + - - - + -
15	16	+ + + + - + - + + - - + - - -
19	20	+ + - - + + + + - + - + - - - - + + -
23	24	+ + + + + - + - + + - - + + - - + - + - - - -

La valeur k représente le nombre de facteurs et N, le nombre d'essais. Le reste des lignes de la matrice est obtenue à partir de permutations circulaires du motif de base (à droite ou à gauche), en les décalant d'une case à chaque fois. La construction est achevée en ajoutant une dernière ligne de signe -1.

Le tableau I.7 représente la matrice obtenue dans le cas de sept facteurs par exemple, en partant du motif de base correspondant à l'essai 1 (couleur bleu), pour les facteurs allant de X₁ à X₇ avec, permutation à droite.

Tableau I.7 : Principes de constructions d'une matrice d'Hadamard

Essai	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
1	+	+	+	+	-	+	-	-
2	+	-	+	+	+	-	+	-
3	+	-	-	+	+	+	-	+
4	+	+	-	-	+	+	+	-
5	+	-	+	-	-	+	+	+
6	+	+	-	+	-	-	+	+
7	+	+	+	-	+	-	-	+
8	+	-	-	-	-	-	-	-

La dernière ligne est constituée de signe (-) uniquement.

Une fois les essais réalisés et les réponses y_j obtenues pour chacun des essais j, les coefficients des effets sont calculés en utilisant la relation (Éq 2) ci-après :

$$a_i = \frac{1}{N} (\sum_{j=1}^N y_{j+} - \sum_{j=1}^N y_{j-}) \quad (\text{Éq 2})$$

Dans cette relation, i désigne une quelconque des colonnes correspondant à un facteur i, et y_{j+}, une réponse y_j d'un essai j, au cours duquel le facteur i est affecté du niveau +1. y_{j-} correspond au cas où le facteur i prend le niveau -1.

Ces coefficients peuvent être obtenus à l'aide de logiciels tel que le NEMROD utilisé dans ce travail.

La significativité de ces coefficients sera expliquée dans la deuxième partie de ce manuscrit.

III.2.2./ PLANS DE MODELISATION

Lorsque les facteurs influents sont identifiés, le deuxième objectif des plans d'expérience est l'optimisation du processus étudié. Cette optimisation débute par la modélisation du phénomène à l'aide d'une surface de réponse. Celle-ci peut être du premier degré et un PFC dans ce cas, suffit (Vivier, 2002). Quand ce modèle de premier degré n'explique pas parfaitement le processus, un modèle de surface de second degré est alors envisagé (Feinberg, 1996)..

Il existe des plan de premier degré tel que le plan factoriel complet (PFC) et d'autres de deuxième degré tel que le plan central composite (PCC).

III.2.2.1) Plan de 1^{er} degré : Plan factoriel complet

Le plan factoriel complet (PFC) est un plan d'expérience correspondant au nombre de combinaisons réalisables avec un nombre donné de facteurs, prenant chacun deux niveaux dans le domaine expérimental. Pour k facteurs, ce plan est appelé plan 2^k . Ce nombre (2^k), représente le nombre d'essai à réaliser afin de déterminer les coefficients des effets des facteurs. Le PFC permet de modéliser le processus étudié à partir du modèle de premier degré proposé dans l'équation (Éq 3), qui intègre les interactions entre les facteurs (Feinberg, 1996) :

$$Y_M = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{ij} a_{ij} X_i X_j + \sum_{ijl} a_{ijl} X_i X_j X_l + \sum_{ij\dots k} a_{ij\dots k} X_i X_j \dots X_k \quad (\text{Éq 3}).$$

Dans cette expression, a_0 et a_i représentent respectivement la moyenne et les effets principaux des facteurs pendant que, a_{ij} , a_{ijl} , ... $a_{ij\dots k}$ représentent respectivement les effets d'interaction d'ordre 2, 3, ..., k. Ce sont tous ces coefficients qu'il faut chercher à déterminer à l'issu du plan d'expérience.

De façon générale, pour tout PFC, en prenant toutes les interactions en compte, le nombre de coefficients d'effets à calculer intègre le calcul d'un effet moyen, k effets principaux et $2^k - k - 1$ effet (s) d'interaction (Vivier, 2002) soit au total :

$$1+k + 2^k - k - 1 = 2^k \text{ coefficients.}$$

Par ailleurs, en considérant l'écriture matricielle, l'équation (1) aboutit à l'équation (Éq 4) :

$$Y_M = aX \quad (\text{Éq 4}).$$

Dans cette écriture, Y_M est la matrice des réponses aussi appelée vecteur réponse de longueur 2^k et ayant pour composantes, les réponses des 2^k essais à réaliser ;

« a » est la matrice ou le vecteur des coefficients des effets qui constituent les inconnues du problème. Il s'agit d'un vecteur de longueur toujours égal à 2^k ;

X est une matrice carrée orthogonale possédant 2^k lignes et 2^k colonnes constituées de valeurs codées -1 et +1 associées aux valeurs réelles x_i de chaque facteur X_i .

L'égalité entre le nombre $N = 2^k$ d'essais (représentant le nombre de ligne de la matrice) et le nombre $p = 2^k$ de coefficients cherchés (correspondant au nombre de colonne) permet de considérer un PFC comme un plan saturé (Vivier, 2002).

Les formules de calcul des coefficients se résument à un système de n équations à n inconnues (Feinberg, 1996). La solution matricielle indique une résolution à partir de la matrice inverse X^{-1} de X suivant la relation (Éq 5) :

$$a = X^{-1}Y_M \quad (\text{Éq 5}).$$

A partir de cette équation, F. Yates a construit l'algorithme de Yates qui sert à écrire les plans factoriels complet (Tinsson, 2010, Feinberg, 1996) :

- Le niveau haut est noté +1 et le niveau bas -1, notés de façon abrégée (+ et -).

- L'ordre des essais est obtenu en alternant les signes - et + de :

- * un en un pour le premier facteur,
- * de deux en deux pour le deuxième,
- * de quatre en quatre pour le troisième et,
- * de 2^{k-1} en 2^{k-1} pour le facteur de rang k.

Une illustration est présentée au tableau I.6 ci-dessous, avec une étude à deux facteurs ; l'équation du modèle se présente dans ce cas, comme indiqué par l'équation (Éq 6) :

$$Y_M = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 \quad (\text{Éq 6})$$

Cette équation établit quatre coefficients dont celui de l'effet moyen (a_0), celui des effets principaux au nombre de deux (2), a_1 et a_2 , et celui de l'interaction d'ordre 2 (a_{12}). La matrice de dimension 4 est obtenue en suivant l'algorithme de Yates pour les facteurs X_1 et X_2 dans un premier temps, aboutissant à une matrice à 4 lignes et 2 colonnes (couleurs bleues). La matrice est rendue carrée par la suite, en ajoutant deux autres colonnes. Une première, liée à un facteur fictif X_0 supposé présent dans tous les essais et dont le niveau reste toujours égal à +1 (couleur rouge). Cette colonne servira au calcul de l'effet moyen a_0 . Une seconde, placée en dernière colonne (couleur verte), correspond à l'interaction X_1X_2 pris comme facteur et dont les valeurs codées sont obtenues à partir du produit des valeurs codées respectives de X_1 et X_2 . Dans cet exemple explicatif, la matrice résultante est présentée au tableau I.8.

Tableau I.8 : Matrice du modèle pour un plan factoriel complet 2^2

Essai	X_0	X_1	X_2	X_1X_2	Réponse
1	+1	-1	-1	+1	y_1
2	+1	+1	-1	-1	y_2
3	+1	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	+1	+1	y_4

Les essais sont réalisés dans un ordre aléatoire afin de respecter leur indépendance et éviter un effet de mémoire (Kimouche, 2008 ; Feinberg, 1996).

En ce qui concerne les coefficients, le calcul est effectué comme pour le plan de Plackett et Burman, car les matrices sont ici saturées.

Le PFC présente beaucoup d'avantage, vu la simplicité et la rapidité à la mettre en œuvre. Elle devient par contre fastidieuse lorsque le nombre de facteurs augmentent. Avec 3 facteurs, 8 essais suffisent. Avec 4, il faut en dénombrent 16. Avec 5, Il faut en faire 32 ; ce qui semble déjà élevé. Un autre plan appelé plan factoriel fractionnel à 2 niveaux est conseillé dans ce cas. Un tel plan se note 2^{k-q} , ($= \frac{2^k}{2^q}$), et présente 2^q moins d'essais que le plan factoriel complet correspondant (Goupy, 2006). Ces plans demandent une certaine habileté et une connaissance parfaite du processus étudié afin de sélectionner les essais à réaliser. Il ne sera pas développé dans ce travail puisqu'il n'a pas été utilisé.

III.2.2.2) Plan de 2^{nd} degré : Plan Central Composite

Parmi ces modèles de second degré, l'on peut citer les plans de Box-Behken, le plan D-optimal, les matrices de Hoke, le plan central composite (PCC) et le plan Doehlert (Vivier, 2002, Tinsson, 2010). Le PCC qui a été utilisé dans ce présent travail, est développé au ci-après.

Un Plan Central Composite ou PCC, est un plan réalisé avec les facteurs ayant une influence avérée sur le processus étudié. Ces facteurs, réunissent toutes les conditions permettant l'établissement d'un tel modèle selon Tinsson (2010).

Ce plan est dit « centré » du fait qu'il présente un centrage par rapport à l'origine du repère utilisé.

Ce plan est aussi dit « composite » en raison du fait qu'il est conçu en utilisant différentes matrices. Il est réalisé à partir d'essais issus d'un plan factoriel complet à deux niveaux, auquel sont ajoutés des essais en étoile. Des essais au centre y sont complétés afin d'assurer à la matrice finale deux critères d'optimalité, selon Feinberg (1996), Vivier (2002) et Tinsson (2010), à savoir :

- la pseudo-orthogonalité, pour pallier la perte d'orthogonalité de la matrice du fait de la dépendance linéaire entre les variables X_i et leurs carrés X_i^2 dans le modèle (Éq 31)
- et une isovariance pour garantir une même variance des essais sur l'ensemble du domaine expérimental.

Ainsi un PCC avec q facteurs, est parfaitement défini (Tinsson, 2010 ; Feinberg, 1996) par la connaissance :

- de sa partie factorielle formant un plan factoriel complet, constituée de 2^q essais avec les niveaux bas et haut pour chaque facteur, toujours notés -1 et +1 en valeurs codées, même si ces niveaux ne traduisent plus les bornes du domaine expérimental ;
- des points expérimentaux situés à une distance notée α ou r du centre du domaine expérimental, qui définit le rayon du domaine. Ces points, au nombre de $2 \times q$, représentent les essais dits en étoile ;
- et par le nombre n_0 d'essais au centre recommandés par Draper & Box (1990). Pour ces essais, la valeur codée des facteurs est prise égale à zéro.

Le PCC définit ainsi 5 niveaux codés pour chaque facteur, délimités entre $-\alpha$ et $+\alpha$. Ces niveaux sont : $-\alpha$; -1 ; 0 ; +1 et $+\alpha$.

Il importe dans l'élaboration d'un PCC, de connaître la formule de passage des valeurs codées aux valeurs réelles prises par un facteur. Si z_k désigne la valeur codée du niveau k d'une des coordonnées, alors la valeur réelle x_k de ce même niveau k est déterminée à partir de l'équation (Éq 7), (Feinberg, 1996) :

$$x_k = x_{\text{centre}} + z_k * \left[\frac{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}{z_{\text{max}} - z_{\text{min}}} \right] \quad (\text{Éq 7})$$

où z_{min} et z_{max} sont les valeurs codées aux bornes du domaine expérimental c'est-à-dire $-\alpha$ et $+\alpha$; et x_{centre} , la valeur réelle du facteur k au centre du domaine, calculée à partir de l'équation (Éq 8).

$$x_{\text{centre}} = \frac{x_{\text{max}} + x_{\text{min}}}{2} \quad (\text{Éq 8}).$$

A l'inverse, la relation (Éq 9) permet le calcul des valeurs codées z_k , connaissant les valeurs réelles x_k :

$$z_k = x_k - x_{\text{centre}} * \left[\frac{z_{\text{max}} - z_{\text{min}}}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}} \right] \quad (\text{Éq 9})$$

Le tableau I.9 ci-après, résume le principe de construction d'un plan central composite, en fonction du nombre q de facteurs (Feinberg, 1996). Le nombre total n d'essais est alors (Éq 10) :

$$n = 2^q + 2 \times q + n_0 \quad (\text{Éq 10})$$

La valeur de α permettant d'assurer l'isovariance de la matrice par transformation orthogonale est donnée par la relation (Éq 11), (Tinsson, 2010) :

$$\alpha = 2^{q/4} \quad (\text{Éq 11})$$

Tableau I.9 : Principes de constructions des PCC (Feinberg, 1996)

Nombre de facteurs	Nombre d'essais factoriels	Nombre d'essais en étoile	Rayon α des points en étoile	Nombre d'essais au centre
2	4	4	1,414	3 ou 5
3	8	6	1,682	3 ou 6
4	16	8	2	2 ou 7
5	32	10	2,378	4 ou 10
6	32	12	2,828	3 ou 15

A titre d'exemples, deux cas sont présentés à travers les figures I.18 et I.19.

La figure I.18 représente un plan central composite pour deux facteurs (Goupy, 2006). Les points A, B, C, D sont les points expérimentaux du PFC (2^2). Les points F, G, H et I sont les points axiaux formant les essais en étoile. Ces derniers points se retrouvent sur un cercle imaginaire de rayon α dans lequel est circonscrit un carré dont les sommets représentent les points factoriels. Le point E représente les essais au centre, à répliquer conformément aux recommandations de Draper.

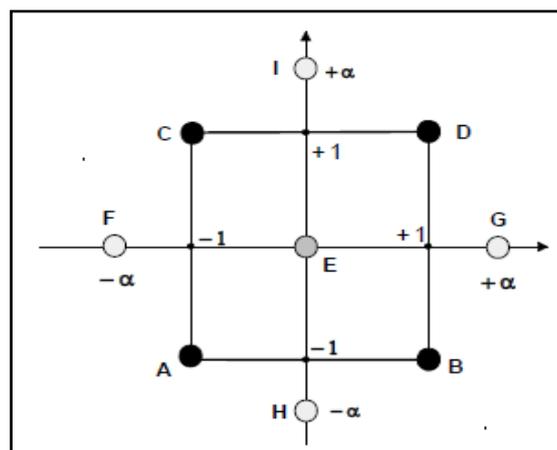


Figure I.18 : Interprétation graphique du plan central composite à deux facteurs (Goupy, 2006)

La figure I.19 représentée en dimension trois, représente quant à elle, un PCC pour 3 facteurs, (Candiotti et al., 2014 ; Briton, 2019). Les différents essais factoriels sont symbolisés

par les points de couleur verte, situés aux 8 sommets d'un cube. Les essais en étoiles sont représentés par les points de couleur rouge qui se situent sur une sphère imaginaire de rayon noté α (ou r) dans lequel s'inscrit le cube formé par les points du PF et les essais au centre matérialisés par le point de couleur bleu.

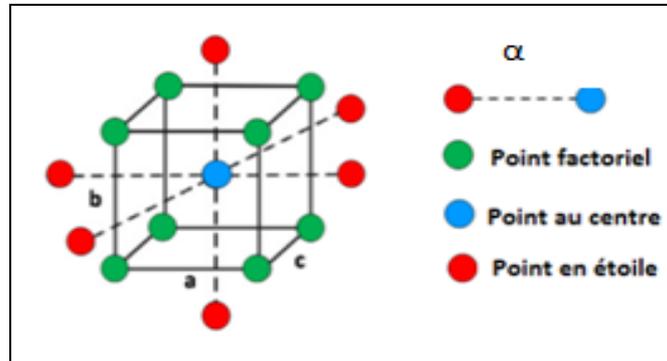


Figure I.19 : Interprétation graphique du plan central composite à trois facteurs (Candiotti, 2014 ; Briton, 2019)

Le modèle de second degré se présente sous la forme décrite dans l'Éq (12), pour $i < j$:

$$y_M = a_0 + \sum a_i X_i + \sum \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 \quad (\text{Éq 12})$$

Dans cette relation, on retrouve l'effet moyen (a_0), les coefficients principaux (a_i), les coefficients d'interaction d'ordre 2 (a_{ij}) et des coefficients des carrés (a_{ii}).

Dans le cas d'un PCC, le calcul des coefficients du polynôme par la formule simplifiée (Éq 10), utilisable pour les plans factoriels et Plackett et Burman, ne s'applique plus car la matrice obtenue n'est plus saturée (Feinberg, 1996). Dans ce cas, l'utilisation d'un programme de régression linéaire multiple sur un ordinateur, avec des logiciels appropriés (NEMRODW, MINITAB, etc.), s'impose. Lorsque le modèle est obtenu, la qualité de l'ajustement, à savoir sa validation, est jugée à l'aide d'outils statistiques présentés au paragraphe ci-après.

III.3./ OUTILS STATISTIQUES DE VALIDATION D'UN MODELE

Les outils statistiques utilisés reposent sur des décompositions appropriées en somme des carrés (SC) ou sum of squares (SS) en anglais.

La validation d'un modèle s'appuie sur l'interprétation :

- des coefficients de détermination à savoir R^2 et R_A^2 ; R_A^2 étant le R^2 ajusté ;
- des résultats de l'Analyse de la variance, dont l'acronyme emprunté à la traduction anglaise, est ANOVA (Analyse Of Variance) ;

- et des pourcentages de déviation (%D) entre la réponse issue du modèle et celle obtenue des expériences. Les résidus représentent l'écart entre les réponses expérimentales obtenues et celles données par le modèle.

Chacun de ces outils statistiques est expliqué dans le paragraphe qui suit.

III.3.1./ COEFFICIENT DE DETERMINATION : R^2 et R_A^2

Le coefficient de détermination (R^2) mesure l'adéquation entre un modèle issu d'une régression linéaire simple ou multiple et les données observées qui ont permis de l'établir (Baudot, 2018).

Soit y_i une valeur prise par une réponse expérimentale que l'on cherche à expliquer. Cette valeur y_i peut être décomposée en deux parties : une part expliquée par le modèle, notée Y_{Mi} , et une part résiduelle due à des erreurs globales commises lors de l'ajustement, notée r_i ou e_i . Ces trois grandeurs à savoir, y_i , Y_{Mi} et r_i sont reliées par les relations (Éq 13) et (Éq 14) :

$$y_i = y_{Mi} + r_i \quad (\text{Éq 13})$$

$$\Rightarrow r_i = y_i - y_{Mi} \quad (\text{Éq 14})$$

En utilisant la moyenne \bar{y} des réponses, la relation (13) peut s'écrire (Éq 15) :

$$(y_i - \bar{y}) = (y_{Mi} - \bar{y}) + (y_i - y_{Mi}) \quad (\text{Éq 15})$$

En réalisant les sommes des carrés de ces écarts sur l'ensemble des n points expérimentaux, l'on obtient les relations(16) et (17) :

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (y_{Mi} - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - y_{Mi})^2 \quad (\text{Éq 16}).$$

Soit :

$$SCE_{tot} = SCE_{mod} + SCE_{err} \quad (\text{Éq 17}).$$

Dans cette relation :

- SCE_{tot} , représente la somme totale des carrés des écarts
- SCE_{mod} , est la somme des carrés des écarts due au modèle
- SCE_{err} , est la somme des carrés des écarts due aux erreurs globales.

La dispersion de l'ensemble des observations (réponses), se décompose dès lors en variance expliquée par le modèle (ou l'ajustement), et en variance résiduelle, inexpliquée. La variance totale sera donc la somme des deux. Le R^2 , appelé coefficient de détermination, se définit comme la part de variance expliquée par le modèle dans la variance totale

(Tinsson, 2010 ; Bailly & Carrère, 2015 ; Baudot, 2018 ; Bezerra et al., 2019). Il est donné par les relations (18) et (19) :

$$R^2 = \frac{SCE_{mod}}{SCE_{tot}} \quad (\text{Éq 18})$$

$$\text{Soit, } R^2 = 1 - \frac{SCE_{err}}{SCE_{tot}} \quad (\text{Éq 19})$$

R^2 , est un nombre compris entre 0 et 1. Il permet de connaître le pourcentage de dispersion que le modèle peut expliquer.

Les études de plans d'expérience admettent qu'un modèle corrobore les résultats expérimentaux si R^2 est plus grand ou égal à 80% (Joglekar & May, 1987 ; Lambert et al., 2014).

Baudot (2018) et Scibilia (2018), expliquent pour leur part, que l'adéquation entre un modèle théorique et les résultats expérimentaux doit être liée à la valeur de R_A^2 (R^2 Ajusté) plutôt qu'à R^2 ; R_A^2 qui devra également être supérieure ou égale à 0,77. En effet selon eux, une valeur élevée de R^2 peut parfois être due à un excès de facteurs. R_A^2 , toujours inférieure à R^2 , permet quant à lui de tenir compte du nombre de facteurs nécessaires pour l'établissement du modèle théorique. Son calcul est donné par la relation (20) :

$$R_A^2 = 1 - \frac{n-1}{n-p} (1 - R^2) \quad (\text{Éq 20})$$

où n représente le nombre d'essais réalisés, et p , le nombre de coefficients à déterminer.

Ces valeurs de R^2 et R_A^2 sont données par les logiciels de traitement des plans d'expérience et le tableur Excel. Les conclusions que ces coefficients de détermination permettent de tirer peuvent être éprouvées par d'autres outils d'analyse statistique tels que l'analyse de la variance ou le coefficient de déviation présentés dans les paragraphes suivants.

III.3.2./ PRESENTATION DU TABLEAU D'ANOVA

Les données statistiques de l'ANOVA se présentent sous forme de tableau comprenant un certain nombre de termes qu'il est nécessaire d'expliquer. Ce sont notamment les degrés de liberté (ddl), la moyenne des sommes des carrés dont le calcul en dépend et la décomposition des erreurs selon leurs origines.

Ainsi pour p coefficients d'un modèle, obtenus après n essais, les ddl des sommes des carrés des écarts SCE_{tot} , SCE_{mod} , SCE_{err} sont respectivement $(n-1)$, $(p-1)$ et $(n-p)$ (Tinsson, 2010). Les moyennes des sommes des carrés, appelées carrés moyens (CM) ou Mean Square (MS) en anglais qui en découlent, sont calculées à l'aide des équations (Éq 21) et (Éq 22) :

$$CM_{mod} = \frac{SCE_{mod}}{p-1} \quad (\text{Éq 21})$$

$$CM_{err} = \frac{SCE_{err}}{n-p} \quad (\text{Éq 22})$$

Les erreurs globales, représentant les résidus, sont quant à elles décomposées de façon plus fine selon Tinsson (2010) en :

- une part due au choix d'un mauvais modèle pour l'ajustement. Ce type d'erreur traduit un manque d'ajustement appelé Lack Of Fit (LOF) en anglais avec un ddl égal à $(n^* - p)$; n^* représente le nombre de conditions expérimentales définies par tous les essais du plan d'expérience en dehors des répliques au centre ;

- et une autre part due aux erreurs de mesures ou de manipulation ou des variations non contrôlées comme par exemple, une température difficilement maintenue constante à l'aide d'un agitateur thermostaté. Ce type d'erreur, appelée erreur pure (EP) ou Pure Error (PE), a un ddl de $(n - n^*)$. Il s'en suit la décomposition suivante donnée par la relation (Éq 23) :

$$SCE_{err} = SCE_{Lof} + SCE_{PE} \quad (\text{Éq 23})$$

Leurs carrés moyens sont donnés par la relation (Éq 24) et (Éq 25) :

$$CM_{Lof} = \frac{SCE_{Lof}}{n^* - p} \quad (\text{Éq 24})$$

$$CM_{PE} = \frac{SCE_{PE}}{n - n^*} \quad (\text{Éq 25})$$

Un ajustement est jugé adéquat si la somme des carrés, due aux résidus (erreurs), est inférieure au tiers de la somme des carrés due au modèle et que cette régression est significative (Tinsson, 2010 ; Zran et al., 2014 ; Bezerra et al, 2019). La somme des carrés due à l'erreur pure doit aussi présenter un faible pourcentage par rapport à la somme totale des carrés (Tinsson, 2010). La structure générale d'un tableau d'ANOVA donné par le logiciel Nemrod est présentée dans le tableau I.10.

Tableau I.10 : Présentation d'un tableau d'ANOVA tel que donné par le logiciel Nemrod

Sources de variation	Somme des carrés	ddl	Carrés moyens	Rapport	Significativité
Régression	SCE_{mod}	$p-1$	CM_{mod}	$CM_{mod}/(CM_{err})$	***
Résidu (erreur)	SCE_{err}	$n - p$	CM_{err}		
Validité (Lof)	SCE_{Lof}	$n^* - p$	CM_{lof}	CM_{Lof}/CM_{PE}	
Erreur Pure	SCE_{PE}	$n - n^*$	CM_{PE}		
Total	SCE_{tot}	$n - 1$	CM_{tot}		

*** significatif à 99,9% ; n est le nombre total d'essai ; p, le nombre de coefficients du modèle ; n*, le nombre de conditions expérimentales issues du plan d'expérience en dehors des répliques au centre (un seul essai au centre est comptabilisé)

III.3.3./ POURCENTAGE DE DEVIATION

Le pourcentage de déviation %D (Éq 25) est calculé à partir des résidus qui représentent la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du modèle prévisionnel. Le modèle sera accepté si le pourcentage de déviation est inférieur à 5% (Ncibi et al., 2008; Adjoumani et al., 2019).

$$\%D = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N \left| \frac{Y_{exp} - Y_{calc}}{Y_{exp}} \right| \right] \times 100 \quad (\text{Éq 26})$$

Ces différents critères de validation permettent de trouver un modèle adéquat au processus étudié. La logique de la méthodologie des surfaces de réponse, après l'établissement d'un modèle, passe ensuite par l'optimisation du processus qui consiste à rechercher les conditions optimales favorisant l'obtention d'un meilleur résultat de la réponse cherchée.

III.4./ OPTIMISATION

L'optimisation est la recherche des conditions permettant d'obtenir la meilleure réponse. Dans la méthodologie des plans d'expérience, l'approche diffère selon qu'il s'agit de rechercher une seule réponse ou plusieurs à la fois dans le cas d'un mélange. Quoiqu'il en soit, dans les deux cas, il s'agit de trouver des conditions qui soient réalisables et contenues dans le domaine expérimental.

III.4.1./ OPTIMISATION MONO OBJECTIF

Dans le cas de la recherche d'une seule réponse, il faut recourir à des méthodes de représentation graphiques en deux ou trois dimensions, permettant de repérer la zone d'extrémum cherchée. Ces représentations sont données par les logiciels de traitement ; NemrodW, dans ce présent travail. La première, en deux dimensions, donne une courbe d'isoreponse (fig I.20.a). La deuxième, en trois dimensions, est appelée surface d'isoreponse (fig I.20.b). L'optimum étant cerné, l'utilisation du tableur d'Excel permet de déterminer les valeurs codées des facteurs permettant de l'atteindre. Les valeurs réelles sont par la suite déterminées en utilisant la formule ((Éq 7).

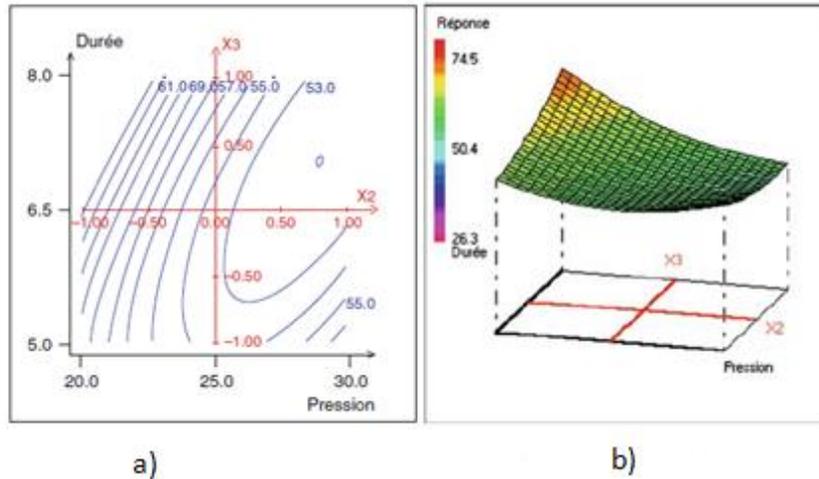


Figure I.20 : Représentation graphique des réponses en deux ou trois dimensions (Tinsson, 2010)

III.4.2./ OPTIMISATION MULTI OBJECTIF PAR LA FONCTION DE DESIRABILITE

Lorsqu’il existe plusieurs objectifs ou réponses à optimiser à la fois, il est hors de question de réaliser des optimisations séparées au risque d’aboutir à plusieurs conditions optimales. Derringer & Suich (2018) ont suggéré qu’il soit recherché dans ce cas, un compromis permettant de satisfaire toutes les réponses tout en restant dans le domaine expérimental. Ce compromis est recherché à l’aide d’une fonction nommée fonction de désirabilité, qui indique le degré de satisfaction de ce compromis pour une réponse Y_i donnée (Etsinda, 2008). Chaque réponse Y_i est d’abord associée à une fonction de désirabilité partielle notée « d_i », calculée par la relation (Éq 28). Dans cette équation, $Y_{i \min}$ et $Y_{i \max}$ représentent respectivement la valeur minimale et maximale de la réponse Y_i , et r l’exposant, appelé le poids est généralement égal à 1.

$$d_i = \left(\frac{Y_i - Y_{i \min}}{Y_{i \max} - Y_{i \min}} \right)^r, \text{ pour } Y_{i \min} \leq Y_i \leq Y_{i \max} \text{ (Éq 28).}$$

L'utilisation de fonctions de désirabilité présente l’intérêt de normaliser l'ensemble des réponses sur une échelle unique de désirabilité sans dimension, même lorsque les unités de mesures des réponses de départ, sont différentes.

La fonction de désirabilité varie entre 0 et 1. Ainsi, un critère d’optimisation ou de compromis sera d’autant plus satisfaisant que la fonction de désirabilité tendra vers 1. En revanche, le critère n’est pas acceptable et est rejeté si la fonction de désirabilité tend vers 0.

Une fonction unique nommée Désirabilité Globale (D) est par la suite calculée en utilisant la relation (Éq 29).

$$D = [d_1(\hat{y}_1) \times d_2(\hat{y}_2) \times \dots \times d_n(\hat{y}_n)]^{1/n} \quad (\text{Éq 29})$$

C'est cette désirabilité globale D qui est finalement utilisée pour la détermination des conditions optimales. Les logiciels de traitement (Minitab, NemrodW, Statgraphics...) présentent ces courbes de désirabilité D. Ces courbes permettent de trouver la valeur de la réponse \hat{y}_i , permettant d'obtenir la valeur de la désirabilité partielle « d_i ». Cette valeur de \hat{y}_i est appelée la cible ou target pour la version anglaise du logiciel.

L'ensemble des valeurs de « d_i » donne accès à la désirabilité globale D.

La partie à venir représente la conclusion de cette synthèse bibliographique. Elle présente le résumé de cette synthèse bibliographique et fait ressortir quelques questions de recherche. Elle relève aussi le positionnement de ce travail ainsi que les intérêts qu'il pourrait présenter.

CONCLUSION DE LA RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE ET POSITIONNEMENT DE LA THESE

Cette recherche bibliographique a montré les problèmes que causent les ions phosphate, nitrate et cadmium sur l'environnement et la santé des êtres vivants végétaux et animaux, du fait de leur présence dans les eaux au-delà des limites de rejet.

Il a été indiqué que de telles eaux usées devront être traitées avant leur rejet dans les cours d'eau (lacs rivières, marigots, ...).

A cet effet, plusieurs méthodes ont été signalées, mais la recherche d'une méthode de traitement facile à mettre en oeuvre, et surtout peu onéreuse devient un challenge.

Cette partie du mémoire s'est attelée à montrer que l'adsorption, comme procédé d'application aisée, efficace et surtout réutilisable par des procédés de désorption appropriés, peut permettre d'atteindre cet objectif.

L'argile, du fait de son abondance et son accessibilité, a alors été choisi comme adsorbant.

Il a aussi été montré que l'objectif d'amélioration de la capacité d'adsorption des argiles est documenté et que c'est la méthode d'activation acide qui a été adoptée ici du fait de sa facilité à être réalisée.

Il se trouve que les études d'élimination des polluants vus dans la littérature ne visent pas à optimiser les conditions d'activation de l'adsorbant qui favoriseraient cette adsorption. Ces études se concentrent plutôt sur les conditions d'optimisation des paramètres de l'adsorption que sont le pH, la concentration du polluant, la masse de l'adsorbant et la durée d'adsorption.

La présente étude s'intéresse donc à l'optimisation des conditions d'activation. La méthodologie des plans d'expérience est utilisée à cette fin compte tenu du nombre élevé de paramètres investigués.

L'intérêt de cette étude réside donc dans la méthodologie utilisée pour atteindre l'objectif.

L'autre élément d'intérêt de cette étude, réside dans le fait que les argiles utilisées dans ce travail, une gonflante et l'autre non gonflante, n'ont jamais été utilisées simultanément pour ce type de travail.

Enfin, le dernier élément d'intérêt provient de la modélisation de ce processus d'activation qui permettra de prévoir, en fonction de la nature de l'argile et d'autres facteurs tels que la normalité de la solution acide, la température et de la durée d'activation, la

probabilité que l'activation acide contribue à favoriser la capture des ions phosphate, nitrate et cadmium.

En fin de compte, quels types d'argile et d'acide minéral favorisera le processus d'activation?

Et dans quelles conditions de normalité acide, de température et de durée d'activation cela sera-t-il possible?

DEUXIEME PARTIE :

MATERIEL ET

METHODES

Cette partie du manuscrit est consacrée à la présentation des méthodes de préparation des matériaux argileux utilisés lors de cette étude. Elle comprend trois chapitres.

Le premier porte sur la préparation des échantillons ainsi que les techniques utilisées pour leurs caractérisations.

Le deuxième est relatif aux matériels utilisés pour effectuer les essais d'adsorption ainsi que les techniques de dosage des polluants étudiés.

Le troisième présente la méthodologie des surfaces de réponses en vue de l'optimisation des processus d'activation des argiles, puis la méthode basée sur la fonction de désirabilité en vue de l'optimisation de l'adsorption des polluants lorsqu'ils sont en mélange.

CHAPITRE IV : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS D'ARGILE

Les deux échantillons d'argile utilisés dans ce travail ont fait l'objet de travaux antérieurs ; travaux dans lesquels leurs caractérisations ont été faites (Emeruwa et al., 2008 ; Kpangni et al., 2008 ; Kpangni, 2009 ; Gueu, 2009). Dans ce chapitre nous présenterons les traitements que ces échantillons ont subis au cours de ce présent travail, ainsi que les tests de caractérisation effectués en guise de contrôle.

Les localités de Dabou et Katiola sont situées respectivement au Sud et au Centre-Nord du pays (figure II.1). L'argile de Dabou (coordonnées GPS : 5°15N et 4°20W), de couleur gris-claire, provient du gisement de Niéky-Agnéby sur la rive lagunaire, (Emeruwa et al., 2008). Celui de Katiola (coordonnées GPS : 8°08,945'N et 5°05,959'W) présentant une teinte jaunâtre, a été prélevé dans la partie Nord de la ville en zone de savane (Kpangni et al., 2008). Les prélèvements ont été effectués sur une profondeur comprise entre 2 et 2,5 m.



Figure II.1 : Localisation des villes de Katiola et Dabou en Côte d'Ivoire

IV.1./ SEPARATION GRANULOMETRIQUE DES ECHANTILLONS

Le processus de séparation granulométrique a servi à isoler deux fractions pour chaque échantillon d'argile ; l'une de granulométrie inférieure à 50 μm et l'autre, à 2 μm , la granulométrie étant considérée comme un paramètre dans l'étude. L'intérêt de cette séparation est que si cours du travail, il apparaît des cas pour lesquels la fraction inférieure à

50 μ m réalise un taux d'abattement autant que la fraction argileuse débarrassée des impuretés (2 μ m), alors cela montrerait que pour ces cas la purification et éventuellement l'activation ne sera pas nécessaire.

IV.1.1./ PREPARATION DES FRACTIONS DE 50 μ m

La première fraction est obtenue par tamisage humide. Pour se faire, une masse d'argile brute, initialement séchée est mise à détrempier dans un bac d'eau pendant 24 heures. Cette étape permet de désagréger les mottes d'argile et les séparer de la terre.

Le contenu du bac est ensuite déversé sur une colonne de tamis de diamètres d'ouvertures différents, disposés les uns sur les autres dans l'ordre décroissant des mailles dont le dernier est le tamis de 50 μ m (figure II.2). Sous l'effet du courant d'eau, le passage des particules est facilité à l'aide d'un pinceau. La suspension finale recueillie dans un autre bac est celle dont les particules ont une taille inférieure à 50 μ m.



Figure II.2 : Tamisage humide sur colonne de tamis pour l'obtention des échantillons de tailles inférieures à 50 μ m (D50 et K50)

Cette phase qui est séchée à l'étuve à 105°C pendant 24h constitue l'argile dite lavée (figure II.3). Les poudres obtenues sont notées D₅₀ pour l'échantillon de Dabou et K₅₀ pour celui de Katiola.



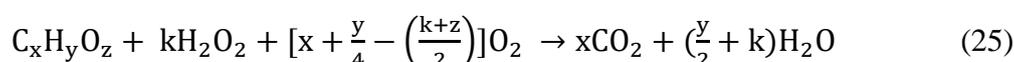
Figure II.3 : Séchage des argiles à l'étuve à 105°C

IV.1.2./ PREPARATION DES FRACTIONS DE 2 μ m

La phase de 2 μ m est extraite de la première conformément au protocole de Thiry et al. (2013). Elle est réalisée en quatre étapes à savoir :

- Etape 1 : destruction de la matière organique (C_xH_yO_z)

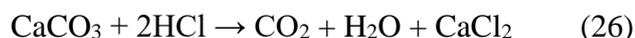
Celle-ci est réalisée sous l'action de l'eau oxygénée (H₂O₂). Pour ce faire, à 50 ml d'eau oxygénée (50% MERCK) sont ajoutées à 20g d'argile issus des premières phases argileuses (D₅₀ et K₅₀), dans un erlenmeyer de 500 ml. La destruction s'effectue tout d'abord à froid avec agitations jusqu'à apparition d'effervescence qui traduit le dégagement de dioxyde de carbone (CO₂) selon l'équation de réaction (25).



L'élimination se poursuit ensuite à environ 60°C pour éviter l'ébullition et la décomposition rapide de l'eau oxygénée. L'eau oxygénée est alors rajoutée par fraction de 10 ml jusqu'à destruction totale de la matière organique. L'opération est terminée lorsque l'ajout d'eau oxygénée ne produit plus de bulles et que le liquide surnageant devient clair. L'erlenmeyer est alors porté à l'étuve à 80°C dans le but d'éliminer l'excès d'eau oxygénée.

- Etape 2 : élimination des carbonates (CaCO₃).

Cette décarbonatation est réalisée avec l'acide chlorhydrique sur l'argile après l'étape 1. Pour sa réalisation, 100 ml d'une solution 0,5N d'acide chlorhydrique (MERCK) à 37% est ajouté goutte à goutte sur la phase d'argile en agitation afin d'éviter la surconcentration locale d'acide. L'attaque s'effectue selon la réaction (26), avec la formation du chlorure de calcium (CaCl₂) et de dioxyde carbone CO₂ caractérisée par une effervescence:



La destruction des carbonates est achevée lorsqu'il n'y a plus d'effervescence et que le milieu est devenu acide. La solution est alors diluée avec de l'eau distillée. La suspension est ensuite laissée à décantation pendant deux heures. Le décantât subit un lavage par centrifugation jusqu'à ce que le test du surnageant avec le nitrate d'argent soit négatif ; indiquant alors l'absence de chlore. La phase est ensuite séchée à l'étuve à 105°C pendant 24H.

- Etape 3 : dispersion des particules argileuses.

Cette dispersion est réalisée à l'aide d'un agent dispersant tel que le chlorure de sodium. Ce traitement vise à faciliter la séparation des particules argileuses des limons et sable fins et favoriser une homoionisation au sodium afin de faciliter les échanges ioniques lors d'une attaque acide. La poudre est introduite dans un erlenmeyer contenant 200 mL d'une solution de chlorure de sodium (Merck) molaire et laisser en décantation pendant 2H. Le surnageant est ensuite éliminé et l'opération est répétée à trois reprises. L'excès de sel est ensuite éliminé par lavage avec de l'eau distillée par centrifugation jusqu'à ce que le surnageant soit trouble et que le test avec le nitrate d'argent soit négatif ; marquant l'élimination de toute trace d'ion chlorure.

- Etape 4 : siphonage.

La granulométrie de $2\mu\text{m}$ constituant l'argile purifiée est obtenue en dernière étape par siphonage et séchage du surnageant d'une éprouvette, sur les 2/3 supérieur après 24H de sédimentation (figure II.4), selon la loi de Stokes.



Figure II.4 : Etat du liquide dans l'éprouvette après 2 semaines de siphonage pour l'obtention de la fraction argileuse

La poudre de $2\mu\text{m}$ est obtenue après 24H de séchage à l'étuve à 105°C . L'échantillon de Katiola est noté K_2 et celui de Dabou D_2 . La figure II.5 montre les échantillons après traitement



Figure II.5 : Echantillons d'argile de Katiola (couleur jaune-orangée) et de Dabou (couleur gris-claire) après traitement et passage à l'étuve

Les fractions de granulométrie inférieure à 50µm et 2µm sont destinées à l'activation.

IV.2./ PROTOCOLE D'ACTIVATION DES ARGILES

Le processus d'activation acide est réalisé avec deux acides minérales que sont l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. Les phases à activer sont des mélanges d'argile purifiées de granulométrie donnée et d'un acide minéral de normalité donnée dans un rapport massique r.

IV.2.1/REALISATION DES MELANGES MASSIQUES ACIDE/ARGILE

IV.2.1-1) PREPARATION DES SOLUTIONS ACIDE DE NORMALITE (N)

Il importe de déterminer la concentration molaire initiale de la solution commerciale en acide notée (C_i). La donnée de densité d indique que 1L de solution acide pèse $1000 \times d$ vue que cette donnée se rapporte à la masse volumique de l'eau qui est de 1000g/L.

La donnée de pureté ($p/100$) indique que la masse réelle d'acide contenue dans 1L de la solution commerciale est $1000 \times d \times (\frac{p}{100})$ c à $d10 \times d \times p$.

Cette masse renferme dès lors une quantité de matière $\frac{10 \times d \times p}{M_{acide}}$ en (mol) contenue dans 1L de solution. En définitive, la concentration molaire de solution commerciale en acide est :

$$C_i = \frac{10 \times d \times p}{M_{acide}} \text{ en mol/L.}$$

Le volume V_p de solution commerciale à prélever (Éq 30) est établi à partir de la formule de dilution :

$$V_p = \frac{C_f V_f}{C_i} ; \text{ soit}$$

$$V_p = \frac{C_f V_f M_{acide}}{10 \times d \times p}$$

ou

$$V_p = \frac{N V_f M_{acide}}{10 \times d \times p \times n} \quad (\text{Éq 30})$$

Dans ces relations, C_f représente la concentration molaire de la solution à préparer ; N sa normalité en (ég.g/L) ou (N) comprise entre 1 et 5N ; n , le nombre de proton susceptible d'être libéré par l'acide (2 dans le cas de H_2SO_4 et 1 pour HCl) ; V_f , le volume de solution à préparer en (L).

IV.2.1-2) REALISATION DU MELANGE ACIDE/ARGILE

Le ratio $r = \frac{m_{acide}}{m_{argile}}$, situé entre 3,5 et 7,5, permet de déterminer la masse d'acide nécessaire,

(Éq 31) :

$$m_{acide} = r \times m_{argile} \quad (\text{Éq 31})$$

Pour une valeur de r donnée, et une masse m_{argile} d'argile à activer, la masse m_{acide} d'acide est déterminée par pesée de la solution liquide. Cette solution est ensuite introduite dans le ballon tricôle contenant déjà l'argile en vue de l'activation de ce dernier.

Les échantillons d'argiles obtenus avant et après activation acide sont par la suite caractérisés.

IV.2.2/ DISPOSITIF ET PROCESSUS D'ACTIVATION

Le réacteur est constitué d'un ballon tricôle de 500 cm³, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique, d'un barreau magnétique et d'un thermomètre (figure II.6).

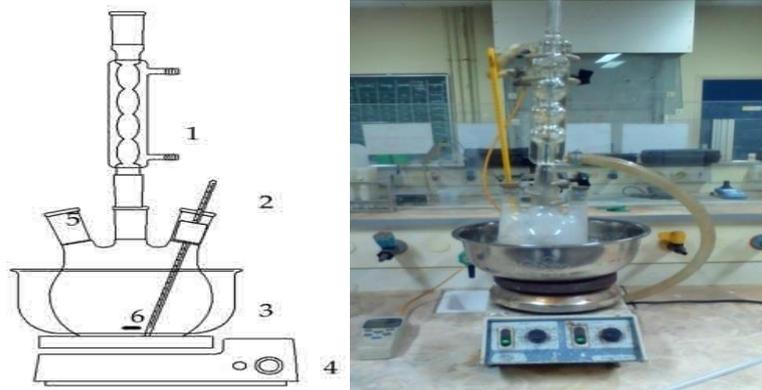


Figure II.6 : Dispositif pour l'activation (1-réfrigérant ; 2-thermomètre ; 3-bain marie ; 4-plaque chauffante agitatrice ; 5-ballon tricôle ; 6-barreau magnétique)

Dans ce réacteur, sont introduites successivement l'argile purifiée et une solution de normalité N préparée à partir d'acide sulfurique (CHEM-LAB 95-97%, $d=1,86$) ou d'acide chlorhydrique (Merck, 37%, $d= 1,19$). La masse d'argile et la quantité d'acide pour chaque mélange sont déterminées pour un rapport massique acide/argile noté r ; (Seghari & Achour, 2003).

Le mélange est par la suite chauffé jusqu'à une température T souhaitée au moyen d'un agitateur magnétique muni d'un thermostat de marque STUART série YB 1720) ; figure 31. Cette température est maintenue constante tout au long de l'activation à l'aide d'un bain marie ou d'un bain d'huile caloporteur dans lequel plonge le réacteur.

La durée de l'activation est déterminée à partir de l'instant où la température dans ballon atteint la température T initialement fixée.

Les valeurs données aux paramètres Température T, normalité N, ratio masses acide/argile durée d'activation t sont précisées dans la partie plus loin, relative à la mise en œuvre des plans d'expérience.

L'annexe 1 présente l'ensemble du dispositif utilisé pour réaliser plusieurs activations à la fois. A terme, après centrifugation, l'argile activée est lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide. Le lavage est terminé lorsque le surnageant ne donne plus la réaction des sulfates avec le chlorure de baryum dans le cas de l'activation avec l'acide sulfurique. Pour le cas de l'acide chlorhydrique, la fin est déterminée lorsque le test des ions chlorures avec le nitrate d'argent est négatif.

IV.3./ CARACTERISATION DES ARGILES

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des argiles. Il s'agit notamment de :

- la diffraction aux rayons X (DRX) pour l'identification des minéraux présents dans les échantillons ainsi que leurs compositions (Guinier, 1964 ; Brindley & Brown, 1980)
- l'analyse chimique, pour la détermination de la teneur des éléments chimiques de chaque échantillon (Adjia, 2012) ;
- la capacité d'échange cationique (CEC), afin de juger leur capacité théorique à échanger des cations (Fallavier et al., 1985) ;
- et l'analyse des propriétés texturales, par l'étude de leurs isothermes d'adsorption de l'azote en déterminant leur surface spécifique ainsi que la taille et le volume de leurs pores (Bardot et al., 1998 ; Gregg & Sing, 1982 ; Sing et al., 1985 ; Kpangni, 2009).

Les analyses par DRX, BET et chimiques ont été toutes réalisées à l'INP Grenoble en France, respectivement au Centre des Moyens Techniques Communs (CMTC), au Laboratoire des Sciences de la terre (SiTerre) et au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie en Métallurgie (LTPCM). La détermination de la CEC a été effectuée au Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèse et des Energies Nouvelles (LAPISEN) à l'INP HB de Yamoussoukro.

IV.3.1./ DIFFRACTION DES RAYONS X

La présentation du principe de cette technique d'analyse nécessite le rappel de certaines notions telles que la maille, les indices de Miller etc.

IV.3.1-1) PRINCIPE

Tout corps cristallisé est décrit par une unité de base appelée, maille. Cette maille est représentée par le plus petit parallélépipède de matière cristallisée ayant la particularité de garder toutes les propriétés géométriques, physiques et chimiques du cristal. Ce parallélépipède (figure II.7) est représenté dans un système d'axe caractérisé par trois vecteurs de base **a**, **b**, **c** (orientés suivant les axes OX, OY, OZ) et trois angles α , β , γ (Bougeois, 2015).

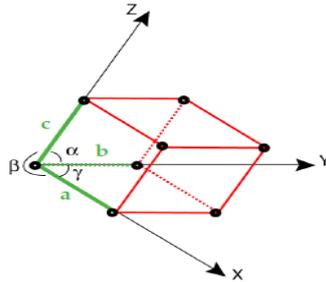


Figure II.7 : Présentation d'une maille, unité de base d'un cristal (Bougeois, 2015)

Ces matières cristallisées sont rangées selon des plans cristallins spécifiques séparés d'une distance appelée distance réticulaire. Chaque plan est identifié par des indices de Miller (1839), qui sont des entiers relatifs premiers entre eux, et notés (h k l). La distance interréticulaire est ainsi notée en conséquence d_{hkl} . La figure II.8 présente quelques exemples de plans selon les indices de Miller (Bougeois, 2015).

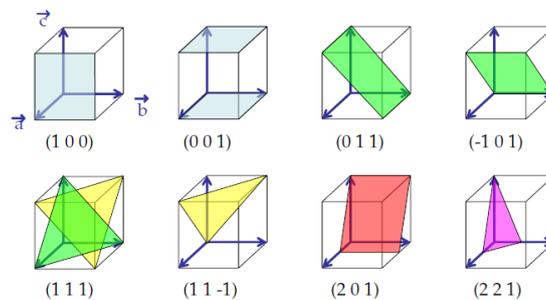


Figure II.8 : Quelques exemples de plans et d'indice de Miller (Bougeois, 2015)

L'observation de la structure de la matière cristallisée à l'échelle atomique nécessite un rayonnement de l'ordre de 0,1 nm situé dans le domaine du rayonnement X ($0,01\text{nm} < \lambda_{RX} < 10\text{nm}$) (Gravereau, 2011). Ainsi, un atome bombardé par un rayonnement magnétique de cet ordre de longueur d'onde inférieure aux distances inter réticulaires usuelles (0,7 nm, 1nm, 1,4nm ou 1,8nm) devient une source secondaire et émet à son tour un rayonnement de même longueur d'onde que le rayonnement X incident avec une intensité moindre. La quantité de rayonnement diffusé par un ensemble d'atomes voisins ne devient importante que si les directions des

rayons diffusés sont en phase. Il se produit alors le phénomène de diffraction. Bragg définit les conditions d'obtention de ces interférences dites cohérentes ou constructives. La figure II.9 présente le schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X (Bentahar 2016).

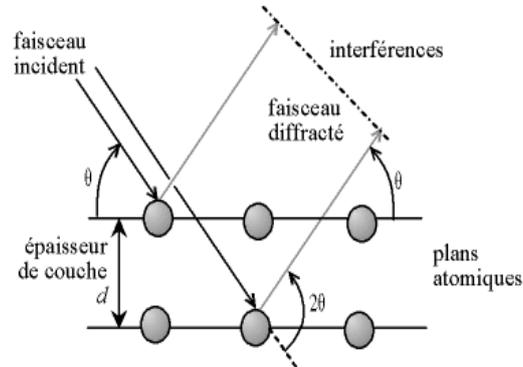


Figure II.9 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction (Bentahar, 2016)

Selon Bragg, l'interférence est constructive à condition que la différence de marche entre deux rayons diffusés issus de deux plans consécutifs soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde du rayon incident (Éq 32) :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Éq 32})$$

Dans cette relation, θ est l'angle entre le rayon incident et le plan réticulaire (hkl) en ($^\circ$). Cet angle, appelé angle de Bragg, est l'angle pour lequel le rayon diffusé rentre en interférence constructive avec les autres. Le rayon "réfléchi" par le plan (hkl) et le rayon incident font un angle 2θ . d_{hkl} , est la distance interréticulaire entre deux plans adjacents d'une même famille en (Å) ; λ , est longueur d'onde du rayonnement X incident en (nm) et n représente l'ordre d'interférence. Toutefois, selon (Gravereau, 2011), dans la pratique, la notion d'ordre d'interférence n'est pas de mise, et il est plutôt employé le terme de réflexion ($h'k'l'$) à la place de réflexion d'ordre n sur le plan (hkl). De sorte que la relation de Bragg (Éq 30) devient (Éq 31) ou (Éq 32) :

$$2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin\theta = \lambda \quad (\text{Éq 33})$$

$$2d_{h'k'l'} \sin\theta = \lambda \quad (\text{Éq 33})$$

A titre d'exemple, il s'agira de dire "réflexion (420) " au lieu de "réflexion d'ordre 2 sur le plan (210)". Les indices ne sont plus premiers entre eux dans ces conditions !

IV.3.1-2) DISPOSITIF

Le dispositif d'obtention du spectre des rayons diffractés comprend trois compartiments principaux tels que présentés à la figure II.10 ; (Bougeois, 2015).



Figure II.10 : Dispositif de réalisation de diffraction de rayon X (DRX) (Bougeois, 2015)

Il est constitué :

- d'un tube de rayons X qui produit le faisceau de rayons incidents ;
- d'un porte échantillon qui est une plaque en aluminium permettant de faire effectuer à l'échantillon des rotations pas par pas ;
- et d'un détecteur grâce auquel l'intensité diffracté pour chaque pas, est mesurée.

Chaque corps pur cristallisé possède un spectre de RX caractéristique, permettant de l'identifier. L'intensité des raies sur le diffractogramme est fonction des plans réticulaires (figure II.11). La première des raies, dite raie de base correspondant à la réflexion (001), est la plus intense. Celle-ci permet en première intention d'identifier le cristal. D'autres raies moins intenses y apparaissent et contribuent aussi à confirmer son identification.

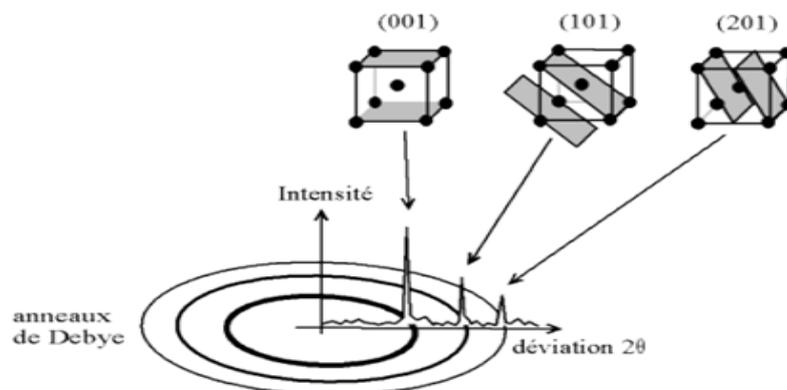


Figure II.11 : Visualisation de l'intensité des raies du diffractogramme en fonction des plans réticulaires (Bougeois, 2015)

Des tests de différenciation de certains minéraux argileux peuvent être effectués lorsque ceux-ci présentent des pics voisins :

- le traitement à l'éthylène-glycol pour vérifier la capacité de gonflement du minéral ;
- le test de chauffage à 550°C au cours duquel les pics de certains minéraux disparaissent
- le test de Green-Kelly avec la saturation au lithium, pour la distinction entre les montmorillonites dioctaédrique ou trioctaédriques
- l'analyse thermique différentielle (ATD) qui présentent des pics endothermiques ou exothermiques spécifiques de certains minéraux.

IV.3.1-3) MODE OPERATOIRE

Les diffractions RX ont été réalisées sur les poudres en désorientées en utilisant un diffractomètre comportant un montage Debye-Scherrer, fonctionnant en réflexion, équipé d'un détecteur courbe INEL CPS 120 et d'une source de rayon X utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54060\text{\AA}$ et opérant sous 30kV et 15mA. Les prospections sont effectuées dans l'intervalle angulaire 0-70° en 2θ avec un pas de 0,02° et un temps de comptage des photons X de 2s par pas. Un logiciel associé au diffractomètre identifie les phases argileuses et cristallines. Les résultats du logiciel sont par la suite comparés avec les raies de références identifiées dans la littérature (Brindley & Brown, 1980 ; Caillère et al., 1982) et surtout les travaux de Emerewa et al. (2008), Kpangni et al. (2008), Kpangni (2009) et Gueu et al. (2019), qui ont déjà caractérisé les échantillons de ces sites de façon exhaustive. Aussi, n'avons-nous pas effectué des analyses minéralogiques complémentaires tels que signalés précédemment puisque le but n'a pas été de reprendre une caractérisation exhaustive, mais plutôt nous rassurer de la présence des pics caractéristiques des principaux minéraux que renferment ces échantillons.

La quantification des différents minéraux présents a été faite à l'aide d'un logiciel approprié couplé à la base de données de l'International Centre for Diffraction Data (ICDD).

IV.3.2./ ANALYSE CHIMIQUE

Les analyses chimiques ont été réalisées sur les poudres avec un appareil du type 720 ES Agilent équipé d'un plasma ICP –AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy). Elles ont consisté à déterminer la teneur de la silice et des éléments majeurs par ICP –AES, et par ICP- MS (Inductively Coupled Plasma –Mass Spectroscopy) pour les éléments traces. Le protocole d'attaque des échantillons d'argile pour analyse est décrit comme suit :

- Le protocole débute par l'attaque d'une quantité donnée d'argile par l'acide fluorhydrique et un peu d'acide sulfurique dans des creusets en téflon. Le tout est mis à évaporation sur un bac à sable jusqu'à l'obtention d'un résidu sec, récupéré à l'acide chlorhydrique. Les échantillons sont par la suite, dilués puis portés à l'ICP –AES ou ICP-MS pour analyse.
- Pour le dosage de la silice, l'attaque est réalisée avec du carbonate de sodium sur une quantité donnée d'argile. Après évaporation, le résidu est repris avec de l'acide chlorhydrique, puis dilué et porté à l'ICP - AES.

Les quantités mesurées sont exprimées en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon.

IV.3.3./ CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE

L'étude des capacités d'échange s'est focalisée sur la mesure des capacités d'échange cationique (CEC), en raison du fait qu'elle donne plus d'informations sur les échanges ioniques et les substitutions isomorphiques qui se déroulent au sein des minéraux argileux. Dans un contexte d'activation acide, ces analyses ont été jugées les plus appropriées. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la CEC. Dans ce travail, c'est la méthode du cobalthexamine (Mantin & Glaeser, 1960) qui a été utilisée. Cette méthode consiste à mesurer par colorimétrie la concentration des ions cobalthexamine restant dans le surnageant après adsorption par les argiles en utilisant la spectrométrie UV-visible.

Pour ce faire, 2,5g d'argile est mis en contact avec 50 ml de solution $5 \cdot 10^{-2}$ N en ion cobalthexamine et le mélange agité pendant 2h à l'aide d'un agitateur rotatif ; centrifugé à 6000 tr/s pendant 15 minutes et, filtrées à travers une membrane de porosité égale à $0,45 \mu\text{m}$. La concentration en ion cobalthexamine dans le filtrat est par la suite déterminée par spectrophotométrie avec un spectrophotomètre (JASCO V-530) par la mesure de l'absorbance (A_{475}) dans le visible ($\lambda = 475\text{nm}$) où la bande d'adsorption est maximale.

Cette concentration est obtenue à l'aide d'une droite d'étalonnage préalablement tracée avec des solutions étalons (0.0125N ; 0.025N ; 0.0375 ; 0.05N) de cobalthexamine.

La formule (Éq 34) ci-après permet de déterminer la CEC en méq/100 g d'échantillon :

$$CEC = (N_i - N_f) \cdot \frac{V}{m} \cdot 100 \quad (\text{Éq 34})$$

Avec

N_i = normalité initiale en cobalthexamine = 0,05 N

N_f = normalité résiduelle

V = volume de solution en mL= 50 mL

m = masse d'échantillon en gramme = 2,5 g.

IV.3.4./ SURFACE SPECIFIQUE

La surface spécifique ainsi que les caractéristiques des pores des matériaux argileux ont été déterminés par la méthode BET. La méthode est basée sur la détermination du volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'argile à 77K, température à laquelle l'azote est liquide et sous une pression atmosphérique normale. La connaissance de ce volume donne accès à la surface spécifique. Celle-ci est calculée par l'application de l'équation transformée BET (Éq 35) dans le domaine de pression située entre $P/P^{\circ}=0.06$ et $P/P^{\circ}=0.3$ au maximum. Cette transformée BET notée t-BET donne une droite conformément à l'équation linéaire BET (Éq 36) pour les isothermes de type II ou IV de la classification de l'UICPA, (Grillet & Rouquerol, 1993).

$$t\text{-BET} = \frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} \quad (\text{Éq 35})$$

$$t\text{-BET} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P_0} \quad (\text{Éq 36})$$

Dans ces relations, V représente la quantité d'azote adsorbée sous la pression relative $\frac{P}{P_0}$ en cm^3/g ; V_m est la quantité adsorbée nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monocouche en cm^3/g ; C, est une constante qui représente l'énergie d'interaction de surface. V_m et C sont déterminés à partir de la pente et l'interception de la courbe t-BET avec l'axe des ordonnées. C'est cette valeur V_m qui permet de calculer la surface spécifique selon l'équation (Éq 37) :

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_0} N_A \sigma^{-18} \quad (\text{Éq 37})$$

S_{BET} : surface spécifique en m^2/g ;

N_A : Nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

V_0 : volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) ; $V_0 = 22415 \text{ cm}^3/\text{mol}$;

σ : encombrement de la molécule adsorbée lorsque la première couche est complète.

Dans le cas de l'azote à 77K, $\sigma = 0,1626 \text{ nm}^2$ et

$$S_{BET} = 4,37 V_m \quad (\text{Éq 38})$$

Dans le cas de l'argon à 77K, $\sigma = 0,1380 \text{ nm}^2$

$$S_{BET} = 3,71 V_m \quad (\text{Éq 39})$$

L'adsorption complète permet d'accéder au volume total poreux de l'argile pendant que la désorption donne accès à la taille des pores. Les mesures ont été réalisées sur un Quantachrome Autosorb-6B (N₂ ou CO₂).

En conclusion partielle, ce chapitre a montré tout le traitement qu'ont subies les argiles utilisées dans ce travail, depuis leur extraction, jusqu'à leur activation. Le matériel utilisé, ainsi que les méthodes de caractérisations ont été présentés.

Le chapitre à venir traite des techniques de préparation des adsorbats, leur adsorption et leur dosage

CHAPITRE V : PROTOCOLE DE PREPARATION DES SOLUTIONS ET DETERMINATION DES GRANDEURS QUANTITAVES DE L'ETUDE

L'objectif de ce chapitre est d'indiquer comment chacune des solutions synthétiques utilisées au cours de ces travaux a été préparée. Le dispositif utilisé pour les essais ainsi que les méthodes de dosage appliquées pour la quantification des solutions avant et après adsorption y sont présentés.

V.1./ PREPARATION DES SOLUTIONS SYNTHETIQUES

Les solutions d'orthophosphate sont préparées selon la norme française NF T 90-023 (AFNOR, 1994), à partir du dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) de pureté 99% (Merck). Celles des ions nitrates, est obtenue à partir de nitrate de potassium (KNO_3) de pureté 99% (Merck) en suivant la norme française NF T 90 045. Les solutions de cadmium sont préparées selon la norme française NF T 90-112, à partir de sels de cadmium hydratés ($3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$) pure à 98% (Merck). Les concentrations de ces solutions sont celles de l'élément chimique (P, N ou Cd), noté X dans le sel, noté A.

La masse de produit A à prélever est calculée à l'aide de la relation (Éq 40) :

$$m_A = \frac{M_A C_0 V}{M_X} \times \frac{100}{p} \quad (\text{Éq 40})$$

Le tableau II.1 donne les masses molaires des éléments X à considérer.

Tableau II.1 : Données pour le calcul des masses de produits commerciaux à prélever pour la préparation d'un volume V de solution synthétique de concentration massique C_0

Elément X	Sels A	Masse molaire de A (g/mol)	Masse molaire de X dans A (g/mol)	Pureté de A (%)
P	KH_2PO_4	136,12	31	99%
N	KNO_3	101,1	14	99%
Cd	$3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$	769,51	$3 \times 112,411 = 337,833$	98%

La quantité de sel pesée est dissoute dans de l'eau bidistillée. Le pH désiré est ajusté à l'aide d'une solution d'acide sulfurique à 15% ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$) et d'une solution d'hydroxyde

de sodium (120g/L). Un pH-mètre numérique de type EUTECH *INSTRUMENTS* version ION 2700 a été utilisé à cet effet (Annexe 2).

V.2./ ESSAIS D'ADSORPTION

Les essais d'adsorption sont effectués en introduisant à chaque fois une masse m d'argile en contact avec 25 ml de solution de polluant de concentration C_0 et de pH fixé, dans un réacteur constitué d'un erlenmeyer de 100mL. Ces essais sont réalisés dans un bain thermostaté de température réglable, à oscillations horizontales de marque (JULABO, SW1), dont la vitesse est réglée à 100 oscillations/min pour tous les essais et qui permet d'assurer une agitation du réacteur, figure II.12. Les valeurs des paramètres d'adsorption sont précisées plus loin lors de la mise en œuvre des plans d'expérience.

A terme, après une durée d'adsorption prédéfinie, le mélange dans le réacteur est centrifugé et le surnageant, utilisé pour le dosage afin de déterminer la concentration résiduelle ($C_{rés}$) en polluant. La poudre quant à elle est séchée à l'étuve à 80°C pendant 24H puis conservée dans des tubes en polyéthylène et étiquetés pour les analyses physiques et minéralogiques futures.



Figure II.12 : Dispositif utilisé pour les essais d'adsorption

V.3./ METHODES DE DOSAGE

APPAREILLAGE

Les solutions de KH_2PO_4 et KNO_3 avant et après adsorption sont dosées par spectrophotométrie respectivement à 880 nm et 415nm à l'aide d'un spectrophotomètre de marque JASCO V-530 couplé à un ordinateur, doté du logiciel SPECTRA MANAGER (figure II.13) qui permet de relier l'absorbance A à la teneur C en polluant.



Figure II.13 : Spectrophotomètre UV-visible Jasco V-530 couplé à un logiciel intégré à un ordinateur

Le dosage en ion cadmium est effectué par spectroscopie d'Adsorption Atomique dans la flamme à l'aide d'un appareil Spectr AA équipé d'un passeur automatique (figure II.14).



Figure II.14 : Spectroscopie d'absorption atomique dans la flamme pour le dosage des ions cadmium

V.3.1./ PROTOCOLE DE DOSAGE DES IONS DIHYDROGENOPHOSPHATE

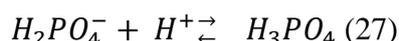
PRINCIPE

Le dosage des ions dihydrogénophosphate est basé sur le principe décrit par la norme française NF T 90-023 (AFNOR, 1994), adaptée de la méthode de Murphy & Riley (1962), selon (Milin, 2012). Le pH de la solution est toujours ajusté entre 2 et 7 pour être certain d'être en présence de la forme ($H_2PO_4^{2-}$), pour laquelle le protocole de dosage des orthophosphates est décrit. La préparation au dosage débute par la formation d'un complexe phosphomolybdique [$H_3PO_4-(MoO_3)_{12}$], incolore. Ce complexe est obtenu en faisant réagir l'orthophosphate avec un excès de molybdate d'ammonium ($[(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O]$) et d'acide (H_2SO_4) en présence également d'un excès de tartrate double d'antimoine et de potassium ($[K(SbOC_4H_4O_6), \frac{1}{2}H_2O]$), dont le rôle est d'accélérer la formation du complexe.

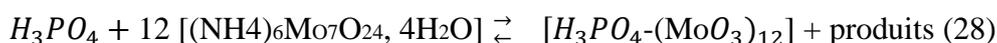
Cette préparation s'achève par la réduction du complexe par un excès d'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$), en un autre complexe phosphomolyb-2-molybdique ($H_3PO_4-[(MoO_3)_{12}(MoO_2)]_2$) toujours en présence d'antimoine. Ce dernier complexe, coloré en bleu au bout de 30 minutes, présente deux pics dont la plus intense est située à 880nm.

Ces réactions chimiques successives (27), (28) et (29) sont présentées ci-dessous, en s'inspirant des réactions proposées par Milin (2012) :

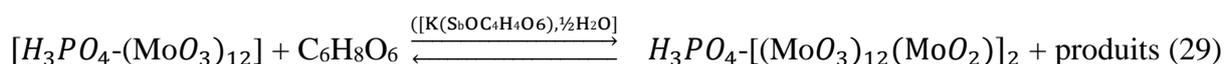
Acidification des phosphates en présence de H_2SO_4 :



Complexation de l'acide phosphorique par l'acide molybdique :



Réduction du complexe phosphomolybdique par l'acide ascorbique en présence de tartrate double d'antimoine de potassium



Les réactifs sont utilisés à chaque fois en excès afin de favoriser la formation du complexe bleu selon la loi de déplacement des équilibres.

Le spectrophotomètre utilisé est à double faisceau ; la lumière est séparée en deux faisceaux avant de traverser les cuves (de 1 cm d'épaisseur). L'un des faisceaux traverse la cuve de référence dans laquelle la prise d'essai contient de l'eau distillée et les réactifs (le blanc B), l'autre faisceau passe par l'échantillon (E) contenant la solution de phosphate et les réactifs. La teneur C en orthophosphate est par la suite déterminée grâce au logiciel, à partir d'une droite d'étalonnage préalablement tracée. Cette concentration C est donnée par l'expression (Éq 41) :

$$C = k \cdot d \cdot (A_E - A_B) \quad (\text{Éq 41})$$

Dans cette expression. C représente la teneur en orthophosphate, exprimée en (mg de P/L) ou en (ppm) sachant que $1\text{mg/L} = 1\text{mg/kg} = 1\text{mg}/10^6\text{mg} = 1\text{ppm}$ (1 partie par million) ; k est la pente de la courbe d'étalonnage, en milligrammes de phosphore (P) par litre et par unité d'absorbance ; d est le facteur de dilution de l'échantillon. Cette méthode de dosage permet de mesurer des concentrations en phosphore comprise entre 0,01 et 1 mg/L. Une dilution d est alors prévue au cas où la teneur est supposée supérieure à 1 mg/L ; A_E est l'absorbance de la solution phosphatée ; A_B est l'absorbance du Blanc.

REACTIFS

Une solution A appelée réactif combiné est préparée à partir de :

- molybdate d'ammonium à 40 g/L obtenue par dissolution de 20g de ce sel dans une fiole 500mL puis compléter jusqu'au trait de jauge ;
- de tartare d'antimoine à 2,8 g/L par dissolution de 0,28g de ce sel dans une fiole de 100mL puis compléter jusqu'au trait de jauge ;
- d'acide sulfurique 15% (V/V).

Cette solution réactif combiné est conservé à 4°C pour utilisation en fonction des besoins.

Une solution dite B d'acide ascorbique à 20 g/L, est également préparée le jour de l'emploi.

MODE OPERATOIRE

Dans plusieurs fioles jaugées de 25 mL, l'on introduit 20 mL de solution d'orthophosphate. On y ajoute 1 mL d'acide ascorbique à 20 g/L et après agitation, 4autres mL de réactif combiné suivi d'une autre agitation. Pour une fiole de 50 ou 100mL, les volumes de réactifs sont doublés ou quadruplés. Au bout d'une trentaine de minutes, la présence de phosphate est mise en évidence par le développement d'une coloration bleue susceptible de dosage au spectrophotomètre à 880nm (figure II.15).



Figure II.15 : Présentation de la couleur bleue du complexe phosphomolybdique lors du dosage du phosphore

L'absorbance A et la concentration résiduelle C sont données par le logiciel qui s'appuie sur la droite d'étalonnage construite à cet effet.

ÉCHANTILLONNAGE POUR LE TRACE DE LA COURBE D'ETALONNAGE DANS LE CAS DU DOSAGE DES IONS ORTHOPHOSPHATE

A partir d'une solution étalon de 1mg/L de P, différentes solutions diluées, correspondant à la gamme allant de 0,1 à 0,8 mg/L, sont préparées. Pour se faire, un volume de solution étalon est introduit dans différentes fioles jaugées de 25 mL et complétées au trait de jauge en ajoutant de l'acide ascorbique, le réactif combiné et de l'eau distillée avec une agitation à chaque ajout. Le tableau II.2, présente les volumes utilisés pour la préparation des solutions étalons diluées. Le blanc B est constitué d'une solution ne contenant pas de phosphore.

Tableau II.2 : Volumes et concentrations des réactifs pour la courbe d'étalonnage

Echantillons	B	E1	E2	E3	E4	E5
Concentration initiale	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
Facteur de dilution d		10	5	2,5	5/3	1,25
Volume de solution étalon (mL)	0	2,5	5	10	15	20
Volume d'acide ascorbique (mL)	1	1	1	1	1	1
Volume de réactif combiné (mL)	4	4	4	4	4	4
Volume d'eau distillée (mL)	20	17,5	15	10	5	0

V.3.2./ DOSAGE DES IONS NITRATES

Le dosage des Nitrates fait appel à des méthodes relativement complexes avec une grande probabilité de présence de constituants interférents tels que la formation des nitrites, rendant de ce fait la détermination des nitrates, délicate.

PRINCIPE

Ce dosage est basé sur le principe décrit par la norme française T 91A ISO 7890-3 1988 (AFNOR, 1994) qui est une méthode spectrométrique avec l'acide sulfosalicyclique ou acide 2-hydroxy-5-sulfobenzoïque ($C_7H_6O_6S$) dont la formule développée est présentée à la figure II.16.

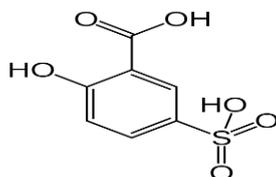


Figure II.16 : Formule développée de l'acide sulfosalicyclique

La réaction des nitrates avec l'acide sulfosalicyclique aboutit à la formation du paranitrosalicylate de sodium (PNS), composé de couleur jaune, que l'on peut doser par spectrophotométrie (Rodier, 1992). La formule développée du paranitrosalicylate de sodium aussi appelé acide 2-hydroxy-5-nitrobenzoïque ($C_7H_5NO_5$) est présentée à la figure II.17.

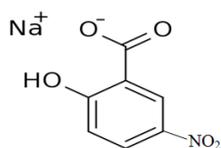


Figure II.17 : Formule développée du paranitrosalicylate de sodium

Dans ce processus, l'acide sulfosalicylique est lui-même formé par la réaction entre l'acide sulfurique concentrée et le sel de salicylate de sodium. Ce sel, aussi appelé 2-hydroxybenzoate de sodium ($C_7H_5NaO_3$) a la formule développée présentée à la figure II.18.

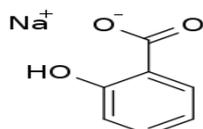


Figure II.18 : Formule développée du salicylate de sodium

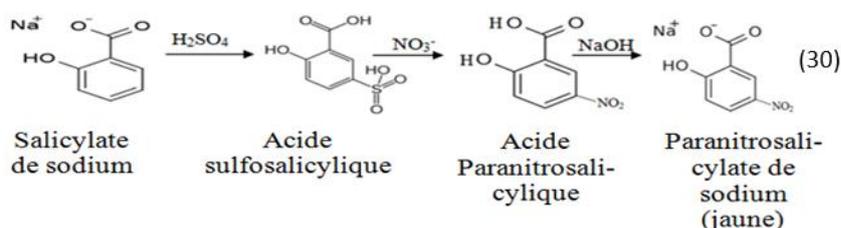
Cet acide sulfosalicylique, en présence de nitrates, après un traitement à l'alcali, conduit à la formation du paranitrosalicylate de sodium de couleur jaune.

Au cours de ce processus de préparation au dosage des nitrates, il est adjoint deux solutions dès le départ :

- une solution d'azoture de sodium en vue d'éliminer l'interférence des nitrites ;
- et une solution d'acide acétique pour neutraliser les milieux, dont le pH est supérieur à 8.

Il est aussi ajouté un sel de l'acide éthylènediamine-tétraacétique (EDTA) dans l'alcali afin d'empêcher la précipitation d'autres sels au cours de la formation du PNS.

L'ensemble de réactions conduisant à la formation du PNS peut être schématisé comme suit, réaction (30) :



REACTIFS

- acide sulfurique concentré (H_2SO_4 , 98%)
- acide acétique CH_3COOH ; 1,05 mg/L)
- alcali constitué d'un mélange d'hydroxyde de sodium (200g/L) et d'EDTA dihydraté (50g/L)

- azoture de sodium NaN_3 (0,5g/L)
- salicylate de sodium (10 g/L) préparée au moment de l'emploi

MODE OPERATOIRE

- Introduire dans une capsule d'évaporation une prise d'essai de 5mL de solution de nitrate correspondant à une masse d'azote due aux nitrates (azote-nitrique), $m(\text{N})$, au plus égal à $5\mu\text{g}$, donc une teneur en nitrate d'au plus 1 mg/L.
- Ajouter 0,5mL de solution d'azoture de sodium et 0,2mL d'acide acétique. Attendre au moins 5 min puis faire évaporer le mélange à sec dans un bain de sable chauffé à $70\text{-}80^\circ\text{C}$ (figure II.19).



Figure II.19 : Bain de sable pour l'évaporation des mélanges contenus dans les capsules d'évaporation

- Ajouter ensuite 1 mL de solution de salicylate de sodium, homogénéiser et faire à nouveau évaporer à sec.
- Retirer les capsules du bain et laisser refroidir jusqu'à la formation de la matière sèche.
- Dissoudre la matière sèche en ajoutant 1 mL d'acide sulfurique en agitant légèrement et laisser reposer pendant environ 10 min.
- Ajouter 10 mL d'eau distillée, puis 10 mL de la solution d'alcali et observer le développement de la couleur jaune traduisant la formation du paranitrosalicylate de sodium (figure II.20).



Figure II.20 : Présentation de la couleur jaune due à la formation du paranitrosalicylate de sodium dans les capsules d'évaporation

- Transvaser quantitativement le mélange de chaque capsule dans des fioles jaugées de 25 mL, sans compléter au volume
- Placer les fioles dans un bain d'eau à 25°C environ pendant 10 min
- Retirer les fioles et les compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Effectuer un essai à blanc (B), parallèlement au dosage, en utilisant 5 mL d'eau distillée à la place de la prise d'essai

- Lire l'absorbance A_E et A_B de l'échantillon et du blanc au spectrophotomètre à 415 nm, puis en déduire la teneur en nitrate à partir de la courbe d'étalonnage préalablement tracée, faisant apparaître l'absorbance en fonction de la masse de nitrate $m(N)$ en (μg). Le protocole de préparation des solutions étalons est décrit plus bas. La teneur en nitrate de l'échantillon exprimée en mg/L est donnée par la formule (Éq 42)

$$C' = \frac{m(N)}{V} \quad (\text{Éq 42})$$

Dans cette relation, V représente le volume de prise d'essai de 5 ml.

Faire une dilution préalable de facteur d , avant la prise d'essai de 5 ml si la teneur en nitrate est supposée plus grande que 1mg/L. La teneur en nitrate est donnée dans ce cas par la formule (Éq 43)

$$C = \frac{m(N)}{V} \times d \quad (\text{Éq 43})$$

ÉCHANTILLONNAGE POUR LE TRACE DE LA COURBE D'ETALONNAGE POUR LE DOSAGE DES IONS NITRATES

A partir d'une solution étalon de 1 mg/L de nitrate, différentes solutions diluées, correspondant à la gamme allant de 0,2 à 1 mg/L, sont préparées au moment de l'emploi. Pour se faire, des volumes d'essai de solution étalon de nitrate respectivement de 1 ; 2 ; 3 ; 4 et 5 mL, sont introduits dans une série de capsules d'évaporation. Ces volumes correspondent à des quantités de nitrates $m(N) = 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 \mu\text{g}$ dans les capsules respectives c à d 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1mg/L de teneur en nitrate. Le mode opératoire décrit précédemment est par la suite appliquée dans chacune des capsules jusqu'à l'obtention de la coloration jaune. Le tableau II.3, présente les volumes utilisés pour la préparation des solutions étalons dilués. Le blanc B, est constitué d'une solution contenant 5mL d'eau bidistillée à la place de la solution de nitrate.

Tableau II.3 : Echantillonnage pour le tracé de la courbe d'étalonnage dans le des nitrates

Echantillons	B	E1	E2	E3	E4	E5
Volume de solution étalon de nitrate (mL)	0	1	2	3	4	5
Masse d'azote nitrique $m(N)$ en (μg)	0	1	2	3	4	5
Teneur en nitrate (mg/L)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Volume d'azoture (mL)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Volume de salicylate (mL)	1	1	1	1	1	1
Volume d'acide sulfurique (mL)	1	1	1	1	1	1
Volume d'eau distillée (mL)	10	10	10	10	10	10
Volume d'alcali (mL)	10	10	10	10	10	10

Le mélange réactionnel dans chaque capsule est transvasé dans des fioles jaugées de 25 mL puis complétées au trait de jauge avec de l'eau distillée.

V.3.3./ DOSAGE DES IONS CADMIUM

PRINCIPE

La spectrophotométrie d'absorption atomique repose sur le phénomène d'absorption ou d'émission d'un rayonnement à des longueurs d'ondes bien définies et caractéristiques de l'élément à doser. L'absorbance du rayonnement émis permet alors de déterminer la concentration de l'élément suivant la loi de Beer-Lambert ; relation (44) :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \ell C \quad (44)$$

A : absorbance du rayonnement émis, I_0 : intensité du faisceau monochromatique incident, I : intensité du faisceau monochromatique émergent, ℓ : longueur du trajet parcouru par le rayonnement dans la flamme, C : concentration de l'élément à doser, ε : coefficient d'absorption atomique

MODE OPERATOIRE

Dans la pratique, une prise d'essai de l'échantillon (ou de l'échantillon dilué) est nébulisée dans la flamme d'un spectromètre d'Absorption Atomique.

La concentration de chaque élément est déterminée directement à l'aide d'une courbe d'étalonnage $A = f(C)$, à partir de l'absorbance spécifique de l'élément pour une gamme de concentrations comprises entre 0,02 et 2 mg/L dans le cas des ions cadmium.

V.4./ DETERMINATION DES GRANDEURS QUANTITATIVES DE L'ADSORPTION

L'efficacité de l'activation des argiles est évaluée à l'aide du taux d'abattement R (%) en polluant (Éq 45). Ce taux, exprimé en (%) représente le taux de réduction de la concentration en polluant.

$$R = \frac{(C_0 - C_{rés,éq})}{C_0} * 100 \quad (\text{Éq.45})$$

Dans cette relation, C_0 et $C_{rés,éq}$ exprimés en mg.L^{-1} , représentent respectivement les concentrations initiales et résiduelles en ion à l'équilibre.

Cette capacité épuratoire peut aussi être interprétée en calculant la quantité $q_{éq}$ en polluant adsorbé par unité de masse d'adsorbant (Éq 46) :

$$q_{éq} = \frac{(C_0 - C_{rés,éq})V}{m} \quad (\text{Éq 46})$$

V.5./ ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ADSORPTIONS

Cette étude consiste à déterminer les grandeurs thermodynamiques que sont : l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre standard d'adsorption ; ΔH_{ads}^0 , ΔS_{ads}^0 et ΔG_{ads}^0 pour un processus d'adsorption. Celles-ci sont déterminées à partir de l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption.

Pour se faire, une masse 1g d'argile K2A est introduite dans un bécher contenant une solution de polluant de concentration initiale C_0 (60 mg/L) à pH 5. Le bécher est mis en agitation comme décrit plus haut, dans un bain thermostaté à une température T pendant 10H où l'équilibre est supposé atteint. A terme, la solution est centrifugée et la concentration résiduelle $C_{rés,éq}$, mesurée. Pour cette température, le coefficient de distribution K_d est calculé à partir de la relation (Éq 47) ci-dessous, en utilisant les données expérimentales C_0 et $C_{rés,éq}$ (Tan et al., 2008).

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{rés,éq})}{C_{rés,éq}} \quad (\text{Éq 47})$$

La constante K_d traduit l'affinité qu'a un adsorbat pour une phase solide.

$C_0 - C_{rés,éq}$ représente dans ces conditions l'activité de la phase d'adsorbat capturé par l'adsorbant, et $C_{rés,éq}$, celle restant en solution. Ainsi, plus l'adsorbat est fixé, plus K_d est élevé. K_d s'apparente dès lors à une constante d'équilibre existant entre l'adsorbat adsorbé sur le solide et l'adsorbat demeuré en solution à l'équilibre.

Cette constante étant dépendante de la température (Tan et al. 2008), l'essai est répété à différentes températures (30°C, 35°C, 40°C, 45°C et 50°C) en utilisant à chaque fois la même concentration initiale C_0 (60 mg/L) à pH 5. L'ensemble de ces valeurs de K_d permet le tracé de la courbe $\ln K_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$ en rapport avec l'isobare de Van't Hoff (Éq 48) ci-dessous en supposant ΔH_{ads}^0 et ΔS_{ads}^0 constants au cours de l'opération :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H_{ads}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \quad (\text{Éq 48}).$$

La droite obtenue permet d'en déduire ΔH_{ads}^0 et ΔS_{ads}^0 à partir respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

ΔG_{ads}^0 est par la suite déterminée par l'application de la loi d'action de masse (Éq 49), en utilisant les données expérimentales :

$$\Delta G_{ads \text{ exp}}^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{Éq 49})$$

Un autre calcul de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ permettant de vérifier la validité de l'isobare de Van't Hoff est d'utiliser la relation de Gibbs (Éq 50) et en déterminer le pourcentage de déviation (%D).

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads calc}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} \quad (\text{Éq 50})$$

Cette dernière enthalpie libre est dite calculée car elle est obtenue à partir des valeurs de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ et $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ extraites du tracé de l'isobare de Van't Hoff.

En conclusion partielle, ce chapitre aura présenté tous les protocoles suivis dans ces travaux, les principes et les théories qui les sous-tendent, ainsi que le rôle des réactifs utilisés au cours des dosages.

Le prochain chapitre d'intéresse à la méthodologie utilisée pour réaliser l'optimisation du processus d'activation.

CHAPITRE VI : OPTIMISATION DES PROCESSUS D'ACTIVATION ACIDE DES ARGILES ET D'ADSORPTION DES IONS EN MELANGE

Dans toutes les opérations d'optimisation réalisées dans ce mémoire, le taux d'abattement en adsorbat, qui représente la réponse cherchée, est l'indicateur de performance (IP). Dans les points qui suivent, il est présenté la procédure d'optimisation de l'activation acide, puis celle de l'adsorption compétitive des ions en mélange. Il faut toutefois différencier les paramètres d'activation des argiles de ceux de l'adsorption compétitive.

Les paramètres considérés dans le cas de l'activation acide, au nombre de sept, sont la nature de l'argile, sa granulométrie, le type d'acide minéral, la normalité de la solution acide, le ratio entre la masse de l'acide et celle de l'argile, la température et la durée d'activation. Les paramètres d'adsorption, au nombre de quatre, sont la masse d'adsorbant, la concentration de l'adsorbat, le pH de la solution d'adsorbat, le temps de séjour.

L'effet de la température à laquelle se déroule les essais est étudié plus tard, dans le paragraphe portant sur l'étude thermodynamique de l'adsorption. Dans les deux cas d'optimisation, les plans d'expérience ont été utilisés. La méthodologie et leur mise en œuvre sont présentées ci-dessous.

VI.1./ METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCE

Cette méthodologie demande un travail séquentiel consistant à :

- faire l'inventaire des facteurs
- définir le domaine expérimental
- présenter le plan d'expérience
- établir la matrice d'expérimentation
- exécuter les essais dans un ordre aléatoire
- déterminer les coefficients des facteurs et en sélectionner les plus significatifs à partir de données statistiques présentés ci-dessous.

VI.2./ SIGNIFICATIVITE DES COEFFICIENTS

Un coefficient est considéré comme statistiquement égal à zéro et le facteur n'est pas pris en compte dans le modèle si en valeur absolue, ce coefficient est inférieur à deux fois l'écart type expérimental ($|a_i| < 2 * \sigma_e$) ; (Mäkelä, 2017).

Un coefficient est considéré comme statistiquement différent de zéro et le facteur est pris en compte dans le modèle si $|a_i| > 2 * \sigma_e$.

Cette interprétation des coefficients est basée sur la détermination de la grandeur σ_e , représentant l'écart type expérimental, calculée en utilisant la relation (51) ; Feinberg (1996) :

$$\sigma_e = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{Éq 51})$$

Dans cette relation, σ représente l'écart type calculé à partir de n répétitions de l'essai au centre lorsque tous les facteurs sont quantitatifs, ou d'un essai quelconque lorsqu'il existe au moins un facteur qualitatif. Le calcul de σ est effectué en utilisant la relation (52).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{Éq 52})$$

Il faut signaler que la recherche de la significativité des coefficients ne sera envisagée que dans les plans de Plackett et Burman et le plan factoriel complet étant entendu que le PCC ne s'exécute qu'avec des facteurs ayant une influence avérée (Feinberg, 1996).

VI.3./ OPTIMISATION DE L'ACTIVATION ACIDE

VI.3.1./ ETAPES SUIVIES

La recherche de l'optimisation de l'activation suit quatre étapes :

- La première consiste pour chaque polluant, à réaliser le criblage des facteurs. Ce criblage est initié avec le plan de Plackett et Burman dont la matrice de travail est celle d'Hadamard.
- La deuxième étape a pour objet de trouver un modèle mathématique en parfaite adéquation avec le processus étudié. un modèle de premier degré est d'abord envisagé à l'aide d'un PFC. Un plan central composite, qui conduit à un modèle polynomial de degré 2, est utilisé le cas échéant lorsque le modèle de degré 1 n'est pas adapté.
- La troisième étape est réalisée en deux temps.

* Premièrement, à partir de l'équation du modèle, il est cherché les valeurs codées des facteurs, permettant d'obtenir le meilleur indice de performance, tout en restant dans le domaine expérimental. Un logiciel de calcul comme le solveur d'Excel est utilisé à cet effet.

* Deuxièmement, à partir de la formule de passage des valeurs codées aux valeurs réelles (Éq 7), il est calculé la valeur réelle attribuée à chaque facteur dans les conditions optimales. Le principe du calcul est repris ci-après.

Si z_k désigne la valeur codée du niveau k d'une des coordonnées, alors la valeur réelle x_k de ce même niveau k est déterminée à partir de l'équation de passage des valeurs codées aux valeurs réelles (Éq 7).

- La quatrième étape est la réalisation d'un essai de contrôle avec ces conditions optimales afin de vérifier l'adéquation entre le résultat théorique et le résultat expérimental.

Le paragraphe suivant présente le domaine expérimental de départ et le tableau d'expérimentation pour l'exécution du plan de Plackett et Burman dans le cas de l'activation acide. Les valeurs sont prises en tenant compte de celles indiquées le plus souvent dans la littérature (Tyagi et al., 2006 ; Srasra, 2002 ; Amari et al., 2018), mais aussi en tenant compte des difficultés de réalisation de certains essais (Adjoumani et al., 2019). Les autres plans sont présentés dans la partie résultats et discussion en fonction des résultats obtenus.

VI.3.2./ MISE EN ŒUVRE DU PLAN DE PLACKETT ET BURMAN POUR LE CRIBLAGE

Ce plan utilise la matrice d'Hadamard. Il constitue ici, le plan de démarrage pour le criblage des facteurs, vu que leur nombre est élevé. Le tableau II.4 présente ces facteurs, les variables codées associées ainsi que le domaine expérimental.

Tableau II.4 : Facteurs et domaine expérimental pour le plan de Plackett et Burman

Variables codées (X_i)	Facteurs (U_i)	Domaine expérimental	
		Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
X_1	U_1 : Temperature (°C)	35	80
X_2	U_2 : Type d'acide	H ₂ SO ₄	HCl
X_3	U_3 : Normalité acide (N)	1	5
X_4	U_4 : Durée activation (H)	3	10
X_5	U_5 : Granulométrie Argile (μ m)	2	50
X_6	U_6 : Rapport massique	3,5	7,5
X_7	U_7 : Nature de l'argile	montmorillonite	kaolinite

Dans ce tableau, les niveaux bas (-1) et haut (+1) traduisent en valeurs codées les valeurs minimales et maximales prises par un facteur. La nature des argiles a été identifiée par le nom du minéral majoritaire que renferme chacun de ces échantillons ; montmorillonite (MTMO) pour l'argile de Katiola et kaolinite (KAO) pour celle de Dabou.

Le tableau II.5 présente quant à lui la matrice d'expérience et le plan d'expérimentation d'Hadamard qui indique huit essais à réaliser pour le criblage. La réponse recherchée est représentée par le taux d'abattement en polluant.

Tableau II.5 : Matrice et plan d'expérimentation d'Hadamard

n° exp	Facteurs													
	Variables codées							Variables réelles						
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	U ₁ (°C)	U ₂	U ₃ (N)	U ₄ (H)	U ₅ (µm)	U ₆	U ₇
1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	80	HCl	5	3	50	3,5	MTMO
2	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	35	HCl	5	10	2	7,5	MTMO
3	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	35	H ₂ SO ₄	5	10	50	3,5	KAO
4	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	80	H ₂ SO ₄	1	10	50	7,5	MTMO
5	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	35	HCl	1	3	50	7,5	KAO
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	80	H ₂ SO ₄	5	3	2	7,5	KAO
7	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	80	HCl	1	10	2	3,5	KAO
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	35	H ₂ SO ₄	1	3	2	3,5	MTMO

VI.3.3./ CONDITIONS DE REALISATION DES ESSAIS AVEC LES ARGILES

Les essais d'adsorption ont été réalisés en utilisant 1g d'argile activée avec une prise d'essai de 25 ml de solution contenant 40 mg/l de l'ion étudié. Des expériences préliminaires réalisées au préalable avec l'argile de Katiola de granulométries 50 et 2 µm, ont conduit à fixer 4 heures de temps de séjour (annexe 3) pour tous les essais d'adsorption lors de l'activation. Le pH a été ajusté autour de 4,7 eu égard aux travaux antérieurs à savoir Dablé et al., (2008) pour l'élimination des ions H₂PO₄⁻ ; (Bouguerra, 2010) pour l'élimination des ions nitrates et Pan et al. (2018) concernant les ions cadmium. Les travaux de tous ces auteurs montrent une bonne adsorption de ces polluants pour des pH compris entre 4 et 6.

A l'issu de ce criblage les facteurs influents sélectionnés seront utilisés pour la modélisation du processus d'activation. Il sera d'abord proposé un modèle de 1^{er} degré, puis un modèle de degré 2 le cas échéant.

VI.3.4./ MODELISATION PAR UN POLYNOME DE DEGRE 1 A L'AIDE D'UN PFC

Ce modèle de degré un (1) est obtenu à partir d'un plan factoriel complet. Un nouveau domaine expérimental est défini à cet effet en tenant compte du signe du coefficient b_i obtenu à l'issu du criblage précédent. Un signe positif indique que le nouveau domaine expérimental

devra être défini autour des valeurs correspondant au niveau haut du domaine initial. Un signe négatif emmènera à travailler autour des valeurs du niveau bas.

La matrice à utiliser pour ce PFC dépendra du nombre de facteurs sélectionnés (tableaux II.6 et II.7).

Tableau II.6 : Matrice d'un plan factoriel complet avec 3 facteurs : PFC (2^3)

N° Essai	Variables codées		
	X1	X2	X3
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

Tableau II.7 : Matrice d'un plan factoriel complet avec 4 facteurs : PFC (2^4)

N° Essai	Variables codées			
	X1	X2	X3	X4
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1

A l'issu des essais, si le modèle obtenu n'est pas en adéquation avec les faits expérimentaux, un modèle de degré deux (2) est recherché avec les facteurs ayant une influence avérée. Ces

facteurs sont identifiés à l'aide du diagramme de Pareto construit à partir des contribution P_i de chaque facteur (Éq 53) :

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum_{i=1}^n b_i^2} \quad (\text{Éq 53})$$

VI.3.5./ MODELISATION PAR POLYNOME DE DEGRE 2 A L'AIDE D'UN PCC

Comme précédemment un nouveau domaine expérimental est défini pour la conduite de ce plan central composite. La matrice avec q facteurs, intègre 2^q essais en PFC, $2 \times q$ essais en étoile et n_0 essai au centre du domaine expérimental. Les tableaux II.8 et II.9 donnent les matrice pour $q=2$ ou $q=3$.

Tableau II.8 : Matrice d'un plan central composite PCC ($q=2$)

Variables codées		
N° Essais	X ₁	X ₂
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-1.414	0
6	+1.414	0
7	0	-1.414
8	0	+1.414
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

Tableau II.9 : Matrice d'un plan central composite PCC (q=3)

N° Essais	Variables codées		
	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
9	-1,681	0	0
10	1,681	0	0
11	0	-1,681	0
12	0	1,681	0
13	0	0	-1,681
14	0	0	1,681
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

VI.3.6./ OPTIMISATION DU PROCESSUS D'ACTIVATION ACIDE

Les conditions optimales d'activation sont trouvées en utilisant les courbes d'iso-réponse ou courbes de surface de réponse données par le logiciel. La méthode consiste à la résolution d'une équation à plusieurs inconnues. Elle est réalisée en utilisant le solveur de logiciel Excel.

VI.4./ OPTIMISATION DE L'ADSORPTION COMPETITIVE EN MELANGE

Une étude préalable, en vue de comprendre les effets des paramètres d'adsorption sur l'adsorption de chaque ion seul en solution, a été envisagée en utilisant des plans d'expérience. Les quatre paramètres d'adsorption que sont la masse d'adsorbant, le temps de séjour, la concentration en adsorbat et son pH ont été examinés. L'étude n'est pas présentée dans ce manuscrit. Il a permis de trouver un premier compromis au niveau du pH et la masse

d'argile activée nécessaires pour la conduite de cette adsorption compétitive en solution synthétique.

La méthode utilisée et les conditions opératoires de l'adsorption compétitive sont présentées ci-après.

VI.4.1./ METHODE

La recherche des conditions qui optimisent l'élimination des trois ions à la fois requiert l'utilisation de la fonction de désirabilité. La procédure d'optimisation est conduite ici à l'aide du logiciel, NemrodW.

Dans un premier temps, il sera question de trouver le modèle mathématique de chaque réponse dans le mélange, puis identifier à partir de la courbe d'iso-réponse obtenue pour chaque ion, les valeurs des facteurs maximisant chaque réponse. Si à l'issue de cette étape, aucune condition commune n'est trouvée, il est alors recherché dans le deuxième temps, un compromis. en utilisant la fonction de désirabilité.

Dans ce deuxième temps, le compromis est trouvé en transformant chaque réponse en une fonction, appelée fonction de désirabilité partielle, notée « di », et calculée à l'aide de la formule (Éq 27) ou du logiciel de travail NEMROD. Cette fonction de désirabilité ramène l'ensemble des réponses sur une échelle unique sans dimension. Le poids des facteurs sera pris égal à un (1).

Dans un troisième temps, un compromis est trouvé grâce à une nouvelle fonction appelée fonction de désirabilité globale, notée D ; (Mathieu et al., 1998 ; Chakchouk et al., 2009; Briton, 2019). La valeur de D est obtenue en utilisant la relation (Éq 54).

$$D = (d_1 \times d_1 \times d_1)^{1/3} \quad (\text{Éq 54})$$

Le logiciel effectue ce calcul de D, et trouve les valeurs codées ainsi que les valeurs réelles correspondantes, à l'issue d'une proposition d'au moins 850 solutions.

VI.4.2./ CONDITIONS DE REALISATION DES ESSAIS

Les paramètres d'adsorption investigués pour cette partie sont la concentration de l'ion dans le mélange et le temps de séjour. Eu égard aux résultats des adsorptions individuelles préalables, les essais sont réalisés avec 3g d'argile activée K_{2A} dans 25mL de solution de mélange à pH 5. L'optimisation est réalisée à l'aide d'un plan central composite avec ces facteurs cités plus haut (concentration en polluant et temps de séjour). Le domaine expérimental exploré est présenté au tableau II.10 ; concentration entre 20 et 100 mg/L et le temps de séjour, entre 8 et 16h.

Tableau II.10 : Facteurs et domaine expérimental pour le plan central composite au cours de l'optimisation de l'adsorption compétitives des polluants

Variables	Niveaux				
	-r	-1	0	+1	+r
X1 (concentration mg/L)	20	31,7	60	88,3	100
X2 (temps de séjour h)	8	9	12	15	16

En conclusion partielle, cette deuxième partie a permis de comprendre les conditions d'extraction des argiles, leurs échantillonnages, leurs activations ainsi que les conditions de réalisation des essais. La méthodologie d'optimisation a aussi été indiquée.

TROISIEME PARTIE :

RESULTATS ET

DISCUSSION

Les résultats sont présentés en quatre chapitres.

- Le premier concerne la caractérisation des argiles utilisées dans ces travaux. Cette caractérisation vise à confirmer la nature des minéraux contenus dans ces argiles et apprécier l'effet des traitements effectués sur les argiles avant l'activation acide.
- Le deuxième concerne les résultats quantitatifs ayant servi à déterminer les conditions optimales d'activation des argiles pour l'élimination de chaque ion.
- Le troisième est consacré, aux résultats d'analyse minéralogiques, chimiques et texturales, en vue d'expliquer qualitativement les effets de l'activation acide sur les argiles, l'origine de la différence de comportement épuratoire des argiles suite à leur activation et proposer mécanisme probable d'adsorption des polluants étudiés justifiant l'ordre des adsorptions, constaté. Les résultats de l'étude thermodynamique d'adsorption y sont aussi présentés en vue d'élucider la nature éventuelle des liaisons établies au cours de ces adsorptions.
- Le quatrième chapitre présente les résultats de l'optimisation du processus d'adsorption compétitive, et se termine par les résultats des essais réalisés sur une eau usée réelle.

CHAPITRE VII : CARACTERISATION DES ARGILES AVANT ACTIVATION ACIDE

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent l'analyse chimique, la diffraction aux rayons X (DRX), la détermination des propriétés texturales et des capacités d'échange cationique des argiles avant activation.

VII.1./ ANALYSE CHIMIQUE

Les résultats de l'analyse chimique sont présentés dans le tableau III.1. Les abondances mesurées sont exprimées en pourcentage d'oxydes par rapport à la masse de l'échantillon séché à 110°C. Les échantillons de Katiola sont nommés K₅₀ pour celui tamiser à 50µm et K₂ pour celui purifier à 2µm ; ceux de Dabou, nommés respectivement D₅₀ et D₂.

Tableau III.1 : Composition chimique des différents échantillons d'argile exprimée en % massique des oxydes constitutifs

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	PF
K50	44,97	16,06	23,84	0,57	3,72	0,74	0,45	0,02	0,55	9,08
K2	38,18	17,46	16,13	0,16	6,64	3,75	4,44	0,00	0,30	12,94
D50	80,2	13,37	3,1	1,89	0,31	0,17	0,11	0,03	0,21	0,61
D2	55,83	34,84	2,13	1,75	0,20	0,30	0,19	0,00	0,14	4,62

ARGILE DE KATIOLA

Ce tableau indique que les principaux éléments constitutifs de l'échantillon de Katiola K₅₀ sont le silicium (Si), l'aluminium (Al) et le fer (Fe) car ils présentent les fortes teneurs en oxyde respectivement 44,97, 16,06 et 23,84%. Le magnésium (Mg), s'y trouve en quantité réduite. Le sodium (Na), le calcium (Ca), le potassium (K) et le titane (Ti) apparaissent sous formes plus réduites et le manganèse (Mn), sous forme de traces. Un tel constat, présage selon Boulingui et al. (2015) que le gisement d'extraction de cette argile serait arrivé à maturité. Le fort taux de silice (SiO₂) et d'alumine (Al₂O₃) montre quant à eux, que les échantillons étudiés sont bien des aluminosilicates (Traoré, 2003 ; Eméruwa et al. 2008). La teneur élevée d'oxyde de fer (III) montre que l'argile de Katiola est riche en fer et serait à l'origine de sa coloration jaune (Ségalen, 1969).

Le passage de K_{50} à K_2 après traitement sodique et sédimentation se traduit par une diminution de 15,1% du taux de SiO_2 , indiquant une élimination probable de la silice libre n'appartenant pas à la structure du minéral argileux. Ce traitement est aussi accompagné d'une réduction relative de près de 32,4% d'oxyde de fer (III) dû à une élimination du fer non structurel. L'augmentation de taux d'oxyde de magnésium (MgO) présagerait l'existence de minéraux argileux disposant de magnésium et de Fer comme cations structuraux en substitution avec l'aluminium dans les sites octaédriques (O) ou aussi au silicium dans les sites tétraédriques (T) pour le fer. Leur présence permanente avec ces possibilités de substitutions isomorphiques laisse entrevoir l'existence de minéraux argileux de type 2 :1 au niveau de l'argile de Katiola (Neji et al. 2009). Le taux de sodium connaît pour sa part une augmentation de près de 10 fois suite au traitement sodique. Cela signifie que l'objectif d'un enrichissement en sodium de l'espace interfoliaire de l'argile en vue d'une facilitation des échanges ioniques en cas de besoin, a été atteint. Gueu (2019) qui a travaillé sur le même échantillon a relaté un résultat similaire après traitement sodique.

ARGILE DE DABOU

Les résultats montrent que les principaux oxydes présents dans l'argile de Dabou sont SiO_2 et Al_2O_3 . L'oxyde de fer s'y retrouve en faible quantité par comparaison avec l'argile de Katiola. Ce faible taux montre cette argile n'est pas riche en fer et expliquera la coloration gris-claire qu'elle présente (Ségalen, 1969). La présence constante de l'oxyde de potassium (K_2O) dans les deux échantillons D_{50} et D_2 , même avec une quantité moyenne de 1,8% traduirait l'existence d'une phase micacée de minéraux argileux dans l'échantillon de Dabou (Huang & Kozak, 1970 ; Konan et al., 2006 ; Emeruwa et al., 2008).

Les autres éléments, calcium, magnésium, sodium et titane y sont en quantités plus faibles et présagerait ce site de Dabou serait aussi mature (Boulingui et al, 2015).

Ces premières analyses ne laissent pas entrevoir des échanges isomorphiques comme cela a été perçu dans le cas de l'argile de Katiola. En outre le traitement sodique n'a pas engendré un fort changement du taux d'oxyde de sodium comme dans le cas de l'argile de Katiola. Le taux a augmenté à peine de 0,11 à 0,19 % probablement grâce à la légère diminution en potassium. Concernant la silice, une diminution du taux de 31,25% est observée lors du passage de D_{50} à D_2 montrant une élimination de quartz après sédimentation. Les modifications structurales liées aux changements de la composition chimique suite aux différents traitements seront expliquées à l'aide de la DRX, ainsi que leurs propriétés structurales à savoir la surface spécifique SBET, la taille et le volume des pores.

VII.2./ DIFFRACTION AUX RAYONS X

L'ensemble des diffractogrammes sont présentés sur les figures III.1 et III.2 respectivement pour l'argile de Katiola et celle de Dabou.

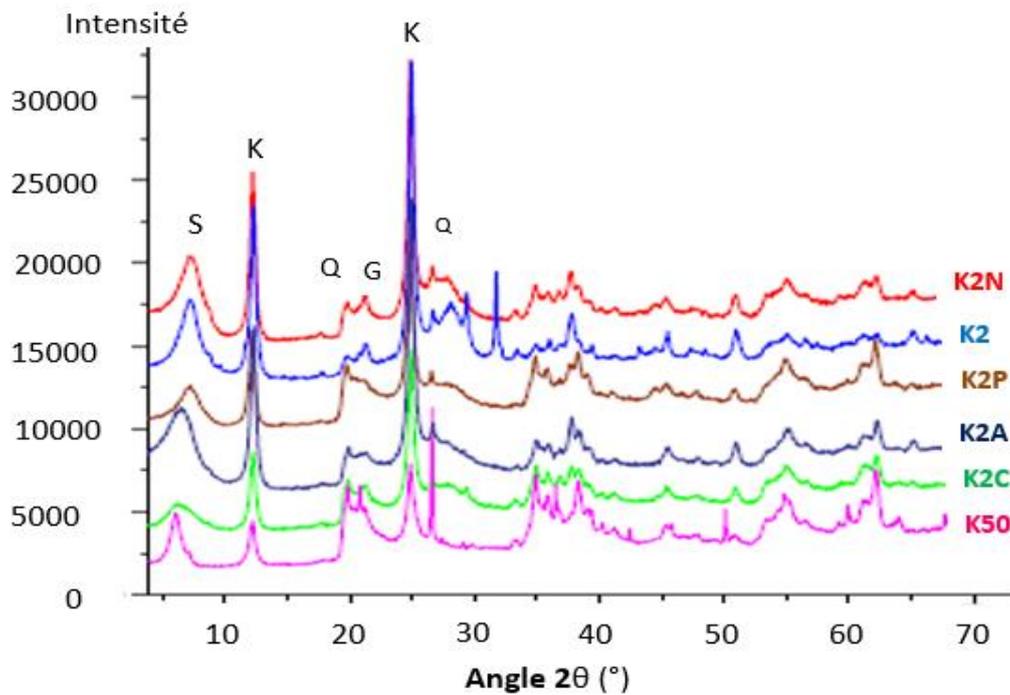


Figure III.1 : L'ensemble des DRX de l'argile de Katiola

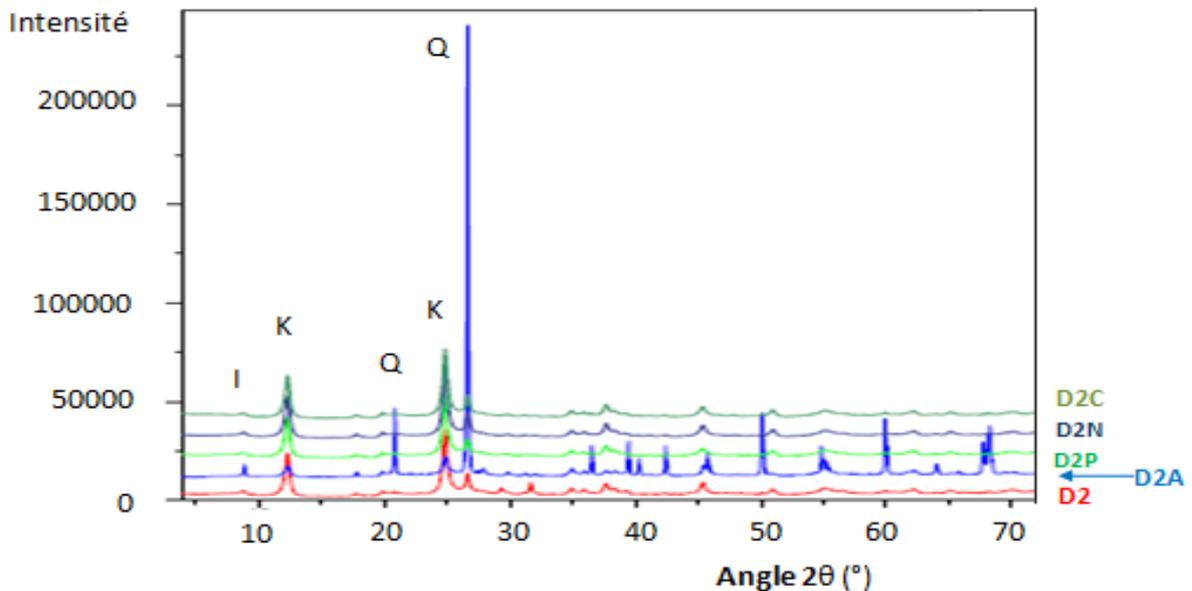


Figure III.2 : L'ensemble des DRX de l'argile de Dabou

Le diffractogramme de chaque phase argileuse, en fonction du traitement subi, est repris dans les paragraphes qui suivent.

ARGILE DE KATIOLA

Le diffractogramme de l'argile K₅₀ (figure III.3), révèle la présence de phases cristallines essentiellement sous forme de kaolinite (7,19 Å à 12,3° et 3,5 Å à 25°, 2,42 Å à 37° et 1,97 Å à 46°) et de smectite (14,48 Å à 6,1°) comme minéraux argileux. Les minéraux associés sont constituées de quartz (4,28 Å à 20,7° et 3,33 Å à 26,7° et 1,82 Å à 50°), de goethite (4,22 Å à 21°, 2,44 Å à 36,8°, 1,66 Å à 55° et 1,48 Å à 62,5 Å) et de tobermorite qui est un silicate de calcium hydraté repéré à 37° pour une distance de 4.13 Å.

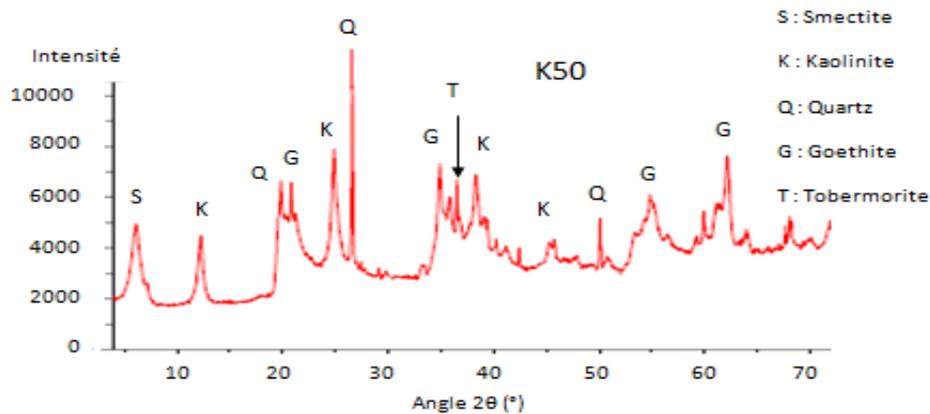


Figure III.3 : DRX de l'argile de Katiola de granulométrie inférieure à 50 µm (K₅₀)

Le passage de K₅₀ à K₂ après traitement sodique et sédimentation (figure III.4), montre une forte réduction ou une disparition des pics des minéraux associés : le quartz à 20,7°, 26,7° et 50°, la goethite à 21°, 36,8, 55 Å et 62,5 Å. La tobermorite à 37° a disparu.

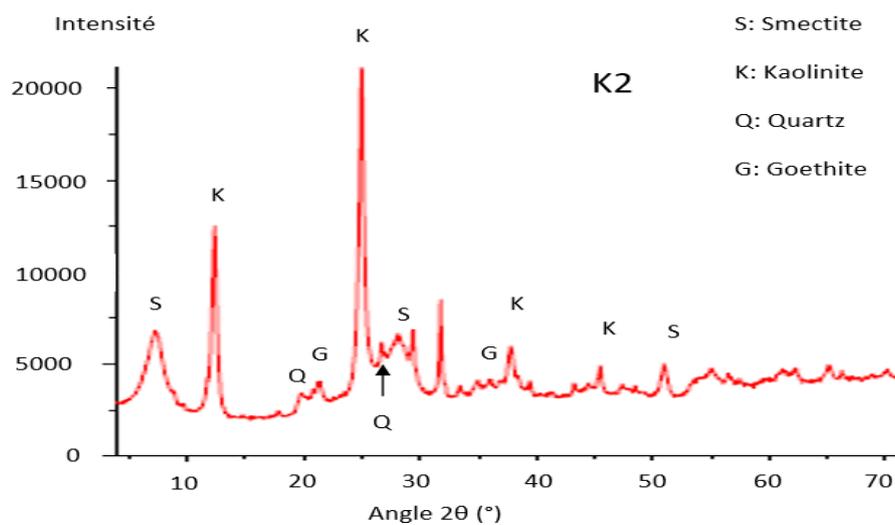


Figure III.4 ; DRX de l'argile de Katiola de granulométrie inférieure à 2 µm (K₂)

A l'inverse, les pics de la kaolinite localisés à 12,3° et 25° sont intensifiés. La raie de base de la smectite initialement à 6,15°, connaît un déplacement vers un angle plus grand égal à 7,25° correspondant à une distance interréticulaire plus faible, égale à 12,18Å comme le montre le zoom de la figure III.5.

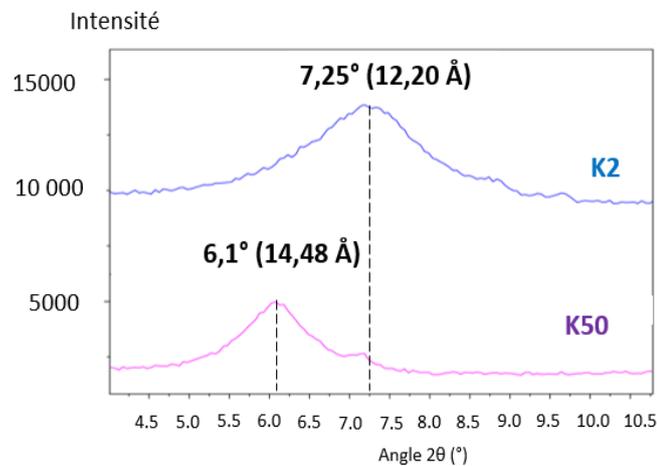


Figure III.5; Zoom des raies de base de la smectite dans le cas des argiles de Katiola (K50 et K2)

Cette contraction observée dans la plupart des travaux concernant l'homoionisation des argiles de type smectites (Adjia 2012 ; Bouras 2003, Kpangni 2009 ; Amari et al., 2018)) serait attribuée au départ des cations échangeables tels que Mg^{2+} hydratés logés dans l'espace interfeuillet, et qui sont remplacés par les ions sodium suite au traitement sodique. Le rayon hydraté des ions sodium étant plus faible que celui des ions magnésium, la distance interréticulaire se trouve réduite. Un autre pic de la smectite très faible à 51° (1,14 Å) sur le diffractogramme de l'argile K50 (figure II.3) est devenu plus intense dans le cas de K2 (fig II.4).

ARGILE DE DABOU

Le diffractogramme de l'argile D₅₀, (figure III.6), révèle la présence de la kaolinite (7,19Å à 12,3° et 3,5Å à 25°) et de l'illite identifiée à 8,8° pour une distance interréticulaire égale à 10,04Å (Emeruwa, 2008). Le quartz identifié à 20,7 ; 26,7 ; 36,5 ; 39,5 ; 42,5 et 45,9° apparaît comme le seul minéral associé. Après le traitement sodique et la sédimentation, le diffractogramme de l'échantillon D2, (figure III.7) montre que les pics du quartz ont tous diminué en intensité ; ceux de la kaolinite, identifiés précédemment sont devenus plus intenses et de nouvelles raies sont apparues pour l'illite, notamment la raie à 17,7°. Cette intensification des raies des minéraux argileux au détriment du quartz montre que le traitement par sédimentation a contribué à la réduction des impuretés de l'argile de Dabou.

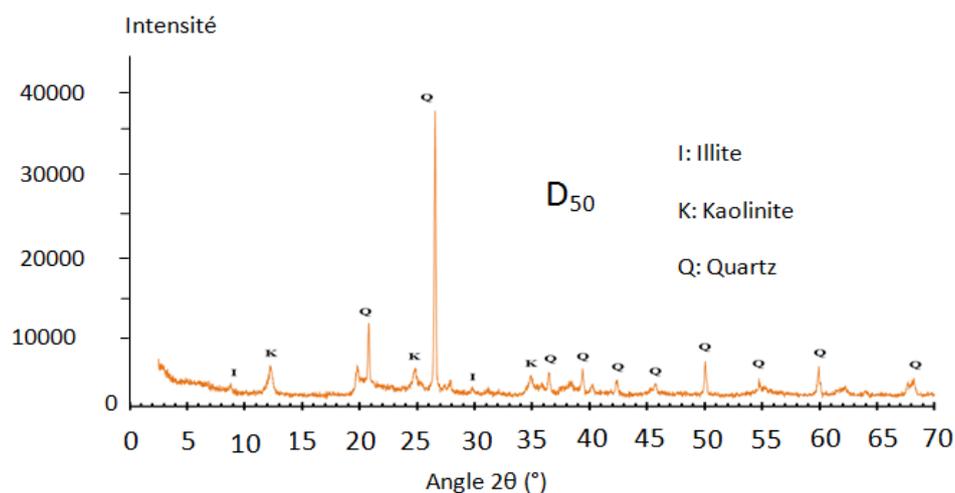


Figure III.6 : DRX de l'argile de Dabou de granulométrie inférieure à 50 μm notée D₅₀

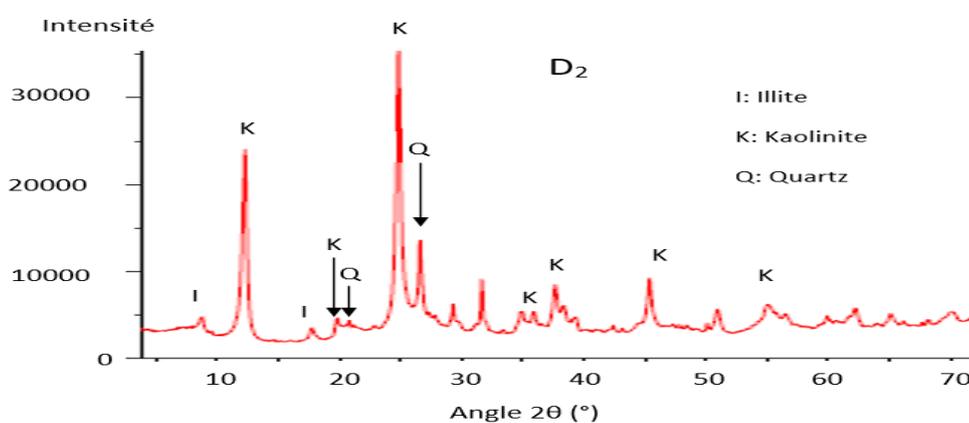


Figure III.7 : DRX de l'argile de Dabou de granulométrie inférieure à 2 μm notée D₂
La composition minéralogique est donnée au tableau III.2.

Tableau III.2 : Composition minéralogique des échantillons d'argile

Echantillon	Minéraux					
	Quartz (%)	Smectite (%)	Kaolinite (%)	Illite (%)	Goethite (%)	Tobermorite (%)
K50	20,7	33,2	29,1	---	16,2	0,8
K2	6,3	51,9	39,7	---	2,1	---
D50	67	---	17	16	---	---
D2	13,3	---	66,4	20,3	---	---

Ce tableau confirme que l'argile traitée de Katiola (K2) est bien riche en smectite (51,9%) et renferme aussi de la kaolinite (39,7%). Le traitement par sédimentation a effectivement permis de réduire le taux de minéraux associés qu'elle renfermait (quartz,

goethite et tobermorite). Il en est de même pour l'argile de Dabou (D2), riche en kaolinite (66,4%) accompagnée d'un peu d'illite (20,3%) comme minéral argileux.

VII.3./ ANALYSE DES PROPRIETES TEXTURALES PAR ADSORPTION D'AZOTE

Les propriétés texturales, S_{BET} ainsi que la distribution de la taille et le volume des pores ont été déterminées par physisorption de N_2 à $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K sont données sur les figures III.8 à III.11. Les quantités de gaz adsorbés sont représentées en fonction de la pression relative P/P_0 où P représente la pression d'azote à l'équilibre et P_0 , la pression de vapeur saturante de l'azote) à la température considérée.

Sur chacune de ces figures, apparaissent deux domaines typiques de pression relative :

- le premier domaine, correspondant à une pression relative comprise entre 0 à 0,45 approximativement, décrit l'adsorption d'une monocouche de gaz sur les surfaces externes et le remplissage des micropores d'ouverture allant de 0 à 2 nm (Grillet et Rouquerol, 1993 ; Bardot, 1998 ; Kpangni, 2009 ; Amari et al., 2018).
- le deuxième domaine, avec une pression relative P/P_0 comprise entre 0,45 et 0,98 décrit une adsorption multicouche, suivie d'une condensation capillaire avec une désorption faisant apparaître une boucle d'hystérésis rejoignant celle de l'adsorption pour P/P_0 supérieure ou égale à 0,45. Cette forme d'isotherme, de type IV dans la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure Appliquée, est caractéristique des solides mésoporeux (Sing et al. 1985).

ARGILE DE KATIOLA

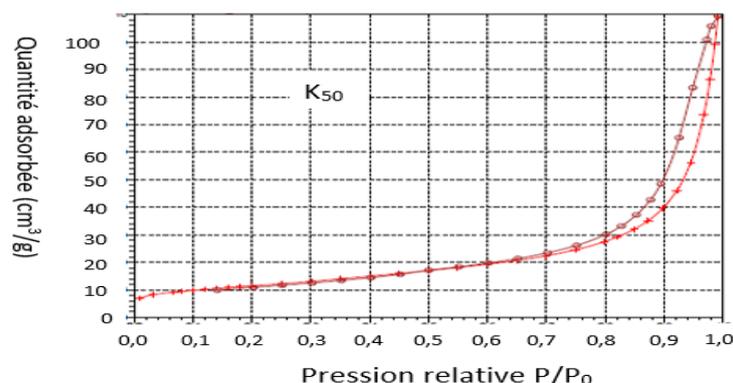


Figure III.8 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K sur l'argile de Katiola de granulométrie inférieure à 50 μm notée K_{50}

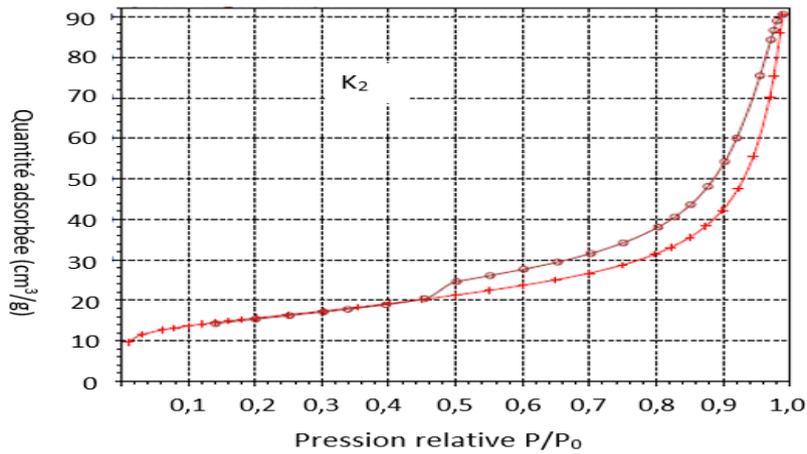


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K sur l'argile de Katiola de granulométrie inférieure à 2 µm notée K₂

ARGILE DE DABOU

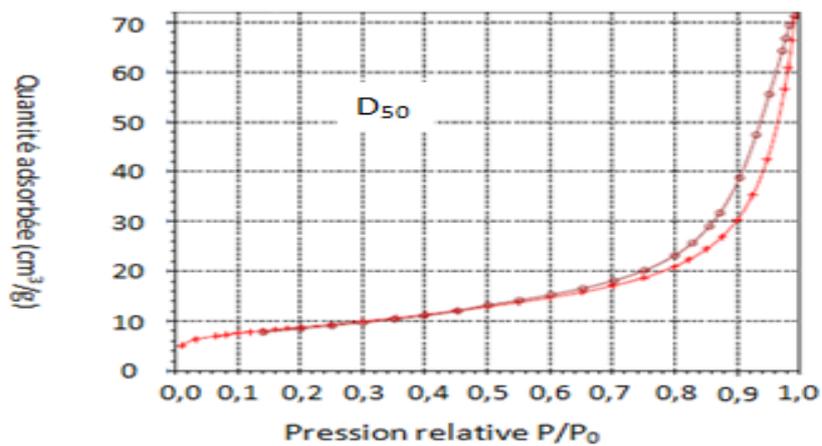


Figure III.10 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K sur l'argile de Dabou de granulométrie inférieure à 50 µm notée D₅₀

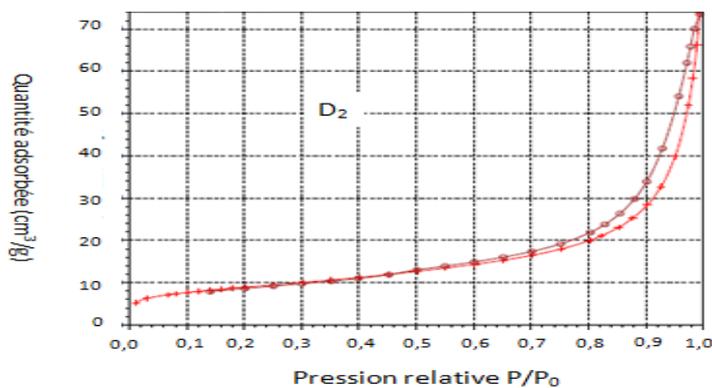


Figure III.11 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K sur l'argile de Dabou de granulométrie inférieure à 2 µm notée D₂.

La surface spécifique des différents échantillons a été calculée par l'application de l'équation transformée BET dans le domaine de pression située entre $P/P^{\circ}=0,06$ et $P/P^{\circ}=0,20$. Ces transformées BET, présentent pour tous les échantillons une droite conformément à l'équation linéaire $t\text{-BET} = f(P/P_0)$. Les annexes 4 à 7 présentent ces courbes et l'annexe 8, les données ayant servi à leurs représentations. Le volume microporeux est déterminé par la méthode t-plot et le volume poreux total obtenu à ($P/P_0 \approx 0,97$). L'ensemble des valeurs obtenues est regroupé dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Surfaces spécifiques et volume des pores des argiles utilisées

	Surface micropore (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface spécifique BET (m^2/g)	Diamètre des pores (nm)	Volume micropore (cm^3/g)	Volume total (cm^3/g)
D ₅₀	3,82	27,63	31,45	11,14	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,087
D ₂	3,24	33,76	37,00	12,11	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,114
K ₅₀	12,24	43,21	55,45	7,84	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,109
K ₂	9,07	48,02	57,09	9,29	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,125

Ce tableau fait apparaître un certain nombre d'informations :

- la première est que tous les minéraux argileux utilisés pour ces travaux, sont mésoporeux compte tenu du diamètre de leurs pores, compris entre 2 et 50 nm et aussi à cause du volume total des pores, qui dépassent à peine $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, comme signalé par Dubinin (1979). L'existence de surfaces spécifiques et de volume microporeux en plus, confirme que ces solides sont bien micro et mésoporeux conformément aux isothermes analysées plus haut.
- la deuxième indique que l'échantillon de Katiola offre les plus grandes surfaces spécifiques au-dessus de $55 \text{ m}^2/\text{g}$ contre celui de Dabou qui n'en offre pas plus de 37. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux indiqués dans la littérature qui situent cette valeur entre 50 et $750 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les smectites (Morgan et al., 1985 ; Decarreau, 1990). Ces résultats de la littérature (tableau I.6 dans la 1^{ère} Partie), montrent en outre que les grandes valeurs de surfaces spécifiques des smectites relèvent plus de leur surface interne due aux micropores. Dans le cas présent des échantillons de Katiola (K₅₀ et K₂), certes riches en smectite, les surfaces spécifiques totales sont situées autour de 55,45 et 57,09 m^2/g respectivement et sont dues essentiellement aux surfaces externes. Les micropores y sont réduits. Gueu (2019) et Kpangni

(2009) qui ont aussi effectué des travaux sur cet échantillon la situent à 57 et 66,9 m²/g respectivement.

Concernant les échantillons de Dabou, les surfaces spécifiques sont de 31,45 et 37,00 m²/g respectivement pour D50 et D2 et seraient conforme, vu que les minéraux qu'ils renferment sont l'illite et la kaolinite (Decarreau, 1990).

- la troisième information concerne l'effet du traitement permettant le passage des argiles tamisées à 50 µm (K₅₀ et D₅₀) à celles siphonnées à 2µm (K₂ et D₂).

Le tableau III.3 montre que ce traitement induit une réduction de la microporosité et une augmentation de la mésoporosité. Cela pourrait être dû au traitement sodique dont l'effet est de faciliter la dispersion des particules argileuses qui peuvent être encore agglomérées après le tamisage humide. Surez et al. (1995) et Nguetnkam et al. (2011) ayant fait aussi ce constat, l'attribuent au départ de la silice amorphe ou à celui des impuretés dans lesquels seraient enfouis l'argile ; et dont la conséquence est de provoquer des ouvertures et favoriser la création de mésopores du fait de la dispersion.

- la quatrième information qui est une conséquence de la troisième concerne l'accroissement de la surface spécifique. Elle se justifie par l'élimination des impuretés et l'individualisation des particules argileuses plus fine suite à leur dispersion (Jedli et al., 2018).

VII.4./ CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE

La mesure de la CEC a été effectuée par la méthode de l'ion cobaltihexammonium basée sur le déplacement de cations échangeables. Les valeurs moyennes obtenues sont mentionnées dans le tableau III.4.

Ce tableau montre que l'argile de Dabou avec une valeur de CEC de 14 et 16,7 méq/100g, présente une CEC relativement faible en comparaison avec celle de Katiola dont la CEC passe après traitement sodique de 37,5 à 51,5 méq/100g. Ces valeurs de CEC sont conformes selon Cases (1986), qui indique que les smectites ont une CEC plus grande que la kaolinite ou l'illite. Les ions sodium ayant occupé l'espace interfoliaire après traitement sodique, faciliterait plus les échange cationique et justifierait que la CEC connaisse une forte augmentation lors du passage de K50 à K2 pour l'argile de Katiola.

Tableau III.4 : Capacité d'échange (CEC) des argiles étudiées

Valeurs des CEC des échantillons	D ₅₀	D ₂	K ₅₀	K ₂
CEC méq/100g	14	16,7	37,5	51,5

Ce résultat vient en outre confirmer l'interprétation faite du résultat des analyses chimiques au paragraphe I.1 de ce chapitre, qui laissait entrevoir que l'argile de Dabou ne présentait pas une grande capacité de substitution des cations interfoliaires.

La CEC de l'argile de Dabou correspond à l'intervalle de valeurs prévu entre 1 et 10 ou entre 10 et 40 méq/100g respectivement pour la kaolinite et l'illite. Il n'en est pas de même pour l'argile de Katiola dont la CEC est ici inférieure à l'intervalle de 80 à 150 méq/100g indiquée par Cases et al. (1986) en ce qui concerne les smectites. Cela pourrait néanmoins se comprendre vu que cet échantillon de Katiola ne contient pas que de la smectite. Il contient aussi de la kaolinite, même si cette dernière y est en proportion plus réduite. Gueu (2019) qui a fait des mesures sur cet échantillon a abouti au même constat, avec des valeurs de CEC de 37,5 et 51,5 méq/100g après traitement sodique, en dessous de l'intervalle de Cases (1986).

Les résultats montrent en dernier ressort l'effet du traitement sodique des argiles. Il apparaît clairement que ce traitement améliore la CEC des argiles purifiées. L'effet est plus perceptible avec l'argile de Katiola dans lequel les cations sodium facilement échangeables se sont insérés dans l'espace interfoliaire des smectites qu'elle contient, après le traitement sodique. Cette augmentation est relativement faible pour l'argile de Dabou. Cela pourrait être dû à la présence des minéraux argileux qu'elle contient : la kaolinite qui ne possède pas de cation interfoliaire (Reynolds et al., 1997) et l'illite dont le cation échangeable est l'ion potassium K^+ , plus gros, solidement insérés et rendant par conséquent plus difficile tout échange cationique (Caillère, 1982).

La légère augmentation observée de 14 à 16,7 méq/100g pour l'argile de Dabou est certainement en rapport avec la légère augmentation du taux de sodium constatée lors de l'interprétation des analyses chimiques. Cette amélioration de la CEC des argiles est aussi rapportée dans d'autres travaux. Jozja (2003) et Bouras (2003) qui ayant travaillé sur des smectites ont montré la contribution du traitement sodique des smectites dans l'amélioration de la CEC.

CONCLUSION PARTIELLE

Au terme de l'interprétation des résultats des analyses chimiques, minéralogiques, texturales et de CEC, il ressort que nous disposons de deux échantillons de nature très différente.

La première, celle de Dabou ($\leq 2\mu m$), riche en kaolinite (66,4%) est accompagnée d'illite (20,3%), comme minéral argileux. En raison de la présence de ces minéraux connus pour leur distance interfoliaire fixe, l'argile de Dabou sera dite non gonflante (Bultel, 2001).

La seconde, de Katiola (K2), constituée en majorité de smectite (51,9%), particulièrement de montmorillonite selon les travaux de Kpangni et al. (2009) et Gueu et al. (2019), sera dite argile gonflante en raison de la capacité au gonflement de la montmorillonite. L'autre minéral qu'elle contient est la kaolinite (39,3%).

Les deux échantillons sont mésoporeux avec une présence infime de micropores.

Le premier échantillon (Dabou), présente une surface spécifique et une CEC plus faibles par rapport au deuxième (Katiola).

Pour chaque échantillon, les traitements effectués ont permis l'élimination d'une grande partie des impuretés qu'il renfermait et augmenter leur surface spécifique, ainsi que le volume et la taille des pores.

L'augmentation de la capacité d'échange cationique et la surface spécifique a été plus forte plus dans le cas de l'argile K₂ de Katiola que l'échantillon de Dabou D₂.

Ces échantillons pris comme adsorbants seront impliqués dans un processus d'optimisation d'une activation acide pour l'élimination des polluants. Ils seront à cet effet, utilisés comme facteurs dans une série de plans d'expérience, en plus d'autres facteurs déjà présentés dans la partie, matériel et méthode.

CHAPITRE VIII : OPTIMISATION DE L'ACTIVATION ACIDE DES ARGILES

INTRODUCTION

Ce chapitre présente les résultats de l'étude de l'optimisation de l'activation acide des argiles. Cette optimisation a été réalisée pour chaque polluant. Les paramètres d'activation considérés, au nombre de sept sont ceux décrits dans la partie expérimentale : la nature de l'argile, sa granulométrie, le type d'acide minéral, la normalité de la solution acide, le ratio entre la masse de l'acide et celle de l'argile, la température et la durée d'activation. La démarche consistera à réaliser le criblage des facteurs, rechercher un modèle décrivant le processus étudié, trouver les conditions optimales et faire des essais de contrôle permettant de vérifier l'adéquation entre les résultats théoriques et résultats réels.

VIII.1./ OPTIMISATION DE L'ACTIVATION POUR L'ELIMINATION DES IONS $H_2PO_4^-$

Le criblage des facteurs débute en utilisant en premier lieux un plan de Plackett et Burman.

VIII.1.1./ CRIBLAGE : PLAN E PLACKETT ET BURMAN

Les réponses des huit essais, ainsi que la matrice d'expérience d'Hadamard et le plan d'expérimentation sont consignés en annexe 9. Les effets des facteurs et l'écart type expérimental sont présentés au tableau III.5.

Tableau III.5 : Effet des facteurs pour le criblage et données statistiques dans le cas des ions orthophosphate

Facteurs	Temperature (X1)	Type acide (X2)	Normalité acide (X3)	Durée activation (X4)	Granulométrie argile (X5)	Rapport massique Ac/arg (X6)	Type argile (X7)	Effet moyen
Coefficients	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_0
Valeurs	2,35	-1,725	-6,725	5,5	-0,8	1,1	-7,975	34,225
Erreur expérimentale $2\sigma_e$	2.96							

L'écart-type expérimental σ_e de 1,48 a été déterminé avec la répétition de l'un quelconque des essais, vu qu'il existe un facteur qualitatif parmi les facteurs. Les taux d'abattement obtenus avec l'essai n°1 sont 28,25% ; 29,75% et 24,75%. En présence de facteurs quantitatifs unique, la répétition est essai est réalisé au centre.

L'analyse des coefficients indique que les facteurs qui sont la normalité de la solution acide (X_3), la durée d'activation (X_4), le type d'argile (X_7) sont les plus influents ; la valeur absolue de leurs coefficients étant supérieure à $2 \times \sigma_e$. Toutefois, le type d'argile étant un facteur qualitatif, il sera fixé pour la suite au niveau favorisant le processus c'est à dire l'argile de Katiola (MTMO) car le signe de son effet étant négatif, il correspond au niveau bas du domaine expérimental (Tableau II.4, page 98). Ce résultat confirme l'idée selon laquelle l'activation acide dépend de la nature de l'argile (Neji 2009 ; Boudjema 2015) et que les argiles riches en smectite seraient plus prédisposées à l'activation acide que celles, qui n'en contiennent pas (Jahouach 2009). Dès lors, l'on ne disposerait plus que de deux facteurs.

Cependant, la température (X_1) avec un coefficient b_1 de 2,35, proche de $2 \times \sigma_e$, jugée susceptible d'avoir un effet sur le processus étudié, a été prise en compte dans la suite de l'étude. Tinsson (2010) explique qu'un tel facteur peut trouver toute sa plénitude par la suite. On dispose en définitive à l'issue du criblage de trois facteurs à savoir la normalité, la température et la durée de l'activation. Cette sélection de facteurs rejoint celle de Gannouni et al. (1999) et Haffane et al. (2016), qui présentent ces trois facteurs parmi les plus importants pour la conduite de l'activation acide des argiles en plus du rapport massique. La concentration ou la normalité de la solution acide par exemple, influence la cinétique d'attaque (Khoek et Lim 1982. Tyagi et al. 2006). Selon eux, il est observé que plus la solution acide est concentrée, plus la durée d'activation est réduite et la température, moins élevée.

A l'inverse, plus la concentration est faible, plus la durée d'attaque est prolongée et la température, plus élevée. Ils situent souvent la température entre 30 et 120°C, la normalité acide de 0,5N à 20N, la durée d'activation de 3 à plus de 20 h ; et les rapports massiques acide/argile entre 3 et 8.

Pour la suite de l'étude, les valeurs des facteurs non influents ont été fixées selon la méthodologie des plans d'expérience ; à leur niveau bas ou niveau haut en considérant le signe de leur coefficient b_i . Ainsi, l'optimisation de l'activation pour cette déphosphatation sera recherchée en utilisant l'argile de Katiola de granulométrie $2\mu\text{m}$ attaquée par l'acide sulfurique dans un rapport massique acide/argile de 7,5.

Les conclusions de ce criblage privilégiant l'utilisation de l'acide sulfurique pour la conduite de l'activation sont en accord avec celles d'autres travaux. Pushpalettha et al. (2005) par exemple, ont constaté que les propriétés catalytiques de leur argile sont améliorées lorsque l'activation est réalisée avec l'acide sulfurique plutôt qu'avec l'acide chlorhydrique. Kara et al. (2003) ont quant à eux observé que la capacité d'adsorption de leur argile augmentait après

activation lorsqu'ils utilisaient successivement les acides minéraux, dans l'ordre : l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. Les raisons peuvent être liées aux valeurs de pK_A des couples acide/base auxquels ces acides sont associés : -1,8 pour HNO_3 ; -3 et 1,9 pour les deux couples de H_2SO_4 et -6,3 pour HCl (William, 1984). Cela voudrait dire que l'acide nitrique, bien que considéré comme un acide fort, n'est pas suffisamment fort pour favoriser l'activation acide. Le chlorure d'hydrogène serait quant à lui, suffisamment fort, au point que son utilisation nécessiterait des normalités relativement faibles.

Concernant la granulométrie, la fraction de granulométrie inférieure à 2 μm apparaît mieux indiquée car renferme plus de minéraux argileux que la fraction tamisée à 50 μm dans lesquelles ces minéraux resteraient enfouis dans des particules plus grosses (Belibi Belibi et al., 2015).

Les résultats de la modélisation de cette activation pour l'élimination des ions $H_2PO_4^-$ sont présentés au paragraphe suivant

VIII.1.2./ MODELISATION DU PROCESSUS D'ACTIVATION POUR L'ELIMINATION DES IONS $H_2PO_4^-$.

VIII.1.2-1) Modèle de 1^{er} degré : Plan factoriel complet à trois facteurs

Ce PFC a été conduit à partir de huit (2^3) essais. Le domaine expérimental de ce plan est défini comme suit : Le facteur température est maintenant noté (X_1) avec pour niveau bas fixé à 65°C et le niveau haut à 90°C. Ces valeurs de température sont fixées en tenant compte du signe positif obtenu du coefficient b_i de la température, à l'issue des essais précédents. Ce signe suggère qu'il faut utiliser une température autour de la valeur du niveau haut initialement fixée à 80°C ; (tableau II.4).

Concernant le facteur normalité noté ici (X_2), la valeur négative de l'effet trouvée précédemment impose de travailler autour du niveau bas qui était de 1N. Ainsi le nouveau domaine de la normalité a été considéré à 0.5N pour le nouveau niveau bas et 2N pour le niveau haut. La même approche a permis de fixer la durée d'activation (X_3), à 8H pour le niveau bas et 12h pour le niveau haut. Le plan d'expérience PFC (2^3), la matrice d'expérimentation, les résultats des essais, les résidus et les pourcentages de déviation sont consignés en annexe 10. Le tableau III.6, présente les effets des facteurs.

Tableau III.6 : effets des facteurs à l'issu du PFC (2^3) pour l'élimination des ions phosphate

Coefficients	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Valeurs	45,78	6,41	0,78	4,84	1,09	0,47	1,09

Le modèle de premier degré est explicité par l'équation (Éq 54) dans laquelle X1 représente la température ; X2, la normalité de la solution d'acide sulfurique et X3 la durée d'activation :

$$Y = 45,78 + 6,41X_1 + 0,78X_2 + 4,84X_3 - 1,09X_1X_2 + 0,47X_1X_3 + 1,09X_2X_3 \quad (\text{Éq 54})$$

Les données statistiques fournies par le logiciel Nemrod regroupent les coefficients de détermination R^2 et R_A^2 de valeurs respectives 0,885, et 0,194 ; la moyenne du pourcentage de déviation de 6,73%. Les résultats de l'analyse de la variance indique la part due aux résidus de 11,51% dans la somme totale des carrés, et une significativité de 58,6% d'après les résultats de l'ANOVA.

Il ressort que ces données ne permettent pas de valider le modèle de premier degré car bien que R^2 soit acceptable, parce que supérieure à 0,80 (Lambert et al. 2014 ; Assémian et al. 2018), les autres indices ne sont pas de nature à permettre cette validation. En effet, le pourcentage de déviation (Ncibi et al. 2008) et la somme des carrés dus aux résidus (Tinsson 2010) ne sont pas inférieurs à 5%. De plus, la valeur de R^2 ajusté (R_A^2), inférieure à 0,77, montre que l'utilisation de trois facteurs pour la modélisation du processus étudié est excessive ; ce qui confirme l'importance de R_A^2 selon Baudot (2018) et Scibilia (2018).

Le diagramme de Pareto présenté à la figure III.12 a été utilisé pour juger le degré de pertinence de chacun des trois facteurs et identifier ceux qui ont une influence avérée.

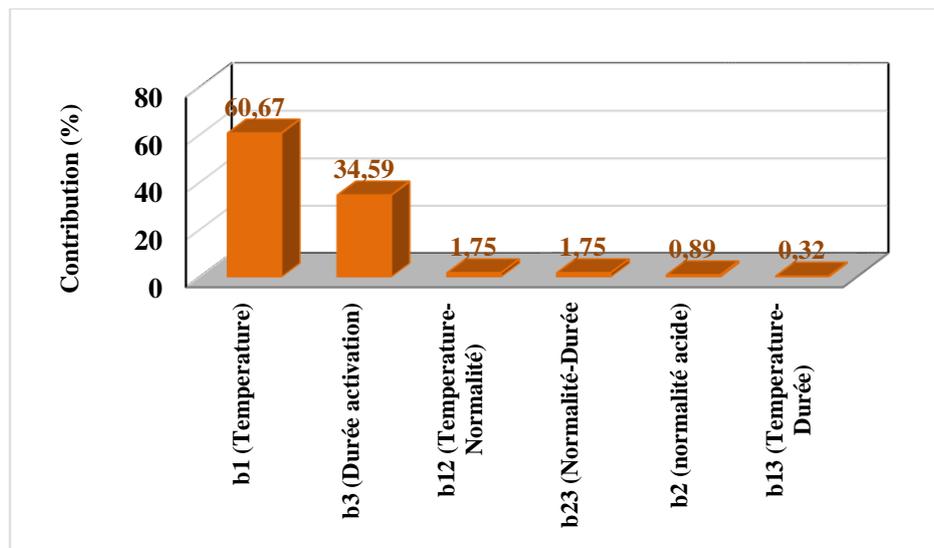


Figure III.12 : Diagramme de Pareto montrant les contributions des trois facteurs ainsi que leurs interactions dans le cas de l'élimination des ions phosphate

Ce diagramme montre que seules la température (X1) et la durée d'activation (X3) présentent les contributions les plus élevées dans ce processus d'activation pour l'élimination des ions $H_2PO_4^-$. Leur contribution globale à l'explication du processus étudié est de 95,26% (>80%), comprenant 60,67% pour la température et 34,59% pour la durée d'activation.

Ce résultat est en accord avec les observations de Khoek et Lim (1982) et Tyagi et al. (2006) selon lesquels la température et la durée d'activation sont d'autant plus élevées que la concentration de l'acide est faible. En effet, la solution acide utilisée dans ce PFC, de normalité comprise entre 0,5 et 2N, peut être estimée peu concentrée comparativement aux valeurs extrêmes pouvant aller jusqu'à 20N (Khoek et Lim 1982 ; Tyagi et al. 2006 ; Pardo et al., 2018). Dans ces conditions, la température et la durée d'attaque deviennent les facteurs de maîtrise de ce processus d'activation. Fort de ce résultat, la normalité de la solution d'acide sulfurique a été pour la suite fixée à 2N compte tenue du signe positif du coefficient b_2 .

Ce diagramme de Pareto montre aussi que les interactions entre les facteurs ainsi que la contribution de la normalité restent marginales car leurs effets sont statistiquement nuls.

Un plan central composite a alors été mené avec les deux facteurs dont l'influence est avérée.

VIII.1.2-2) Modèle de 2nd degré : Plan central Composite avec 2 facteurs

Avec ces deux facteurs que sont la température et la durée d'activation ($q = 2$), le PCC est construit à partir de quatre essais en PFC, quatre essais en étoile et cinq essais au centre (Draper & Box 1990). Dans ce plan, chaque facteur est borné entre $-r$ et $+r$ égal à $2^{q/4}$ c'est-à-dire entre -1,414 unité et +1,414 unité en valeurs codées. Ces valeurs traduisent en valeurs réelles 50°C et 100°C qui ont été fixées comme limite du domaine expérimental pour la température ; et 8 et 16h pour la durée. Le domaine expérimental présenté au tableau III.7 est conçu à l'aide du logiciel Nemrod bien que des formules de passage (Éq 7 et Éq 9) des valeurs codées aux valeurs réelles le permettent (Feinberg, 1996). Par exemple, la valeur réelle utilisée pour le niveau -1 dans ce PCC est :

$$x_{-1} = 75 + (-1) * \left[\frac{100-50}{1,414 - (-1,414)} \right] = 57,31^\circ\text{C}$$

Cette température sera fixée à 57°C dans la pratique.

Tableau III.7 : Domaine expérimental pour l'application du PCC pour la modélisation de l'activation dans le cas de $H_2PO_4^-$

	-r= -1,414	-1	0	+1	+r=+1.414
X ₁ (°C)	50	57	75	93	100
X ₂ (H)	8	9	12	15	16

Le résultat des essais, les réponses prédites, les résidus et les pourcentages de déviation sont regroupés à l'annexe 11. Les essais du PFC sont représentés par les essais 1 à 4. Ceux, en étoile et au centre correspondent respectivement aux essais 5 à 8 et 9 à 13.

Le modèle théorique du taux d'abattement est représenté par l'équation de degré 2 (Éq 55), dans laquelle X_1 représente la température et X_2 , la durée d'activation.

$$Y = 43,120 + 6,380X_1 + 10,901X_2 + 10,901X_1^2 + 4,775 X_2^2 + 3,178X_1X_2 \text{ (Éq 55)}$$

Les coefficients de ce polynôme sont les effets principaux des facteurs et leurs interactions.

Les valeurs de R^2 (= 0,952) et R_A^2 (= 0,917), supérieurs respectivement à 0,80 et 0,77 et la moyenne des pourcentages de déviation (= 2,67%) inférieure à 5%, montrent que la modélisation du processus d'activation étudié pour l'élimination des ions $H_2PO_4^-$ par un modèle de degré 2 est satisfaisant. Cette conclusion est confortée par les résultats de l'ANOVA de la réponse prévisionnelle de ce processus, tableau III.8.

Tableau III.8 : Résultats de l'ANOVA pour l'élimination des ions orthophosphate par adsorption sur l'argile activée de Katiola (MTMO)

Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	rapport	Significativité
Regression	1602.76	5	320.553	464.4344	***
Résidu (erreur globale)	81.3053	7	11.615		
Validité	78.5445	3	26.1815	37.9332	**
Erreur pure	2.76	4	0.6902		
total	1684.0653	12			

Ce tableau indique en effet selon un critère de validité de Tinsson (2010), que la somme des carrés des résidus (81,3053) est inférieure au tiers de la somme des carrés de la régression qui vaut 534,25. Ce tableau signale aussi une forte significativité matérialisée par les trois étoiles (99%) et laisse apparaître que la somme des carrés due à l'erreur purement expérimentale de 2,76 dans les résidus vaut à peine 3,39% de l'erreur globale ; ce qui correspond à une contribution de seulement 0,16 % du total de la somme des carrés. Il apparaît dès lors que ces erreurs peuvent être négligées (Tinsson, 2010) au point qu'en définitive un modèle de surface de réponse tel qu'exprimé par l'équation de second degré (Éq 74), peut effectivement être utilisée pour décrire le processus étudié. Le modèle étant obtenu, la suite consiste à déterminer les conditions optimales d'activation.

VIII.1.3./ OPTIMISATION DU PROCESSUS
D'ACTIVATION POUR L'ELIMINATION DES
IONS $H_2PO_4^-$.

La méthode s'appuie sur l'exploitation de la courbe de surface d'iso-réponse présentée à la figure III.13.

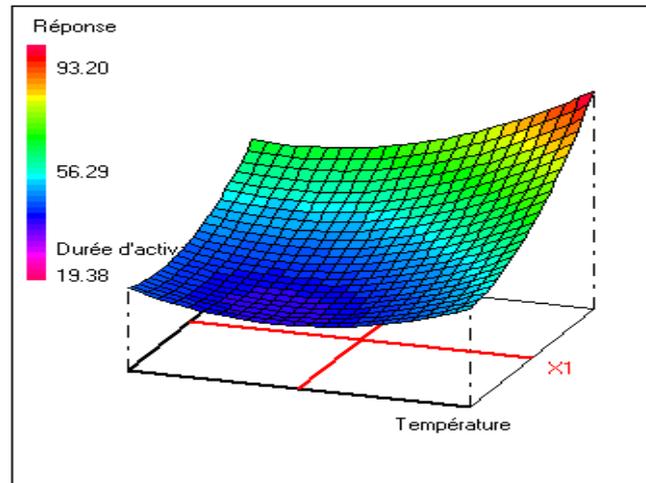


Figure III.13 : Surface d'iso-réponse pour l'optimisation de l'activation acide de l'argile de Katiola K₂ à l'effet d'éliminer les ions $H_2PO_4^-$

Cette figure indique que le taux d'abattement maximal susceptible d'être atteint est de 93,20%. Le problème revient dès lors à rechercher les valeurs codées de X₁ et X₂ appartenant au domaine expérimental qui rendent Y maximal ; Y étant décrit par l'équation du modèle (Éq 55) :

$$Y = 43,120 + 6,380X_1 + 10,901X_2 + 10,901X_1^2 + 4,775 X_2^2 + 3,178X_1X_2 \quad (\text{Éq 55})$$

La résolution utilise le solveur du logiciel Excel. Dans le cas présent, vu que tous les coefficients du polynôme sont positifs, il ressort que ce maximum théorique est obtenu en un point où la température (X₁) et la durée d'activation (X₂) valent tous deux + 1,414 en valeur codée. Les valeurs réelles correspondantes sont calculées en utilisant la formule de passage des variables codées aux variables réelles ; (Éq 7, page 58).

Dans le cas présent, les valeurs réelles déduites sont 100°C pour la température et 16H pour la durée d'activation. Ces résultats, comparés à d'autres travaux, renforcent l'idée que la concentration de la solution acide constitue le lanceur d'alerte (Tyagi et al 2006). Selon qu'elle soit forte ou faible, les autres paramètres que sont la température, la durée d'activation et le rapport s'en retrouvent pour leur part, faibles ou élevés En effet, Jahouach (2009) ayant

travaillé sur la décoloration des huiles d'olive à partir des argiles activées par une solution d'acide sulfurique très concentré, 15N, a dû travailler à une température plus basse (70°C) et n'a eu besoin que de 3H. De son côté, Adjia (2012), dont les travaux ont porté sur l'adsorption des métaux lourds des eaux usées par une argile activée par une solution d'acide chlorhydrique, de faible concentration, 0.5N, a obtenu son optimisation sous une température de 30°C, qu'après 24H.

Pour la suite, des tests de contrôles sont réalisés pour la confirmation des conditions optimales

VIII.1.4./ TESTS DE CONTROLE

Le tableau III.9 présente les conditions de réalisations de ces essais et les résultats obtenus en comparaison avec le résultat théorique.

Tableau III.9 : Résultats des tests d'adsorption de contrôle dans les conditions optimales d'activation pour la déphosphatation

n°exp	Facteurs				Taux d'abattement théorique en phosphate Ycalc (%)	Taux d'abattement expérimental en phosphate Yexp (%)	Moyenne du taux d'abattement expérimental en phosphate Yexp (%)
	Variables codées		Variables réelles				
	X ₁	X ₂	U ₁ (°C)	U ₂ (H)			
14	+ 1.414	+ 1.414	100	16	93,30	88,65	
15	+ 1.414	+ 1.414	100	16	93,30	89,03	89,32
16	+ 1.414	+ 1.414	100	16	93,30	90,30	

La moyenne des rendements, obtenue sur la base des trois essais, est de 89,32% avec un écart-type de 0,86 et un pourcentage de déviation de 4,26%. Ce coefficient, inférieur à 5% milite pour une validation des résultats obtenus. La différence observée peut être liée aux erreurs aléatoires prévue dans l'établissement du modèle selon le tableau d'analyse de la variance ; Tableau III.8. Cette erreur ne représentant que 3,39% des causes d'écart avec le modèle, peut être estimée négligeable (Tinsson, 2010).

Il faut aussi signaler que le rendement de 89,32% obtenu ramène la concentration résiduelle en orthophosphate de 40 mg/L à 4,27mg/L après adsorption par l'argile activée. Cette concentration résiduelle traduit une quantité d'ion hydrogénophosphate capturé de 35,6 mg/g d'argile activée. Si cette concentration résiduelle est bien conforme aux normes ivoiriennes de rejet (<15 mg/L), elle reste néanmoins au-dessus des normes de rejets en Europe situées à 2mg/L au plus.

Pour terminer ce paragraphe, des tests ont aussi été réalisés en dernier ressort en vue de ressortir l'effet d'une activation sur les argiles étudiées. L'argile de Dabou D₂ a à cet effet été activée dans les mêmes conditions que l'argile de Katiola K₂.

VIII.1.5./ TESTS COMPARATIFS ENTRE ARGILES ACTIVEES ET NON ACTIVEES POUR LA DEPHOSPHATATION

La figure III.14 représente les résultats des essais d'élimination des ions $H_2PO_4^-$ réalisés avec les argiles activées notées K_{2A} (pour Katiola) et D_{2A} (pour Dabou) et les échantillons non activées K₅₀, K₂, D₅₀ et D₂.

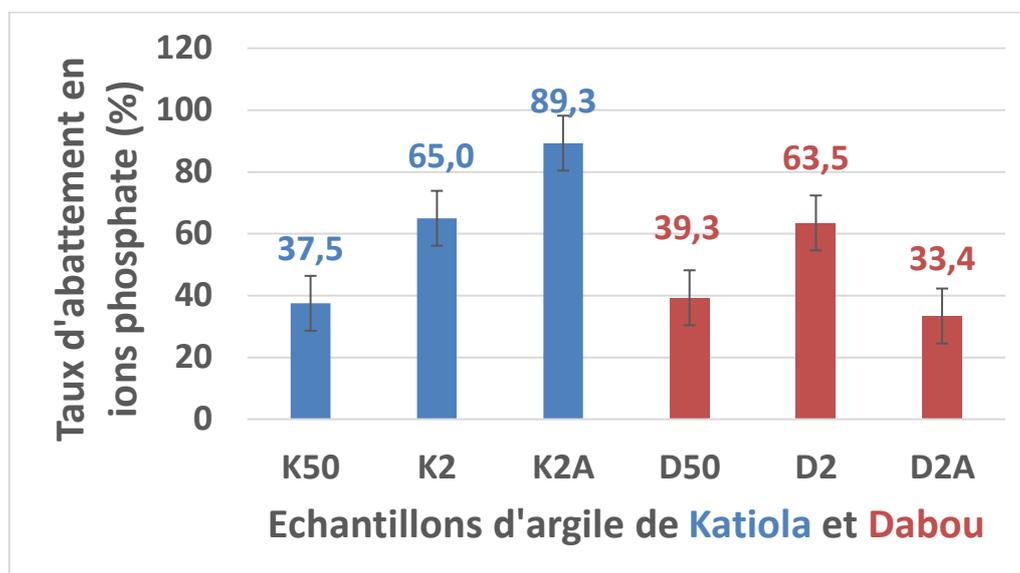


Figure III.14 : Taux d'abattement comparatifs des argiles activées et non activées pour l'élimination des ions $H_2PO_4^{2-}$

Celle-ci montre que l'activation améliore la capacité d'adsorption de l'argile de Katiola, pendant qu'elle réduit celle de l'argile de Dabou. Une analyse minéralogique des argiles avant et après adsorption permettra de trouver une explication qualitative à cette différence de comportement épuratoire.

CONCLUSION PARTIELLE

Il a été question dans ce paragraphe, d'optimiser le processus d'activation acide d'argile pour l'élimination des ions dihydrogénophosphate en solution aqueuse à partir de sept facteurs. La méthodologie des surfaces de réponse a été utilisée à cet effet. Celle-ci a débuté par le criblage des facteurs à l'aide de deux plans à savoir le plan de Plackett et Burmann suivi d'un plan factoriel complet.

Ces plans ont permis de comprendre que les deux facteurs qui sont la température et la durée d'activation étaient les plus influents pour la conduite de ce processus. Un plan central composite avec ces deux facteurs a établi finalement que le processus étudié suivait un modèle polynomial de degré 2. La courbe de surface d'isoréponse obtenue a permis de

déterminer les conditions optimales d'activation. Celles-ci se résument à l'utilisation de l'argile de Katiola, riche en smectite, de granulométrie 2 μ m, activée avec l'acide sulfurique 2N, dans un rapport massique de 7,5 à 100°C pendant 16h. Le taux réel d'abattement obtenu dans ces conditions d'activation a été estimé à 89,32% ; ramenant la concentration résiduelle en phosphate de 40 mg/L à 4,27 mg/L (35,6 mg/g).

Les résultats des essais comparatifs entre les argiles activées et les argiles non activées ont montré que l'activation acide favorise l'argile de Katiola, et défavorise celle de Dabou pour l'élimination des ions hydrogénophosphate.

VIII.2./ OPTIMISATION DE L'ACTIVATION POUR L'ELIMINATION DES IONS NITRATE NO₃⁻

Comme précédemment, le criblage des facteurs a débuté en utilisant en premier lieu un plan de Plackett et Burman.

VIII.2.1./ CRIBLAGE : PLAN DE PLACKETT ET BURMAN

Les résultats des essais du criblage sont présentés en annexe 12. Le tableau III.10 en donne les effets des facteurs et les données statistiques.

Tableau III.10 : Effet des facteurs pour le criblage et données statistiques dans le cas des ions nitrate

Facteurs	Temperature (X1)	Type acide (X2)	Normalité acide (X3)	Durée activation (X4)	Granulométrie argile (X5)	Rapport massique Ac/arg (X6)	Type argile (X7)	Effet moyen
Coefficients	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	b ₀
Valeurs	3,28	-0,90	-1,53	1,34	-0,84	-4,78	-0,71	34,225
Erreur expérimental 2 σ_e 1,52								

L'écart-type expérimental σ_e de 0,76 a été déterminé avec la répétition à trois reprises de l'essai 6 : les taux d'abattements étant respectivement de 23,25 ; 23,75 et 21,25.

L'analyse des coefficients montre que les facteurs que sont la température (X₁), la normalité de la solution acide (X₃), et le rapport massique (X₆) sont les plus influents car la valeur absolue de leurs effets b_i est pour chacun d'eux, supérieure à 2 $\times\sigma_e$. Les autres paramètres restent dès lors, fixés en tenant compte du signe de leur effet. Ainsi la suite du travail sera conduite avec l'argile MTMO de Katiola de granulométrie 2 μ m, activée avec de l'acide sulfurique pendant 10H. Cette durée se trouve être plus réduite par rapport à l'activation dans le cas de l'élimination des ions phosphate qui aura nécessité 16H.

VIII.2.2./ MODELISATION DU PROCESSUS
D'ACTIVATION POUR L'ELIMINATION DES
ION NO_3^-

VIII.2.2-1) Modèle de 1^{er} degré : Plan factoriel complet à trois facteurs

Le domaine expérimental de ce plan a été arrêté comme suit : Le facteur température (X_1) avec pour niveau bas fixé à 68°C et le niveau haut à 92°C ; le facteur normalité (X_2) avec pour niveau bas 0,905N et le niveau haut 2,095N, puis le facteur rapport massique (X_3) avec pour niveau bas 1,81 et pour niveau haut 4,19. L'annexe 13 présente la matrice d'expérience, le plan d'expérimentation, les résultats des essais, les résidus et les pourcentages de déviation obtenus. Les effets des facteurs sont consignés au tableau III.11.

Tableau III.11 : Effets des facteurs à l'issu du PFC (2^3) dans le cas des ions nitrates

Coefficients	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Valeurs	31,29	3,20	2,11	1,94	-0,83	0,69	-0,81

Le modèle de premier degré est explicité ici par l'équation (Éq 56) dans laquelle, X_1 représente la température ; X_2 , la normalité de la solution acide et X_3 le rapport massique acide /argile :

$$Y = 31,29 + 3,20X_1 + 2,11X_2 + 1,94X_3 - 0,83X_1X_2 + 0,69X_1X_3 - 0,81X_2X_3 \quad (\text{Éq 56})$$

Au regard des pourcentages de déviation (annexe 13), dont la moyenne (5,82), est supérieure 5%, un tel modèle ne peut être conservé pour la suite.

Toutefois, au vu du diagramme de Pareto présenté à la figure III.15, il est apparu que les trois facteurs X_1 , X_2 et X_3 doivent être considérés pour la modélisation étant donné que c'est leur contribution à eux trois qui permet d'expliquer au moins 80% du processus.

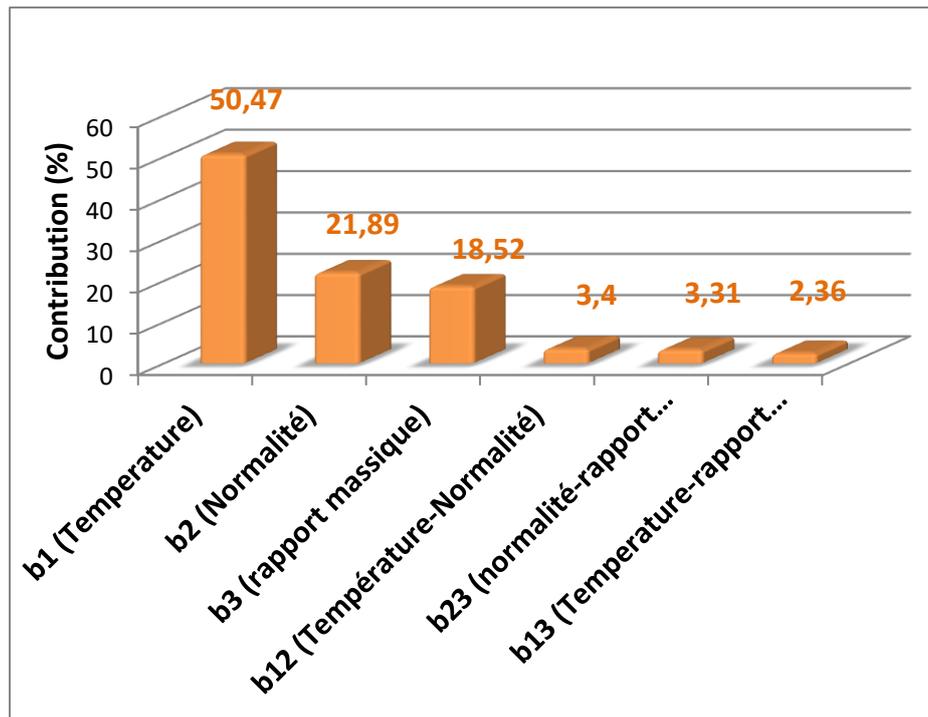


Figure III.15 : Diagramme de Pareto avec trois facteurs dans le cas de l'élimination des ions NO_3^-

Dès cet instant, le PFC (2^3) exécuté précédemment est mué en PCC avec ces trois facteurs.

VIII.2.2-2.) Modèle du 2nd degré : Plan central Composite avec 3 facteurs

Le PCC réalisé avec ces trois facteurs comprend 6 essais en étoiles, 6 essais au centre en plus des 8 essais en PFC exécutés précédemment. Chaque facteur a été pour l'occasion, borné à $-r$ et $+r$ égal $2^{3/4}$ c'est-à-dire entre -1,681 et +1,681 en valeurs codées. Le domaine expérimental est présenté au tableau III.12, avec les valeurs réelles correspondantes.

Tableau III.12 : Domaine expérimental pour l'application du PCC pour la modélisation de l'activation dans le cas de NO_3^-

	-r= -1,681	-1	0	+1	+r=+1.681
X ₁ (°C)	60	68	80	92	100
X ₂ (N)	0,5	0,9	1,5	2,1	2,5
X ₃	1	1,8	3	4,2	5

Le résultat des essais complémentaires de ce PCC sont présentés à l'annexe 16 à la suite des essais du PFC précédent. Les essais complétés sont les essais en étoile (9 à 14) et les essais au centre (15 à 20). Le tableau III.13 regroupe les effets des facteurs ainsi que les données statistiques nécessaires pour la validation du modèle.

Tableau III.13 : Plan, matrice d'expérimentation et résultats du PCC et données statistiques dans le cas des ions NO_3^-

Coefficients	b0	b1	b2	b3	b11	b22	b33	b12	b13	b23
Effets	28,822	3,321	1,359	0,419	2,283	0,141	-0,383	0,072	0,748	-0,84

Données statistiques		
R^2	R_A^2	Moy %D (%)
0,93	0,88	3,89

Le modèle théorique du taux d'abattement qui s'en suit est représentée par l'équation de degré 2 (Éq 57), dans laquelle X1 représente la température ; X2, la normalité de la solution acide et X3, le rapport massique acide/argile.

$$Y = 28,822 + 3,321X_1 + 1,359X_2 + 0,419X_3 + 2,283X_1^2 + 0,141X_2^2 - 0,383X_3^2 + 0,072X_1X_2 + 0,748X_1X_3 - 0,84X_2X_3 \text{ (Éq 57)}$$

Les valeurs de R^2 et R_A^2 , supérieurs respectivement à 0,80 et 0,77 et la moyenne des pourcentages de déviation de 3,89, inférieure à 5%, montrent que le processus d'activation étudié pour l'élimination des ions NO_3^- suit un modèle de degré 2. Cette conclusion est aussi confortée par les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) de la réponse prévisionnelle reportée au tableau III.14.

Tableau III.14 : Résultats de l'ANOVA pour l'élimination des ions nitrate par adsorption sur l'argile activée de Katiola (MTMO)

Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	rapport	Significativité
Regression	268,99	9	29,88	87,52	***
Résidu (erreur globale)	17,76	10	1,77		
Validité	16,05	5	3,21	9,40	**
Erreur pure	1,70	5	0,34		
total	286,75	19			

Ce tableau indique en effet selon le critère de validité de Tinsson (2010), que la somme des carrés des résidus (17,76) est inférieure au tiers de la somme des carrés de la régression valant 268,99. Il signale aussi une forte significativité matérialisée par les trois étoiles et laisse apparaître que la somme des carrés due à l'erreur purement expérimentale de 1,70 dans les résidus, vaut 9,57% de l'erreur globale et participe seulement pour 0,6 % du

total de la somme des carrés. Il faut néanmoins signaler que la part de l'erreur purement expérimentale d'environ 10% de l'erreur globale, est plus élevée que dans le cas de l'élimination des ions phosphates qui représentait 3,39%. Cela pourrait s'expliquer par les valeurs prises par les facteurs telles qu'indiquées dans le domaine expérimental, (tableau III.12). En effet, celles-ci se trouvent être proches les unes des autres, pour un facteur donné, en particulier pour les niveaux ± 1 à $\pm r$.

Une illustration peut être présentée avec la température. En fixant la température à 92°C par exemple pour un essai donné, il arrive au cours de l'activation, que la température fluctue autour de 92° et atteint parfois une valeur supérieure, 95°C ou 96°, se rapprochant de la température d'un autre essai se déroulant à 100°C. Dans de telles situations, un réglage du thermostat de l'agitateur est rapidement effectué pour retrouver la température de 92°C. Ces erreurs aléatoires peuvent toutefois être négligées car selon les résultats de l'ANOVA (Tableau III.14), celles-ci ne représentent que 0,6% comme contribution à la somme des carrés de la régression. En définitive, un modèle de surface de réponse tel qu'exprimé par l'équation de degré 2 (Éq 75), peut effectivement être utilisée pour décrire le processus étudié. Le modèle étant obtenu, la suite consiste à réaliser son optimisation.

VIII.2.3./ OPTIMISATION DU PROCESSUS D'ACTIVATION POUR L'ELIMINATION DES IONS NO_3^- .

Celle-ci s'appuie sur la courbe de surface d'isoréponse présentée à la figure III.16.

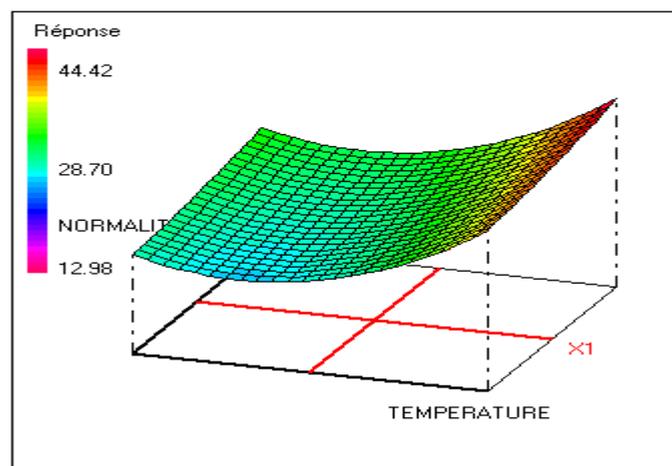


Figure III.16 : Surface d'isoréponse pour l'optimisation de l'activation acide de l'argile de Katiola K₂ à l'effet d'éliminer les ions NO_3^-

Cette dernière indique un taux d'abattement maximal de 44,42%, susceptible d'être atteint. Dès cet instant, il revient à rechercher les valeurs codées des variables X_i ainsi que les X_iX_j , pris comme nouvelles variable X_i rendant Y , maximal ; Y étant décrit par l'équation du modèle (Éq 58) reprise ci-dessous et dans laquelle X_1 représente la température ; X_2 , la normalité de la solution acide et X_3 , le rapport massique acide/argile :

$$Y = 28,822 + 3,321X_1 + 1,359X_2 + 0,419X_3 + 2,283X_1^2 + 0,141X_2^2 - 0,383X_3^2 + 0,072X_1X_2 + 0,748X_1X_3 - 0,84X_2X_3 \quad (\text{Éq 58})$$

Ces valeurs codées sont obtenues à l'aide du solveur du logiciel Excel qui permet résoudre une seule équation à plusieurs inconnues. Le principe est basé sur la recherche des valeurs codées des X_1 , X_2, X_3 , X_{12} , X_{13} , X_{23} , X_1^2 , X_2^2 , et X_3^2 appartenant au domaine expérimental et permettant d'obtenir le taux escompté de 44,42%.

Les tableaux III.15 et III.16, indiquent la disposition des données sur une page du logiciel Excel, respectivement avant et après résolution par le solveur.

Tableau III.15 : Disposition de données sur une page du logiciel Excel avant détermination des valeurs codées pour l'optimisation de l'activation dans le cas de la dénitrification

Y	X_1	X_1	X_1	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	X_1^2	X_2^2	X_3^2	Cte
44,42										
	3,321	1,359	0,419	0,072	0,748	-0,843	2,283	0,141	-0,383	28,82

Tableau III.16 : Présentation des résultats après résolution par le solveur d'Excel pour l'optimisation de l'activation dans le cas de la dénitrification

Y	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	X_1^2	X_2^2	X_3^2	Cte
44,42	1,681	1,599	0,493	0,085	0,880	-0,992	2,686	0	0	
	3,321	1,359	0,419	0,072	0,748	-0,843	2,283	0,141	-0,383	28,82

Les valeurs codées indiquées en rouge représentent une solution au problème posé. Les valeurs codées de X_1 , X_2 et X_3 étant situées dans le domaine expérimental, cette solution a été jugée acceptable, et utilisée pour trouver les conditions optimales réelles dans le cas de l'activation d'argile pour la dénitrification. Ces valeurs réelles sont calculées en utilisant la formule de passage (Éq 7), dans laquelle $z_{\min} = -1,681$ et $z_{\max} = +1,681$. Les valeurs réelles X_{\min} , X_{\max} et X_{centre} sont contenues dans le tableau III.17.

Tableau III.17 : Tableau de valeurs pour la recherche des conditions optimales d'activation dans le cas de la dénitrification

	X1	X2	X3
	T (°C)	N (N)	r
x_{min}	60	0,5	1
x_{max}	100	2,5	5
X_{centre}	80	1,5	3
x_k	100	2,45	3,6

Ces résultats indiquent que les conditions optimales d'activation pour la dénitrification, reviennent donc à utiliser l'argile de Katiola, de granulométrie $2\mu m$, activée avec une solution d'acide sulfurique de normalité 2,45 avec un rapport massique acide/argile de 3,6 à $100^{\circ}C$, pendant 10H.

Le constat immédiat qui apparaît concerne la normalité de la solution acide. Elle est ici plus concentrée, 2,45N contre 2N, obtenu dans le cas de la déphosphatation. L'influence de cette augmentation de concentration de la solution acide se manifeste sur la durée d'activation et sur le rapport massique. En effet, la normalité ayant augmenté dans le cas présent, la durée d'activation et le rapport massique sont devenus plus faibles. A l'inverse, dans le cas de la déphosphatation, la normalité étant plus faible (2N), le rapport massique (7,5) et la durée d'activation (16H), étaient plus élevés.

L'étude a été achevée avec les tests de contrôle qui ont consisté à faire les tests dans les conditions optimales

VIII.2.4./ TESTS DE CONTROLE

Le tableau III.18 présente les conditions de réalisations de ces essais et les résultats obtenus en comparaison avec le résultat théorique donné par le modèle.

La moyenne du taux d'abattement obtenue est de $(42,89 \pm 0,315) \%$. Le coefficient de variation de 3,44% sur la base des trois essais réalisés conforte le modèle de degré 2 réalisé. Le taux de 42,89% ramène la concentration résiduelle de 40 à 22,84 mg/L correspondant à une capture de nitrate de 17,2 mg/g d'argile utilisée.

Tableau III.18 : Résultats des tests d'adsorption de contrôle dans les conditions optimales d'activation pour la dénitrification

n°exp	Facteurs						Taux d'abattement théorique en nitrate Ycalc (%)	Taux d'abattement expérimental en nitrate Yexp (%)	Moyenne du taux d'abattement expérimental en nitrate Yexp (%)
	Variables codées			Variables réelles					
	X ₁	X ₂	X ₃	U ₁ (°C)	U ₂ (N)	U ₃			
21	+ 1,681	+1,599	+0,493	100	2,45	3,6	44,42	43,02	42,89
22	+ 1,681	+1,599	+0,493	100	2,45	3,6	44,42	42,53	
23	+ 1,681	+1,599	+0,493	100	2,45	3,6	44,42	43,12	

Les résultats obtenus avec cette argile activée ont aussi été comparés à ceux des argiles non activées. L'argile Dabou D₂ a quant à elle, été activée dans les mêmes conditions optimales que l'argile de Katiola K₂. Les argiles activées ont été notées de la même façon que précédemment : K_{2A} (pour Katiola) et D_{2A} (pour Dabou) et les échantillons non activés K₅₀, K₂, D₅₀ et D₂.

VIII.2.5./ TESTS COMPARATIFS ENTRE ARGILES ACTIVEES ET NON ACTIVEES POUR LA DENITRIFICATION

La figure III.17 représente les résultats des essais d'élimination des ions NO₃⁻ réalisés. Celle-ci fait apparaître les mêmes constats que dans le cas des ions orthophosphate où l'on observe une amélioration des propriétés adsorbantes de l'argile de Katiola après activation acide, et une régression, pour l'argile de Dabou.

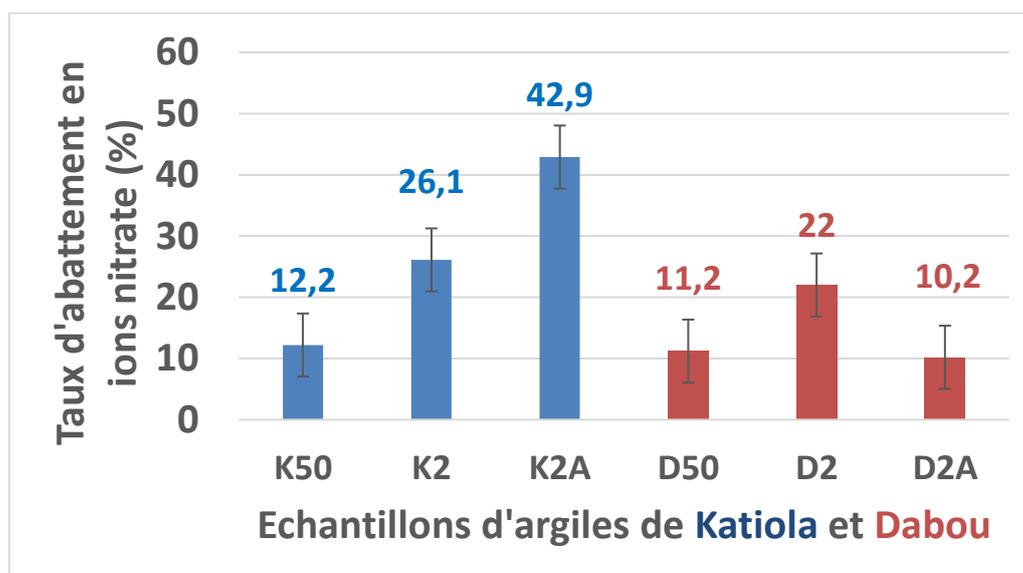


Figure III.17 : Taux d'abattement comparatifs des argiles activées et non activées pour l'élimination des ions NO₃⁻

CONCLUSION PARTIELLE

Ce paragraphe a concerné l'optimisation du processus d'activation d'argile pour l'élimination des ions nitrates en solution aqueuse. Trois des sept facteurs investigués, jugés les plus influents ont permis d'établir que ce processus peut être interprété avec un modèle de degré 2. La courbe de surface d'isoréponse obtenue a permis de déterminer les conditions optimales d'activation. Celles-ci se résument à l'utilisation de l'argile de Katiola, riche en montmorillonite, de granulométrie $2\mu\text{m}$, activée avec une solution d'acide sulfurique 2,45N, à 100°C , pour un rapport massique acide/argile de 3.6, pendant 10H.

Il a été constaté une légère augmentation de la normalité, ayant pour conséquence la réduction de la durée d'activation et le rapport massique. Le taux réel d'abattement obtenu dans ces conditions d'activation a été estimé à 42,89% (17,2 mg/g), plus faible que dans le cas de la déphosphatation avec une concentration résiduelle de 22,84 mg/L en ion nitrate.

Les résultats des essais comparatifs entre les argiles activées et les argiles non activées ont montré que l'activation acide favorise l'argile de Katiola et défavorise celle de Dabou, riche en kaolinite.

VIII.3./ OPTIMISATION DE L'ACTIVATION POUR L'ELIMINATION DES IONS CADMIUM

Comme précédemment, l'étude débute par le criblage des facteurs à l'aide d'un plan de Plackett et Burman.

VIII.3.1./ CRIBLAGE : PLAN DE PLACKETT ET BURMAN

Les résultats obtenus sont présentés en annexe 14. Les effets des facteurs et les données statistiques sont consignés dans le tableau III.19.

Tableau III.19 : Plan, matrice d'expérimentation d'Hadamard et taux d'abattement en ions cadmium Cd^{2+}

Facteurs	Temperature (X1)	Type acide (X2)	Normalité acide (X3)	Durée activation (X4)	Granulométrie argile (X5)	Rapport massique Ac/arg (X6)	Type argile (X7)	Effet moyen
Coefficients	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_0
Values	0,243	-1,743	-2,898	4,278	-6,026	-0,941	-5,088	53,073

Experimental error $2\sigma_e$
2,42

L'écart-type expérimental σ_e de 1,21 a été déterminé avec la répétition à trois reprises de l'essai 5 ; les taux d'abattement en (%) étant 39,75 ; 35,55 et 37,59.

L'analyse des coefficients montre que les facteurs que sont la normalité de la solution acide (X3), la durée d'activation (X4), la granulométrie de l'argile (X5) ainsi que sa nature

(X7) sont les plus influents car la valeur absolue de leurs effets b_i est supérieure à $2 \times \sigma_e$. La granulométrie et le type d'argile étant des facteurs qualitatifs, la normalité de la solution acide et la durée d'activation sont les seuls facteurs utilisés pour la conduite de cette optimisation.

Les autres paramètres restent fixés en tenant compte du signe de leur effet comme dans les études précédentes. Ainsi la suite du travail sera conduite avec l'argile MTMO de Katiola de granulométrie $2\mu\text{m}$, activée à 90°C avec de l'acide sulfurique dans un rapport massique faible, de 3,5. Un modèle de degré 2, à l'aide d'un PCC, a été directement appliqué pour cette modélisation, vu le nombre très réduit de facteurs.

VIII.3.2./ MODELISATION DU PROCESSUS D'ACTIVATION POUR L'ELIMINATION DES IONS CADMIUM

Modèle de 2nd degré : Plan central composite avec 2 facteurs

Le PCC réalisé avec les deux facteurs comprend 4 essais en PFC, 4 essais en étoiles, 5 essais au centre. Le domaine expérimental est présenté au tableau III.20 avec les valeurs codées et réelles correspondantes.

Tableau III.20 : Domaine expérimental pour l'application du PCC pour la modélisation de l'activation dans le cas des ions cadmium

	-r=-1,414	-1	0	+1	+r=+1.414
X ₁ (N)	0,5	0,793	1,5	2,207	2,5
X ₂ (H)	6	7,17	10	12,83	14

Le résultat des essais sont présentés en annexe 15. Les effets des facteurs, ainsi que les données statistiques nécessaires pour la validation du modèle de second degré sont rassemblés au tableau III. 21.

Tableau III.21 : Effets des facteurs pour le PCC (q=2), dans le cas de l'optimisation de l'activation acide pour l'élimination des ions Cd^{2+}

Coefficients	b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}
Effets	63,67	3,47	5,20	2,51	2,14	0,939
Données statistiques						
	R^2	R_A^2	Moy %D			
	0,943	0,902	1,65			

Le modèle de degré 2 obtenu est représenté par la relation (Éq 59) dans laquelle, X1 représente la normalité de la solution acide et X2, la durée d'activation.

$$Y = 63,67 + 3,47 X_1 + 5,20 X_2 + 2,14 X_1^2 + 0,939 X_2^2 + 2,51 X_1 X_2 \quad (\text{Éq 59})$$

Les valeurs de R^2 et R_A^2 , supérieurs respectivement à 0,80 et 0,77 et la moyenne des pourcentages de déviation de 1,65, inférieure à 5%, montrent que le processus d'activation étudié pour l'élimination des ions cadmium, suit un modèle de degré 2. Cette conclusion est ici aussi confortée par les résultats de l'analyse de la variance de la réponse prévisionnelle reportés au tableau III.22.

Ce tableau indique en effet selon le critère de validité de Tinsson (2010), que la somme des carrés des résidus (22,52), est inférieure au tiers de la somme des carrés de la régression qui vaut 373,12. Il présente aussi une forte significativité matérialisée par les trois étoiles (99%), et laisse apparaître que la somme des carrés due à l'erreur purement expérimentale de 1,69 dans les résidus, vaut 7,5% de l'erreur globale et participe seulement pour 0,45 % du total dans la somme des carrés.

Tableau III.22 : Résultats de l'ANOVA pour l'élimination des ions cadmium par adsorption sur l'argile activée de Katiola (MTMO)

Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	rapport	Significativité
Regression	373,12	5	74,62	176,27	***
Résidu (erreur globale)	22,52	7	3,21		
Validité	20,83	3	6,94	16,39	**
Erreur pure	1,69	4	0,42		
Total	395,64	12			

Ici les erreurs de manipulation pourraient être attribuées aux valeurs assez rapprochées de la normalité, dans le domaine expérimental pour les niveaux ± 1 à $\pm r$. (Tableau III.20). Ces erreurs de manipulation peuvent cependant être négligées car ne représente que 0,45% de contribution à la somme des carrés de la régression. En définitive, un modèle de surface de réponse tel qu'exprimé par l'équation (Éq 76) peut effectivement être utilisée pour décrire le processus étudié. Le modèle étant obtenu, la suite consiste à réaliser l'optimisation.

VIII.3.3./ OPTIMISATION DU PROCESSUS D'ACTIVATION POUR L'ELIMINATION DES IONS CADMIUM

Celle-ci s'appuie sur la courbe de surface d'isoréponse présentée à la figure III.18.

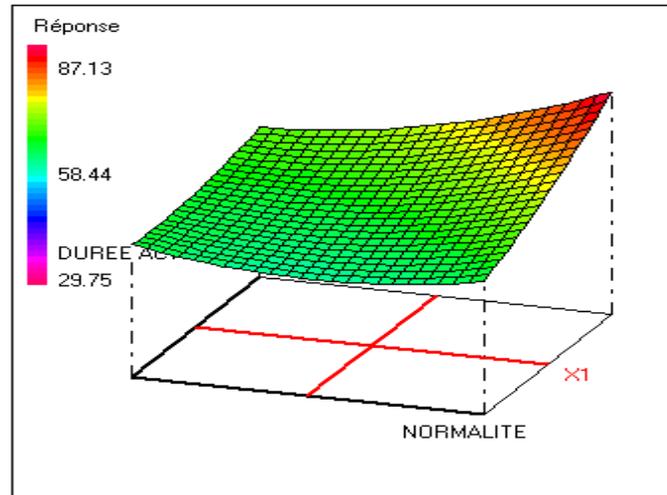


Figure III.18 : Surface d'iso-réponse pour l'optimisation de l'activation acide de l'argile de Katiola K₂ à l'effet d'éliminer les ions Cd^{2+}

Le taux d'abattement maximal susceptible d'être atteint est ici de 87.13%. La recherche des valeurs codées des variables X_i ainsi que les X_iX_j , rendant Y maximal est basée sur le polynôme Y (Éq 60) :

$$Y = 63,67 + 3,47 X_1 + 5,20X_2 + 2,14 X_1^2 + 0,939X_2^2 + 2,51 X_1X_2 \quad (\text{Éq 60})$$

Les coefficients de ce polynôme étant tous positifs, les valeurs codées s'en déduisent rapidement. Celles-ci correspondront aux valeurs codées maximales, c'est-à-dire +1,414 et -1,414 ; auxquels correspondent les valeurs réelles maximales du domaine expérimental (2,5N et 14H).

Les conditions optimales obtenues pour l'élimination des ions cadmium se résument donc à l'utilisation de l'argile de Katiola, de granulométrie $2\mu m$, activée avec une solution d'acide sulfurique de normalité 2,5N dans un rapport massique acide/argile de 3,5 à $90^\circ C$ pendant 14 heures.

Le constat immédiat qui apparaît concerne encore la normalité de la solution acide. Elle est ici plus concentrée, 2,5N contre 2N, obtenu dans le cas de la déphosphatation. Les conséquences de cette augmentation se manifestent par la réduction de la durée d'activation qui est de 14 heures au lieu de 16 heures, ainsi que sur le rapport massique qui est de 3,5

contre de 7,5, et une température légèrement plus basse de 90°C au lieu de 100°C. Ce constat vient ainsi confirmer le rôle de cinétique d'attaque joué par la normalité de la solution acide (Boudjema, 2015 ; Srasra, 2002) .

Les tests de contrôle réalisés dans les conditions optimales sont présentés dans le paragraphe à venir

VIII.3.4./ TESTS DE CONTROLE

Les résultats de ce contrôle sont présentés au tableau III. 23.

Tableau III.23 : Résultats des tests d'adsorption de contrôle dans les conditions optimales d'activation pour l'élimination des ions cadmium

n°exp	Facteurs				Taux d'abattement théorique en cadmium Ycalc (%)	Taux d'abattement expérimental en cadmium Yexp (%)	Moyenne du taux d'abattement expérimental en cadmium Yexp (%)
	Variables codées		Variables réelles				
	X ₁	X ₂	U ₁ (N)	U ₂ (H)			
14	+ 1,414	+ 1,414	2,5	14	87,13	90,6	90,10
15	+ 1,414	+ 1,414	2,5	14	87,13	89,6	
16	+ 1,414	+ 1,414	2,5	14	87,13	90,30	

La moyenne du taux d'abattement obtenue est de $(90,1 \pm 0,51)$ %. Le pourcentage de déviation de 3,48% obtenu sur la base des trois essais réalisés, conforte le modèle de degré 2 proposé. La concentration résiduelle en cadmium correspondante est de 3,96 mg/L (36 mg/g). Les résultats obtenus avec cette argile activée ont aussi été comparés à ceux des argiles non activées ; tous, notés comme précédemment.

VIII.3.5./ TESTS COMPARATIFS ENTRE ARGILES ACTIVEES ET NON ACTIVEES POUR L'ELIMINATION DES IONS CADMIUM

La figure III.19 représente les résultats des essais d'élimination des ions Cd²⁺.

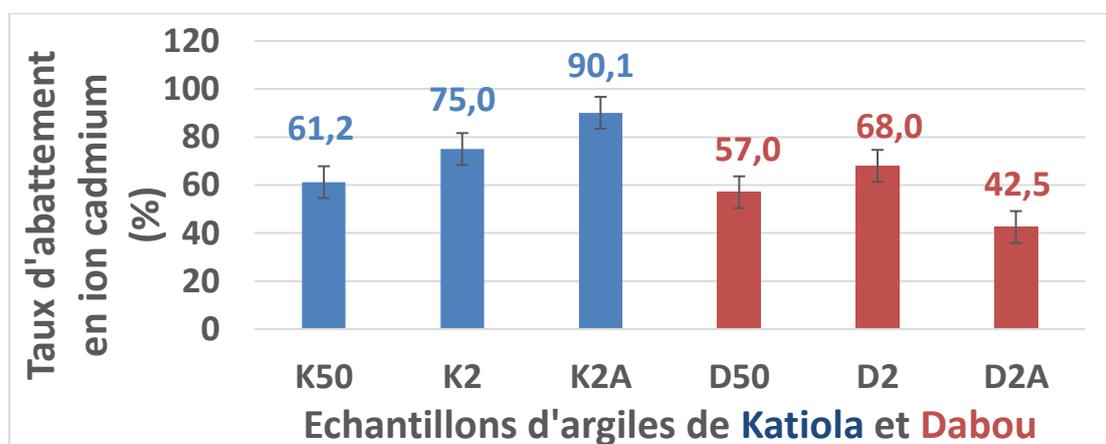


Figure III.19 : Taux d'abattement comparatifs des argiles activées et non activées pour l'élimination des ions cadmium

Celle-ci fait apparaître les mêmes constats que dans le cas des deux premiers ions où l'on observe une amélioration du taux d'abattement pour l'argile de Katiola après activation acide et une réduction, pour l'argile de Dabou.

CONCLUSION PARTIELLE

Ce paragraphe concerne l'optimisation du processus d'activation d'argile pour l'élimination des ions cadmium en solution aqueuse. Ici, deux facteurs à savoir la normalité de la solution acide et la durée d'activation, sur les sept examinés ont été jugés les plus influents. Le processus a été interprété avec un modèle polynomial de degré 2.

La courbe de surface d'isoreponse qui en a résulté, a permis de déterminer les conditions optimales d'activation. Celles-ci se résument à l'utilisation de l'argile de Katiola, de granulométrie 2 μ m, activée avec une solution d'acide sulfurique 2,5N, à 90°C, pour un rapport massique acide/argile de 3,5, pendant 14H. Une réduction de la durée d'activation et du rapport massique a alors été observée en rapport avec la légère augmentation de la normalité obtenue. Le taux réel d'abattement obtenu dans ces conditions d'activation a été estimé à 90,1%, nettement plus grand que dans le cas de la dénitrification et légèrement au-dessus de celui de la déphosphatation.

Les résultats des essais comparatifs entre les argiles activées et les argiles non activées montrent que l'activation acide favorise l'argile de Katiola, et défavorise celle de Dabou. Les résultats obtenus au terme de l'optimisation de ce processus d'activation acide pour l'élimination des ions étudiés soulèvent quelques questions :

- Pourquoi l'argile de Dabou est-elle moins favorable à l'activation par comparaison à l'argile de Katiola ?
- Pourquoi la granulométrie inférieure est-elle la mieux indiquée pour la conduite de l'activation ?
- Pourquoi le taux d'abattement en ion orthophosphate est-t-il supérieur à celui des ions nitrates alors qu'ils sont tous deux de charge négative ?
- Pourquoi l'adsorption des ions cadmium semble plus efficiente que celle des ions phosphates ?

Les réponses à toutes ces préoccupations sont présentées au chapitre à venir.

CHAPITRE IX : INTERPRETATION QUALITATIVE DES RESULTATS APRES OPTIMISATION DE L'ACTIVATION

INTRODUCTION

Ce chapitre donne les explications qualitatives des résultats quantitatifs obtenus au chapitre précédent. Les interprétations et explications sont basées sur l'exploitation des résultats d'analyses minéralogiques, chimiques et physiques des échantillons activés. Les DRX des argiles après adsorption ont aussi été pris en compte dans cette recherche d'explication.

Il est d'abord présenté les résultats d'analyse des argiles activées afin de montrer les effets subis par les argiles après activation. Les réponses aux préoccupations posées à la fin du chapitre précédent sont données par la suite.

IX.1./ RESULTATS D'ANALYSE DES ARGILES ACTIVEES

IX.1.1./ ANALYSE MINERALOGIQUES

IX.1.1-1) Argile activée de Katiola K_{2A}

Le résultat de la DRX est présenté à la figure III.20. Cette figure montre que les principaux minéraux argileux présents sont la smectite, la kaolinite. Le quartz, et la goéthite avec de faibles intensités, sont les seuls minéraux associés.

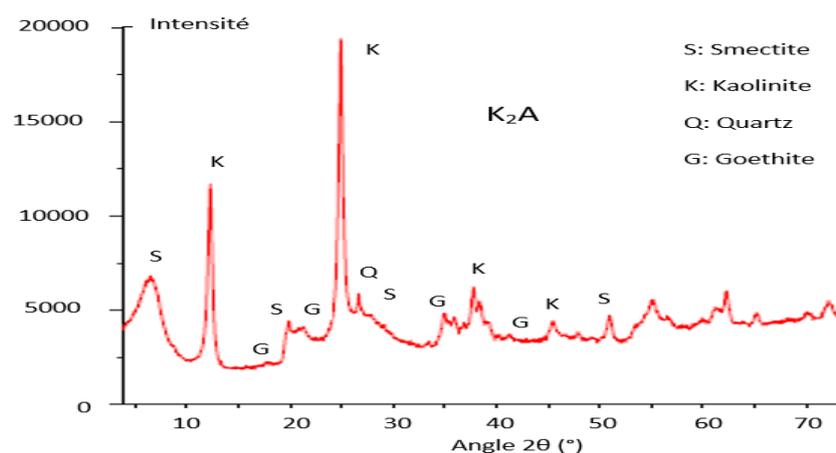


Figure III.20 : DRX de l'argile activée de Katiola, K_{2A}

Cette figure III.20 montre aussi un déplacement du pic caractéristique de la smectite, initialement situé à 7,25° (12,2Å) vers un angle plus faible, situé à 6,6° et qui correspond à

une distance interréticulaire plus grande ; 13,38Å. Ce constat est illustré par le zoom des diffractogrammes présentés à la figure III.21.

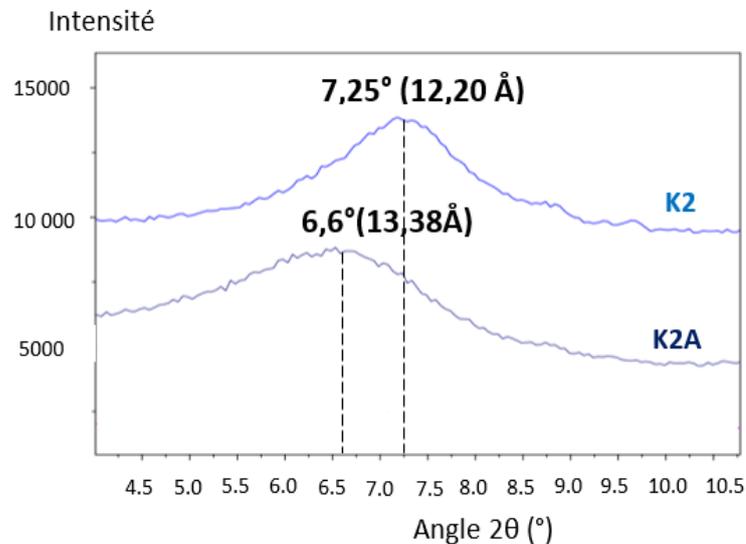


Figure III.21 : Zoom des diffractogrammes comparatifs des échantillons de Katiola : avec traitement sodique (K₂) et après activation acide (K_{2A})

Cette augmentation de la distance interréticulaire de base, suite à une attaque acide, a aussi été rapportée par Kooli et al. (2005). Ils ont pu après une activation acide, synthétiser des organophiles (organoclays) grâce à l'intercalation d'un tensioactif cationique dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite. Cette variation de la distance interfoliaire pourrait selon Mokaya & Jones (1995), Wypych & Satyanarayana (2004), être due à la substitution des ions interfoliaires (Na⁺) par des protons (H⁺) et /ou des ions aluminium, hydratés, dont les rayons sont plus grands que celui du sodium hydraté. En effet, le gonflement croît, selon Bultel, (2001), dans l'ordre des cations suivant : K⁺ < Fe²⁺ < Ca²⁺ < Na⁺ < Li⁺ < H⁺ et ce, en raison du fait que le rayon ionique à l'état hydraté est d'autant plus grand que l'atome d'origine est petit (Pelloux, 1971 ; Jedli, 2018).

En définitive, les différents traitements réalisés sur l'argile de Katiola à savoir le traitement sodique suivi de l'activation acide, n'ont pas désagrégé sa structure ; le pic de base de la smectite qu'elle renferme reste toujours présent après tous ces traitements. Les minéraux associés ont quant à eux, quasiment disparu. La raie principale de la smectite, apparue initialement à 6,1° (14,48Å) pour l'argile K50, est restée conservée à 7,25° (12,2Å) et 6,6° (13,38Å), respectivement après traitement sodique et sédimentation d'une part et activation acide d'autre part, comme l'illustre le zoom de la figure III.21 ci-dessus.

D'autres travaux tels que ceux de Taylor & Jenkins (1988), Neji et al. (2009), montrent que dans des conditions plus dures d'activation (concentration, durée et

température plus élevées), ce pic baisse d'intensité ou disparaît, indiquant une désagrégation de l'argile du fait de l'activation. Steudel et al. (2009), qui ont mis en contact une montmorillonite avec de l'acide sulfurique 10N à 80°C pendant 90 heures ont montré à travers l'analyse par la diffraction des rayons X, que le minéral ne présente plus de cristallinité et devient complètement amorphe après cette attaque acide. Il serait dès lors possible de dire que dans le cas présent de notre étude, les conditions d'activation utilisées ne présentent aucun effet destructeur sur l'argile de Katiola. Bien au contraire, l'activation la purifie, puisque les impuretés ont quasiment disparu.

Par ailleurs, les déplacements de la raie caractéristique de la smectite à $6,1^\circ$ ($14,48\text{\AA}$) dans l'argile K₅₀, ont aussi été observés par Kpangni (2009), suite au traitement sodique et la saturation à l'éthylène glycol qu'il a réalisé lors de son étude sur cette même argile. Le test de Hofmann-Klemen (1950) qu'il a effectué lui a permis de préciser que cette smectite était constituée de montmorillonite. Nous en appropriant ce résultat, et tenant compte de la conservation de la capacité de gonflement et de dégonflement manifestée par l'argile de Katiola dans ce présent travail, il nous est apparu possible de dire que la smectite contenue dans cette argile est de la montmorillonite.

IX.1.1-2) Argile activée de Dabou D_{2A}

Le diffractogramme de cet échantillon est présenté à la figure III.22.

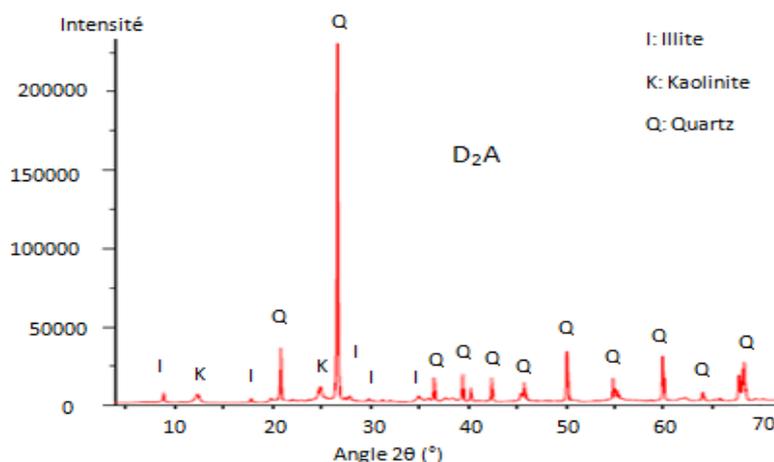


Figure III.22: DRX de l'argile activée de Dabou, D_{2A}

Cette figure montre, contrairement à l'argile de Katiola, une désagrégation des minéraux argileux de l'échantillon D₂, suite à l'activation acide. Les minéraux argileux que contient cet échantillon, sont toujours présents, mais leurs intensités sont devenues plus faibles, notamment celles des pics de la kaolinite à $12,3^\circ$ et 25° et de l'illite à $8,8^\circ$; $17,7^\circ$; 27° et 30° .

En revanche, les pics des impuretés notamment le quartz, à 20,7° et 26,7° sont fortement intensifiés, laissant penser que la silice contenue dans les minéraux argileux est passée sous forme de silice libre. Cet effet destructurant de la kaolinite après activation acide à 100°C, a été aussi rapporté par Aung (2014). Ses travaux ont porté sur la décoloration de l'huile de riz avec des géo-matériaux riches en kaolinite. L'étude a montré que la capacité de décoloration vis-à-vis de l'huile de riz était fortement réduite dans ces conditions d'activation du fait de la destruction partielle ou totale de la structure de la kaolinite après activation acide. Cette désagrégation s'est aussi soldée par une forte lixiviation de l'aluminium de l'échantillon avec la formation de silice amorphe.

Ces résultats révèlent en définitive que la sédimentation correspondant au passage de D₅₀ à D₂ la purifie alors que l'activation qui correspond au passage de D₂ à D_{2A} la désagrège. Ces résultats confirment que l'activation acide est fortement dépendante de l'argile utilisée (Numan & Charles, 1969 ; Taylor & Jenkins 1990 ; Neji et al. 2009 ; Aung, 2014).

Dans le paragraphe qui suit, l'effet des différents traitements sur ces argiles est interprété à partir de la composition minéralogique des différentes phases cristallines identifiées.

IX.1.1-3) Composition minéralogique des argiles K_{2A} et D_{2A}

Cette composition minéralogique est présentée au tableau III.24. Ce tableau reprend la composition des échantillons K50, K2, D50 et D2 obtenus plus haut en plus de celles de K2A et D2A.

Tableau III.24 : Composition minéralogique des différents échantillons

Echantillon	Minéraux					
	Quartz (%)	Smectite (%)	Kaolinite (%)	Illite (%)	Goethite (%)	Tobermorite (%)
K50	20,7	33,2	29,1	---	16,2	0,8
K2	6,3	51,9	39,7	---	2,1	---
K2A	4,7	54,8	39,6	---	0,9	---
D50	67	---	17	16	---	---
D2	13,3	---	66,4	20,3	---	---
D2A	70,5	---	14,6	14,9	---	---

Ces résultats montrent une forte baisse du taux de kaolinite dans le cas de l'argile de Dabou après activation, pendant que son taux de quartz connaît une forte croissance. L'augmentation de ce taux de quartz, après activation serait due à la désagrégation des minéraux argileux contenue dans cet échantillon, comme l'ont rapporté aussi Amari et al. (2019).

Cette destruction affecte plus la kaolinite dans le cas de l'échantillon de Dabou, D2A, vu que son taux connaît la plus forte baisse. Dans le cas de l'argile de Katiola, cette diminution du taux de kaolinite est négligeable, à peine de 0,1% contre 52,8% pour l'argile D2A. Ce résultat montre que la kaolinite en présence de montmorillonite, résiste mieux à l'activation acide (Nguetnkam et al., 2011). Cela, en raison du fait que l'attaque acide implique des échanges ionique entre ions compensateurs et les protons H⁺ (Neji et al, 2009). C'est en l'absence d'argile gonflante comme la montmorillonite que la kaolinite est déstructurée après attaque acide comme observé dans le cas du matériau de Aung (2014), qui ne possédait que de la kaolinite, argile à la capacité d'échange quasi nulle.

Dans le cas de l'argile de Dabou, les minéraux argileux présents que sont l'illite et la kaolinite, ne favorisent pas les échanges ioniques dans leur espace interfoliaire (Decarreau 1990, Jepson & Rowse 1975 ; Kpangni, 2009). Dès lors, toute attaque acide affecte directement le réseau cristallin. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Aung (2014), et signalés plus haut.

En définitive, l'échantillon de Dabou D_{2A}, obtenu après activation acide de D₂ se retrouve seulement avec 14,6% de kaolinite et 14,9% d'illite, comme minéral argileux, pour 70,5% de quartz comme impureté. Par contre, l'activation aura été bénéfique pour l'argile de Katiola qui se retrouve avec 39,6% de kaolinite et 54,8% de smectite dans l'échantillon K_{2A}, pour 4,7% de quartz et 0,9% de goethite. L'activation acide favorisant les ruptures de liaison au niveau des minéraux argileux, (Boudjema, 2015), l'argile de Katiola avec un fort taux de minéraux argileux, peut ainsi améliorer sa capacité d'adsorption, contrairement à l'argile de Dabou qui en se désagrégeant, se retrouve avec une capacité d'adsorption réduite.

IX.1.2./ ANALYSE CHIMIQUE

Les résultats des analyses chimiques sont présentés dans le tableau III.25. Les abondances mesurées sont exprimées en pourcentage d'oxydes par rapport à la masse de l'échantillon séché à 110°C.

Tableau III.25 : Composition chimique des différents échantillons avant et après activation, exprimée en % massique des oxydes

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	MnO	TiO ₂
K50	44,97	16,06	23,84	0,57	3,72	0,74	0,45	0,02	0,55
K2	38,18	17,46	16,13	0,16	6,64	3,75	4,44	0,00	0,30
K2A	46,29	21,15	12,02	0,03	3,92	0,10	2,80	0,00	0,15
D50	81,07	15,37	3,5	1,79	0,21	0,17	0,11	0,03	0,21
D2	55,83	34,84	2,13	1,95	0,15	0,25	0,19	0,00	0,14
D2A	82,38	16,05	1,10	1,80	0,02	0,10	0,10	0,00	0,10

IX.1.2-1) Argile activée de Katiola K_{2A}

Ces résultats montrent que le passage de K₂ à K_{2A} après activation, engendre une augmentation du taux de silice de 17.5% traduisant une perte de silicium des minéraux argileux sous forme de silice libre (quartz). Cette perte de Si est accompagnée par une lessivage de 25,5% de Fer et 41% de Mg. Ce lessivage, signalé dans plusieurs travaux portant sur l'activation acide des argiles (Djebbar 2014 ; Boudjema 2015) est la manifestation de l'attaque acide pouvant conduire à la destruction de l'édifice argileux dans des conditions plus sévères (Taylor & Jenkins 1990 ; Boudjema 2015).

Le taux d'Al₂O₃ connaît pour sa part une croissance de 17,5 %. Cette augmentation du taux d'alumine pourrait être la conséquence d'une lessivage plus accentuée de Mg et Fe. Christidis et al. (1997) et Srassra (2002) rapportent à ce propos que l'énergie de liaisons métal-oxygène est nettement plus grande pour Al que pour Mg ou Fe et que Mg et Fe serait de ce fait (Steudel, 2009), plus lessivé dans cet ordre que Al. Le sodium, malgré une baisse après activation, demeure dans l'édifice argileux, probablement en terme cations interfoliaire avec un taux de 2,80% en oxyde Na₂O. Au décompte final, les principaux éléments demeurant dans cette argile activée K_{2A} ; sont Al, Si, Fe et Mg et Na.

IX.1.2.2) Argile activée de Dabou D_{2A}

Le passage de D₂ à D_{2A} après activation, se traduit par une diminution de 53,4% du taux d'aluminium et une augmentation d'environ 33% du taux de silice correspondant à un départ probable de la silice de la structure argileuse sous forme libre. Ces deux derniers résultats, traduiraient un effondrement probable du réseau cristallin de l'argile de Dabou D₂ après l'attaque acide et confirmerait les résultats précédents. Une explication pourrait être liée au manque éventuel de substitutions isomorphiques avec l'argile de Dabou. Ces dernières ne se produisant pas à priori, l'attaque acide provoquerait directement le lessivage des cations structuraux Al et Si conduisant à une rupture de la structure de l'argile qui tend à la désagréger (Dai & Huang 1999 ; Jedli, 2018).

En définitive, le silicium et l'aluminium demeurent les éléments principaux de cette argile activée de Dabou avec un taux fortement réduit en aluminium. Le potassium avec un taux moyen d'oxyde de 1,8 % apparait comme un élément mineur ; les autres éléments sont sous forme de traces.

IX.1.3./ ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES

IX.1.3-1) Isothermes d'adsorption de N₂

Les isothermes sont représentées sur les figures III.23 et III.24. Sur chacune de ces figures, apparaissent aussi deux domaines typiques de pression relative comprise d'une part entre 0 à 0,45 ; mettant en évidence les micropores, et d'autre part entre 0,45 et 0,98, avec une désorption faisant apparaître une hystérésis caractéristique des solides mésoporeux.

L'argile de Katiola activée, K2A, présente la singularité d'avoir une hystérèse large à la désorption. Cette particularité serait le fait de l'existence de macropores dans cet échantillon (Kpangni, 2009)

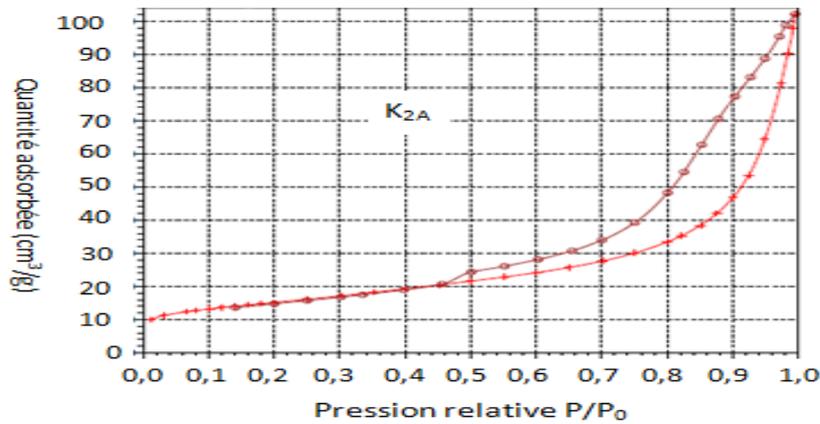


Figure III.23: Isotherme d'adsorption de N₂ sur l'argile de Katiola, K2A

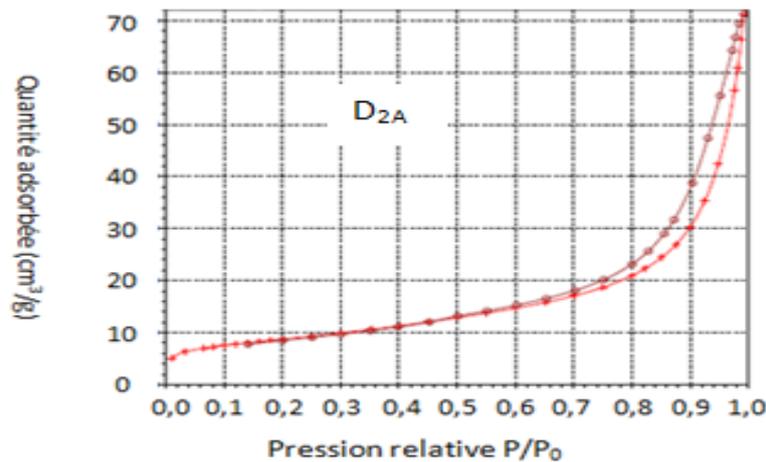


Figure III.24: Isotherme d'adsorption de N₂ sur l'argile de Dabou, D2A

IX.1.3-2) Surface BET, volume et taille des pores

La surface spécifique des argiles activées a été aussi calculée par l'application de l'équation transformée BET dans le domaine de pression située entre P/P^o=0,06 et P/P^o=0,20.

Ces transformées BET, présentent aussi une droite conformément à l'équation linéaire $t\text{-BET} = f(P/P_0)$. Le volume microporeux est déterminé par la méthode t-plot et le volume poreux total obtenu à $(P/P_0 \approx 0,97)$. L'ensemble des valeurs obtenues est regroupé au tableau III.26.

Tableau III.26 : Surfaces spécifiques et volume des pores des argiles utilisées

	Surface micropore (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface spécifique BET (m ² /g)	Diamètre des pores (nm)	Volume micropore (cm ³ /g)	Volume total (cm ³ /g)
D ₅₀	3,82	27,63	31,45	11,14	1,5.10 ⁻³	0,087
D ₂	3,24	33,76	37,00	12,11	1,1.10 ⁻³	0,114
D2A	2,13	26,25	28,38	12,6	0,8. 10 ⁻³	0,074
K ₅₀	12,24	43,21	55,45	7,84	5,2.10 ⁻³	0,109
K ₂	9,07	48,02	57,09	9,29	3,8.10 ⁻³	0,125
K2A	5,08	56,25	61,33	13,12	1,6. 10 ⁻³	0,155

Ces valeurs montrent que la surface spécifique de l'argile de Katiola augmente après activation alors qu'elle baisse pour l'argile de Dabou. Cela pourrait être dû, selon Bergaya & Lagaly (2006) à l'élimination des impuretés et aux multiples fragmentations que subissent les minéraux argileux pour l'argile de Katiola. Dans le cas de l'argile de Dabou, la surface spécifique baisse car la quantité de kaolinite qu'elle possède se retrouve fortement réduite après activation, le minéral étant désagrégé en quartz dont les propriétés adsorbantes sont nulles (Aung, 2014).

Il est aussi constaté pour les deux échantillons, une augmentation de la taille des pores en rapport avec la diminution du volume des micropores. A l'inverse le volume total augmente pour l'argile de Katiola, mais diminue pour l'argile de Dabou en raison de la forte baisse du taux de minéraux argileux qu'elle renferme.

IX.1.4./ CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE

Les valeurs sont indiquées dans le tableau III.27. Ce tableau montre que cette CEC diminue après activation. Pour l'argile D2 de Dabou, la CEC passe de 16,4 à 12,4 méq/100g après activation. Pour l'argile K2 de Katiola, cette CEC passe de 51,5 à 43,4 méq/100g. Cette diminution peut se comprendre car le taux de cations échangeables, en particulier le sodium diminue, comme le montre le tableau de la composition chimique. Ceux-ci étant remplacés par les ions H⁺ après activation, la CEC finit par baisser. De tels résultats ont été rapportés par Nguetnkam et al. (2011). Ils ont constaté que cette diminution est encore plus accentuée lorsque la concentration acide d'attaque, est forte.

Tableau III.27 : Capacités d'échange cationiques des échantillons

Valeurs des CEC des échantillons	D ₅₀	D ₂	D _{2A}	K ₅₀	K ₂	K _{2A}
CEC méq/100g	14	16,7	12,4	37,5	51,5	43,4

La caractérisation des argiles activées met finalement en évidence une destructuration de l'argile de Dabou et expliquerait la faible capacité épuratoire qu'elle présente après activation.

Le paragraphe suivant permet de comprendre la différence constatée dans les taux d'adsorption des différents ions étudiés. Le mécanisme probable de leur adsorption respective y est également.

IX.2./ MECANISME PROBABLE D'ADSORPTION DE CHAQUE ION

Le mécanisme proposé est basé sur l'effet subit par la raie caractéristique (001) de chaque minéral en particulier la smectite pour l'argile de Katiola et la kaolinite pour l'argile de Dabou (Wey, 1955 ; Garcia et Parigot, 1968 ; Block et al., 2015 ; Djebbar, 2016). A défaut de n'avoir pu obtenir les diffractogrammes des argiles activées après adsorption de P, N et Cd, ce mécanisme est illustré à l'aide de ceux des argiles K₂ et D₂ qui présentent les mêmes minéraux argileux que les argiles activées K_{2A} et D_{2A}. La figure III.25 présente le zoom des diffractogrammes de l'argile de Katiola K₂, avant et après adsorption des ions orthophosphate (K_{2P}), de nitrate (K_{2N}) et de cadmium (K_{2C}), pour 2θ compris entre 4 et 10,5°, extrait de la figure III.1, page 104.

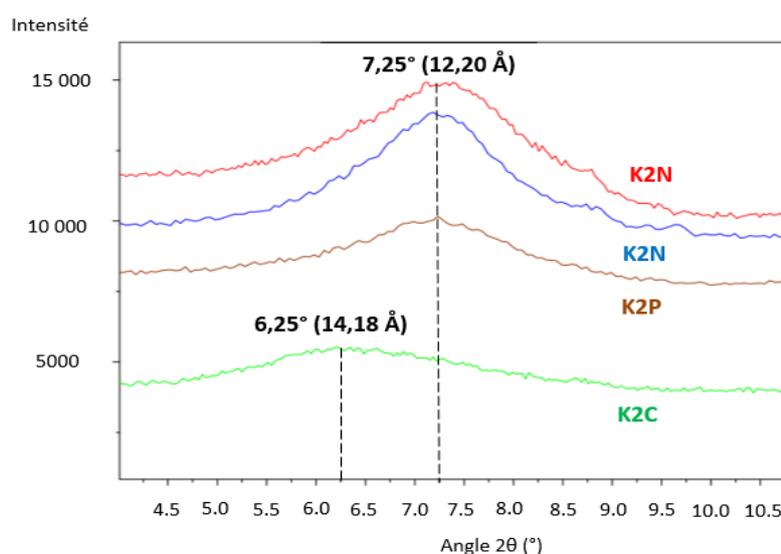


Figure III.25: Zoom des DRX de la raie principale de la smectite pour l'argile de Katiola K₂ avant et après adsorption des ions orthophosphate (K_{2P}), nitrate (K_{2N}), cadmium (K_{2C})

La figure III.26 est la reprise de la figure III.2, page 104. Elle montre les diffractogrammes de l'argile de Dabou D2 avant et après adsorption des polluants étudiés et notés (D2P, D2N et D2C).

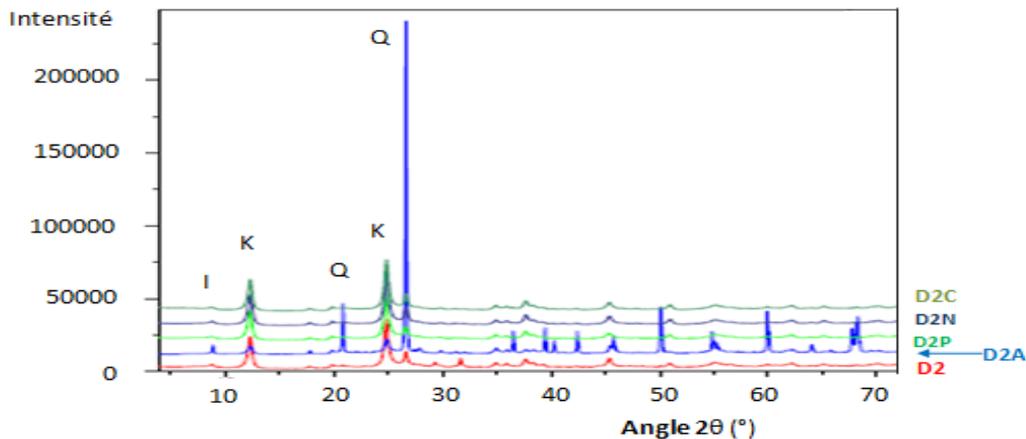


Figure III.26: DRX de l'argile de Dabou D2 avant et après adsorption des ions phosphate (D2P), nitrate (D2N), cadmium (D2C)

IX.2.1./ ADSORPTION DES IONS ORTHOPHOSPHATE ET NITRATE

La figure III.25 montre que l'adsorption des ions orthophosphate (P) et nitrate (N) ne provoque pas de déplacement de la raie de base d_{001} de la smectite de l'échantillon K₂, située à 7,25°. Cela signifie que l'adsorption de ces ions sus cités n'implique pas l'espace interfoliaire de cet échantillon K₂. Il en est de même pour l'argile de Dabou D2, figure III.26 ci-dessus, avec les pics de l'illite (8,8°) ou de la kaolinite (12,3° et 25°), qui ne subissent pas déplacement après adsorption de P ou N. Seule, une baisse d'intensité des pics de K_{2P} et K_{2N} comparativement à celle de K₂ est observée.

Cela signifie que l'adsorption de P et N ne se réalise pas dans l'espace interfoliaire et qu'elle impliquerait plutôt les charges latérales en bordure de feuillet (Samaké, 2008). Ces charges, sont des valences qui apparaissent sur les cations structuraux comme l'aluminium (⁺Al-OH) situé dans une cavité octaédrique, lorsque des liaisons entre ≡Si-O et Al-OH (≡Si-O-Al-OH) sont rompues en bordure de feuillet (Assifaoui, 2002). Wey (1955), Garcia et Parigot (1968) expliquent que ces valences sont satisfaites grâce à tout anion présent dans le milieu ; et ce, d'autant plus facilement que la géométrie de l'anion s'y prête.

C'est ainsi que les ions orthophosphate, où le phosphore se trouve au centre d'un tétraèdre, tout comme le silicium, seraient plus adsorbés selon Garcia et Parigot (1968), que les ions nitrate, qui présentent une géométrie triangulaire. Ce résultat est conforté par les pics de la raie de base de K_{2P} plus affaiblie que celle de K_{2N} par comparaison avec celle de K₂,

comme le montre la figure III.25. Ce constat est aussi observé avec l'argile de Dabou pour D_{2P} et D_{2N} ; figure 26.

L'adsorption de ces polluants (P) et (N) pourrait être expliquée à l'aide des équations (31) et (32) :



L'étude de l'aspect thermodynamique de l'adsorption nous situera sur la nature réelle de ces liaisons.

IX.2.2./ ADSORPTION DES IONS CADMIUM

Dans le cas des ions cadmium, la figure III.24 montre une diminution de l'intensité, en même temps qu'un déplacement de la raie principale de la smectite vers les angles faibles de K_2 ($7,25^\circ$) à K_{2C} ($6,25^\circ$). Le déplacement de ce pic traduit une augmentation de la distance interfoliaire, suite à la pénétration éventuelle des ions cadmium dans l'espace interfoliaire par échange ionique. Cette augmentation de $1,98\text{\AA}$ est deux fois environ, la taille d'un ion cadmium ($0,97\text{\AA}$). La baisse de l'intensité est aussi observée avec l'argile de Dabou, à $12,5^\circ$ et 25° pour la kaolinite (figure III.25).

Il ressort que dans le cas du cadmium, il y a à la fois adsorption par échange ionique et adsorption à travers les charges de bordure en comblant les valences créées. Ces deux possibilités de mécanisme expliqueraient alors pourquoi le taux d'adsorption des ions cadmium semble plus élevé que les autres. L'adsorption des ions cadmium à travers les charges de bordure peut être expliquée à l'aide de la réaction (33) :



L'étude thermodynamique des adsorptions réalisée ci-dessous permettra de préciser la nature des liaisons mises en jeu entre les ions et l'argile.

IX.3./ ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ADSORPTIONS

Les paramètres thermodynamiques standards $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$, $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ et $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ sont extraits du traitement de la courbe $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour une concentration initiale de 60 mg/L à pH 5, pour chaque polluant (figure III.27). Les données sont présentées à l'annexe 16.

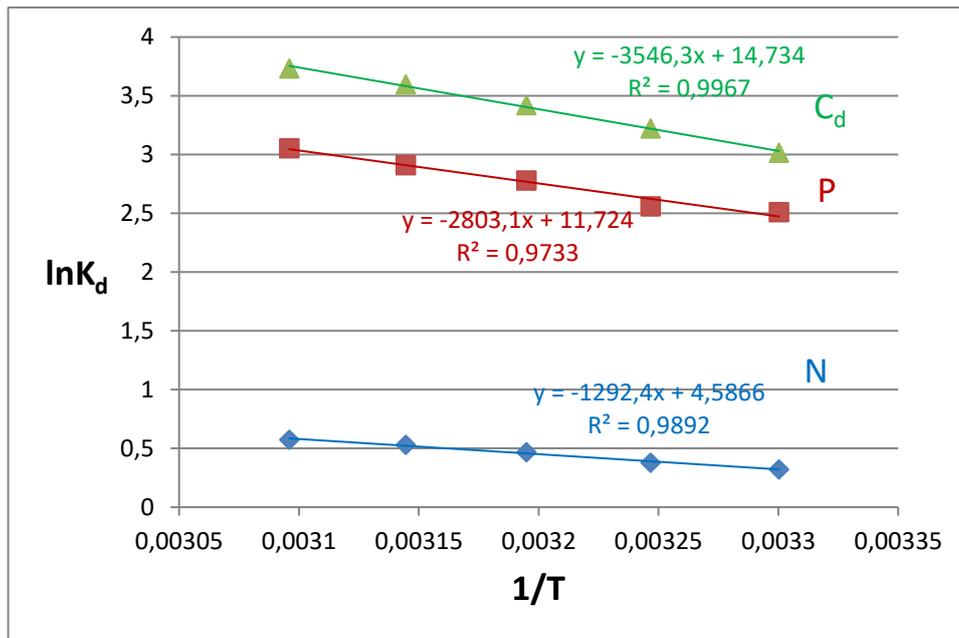


Figure III.27: Courbes d'isobare de Van't Hoff pour l'étude thermodynamique de l'adsorption de polluants (N, P et Cd) sur l'argile K2A pour une concentration initiale de 60 mg/L à pH 5 pendant 10h, entre 30 et 50°C

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont listées au tableau III.28.

Tableau III.28 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des polluants (N, P et Cd) sur l'argile activée K2A

Ions	T	Kd	$\Delta G^{\circ}_{ads\ exp}$ (J/mol)	ΔH°_{ads} (J/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol)	$\Delta G^{\circ}_{ads\ calculé}$ (J/mol)	%D (%)
Nitrate	303	1,38	-811,37	10741,69	38,13	-811,10	0,03
	308	1,47	-986,55	10741,69	38,13	-1001,74	1,54
	313	1,59	-1206,77	10741,69	38,13	-1192,38	1,19
	318	1,7	-1402,90	10741,69	38,13	-1383,02	1,42
	323	1,77	-1533,32	10741,69	38,13	-1573,66	2,63
Orthophosphate	303	12,33	-6328,17	23304,14	97,44	-6220,20	1,71
	308	12,63	-6494,16	23304,14	97,44	-6707,40	3,28
	313	16,14	-7237,73	23304,14	97,44	-7194,60	0,60
	318	18,35	-7692,63	23304,14	97,44	-7681,80	0,14
	323	21,22	-8203,81	23304,14	97,44	-8169,00	0,42
Cadmium	303	20,42	-7599,03	29481,44	122,47	-7625,52	0,35
	308	25,08	-8250,80	29481,44	122,47	-8237,84	0,16
	313	30,57	-8899,85	29481,44	122,47	-8850,17	0,56
	318	36,5	-9510,76	29481,44	122,47	-9462,50	0,51
	323	41,85	-10027,61	29481,44	122,47	-10074,82	0,47

- Les valeurs négatives des enthalpies libres standards d'adsorption $\Delta^{\circ}G_{ads}$ sur tout l'intervalle de température examiné, traduit un caractère spontané du processus (Calvet, 2003), autant que

la baisse continue des valeurs de $\Delta^{\circ}G_{\text{ads}}$ avec la température, indique que le processus est thermiquement activé sur l'intervalle de température considéré, soit de 30 à 50°C ; puisque la constante K_d croît avec la température.

- Les valeurs positives des enthalpies standards d'adsorption $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ caractérisent un processus d'adsorption endothermique.

La faible valeur de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ dans le cas des ions nitrate (10,74 kJ/mol), indique que l'énergie de la liaison établie nitrate/argile est faible et serait de type Van Der Waals ; ce qui militerait en faveur d'une physisorption. Des enthalpies d'adsorption positives ont été trouvées par plusieurs chercheurs pour une physisorption (Daas et al., 2006 ; Wang et al., 2018 ; Gueu ., 2019).

Les valeurs des enthalpies standards $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ des ions phosphates et cadmium, respectivement de 23,30 kJ/mol et 29,48kJ/mol sont plus élevées. Ces enthalpies, bien qu'inférieures à la valeur limite de la chimisorption (> 40 kJ/mol) selon Couderc, (2002), montrent que les liaisons phosphates/argile et cadmium/argile sont plus fortes que celles entre les ions nitrate et l'argile. Elles sont du même ordre de grandeurs que celles trouvées par Wang et al. (2018) et Gherbi (2008). Wang et al. (2018) ont étudié l'adsorption des ions phosphate par une argile activée à l'acide. Leur étude thermodynamique a conclu à une adsorption endothermique avec une enthalpie de 17,34 kJ/mol. Gherbi (2008) ayant travaillé pour sa part sur l'adsorption des ions cadmium par des déchets agricoles, a abouti aussi à une adsorption endothermique avec une enthalpie d'environ 31,32 kJ/mol.

Les énergies trouvées pour les ions orthophosphate et cadmium, dans ce travail, paraissent finalement grandes pour que les liaisons mises en jeu soient considérées comme celle d'une interaction de van Der Waals. Dans le même temps, elles sont en-dessous de l'énergie nécessaire pour que les liaisons soient supposées chimiques. Ce constat suggère que ces ions se trouvent finalement emprisonnés dans des sites dont l'environnement en charge les stabilise.

- La valeur positive de l'entropie d'adsorption dans les cas étudiés, suggère que le désordre augmente lorsque les adsorbats approchent la surface de l'argile.

CONCLUSION PARTIELLE

Au terme de cette interprétation qualitative, il ressort que l'activation défavorise l'argile de Dabou alors que l'argile de Katiola qui s'en retrouve purifiée, améliore sa capacité d'adsorption vis-à-vis des ions étudiés. Les raisons avancées, sur la base des résultats d'analyses minéralogiques, chimiques et texturales, montrent que l'argile de Dabou,

constituée uniquement de kaolinite et d'illite est une argile non gonflante. Elle subit de ce fait, une destruction par lixiviation de ces cations structuraux à savoir l'aluminium (Al) et le silicium (Si), qui la désagrège en silice libre sous forme de quartz après activation acide. A l'inverse, l'argile de Katiola, constituée de smectite en majorité, et de kaolinite comme minéral associé est une argile gonflante. Elle supporte l'activation acide, car dispose grâce à la smectite qu'elle renfermerait, de cations échangeables comme le sodium ou le magnésium, susceptibles d'être remplacés par les protons H^+ selon le mécanisme de l'activation acide.

Concernant la différence de taux d'adsorption constaté, il a été expliqué que l'adsorption des ions orthophosphate et nitrate s'appuie sur les valences non satisfaites de l'aluminium des liaisons rompues en bordure de feuillets. L'efficacité de l'adsorption des ions orthophosphate par rapport aux nitrates a été expliquée en se basant sur la géométrie tétraédrique favorable des orthophosphate, qui permet au phosphore de se substituer au silicium et combler les valences créées ($+Al-OH$), après les ruptures de liaison ($\equiv Si-O$ et $Al-OH$). Les ions nitrate qui présentent un environnement triangulaire, seraient dans ces conditions défavorisés.

Le fort taux d'adsorption constaté d'ions cadmium a été justifié par le fait que son adsorption mettrait en jeu deux mécanismes à la fois. Le premier correspond à une adsorption à travers les charges de surface latérales par l'intermédiaire des charges $\equiv Si-O^-$ issues des liaisons rompues. Le deuxième est réalisé par échanges cationiques dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite au sein de l'argile gonflante de Katiola. Chez l'argile de Dabou, seul le premier mode d'adsorption a été identifié.

L'étude thermodynamique établit un processus d'adsorption instantané impliquant des liaisons faibles dans le cas des ions nitrate, et des liaisons un peu plus fortes pour les ions dihydrogénophosphate et cadmium.

Le chapitre à venir s'intéresse à l'optimisation de l'adsorption compétitive et les résultats d'un essai sur une eau usée réelle. Cette adsorption est réalisée avec l'argile activée de Katiola.

CHAPITRE X : OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES IONS EN MELANGE

Ce chapitre présente les résultats de l'optimisation de l'adsorption compétitive en solution aqueuse, puis ceux réalisés avec une eau usée réelle.

X.1./ OPTIMISATION DE L'ADSORPTION COMPETITIVE

Les taux d'abattement sont notés Y_P , Y_N et Y_{Cd} respectivement pour les ions phosphates, nitrate et cadmium. Les facteurs d'étude sont la concentration en polluant (X_1) et la durée de séjour (X_2).

La démarche a dans un premier temps consisté à trouver le modèle polynomial nécessaire à l'étude à partir des réponses obtenues. Dans le deuxième temps, il est question d'exploiter les modèles à l'aide des courbes d'isoreponse en vue de trouver les conditions optimales d'élimination de chaque polluant et identifier les éventuels conflits d'intérêt. La troisième étape consiste à trouver les compromis par l'approche de la fonction de désirabilité globale D . La dernière phase est la réalisation des essais de contrôle

X.1.1./ PRESENTATION DES TAUX D'ABATTEMENT ET VALIDATION DES MODELES

Le plan d'expérimentation et les résultats des éliminations compétitives sont à l'annexe 17

Les trois modèles de second ordre qui en découlent sont traduits par les équations (61), (62) et (63) dans lesquels, X_1 représente la concentration en adsorbat et X_2 , le temps de séjour.

$$Y_P = 61,170 - 4,148X_1 + 1,605 X_2 + 3,185X_1^2 + 0,855X_2^2 + 0,190X_1X_2 \quad (61)$$

$$Y_N = 26,742 - 2,679X_1 + 2,643X_2 + 0,457X_1^2 - 0,125X_2^2 - 0,030X_1X_2 \quad (62)$$

$$Y_{Cd} = 62,010 - 4,345X_1 + 1,676X_2 + 3,356X_1^2 + 0,013X_2^2 + 0,050X_1X_2 \quad (63)$$

Les données statistiques (R^2 et R_A^2) ainsi que les résultats de l'analyse de la variance sont présentées au tableau III. 29 et III.30 respectivement.

Tableau III.29 : Coefficient de détermination R^2 et R_A^2 pour l'élimination compétitive

	YP	YN	YCd
R^2	0,972	0,937	0,970
R_A^2	0,953	0,892	0,958

Tableau III.30 : Résultats d'Analyse de la variance des réponses YP, YN et YCd, lors de l'élimination compétitive

Réponse	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	rapport	Significativité
YP	Regression	230,32	5	46,06	49,32	***
	Résidu	6,53	7	0,93		
	Validité	4,38	3	1,46	2,71	**
	Erreur pure	2,15	4	0,53		
	total	236,86	12			
YN	Regression	114,62	5	22,92	20,90	***
	Résidu	7,67	7	1,09		
	Validité	5,99	3	1,99	4,76	**
	Erreur pure	1,68	4	0,42		
	total	122,29	12			
YCd	Regression	254,18	5	50,83	45,07	***
	Résidu	7,89	7	1,12		
	Validité	2,78	3	0,92	0,72	**
	Erreur pure	5,11	4	1,27		
	total	262,07	12			

Ces résultats montrent comment les sommes totales des carrés sont réparties entre les différentes sources de variations. Comme il peut être constaté, les sommes des carrés dues aux résidus sont toutes inférieures aux tiers dus aux régressions (Tinsson ,2010). Les coefficients de détermination sont aussi conformes aux limites requises.

Ces données statistiquement significatives permettent donc de conclure à une adéquation du modèle de degré 2 pour le suivi de cette adsorption compétitive (Chakchouk, 2009, Tinsson, 2010).

X.1.1.1./ EXPLOITATION DES MODELES

Les relations qui existent entre chaque réponse et les variables sont illustrées par les courbes d'isoréponse à deux dimensions ci-dessous (figures III.28 à III.30). Chacune d'elle aide à comprendre l'effet des deux facteurs d'étude sur chaque réponse dans le domaine

expérimental. Les surfaces d'isoréponse qui indiquent le taux d'abattement maximal susceptible d'être atteint, sont en annexe (18 à 20).

La figure III.28 représente la courbe d'isoréponse du taux d'abattement en ions orthophosphate Y_P . Celle-ci montre que le taux d'abattement baisse au fur et à mesure que la concentration en ion orthophosphate augmente dans le mélange. Elle montre aussi que le plus grand taux d'abattement de 72,80% est obtenu au bout d'une durée d'environ 11,5h pour une concentration de 25 mg/L (point A) ou pour une durée de 13,5h pour une concentration de 30 mg/L (point B).

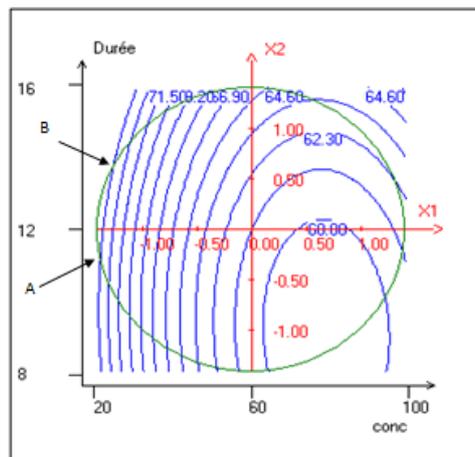


Figure III.28 : Courbes d'iso-réponse du taux d'abattement en ion phosphate lors de l'élimination compétitive

La figure III.29 représente la courbe d'iso-réponse du taux d'abattement en ion nitrate dans le mélange. Celle-ci aboutit au même constat que précédemment. Elle montre en outre que le taux maximal de 32% est atteint au bout de 12,5 H d'agitation pour une concentration de 25 mg/L en ion nitrate (point C) ou en 15,5 H de temps pour 50 mg/L (point D).

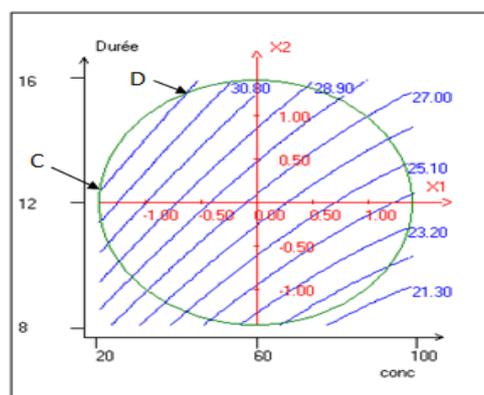


Figure III.29 : Courbes d'iso-réponse du taux d'abattement en ion nitrate en élimination compétitive

La courbe III.30 relative à celle des ions cadmium, montre que le taux maximal d'environ 74% est atteint après une durée de 11h pour une concentration de 22 mg/L (point E) ou une durée maximale de 13,5h pour 25 mg/L environ (point F).

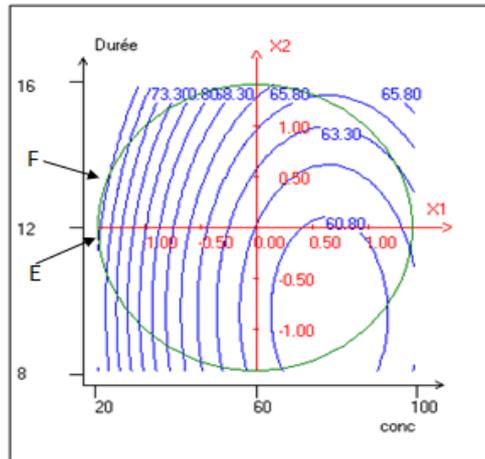


Figure III.30: Courbe d'iso-réponse du taux d'abattement en ion cadmium en élimination compétitive

L'ensemble de ces résultats est résumé au tableau III.31.

Tableau III.31 : Résumé des conditions d'obtention des taux maximum d'adsorption pour chaque ion lors de l'élimination compétitive

	Taux d'abattement maximum		
	Orthophosphate	Nitrate	Cadmium
Valeur (%)	72,8	32%	74
Durée minimum (h)	11,5	12,5	11
Concentration minimale (mg/g)	25	25	22
Durée maximum (h)	13,5	15,5	13,5
Concentration maximale (mg/g)	30	50	25

X.1.2./ OPTIMISATION

Comme prévu, les valeurs maximales des taux d'abattement ne se produisent pas dans les mêmes conditions expérimentales pour tous les ions à la fois. Cela signifie qu'il faut chercher un compromis entre des critères différents. L'optimisation de ces trois réponses requiert l'utilisation de la fonction de désirabilité globale D. Celle-ci s'appuie sur les fonctions de désirabilités partielles « d_i » de chacune des réponses. Celles-ci sont choisies comme indiqué à la figure III.31. Sur ces figures, la cible G représente la réponse de compromis « accepté » par chaque réponse, qui lui donne une valeur optimale de sa fonction « d_i ». Il y a été privilégié l'idée d'éliminer la plus forte concentration possible.

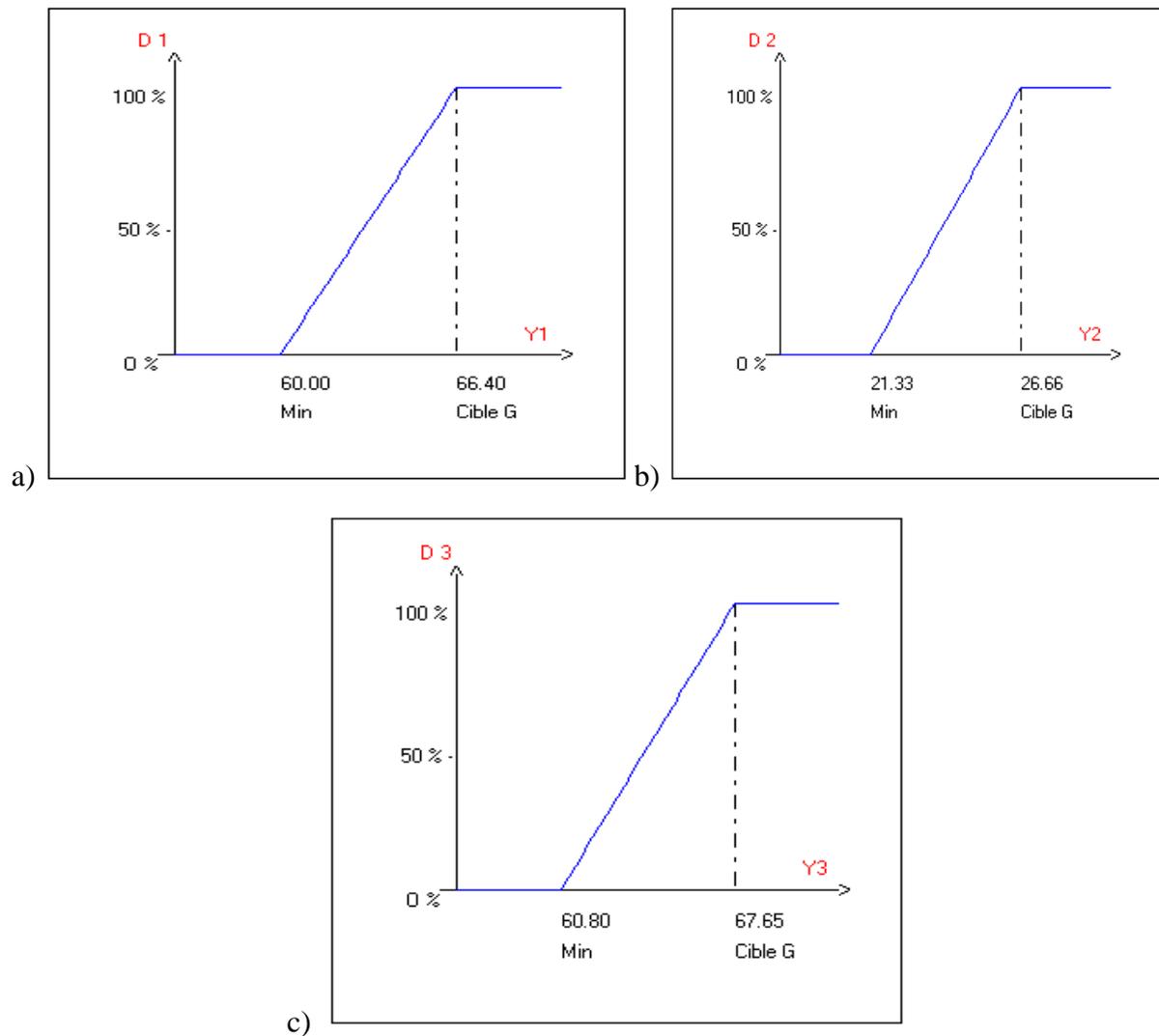


Figure III.31 : Fonction de désirabilité individuelle des réponses Y_i : (a), taux d'abattement en phosphate (Y_1) ; (b), taux d'abattement en nitrate (Y_2) ; (c), taux d'abattement en cadmium (Y_3)

La courbe de désirabilité globale (D) à deux dimensions, présentée à la figure III.32 situe un compromis trouvé avec un degré de satisfaction global maximal de 1 ($D=1$).

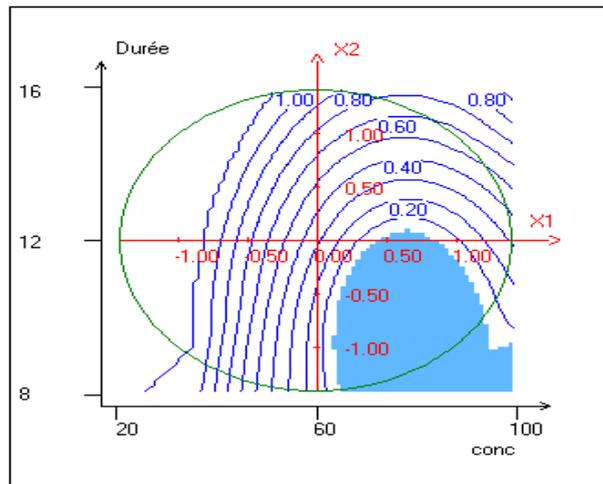


Figure III.32 : Courbe d'iso-réponse de désirabilité globale

Le compromis sélectionné par le logiciel après calcul et accepté, correspond à la réalisation d'une expérience d'une durée d'adsorption de 15H ($X_2 = 1,043619$) pour une concentration en ions de 43 mg/L ($X_1 = - 0,604592$). Dans ces conditions optimales d'adsorption, les taux d'abattement prévus par le logiciel sont 67,33 % pour les ions phosphate ; 31,16% pour les ions nitrates, et 68,68% pour les ions cadmium (tableau III.32).

Tableau III.32 : Résumé des conditions d'obtention des taux maximum d'adsorption lors de l'élimination compétitive obtenue pour 15h et 43 mg/L

Réponses	Nom de la réponse	Valeur	d_i %	Poids	d_i min %	d_i max %
Y1	Phosphate	67,33	100,00	1	99,41	100,00
Y2	Nitrate	31,16	100,00	1	100,00	100,00
Y3	Cadmium	68,68	100,00	1	99,59	100,00
	Désirabilité D		100,00		99,67	100,00

Afin de valider les conditions optimales calculées, des essais supplémentaires ont été réalisés avec les niveaux optimums. Les réponses expérimentales obtenues, $Y_P = (68,1 \pm 1,1)\%$, $Y_N = (30,6 \pm 0,9)\%$ et $Y_{Cd} = (69,07 \pm 0,9)\%$, sont en accord avec les prédictions.

X.2./ ESSAIS SUR EAU USÉE REELLE

Il s'est agi d'une eau usée d'un grand caniveau de Yamoussoukro (Annexe 21), se déversant dans le lac 5 dans la numérotation des lacs de la ville (Aw, 2009). Nous nous sommes limités en plus des ions cadmium, aux fractions biodisponibles pour les plantes aquatiques à savoir les nitrates et les phosphates. Les concentrations trouvées ont été 0.5, 0.8

et 0.1 mg/L respectivement pour Cd, N et P avec un pH moyen de 7,6. Pour la conservation, l'eau recueillie a été filtrée puis acidifiée à pH 5 pour rester entre 4,5 et 6, valeurs de pH où l'adsorption avait été estimée optimale pour chacun des ions.

Les essais réalisés en utilisant 3g de chacun des échantillons d'argile utilisés dans ce travail (K50, K2, K2A, D50, D2 et D2A), ont réussi à épurer cette eau résiduaire puisque les concentrations mesurées étaient nulles.

CONCLUSION PARTIELLE

Cette étude d'élimination des ions en mélange dans une solution synthétique ou en eaux usées réelles, montre que les argiles utilisées, activées ou non, constituent des adsorbants capables de les éliminer lorsque ces eaux sont faiblement chargées en polluants. L'activation acide s'impose dès lors que ces eaux deviennent plus chargées comme l'ensemble de l'étude le montre.

CONCLUSION GENERALE

Les résultats présentés dans ce mémoire se rapportent à l'activation acide de deux argiles pour l'élimination des ions nitrate (NO_3^-), dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-) et cadmium (Cd^{2+}). Ces argiles proviennent de deux villes, Dabou et Katiola en Côte d'Ivoire. Les conditions optimales d'activation pour l'élimination de chaque ion, ont été déterminées. L'étude quantitative réalisée montre que suite à l'activation, l'argile de Katiola, riche en smectite, améliore sa capacité épuratoire ; pendant que celle de Dabou, kaolinitique, s'en retrouve avec une capacité réduite.

Pour l'argile de Katiola, les taux d'abattelements sont passés, pour le cadmium de 77,5% à 90,1% ; pour les ions dihydrogénophosphate, de 69,5% à 89,32% et pour les ions nitrate, de 27,8% à 42,89%. Pour l'argile de Dabou, les taux sont passés de 66% à 42% pour les ions cadmium, de 61,5% à 32% pour les ions dihydrogénophosphate et pour les ions nitrate, de 22,5% à 12%.

Les raisons avancées, sur la base des résultats d'analyses minéralogiques, chimiques et texturales, montrent que l'argile de Dabou, subit une destructuration par lixiviation de ces cations structuraux que sont l'aluminium (Al) et le silicium (Si), aboutissant à sa désagrégation. La phase résultante présentant une proportion plus importante en silice dépourvue de charge, ne favorise pas le phénomène d'adsorption de l'argile de Dabou. L'argile de Katiola, constituée de smectite en majorité, associée à de la kaolinite est une argile gonflante. Après activation, on observe sur les spectres DRX que les pics des minéraux argileux sont conservés alors que ceux des minéraux associés quartz et goéthite sont fortement réduits.

Les taux d'abattement les plus élevés ont été pour les ions cadmium, suivis des ions orthophosphate et nitrate. Cette différence de taux d'abattement constaté, est expliquée à l'aide des analyses minéralogiques avant et après adsorption. Concernant les ions orthophosphate et nitrate, ces analyses ont montré que leur adsorption implique les valences non satisfaites de l'aluminium lors des ruptures de liaisons en bordure de feuillets. L'efficacité de l'adsorption des ions orthophosphate par rapport aux nitrates a été expliquée en se basant sur la géométrie tétraédrique favorable des orthophosphate, qui permet au phosphore de se substituer au silicium et combler les valences créées telles que (+Al-OH),

après les ruptures de liaison ($\equiv\text{Si-O}$ et Al-OH) en bordure de feuillet. Les ions nitrate qui présentent un environnement triangulaire, serait dans ces conditions défavorisé.

Le taux d'adsorption plus élevé constaté pour les ions cadmium a été justifié par le fait que son adsorption mettrait en jeu deux mécanismes à la fois. Le premier correspond à une adsorption à travers les charges de surface latérales par l'intermédiaire des charges $\equiv\text{Si-O}^-$ issues des liaisons rompues. Le deuxième est celui réalisé par échanges cationiques dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite au sein de l'argile gonflante de Katiola. Chez l'argile de Dabou, seul le premier mode d'adsorption a été identifié.

L'étude thermodynamique réalisée, a établi un processus d'adsorption instantané impliquant des liaisons physiques faibles dans le cas des ions nitrate, et un peu plus stables pour les ions dihydrogénophosphate et cadmium.

Des essais sur l'élimination compétitive en solution synthétique comprenant à la fois les trois ions, ainsi que les essais avec de l'eau usée réelle ont aussi été réalisés.

L'étude a conclu sur la possibilité que présente l'argile de Katiola à être utilisée dans le domaine environnemental pour le traitement des eaux sous forme activée.

En perspective, une étude d'ingénierie devrait pouvoir suivre afin d'élaborer un système pilote. Les paramètres de fonctionnement tels que le rapport volume d'eau usée/masse d'adsorbant, durée de contact et procédé de filtration seront investigués. Une autre étude devra être conduite pour la désorption des ions fixés par l'argile.

Au final, l'étude aboutira à l'élaboration d'une céramique filtrante à partir de l'argile activée. Elle pourra se décliner en un dispositif constitué de deux réservoirs imbriqués. Le fond du réservoir de dessus recevra l'eau non potable. Ainsi, en traversant la céramique filtrante, l'eau se purifie et devient potable.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adjia, Z. H. (2012). Adsorption des métaux lourds par les argiles alluviales de l'extrême-nord Cameroun. Thèse de Doctorat en cotutelle Université de Lorraine (France) et Université de N'Gaoundéré (Cameroun)
- AFNOR. (1994). Essais des Eaux. Dosage des phosphates, des polyphosphates et du phosphore total (méthode spectrométrique). Qualité de l'eau. Association Française de normalisation, Paris.
- AIPEA. (1996). Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter, 32, 40.
- Alexander, P. D., Alloway, B. J., & Dourado, A. M. (2006). Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables. *Environmental Pollution*, 144, 736–745.
- Alioua, C., & Boucherit, L. (2017). Dénitrification biologique d'une eau chargée en nitrates en utilisant les coques d'arachide comme source de carbone. Diplôme de Master II, Université M'hamed Bougara de Boumerdes, Algérie. <http://dlibrary.univ-boumerdes.dz:8080/jspui/handle/123456789/3841>
- Amari, A., Gannouni, H., Khan, M. I., Almesfer, M. K., Elkhaleefa, A. M., & Gannouni, A. (2018). Effect of structure and chemical activation on the adsorption properties of green clay minerals for the removal of cationic dye. *Applied Sciences (Switzerland)*, 8(11), 603–619. <https://doi.org/10.3390/app8112302>
- Ammour, F., Houli, S., & Touil, Y. (2011). Elimination du zinc et du cadmium par des algues vertes. In 1er Séminaire International sur la Ressource en eau au sahara : Evaluation, Economie et Protection (Vol. 1).
- Andrieux-Loyer F. (1997). Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier. Méthodes d'analyse, biodisponibilité, échange. Thèse de Doctorat, Université de Bretagne occidentale, France.
- Aranda, B., Guillou, O., Lanos, C., Daiguebonne, C., Freslon, S., Tessier, C., Laurans, M., Baux, C., & Greffet, H. (2014). A New Calcium Sulfate-Based Plaster Composed of Composite Particles. *Materials and Structures*. Springer Verlag (Germany). <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0346-z>
- Aranguren, M. M. S. (2008). Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- Arfaoui, S., Frini-srasra, N., & Srasra, E. (2008). Modelling of the adsorption of the

chromium ion by modified clays. *Desalination*, 222, 474–481.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.014>

ARRETE. (2008). ARRETE N° 01164 du 04 Novembre 2008 Portant Réglementation des Rejets et Emissions des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement. [https://www.envipur.com/docs/reglementation/ARRETE SIIC - REJETS DES EMISSIONS.pdf](https://www.envipur.com/docs/reglementation/ARRETE_SIIC_REJETS_DES_EMISSIONS.pdf)

Assémian, A. S., Kouassi, K. E., Drogui, P., Adouby, K., & Boa, D. (2018). Removal of a Persistent Dye in Aqueous Solutions by Electrocoagulation Process: Modeling and Optimization Through Response Surface Methodology. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(6), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3813-2>

Atterberg, A. (1911). Über die physikalische Bodenuntersuchung und über die Plastizität der Fone. *Internationale Mitteilungen Für Bodenkunde*, 1, 10–43.

Aung, L. L. (2014). Preparation of activated kaolin for bleaching rice bran oil and synthetic kaolinites to assess sorption properties of these particles in relation to their morphology. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.

Aw, S. (2009). Etudes physico-chimiques et microbiologiques d'un système lacustre tropical : cas des lacs de Yamoussoukro (Côte d'Ivoire). Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France.

Bahnes, Z. (2018). Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif. Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie.

Bailey, S. W. (1988). Hydrous phyllosilicates. Introduction, Reviews. *Mineralogy*, 19, 1–8.

Bailly, P., & Carrère, C. (2015). Statistiques descriptives. L'économie et les chiffres. Grenoble, Presses universitaires de Grenoble, coll. Libres cours économie 250 pp.

Baize, D. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation.. INRA Editions.

Barbier, O., Jacquillet, G., Tauc, M., Cougnon, M., & Poujeol, P. (2005). Effect of heavy metals on, and handling by, the kidney. *Nephron Physiol*, 99, 105–110.

Bardot, F. (1998). Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle : Influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Thèse INPL, Nancy.

Baudot, J. Y. (2018). Le coefficient de détermination.

consulté le 25/05/2018; Www.Jybaudot.Fr/Correl_regress/Coeffdeterm.Html.

Bécart, D., Pavageau, P., & Vivant, D. (1997). Suivi de la qualité des sédiments, bilan de

synthèse des analyses effectuées entre 1994 et 1997. Voies Navigables de France, Douai - Fr.

Bektaş, N., Akbulut, H., Inan, H., & Dimoglo, A. (2004). Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 106(2–3), 101–105. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.10.002>

Belaid, K. D., & Kacha, S. (2011). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique. *Revue Des Sciences de l'eau*, 24(2), 131–144. <https://doi.org/10.7202/1006107ar>

Belibi Belibi, P., Nguemtchouin, M. M. G., Rivallin, M., Ndi Nsami, J., Sieliechi, J., Cerneaux, S., Ngassoum, M. B., & Cretin, M. (2015). Microfiltration ceramic membranes from local Cameroonian clay applicable to water treatment. *Ceramics International*, 41(2), 2752–2759. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.090>

Ben Khaled, J. (2016). Couplage de la dénitrification autotrophe sur soufre aux systèmes de traitement biologique des eaux usées domestiques applicables au secteur de l'assainissement décentralisé. Thèse de Doctorat, Université de Québec, Canada. <https://core.ac.uk/download/pdf/83641112.pdf>

Benamraoui, F. (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Setif-1 UFAS (Algérie).

<http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/473>

Bentahar, Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, France].

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01452518>

Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). *Handbook of Clay Science, Volume 1. Developpements in Clays Science*. Elsevier Science.

Berland, J.-M., & Juery, C. (2002). Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. *Document Technique, FNDAE*, 4, 1–71. https://www.oieau.org/eaudoc/system/files/documents/37/185566/185566_doc.pdf

Bessaha, F. (2016). Modification thermique, chimique et application d'une argile de type 1 : 1 à la coadsorption de colorants. thèse de doctorat; Université Abdelhamin Ibn Badis Mostaganem. <http://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/985/CD24.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Bezerra, M. A., Ferreira, S. L. C., Novaes, C. G., Dos Santos, A. M. P., Valasques, G. S., Da Mata Cerqueira, U. M. F., & Dos Santos Alves, J. P. (2019). Simultaneous optimization

- of multiple responses and its application. *Analytical Chemistry – A review*. *Talanta*, 194, 941–959. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.088>
- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Influence of acid activation on adsorption of Ni (II) and Cu (II) on kaolinite and montmorillonite : Kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, 136, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.005>
- Block, K. A., Trusiak, A., Katz, A., Alimova, A., Wei, H., Gottlieb, P., & Steiner, J. C. (2015). Exfoliation and intercalation of montmorillonite by small peptides. *Applied Clay Science*, 107, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.021>
- Bouafia, S. (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels. Thèse Université Paris-Est, France.
- Bouaoun, D., & Aoun, J. (2004). Élimination du phosphore, de l'ammonium et des nitrates par alternance de phases dans des réacteurs biologiques. *Déchets Sciences et Techniques*, 35, 28–32. <http://lodel.irevues.inist.fr/dechets-sciences-techniques/index.php?id=2117>
- Boudjema, S. (2015). Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application de l'époxydation du cyclohexène. Thèse de Doctorat Université de Tlemcen, Algérie.
- Bougeois, L. (2015). Les minéraux argileux Polytech' Paris. UPMC Edition.
- Bouguerra, M. (2010). Etude de l'élimination des ions nitrate dans les effluents agroalimentaires au moyen d'un adsorbant organosilicate mésoporeux. Thèse de Doctorat, Université de Laval, Québec, Canada.
- Boulingui, J. E., Nkoumbou, C., Njoya, D., Thomas, F., & Yvon, J. (2015). Characterization of clays from Mezafe and Mengono (Ne-Libreville, Gabon) for potential uses in fired products. *Applied Clay Science*, 115, 132–144.
- Bouna, L. (2012). Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse France.
- Boutchiche, M. (2018). Etude de la capacité d'adsorption d'un charbon actif végétal sur le méthyl parabène Mémoire de Master, Université «Dr. Tahar Moulay» DE SAIDA, Algérie]. https://pmb.univ-saida.dz/buscopac/doc_num.php?explnum_id=554
- Boyd C E. (1982). *Water quality management for pond fish culture*. Elsevier Scientific Pub.co, 318 pp.
- Brindley, G. W., & Brown, G. (1980). *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification (Mineralogy)*.

- Briton, B. G. H. (2019). Elaboration de catalyseurs à base de nanoparticules de fer supportées sur du charbon actif pour le traitement des eaux usées textiles par le procédé fenton hétérogène. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Yamoussoukro.
- Bultel, F. (2001). Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement de revêtements des tunnels. Thèse de doctorat, Ecole nationale des Ponts et Chaussées.
- Cabanes, F. (2006). Déphosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore Thèse de Doctorat, INP Toulouse, France. <https://oatao.univ-toulouse.fr/7412/1/cabanes.pdf>
- Caillère, S., Henin, S., & Rautureau, M. (1982). Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico-chimique (Masson Tom).
- Calvet, R. (2003). Le sol: propriétés et fonction (E. F. A. Dunod (ed.); Tome 1, Co).
- Candiotti, V. L., De Zan, M. M., Cámara, M. S., & Goicoechea, H. C. (2014). Experimental design and multiple response optimization . Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*, 124, 123–138. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.034>
- Caner, L. (2011). Phyllosilicates des sols : de l'identification a la quantification [Habilitation à diriger des recherches. Sciences de la Terre. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00605819> %3Ctel-00605819%3E
- Cases, J. M., Cunin, P., Grillet, Y., Poinson, C., & Yvon, J. (1986). Methodes of analyzing morphology of kaolinites: Relations between crystallographic and morphological properties. *Clay Minerals*, 21, 55–68.
- CCME. (2004). Recommandations canadiennes pour la protection de la vie aquatique : le phosphore : cadre canadien d'orientation pour la gestion des réseaux hydrographiques (p. 7). Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, CCME, Winnipeg.
- CEE. (1991). La directive 91/271/CEE.
- Chakchouk, A., Lotfi, L., Samet, B., & Bouaziz, S. (2009). Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*, 23, 1365–1373.
- Chakraborty, S., Dutta, A. R., Sural, S., Gupta, D., & Sen, S. (2013). *Annals of Clinical Biochemistry: An International journal of biochemistry and laboratory medicine*. <https://doi.org/10.1177/0004563213481207>
- Charlet, I., & Schlegel, M. L. (1999). La capacité d'échange des sols. Structures et charges à l'interface eau/ particule. *Agricultural Sciences, Compte Rendu d'Académie d'Agriculture*, 85, 3(3), 7_24.

- Christidis, G. E., Scott, P. W., & Dunham, A. C. (1997). Acid Activation and Bleaching Capacity of Bentonites from the Islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied Clay Science*, 12, 329–347. <https://doi.org/10.1016/S0169-1317>
- Clemens, S. (2006). Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*, 88, 1707–1719.
- CNIDEP. (2020). Protection des ressources en eau dans l'artisanat : Traitements de surfaces ; traitement des eaux de rinçage par électrocoagulation. . <http://www.cnidep.com/electrocoagulation157.html>
- Comeau, Y., Hall, K. J., Hancock, R. E. W., & Oldham, W. K. (1986). Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal. *Water Research*, 20(12), 1511–1521. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90115-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90115-6)
- Cooper, P., Day, M., & Thomas, V. (1994). Process Options for Phosphorus and Nitrogen Removal from Wastewater. *Water and Environment Journal*, 8(1), 84–92. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.1994.tb01096.x>
- Couderc, G. (2002). Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones poreux et non poreux. Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, Lyon, France.
- Daas, N. (2015). Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés : Application à l'élimination des micropolluants. Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif - 1-, Algérie.
- Dablé, P. J. M. R., Adjoumani, Y. J., Yao, B., & Ado, G. (2008). Wastewater dephosphorization using crude clays. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5(1), 35–42. <https://doi.org/10.1007/BF03325995>
- Danel, V. (2019). Cadmium (Cd). Consulté Le 15 Mai 2020.
- Davranche, L., Haluwyn, C. V., & Cuny, D. (2009). Approche Du Risque Sanitaire Lie a La Consommation De Champignons Contamines Par Les Elements Traces Metalliques. *Air Pur*, 77, 21–28. http://www.appanpc.fr/_docs/7/fckeditor/file/Revues/AirPur/Airpur_77_Davranche.pdf
- Decarreau, A. (1990). Matériaux argileux : Structure , propriétés et applications (G. français des A. et S. F. de M. et de Cristallographie (ed.)).
- Degremont. (1991). *Water Treatment Handbook* (sixth edit).
- Delanaye, P., & Krzesinski, J.-M. (2005). nouveautés à propos du métabolisme du phosphore. *Revue Medical Liège*, 60(3), 189–197.
- Delineau, T. (1994). Les argiles du bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications. Thèse de Doctorat INPL,

Nancy, France.

- Deniz, F., & Saygideger, S. D. (2010). Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum : Equilibrium , kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 262(1–3), 161–165. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.062>
- Derringer, G., & Suich, R. (2018). Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, 12(4), 214–219. <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>
- Dia, O., Drogui, P., Dubé, R., & Buelna, G. (2016). Use of electrochemical processes and their combinations with biological processes for sanitary landfill leachate treatment-literature review | Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement. *Revue Des Sciences de l'Eau*, 29(1), 63–89. <https://doi.org/10.7202/1035717ar>
- Djebbar, M. (2014). Argiles de Maghnia : Purification et adsorption de polluants. Thèse de Doctorat, Université d'Oran, Algérie.
- Donckels, B. (2004). Control strategies for the SHARON process in view of coupling with Anammox. Ghent University, Faculty of Agricultural and Applied Biological Sciences.
- Draper, N. R., & Box, G. E. P. (1990). Empirical Model-Building and Response Surfaces. *Biometrics*, 46(1), 283–284.
- Drogui, P., Blais, J.-F., & Mercier, G. (2007). Review of Electrochemical Technologies for Environmental Applications. *Recent Patents on Engineering*, 1(3), 257–272. <https://doi.org/10.2174/187221207782411629>
- Dubinin, M. M. (1979). Micropore structures of charcoal adsorbents. 1. A general characterization of micro- and supermicropores in the fissure model. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 28(8), 1560–1564. <https://doi.org/10.1007/bf00950967>
- Dudkin, B. N., Loukhina, I. V, Isupov, V. P., & Avvakumov, E. G. (2005). Mechanical Activation of Kaolinite in the Presence of Concentrated Sulfuric Acid. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78(1), 33–37. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0226-y>
- Durrant, A., Scrimshaw, M., Stratful, I., & Lester, J. (1999). Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 20(7), 749–758. <https://doi.org/10.1080/09593332008616870>
- El Midaoui, A., Elhannouni, F., Taky, M., Chay, L., Menkouchi, S., Mohamed, A., Echihabi, L., & Hafsi, M. (2002). Optimization of nitrate removal operation from ground water by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 29(3), 235–244.

[https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00092-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00092-8)

- Emeruwa, E., Kouadio, K. C., Kouakou, C. H., Boffoue, O. M., Assande, A. A., Ouattara, S., Coulibaly, Y., Dauscher, A., & Lenoir, B. (2008). Caractérisation des argiles de la région d'Abidjan : Etude comparée de quelques gîtes et leur perspective de valorisation. *Revue Ivoirienne. Sciences. Technologie*, 11, 177–192.
- Errais, E. (2011). Réactivités de surfaces d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France.
- Eslinger, E., & Peaver, D. (1988). Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course Notes. Society. Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, USA.
- Etsinda, M. F. (2008). Nouvelle approche hybride d'optimisation multiobjective basée sur la méthode des surfaces de réponse et le système de colonies de fourmis. Mémoire de Maîtrise en génie de la production automatisée, Université de Québec, Canada.
- Fayoud, N., Younssi, S. A., Tahiri, S., & Albizane, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). *Journal. Materials. Environment. Sciences* 6(11), 3295–3306.
- Feinberg M. (1996). La validation des méthodes d'analyse : une approche chimométrique de l'assurance qualité au laboratoire (Ed Masson).
- Férard, J. (1986). Aspects de la toxicité et de la biosorption du cadmium chez l'algue *Chlorella vulgaris* Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, France]. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775698/document>
- Friedrich, L. (1985). Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and classification. In Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo 1985. 347 S., 136 Figs., Preis DM 163.00.
- Gagnon, C., Vaillancourt, G., & Pazdernik, L. (1999). L'accumulation et l'élimination de cadmium par deux mousses aquatiques, *Fontinalis dalecarlica* et *Platyphynidium ripariodes* : Influence de la concentration de Cd, du temps d'exposition, de la dureté de l'eau et de l'espèce de mousses- Accumulation and el. *Revue Des Sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 12(1), 219–237. <https://doi.org/10.7202/705350ar>
- Galvez-Cloutier, R., Ize, S., & Arsenault, S. (2002). Dossier; La détérioration des plans d'eau : Manifestations et moyens de lutte contre l'eutrophisation. *Vecteur Environnement*, 35(6), 37p. www.bape.gouv.qc.ca/sections/mandats/prod porcine/documents/Bio102.PDF
- Gannouni, A., Bellagi, A., & M, B. (1999). Préparation d'une argile activée pour la

- décoloration de l'huile d'olive. *Annual. Chemistry. Sciences. Materials. Fr.*, 24, 407–416.
- Garcia, C., & Parigot, P. (1968). *Boues et forage (Les)*. Editions techniP.
- Gherardi, B. (1998). *Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique*. Thèse Université d'Orléans.
- GLS, A. (2006). L'élimination des nitrates pour la production d'eau potable. *Memotec*, 7, 1–2. <http://www.dynavive.eu/DocuPDF/EliminationNitrates.pdf>
- GLS, B. (2006). L'élimination du phosphore présent dans les eaux résiduaires urbaines. *Memotec*, 23, 1–2.
- Golterman, H. L. (1985). *Denitrification in the nitrogen cycle*. H. L. Golterman (Ed.). Springer US.
- Goupy, J. (2006). Les plans d'expériences. *Revue Modulad*, 34, 74–116. <http://www.modulad.fr/archives/numero-34/Goupy-34/goupy-34.pdf>.
- Gourdon, R., & Sofer, S. (1991). Etude d'un procédé biologique intégré pour l'élimination et la récupération des métaux en solution aqueuse. https://www.record-net.org/storage/etudes/90-0402-1A/rapport/Rapport_record90-0402_1A.pdf
- Gravereau, P. (2011). *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. 3rd cycle. Diffraction des rayons X par les poudres. Université Bordeaux 1, France.
- Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* (L. 1982. 303 S. 2. Auflage, Academic Press (ed.)). <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>
- Grillet, Y., & Rouquerol, J. (1993). Characterization of finely grained minerals by physisorption. Most common theories and instrumentation. *Sciences Géologiques, Minéraux Finement Divisés*, 46(1–4), 105–123. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1993.1899>
- Grim, R. E. (1930). The clay mineral composition of soils and clays is providing an understanding of their properties. *Science*, 135(3507), 890–898. <https://doi.org/10.1126/science.135.3507.890>
- Gruwez, J., & Schauwvliege, M. (2000). Réutilisation d'eau et diminution de l'empreinte d'eau dans l'industrie automobile : osmose inverse dans le procédé de phosphatation. *Oppervlaktetechnieken En Corrosiebestrijding*, 44 (9), 1–12. https://www.trevi-env.com/files/publicaties/Reutilisation_deau_de_rincage_phosphatation_-_Volvo_Gand.pdf
- Gueu, S. (2019). *Elimination des acides humiques présents dans l'eau par adsorption et/ou photocatalyse*. Thèse unique en cotutelle INP HB Yamoussoukro, Université de Lorraine France.

- Guinier, A. (1964). *Théorie et technique de la radiocristallographie* (Paris. Dunod (ed.); 4th Edition).
- Haffane, S., Achak, O., & Chafik, T. (2016). Etude de l'effet de purification et de modification d'une argile locale sur les propriétés structurales et texturales (Investigation of the effect of purification and modification of a local clay on its structural and textural properties). *Journal. Materials. Environment. Science*, 7(2), 525–530.
- Hem, J. D. (1972). Chemistry and Occurrence of Cadmium and Zinc in Surface Water and Groundwater. *Water Resources Research*, 8(3), 661–679. <https://doi.org/10.1029/WR008i003p00661>
- Huang, P. M., & Kozak, L. M. (1970). Adsorption of Hydroxy-aluminium Polymers by Muscovite and Biotite. *Nature*, 228, 1084–1085.
- Idrissi, L. (2006). Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions orthophosphate, nitrite, nitrate et ammonium. Thèse de Doctorat, Université de Rabat, Maroc.
- INRS. (2013). Station d'épuration des eaux usées : prévention des risques biologiques (p. 34). Institut National de Recherche et Sécurité.
- ITP. (1996). Phosphore et Environnement. Institut Technique Du Porc, 38. https://www.ifip.asso.fr/sites/default/files/pdf-documentations/phosphore_et_environnement.pdf
- IUPAC. (2018). International Union of Pure and Applied Chemistry. https://iupac.org/wp-content/uploads/2018/12/IUPAC_Periodic_Table-01Dec18.jpg
- Jahouach W. (2009). Etude Des propriétés physico-chimiques des huiles d'olive et de grignon décolorés par des argiles tunisiennes activées aux ondes ultrasonores. Thèse de doctorat, Université de Sfax, Tunisie.
- Javadian, H. (2014). Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4233–4241. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.026>
- Jedli, H., Brahmi, J., Hedfi, H., Mbarek, M., Bouzgarrou, S., & Slimi, K. (2018). Adsorption kinetics and thermodynamics properties of Supercritical CO₂ on activated clay. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 19 p; <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.064>
- Jepson, W. B., & Rowse, J. B. (1975). The composition of kaolinite - An Electron Microscope Microprobe Study. 23, 310–317. www.clays.org/journal/archive/volume_23/23-4-310.pdf%0A
- Joglekar, A. M., & May, A. T. (1987). Product excellence through design of experiments.

Cereal Foods World, 32, 857–868, 32, 857–868.

Jozja, N. (2003). Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation “multi-échelle” d’une bentonite magnésienne. Impact de l’interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat. Université d’Orléans, France.

Kadlec, R. H., & Wallace, S. D. (2009). Treatment wetlands (Taylor & F).

Kammoun, R., Naili, B., & Bejar, S. (2008). Application of a statistical design to the optimization of parameters and culture medium for α -amylase production by *Aspergillus oryzae* CBS 819.72 grown on gruel (wheat grinding by-product). *Bioresource Technology*, 99(13), 5602–5609. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.045>

Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E., & Celik, M. S. (2003). Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. 37, 224–232. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00265-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00265-8)

Kazantzis, G. (1979). Renal Tubular Dysfunction and Abnormalities of Calcium Metabolism in Cadmium Workers. *Environmental Health Perspectives*, 28, 155–159. <https://doi.org/10.2307/3428918>

Khoek, S. C., & Lim, E. E. (1982). Mechanism of palm oil bleaching by montmorillonite clay activated at various acid concentrations. *Journal. American. Oil Chemistry. Society*, 59(3), 129–131. [sci-hub.tw/10.1007/bf02662259](https://doi.org/10.1007/bf02662259)

Kimouche, K. (2008). Etude de quelques plans d’expériences associées aux surfaces de réponse. Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, Algérie.

Konan, K. L., Sei, J., Soro, N. S., Oyetola, S., Gaillard, J. M., Bonnet, J. P., & Kra, G. (2006). Caractérisation de matériaux argileux du site d’azaguié-blida (Anyama, Côte d’Ivoire) et détermination des propriétés mécaniques de produits céramiques. *Journal. Société. Ouest-Africaine Chimie*, 21, 35–43.

Kooli, F., Khimyak, Y. Z., Alshahate, S. F., & Chen, F. (2005). Effect of the acid activation levels of montmorillonite clay on the cetyltrimethylammonium cations adsorption. *Langmuir*, 21, 8717–8723.

Kpangni, E. B., Andji, Y., Adouby, K., Oyetola, S., Kra, G., & Yvon, J. (2008). Mineralogy of clayraw materials from Côte d’Ivoire: case of the deposit from Katiola. *Journal of Applied Sciences*, 8(5), 871–875.

L’hirondel, J. et L’hirondel, J. L. (1996). Les nitrates et l’homme. Le mythe de leur toxicité (Les éditions).

Lalley, J., Han, C., Xuan Li, X., Dionysios, D. D., & Nadagouda, M. N. (2016). Phosphate Adsorption using Modified Iron Oxide-based Sorbents in Lake Water: Kinetics, Equilibrium, and Column Tests. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1386–1396.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.114>

Lambert, A., Drogui, P., Daghri, R., Zavisla, F., & Benzaazoua, M. (2014). Removal of copper in leachate from mining residues using electrochemical technology. *Journal of Environmental Management*, 133, 78–85. [10.1016/j.jenvman.2013.11.036](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.11.036)

Lansari, I. (2017). Adsorption des métaux lourds en solution aqueuse par la chitine et le chitosane thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie. <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/12521/1/adsorption-des-metaux-lourds-en-solution-aqueuse-par-la-chitine-et-le-chitosane.pdf>

Laurentides, C. (2009). Protocole de mesure de la transparence de l'eau (Ministère). Conseil régional de l'Environnement des Laurentides.

Le Chatelier, H. (1914). *La silice et les silicates*, Dunod, Paris. 476–482.

Le Pluart, L. (2002). : Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, France.

Leduc, J. F. (2015). Etude sur le comportement de l'adsorption du phosphate sur de l'hydrogel de chitosane microsphérique. Mémoire de Maîtrise, Sherbrooke (Québec) Canada.

Lee, C. C., Ribbe, M. W., & Hu, Y. (2014). The Metal-Driven Biogeochemistry of Gaseous Compounds in the Environment; «Chp 7: Cleaving the N,N Triple Bond: The Transformation of Dinitrogen to Ammonia by Nitrogenases». *Metal Ions in Life Sciences*, 14, 147–176. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9269-1_6

Leo, C. P., Chai, W. K., Mohammad, A. W., Qi, Y., Hoedley, A. F. A., & Chai, S. P. (2011). Phosphorus removal using nanofiltration membranes. *Water Science and Technology*, 64(1), 199–205. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.598>

Levesque, L. (1979). : Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales. rapport N° 6, le Cuivre, le Chrome et le Nickel, Office International de l'Eau.

Lévy-Clément, C. (2020). Traitement électrochimique des nitrates dissous.

Consulté Le 15 Mai 2020.
https://www.oieau.fr/eadoc/system/files/documents/31/157190/157190_doc.pdf

Libes, Y. (2018). Les eaux usées et leur épuration. consulté le 20 Juillet 2018, 17. www4.ac-nancy-metz.fr/.../pdf_pdf_Les_eaux_usees_et_leur_epuration.pdf

M'leyeh, A., Srasra, E., & Cheref, A. (2002). Fixation des métaux lourds par les argiles de la décharge municipale de Borj Chekir (SW de Tunis), (Issue Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management).

- Mahmud, M. E. H. N., Huq, A. K. O., & Yahya, R. B. (2016). The removal of heavy metal ions from wastewater/aqueous solution using polypyrrole-based adsorbents: A review. *RSC Advances*, 6(18), 14778–14791. <https://doi.org/10.1039/c5ra24358k>
- Mahrez, N., Bendenia, S., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., & Khelifa, A. (2015). Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide. *Composite Interfaces*, 22(6), 403–417. <https://doi.org/10.1080/09276440.2015.1036581>
- Mahunon, S. E. R. (2019). Optimisation à l' élimination des polluants organiques et métalliques des eaux usées par le lagunage à macrophytes flottants. Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale INP H B de Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.
- Mäkelä, M. (2017). Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. *Energy Conversion and Management*, 151, 630–640. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.021>
- Malik, P. K. (2003). *Dyes. Pigments*, 56, 239–242.
- Mansell, B. O., & Schroeder, D. E. (1998). Biological denitrification in a continuous flow membrane reactor. *Wat. Sci. Tech.*, 38(1), 9–14. <https://iwaponline.com/wst/article-pdf/38/1/9/130884/9.pdf>
- Mantin, I., & Glaeser, R. (1960). Fixation des ions cobalt hexamine par les montmorillonites acides. *Bulletin Du Groupe Français Des Argiles*, 50, 83-88.
- Marchat, D. (2005). Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique - Etude cinétique et thermodynamique Thèse de doctorat, Université de Limoges, France. [file:///C:/Users/HP/Downloads/2005LIMO0062 \(1\).pdf](file:///C:/Users/HP/Downloads/2005LIMO0062%20(1).pdf)
- Martin-Garin, A., & Simon, O. (2004). Fiche radionucléide : cadmium 109 et environnement (14p). Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN).
- Mathieu-Sicaud, A., Mering, J., & Perrin-Bonnet, I. (1951). Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. *Bull. Soc. Miner. Crist*, 74, 439–455.
- Mathieu, D., Nony, J., & Phan-Tan-Luu, R. (1998). *New Efficient Methodology for Research using Optimal Design (NEMRODW) Software* (F. L.P.R.A.I, Univ. Aix-Marseille III (ed.)).
- Messai, A. A. (2019). Adsorption du Bleu de Méthylène dans les Solutions Aqueuses par une Argile Minérale Locale. Mémoire de Master; Université Echahid Hamma Lakhdar -El Oued ; Algérie.
- Metcalf & Eddy, I. (2002). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (4th Editio). McGraw Hill Higher Education.

https://www.academia.edu/36512973/Wastewater_Engineering_Treatment_and_Reuse_Fourth_Edition

- Meunier, A. (2005). *Argiles* (Springer).
- Middelburg, J., & Comans, R. (1991). Sorption of cadmium on hydroxyapatite. *Chemical Geology*, 90(1–2), 45–53. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90032-M](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90032-M)
- Milin, S. (2012). Comparaison de deux méthodes spectrophotométriques de dosage de l'acide phosphorique. Application à des sols et des végétaux. *Le Cahier Des Techniques de l'INRA*, 77(3), 15.
- Mokaya, R., & Jones, W. (1995). Pillared Clays and Pillared Acid-Activated Clays: A Comparative Study of Physical, Acidic Properties. *Journal of Catalysis* (Vol. 153, pp. 76–85). <https://doi.org/002-9517/95 56.00>
- Molle, P. (2003). *Filtres Plantés de roseaux. Limites hydrauliques et rétention du phosphore.* Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, France.
- Moore, D. M., & Reynolds, R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (O. U. Press (ed.); 2nd Edition).
- Morgan, D. A., Shaw, D. B., Sidebottom, M. J., Soon, T. C., & Taylor, R. S. (1985). The function of bleaching earths in the processing of palm, palm kernel and coconut oils. *J. Am. Oil Chem. Soc*, 62, 292–299.
- Moudouma, C. F. M. (2010). *Etude des mécanismes d'accumulation du cadmium chez Arabidopsis thaliana (écotype Wassilewskija) et chez un mélèze hybride (Larix x eurolepis) par des approches moléculaire* Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France. <file:///C:/Users/HP/Downloads/2010LIMO4011.pdf>
- Murphy, J., & Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal Chim Acta*, 27, 31–36.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B., & Seffen, M. (2008). Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica* (L.) delile. *Revue Des Sciences de l'eau*, 21(4), 441–449. <https://doi.org/10.7202/019166ar>
- Neji, S. B., Trabelsi, M., & Frikha, M. H. (2009). Activation d'une argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile. *Journal de La Société Chimique de Tunisie*, 11, 191–203.
- Nguetnkam, J. P., Kamga, R., Villiéras, F., Ekodeck, G. E., Raza, A., & Yvon, J. (2011). *Applied Clay Science Alteration of cameroonian clays under acid treatment . Comparison with industrial adsorbents.* *Applied Clay Science* 52, 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.009>

- Nikiema, J., Figoli, A., Weissenbacher, N., Langergraber, G., Marrot, B., & Moulin, B. (2013). Wastewater treatment practices in Africa - experiences from seven countries. *Sustainable Sanitation Practice*, 14, 26–34. cgspace.cgiar.org/handle/10568/40210
- Novakovic', T., Rozic', L., Petrovic', S., & Rosic', A. (2008). Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments. *Chemical Engineering Journal*, 137, 436–442. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.003>
- Numan, A., & Charles, E. W. (1969). Kinetics of acid dissolution of playgorskite (attapulgitite) and sepiolite. *Clays Clay Miner*, 17, 169–178.
- OCDE. (1982). *Eutrophisation des eaux : méthodes de surveillance, d'évaluation et de lutte*.
- Odokuma, L. O., & Abah, A. E. (2003). Heavy metal biosorption by three bacteria isolated from a tropical river. *African Global Journal of Environmental Sciences*, 2(2), 98–101. <https://doi.org/10.4314/gjes.v2i2.2414>
- OIE. (2000). *Procédures et techniques de dépollution du cadmium dans l'industrie. Synthèse bibliographique*. Office International de l'eau; Service National d'information et de Documentation Sur l'Eau. <http://www.oieau.fr/index.htm>
- OMS. (2007). *guidelines for assessing quality of herbal medicines with reference to contaminants and residue*.
- Ozcan, A. S., & Ozcan, A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J. Colloid Interface Sci*, 276(1), 39–46.
- Pan, L., Wang, Z., Yang, Q., & Huang, R. (2018). Efficient Removal of Lead, Copper and Cadmium Ions from Water by a Porous Calcium Alginate/Graphene Oxide Composite Aerogel. *Nanomaterials Vol 8*, 957- 972; Doi:10.3390/Nano8110957, 8, 957–972. <https://doi.org/10.3390/nano8110957>
- Pardo, L., Cecilia, J. A., López-Moreno, C., Hernández, V., Pozo, M., Bentabol, M. J., & Franco, F. (2018). Influence of the structure and experimental surfaces modifications of 2:1 clay minerals on the adsorption properties of methylene blue. *Minerals*, 8(8), 1–18. <https://doi.org/10.3390/min8080359>
- Parker, B. D., Schurgers, J. L., Brandenburg, V. M. C. R. H., Vermeer, C., Ketteler, M., Shlipak, M. G., A, W. M., & Ix, J. H. (2010).): The associations of fibroblast growth factor 23 and uncarboxylated matrix Gla protein with mortality in coronary artery disease: the Heart and Soul Study. *Ann Intern Med*, 152, 640–648.
- Pelloux, P., Dabin, B., Fillmann, G., & Gomez, P. (1971). *Methodes de determination des cations échangeables et de la capacité d'échange dan sles sols*. Initiale Docum. Techniques; 17th ed.). ORSTOM.
- Pitois S, J. M. and W. B. (2001). Sources of the eutrophication problems associated with toxic

- algae: An overview. *Journal of Environmental Health*, 64, 25–32.
- Pusch, R. (1982). Use of bentonite for isolation of radioactive waste products. *Clay Minerals*, 27, 353–361. <https://doi.org/10.1180/claymin.1992.027.3.08>
- Pushpaletha, P., Rugmini, S., & Lalithambika, M. (2005). Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts. *Appl. Clay Sci*, 30(3–4), 141–153. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.03.011>
- Ratanatamskul, C., Yamamoto, K., Urase, T., & Ohgaki, S. (1996). Effect of operating conditions on rejection of anionic pollutants in the water environment by nanofiltration especially in very low pressure range. *Water Science and Technology*, 34(9 pt 5), 149–156. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00798-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00798-6)
- Reffas, A. (2010). Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de Doctorat en sciences en génie des procédés, Université Mentouri-Constantine, Algérie.
- Rejsek, F. (2002). Analyse des eaux: Aspects réglementaires et techniques (C.-C. de Bordeaux (ed.)). Centre régional de documentation pédagogique (CRDP) d'Aquitaine. Coll. Biologie technique. Sciences et techniques de l'environnement 360pp. <https://www.decitre.fr/editeur/Canope+CRDP+de+Bordeaux>
- Renaud, C., Le Cloire, P., Blanchard, G., & Martin, G. (1980). Possibilité d'élimination des cations toxiques contenus dans les eaux au moyen de la Clinoptilolite. *TMS, l'eau*, 6, 259–264.
- Robert-Nadeau, F. (2012). Evaluation des risques toxicologiques et écotoxicologiques d'un terrain contaminé par des métaux. thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Canada.
- Rodier, J. (1992). L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer (Paris. Dunod (ed.); 5th Edition).
- Rojo, A., Phelipot-mardelé, A., Lanos, C., & Molez, L. (2015). Procédé d'activation des sols argileux. <https://doi.org/hal-01167599f>
- Rossmann, F. G., & Carel, J. V. O. (2002). Colloid and surface properties clays and related minerals. Dekker (1st Editio). <https://doi.org/10.1201/9780203910658>
- Saad, R. (2008). Adsorption Et Désorption D'Ions Phosphate Et Nitrate Par Des Matériaux Mésoporeux À Base De Silice. Thèse de Doctorat, Université laval Québec, Canada.
- Samaké, D. (2008). Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.
- Sancey, B. (2011). Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental. Thèse de Doctorat,

Université de Franche-Comté, France]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01062560>

- Sayed, M., & Burham, N. (2017). Removal of cadmium (II) from aqueous solution and natural water samples using polyurethane foam/organobentonite/iron oxide nanocomposite adsorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(1), 105–118. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1369-0>
- Schoeman, J. J., & Steyn, A. (2003). Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination*, 155(1), 15–26. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00235-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00235-2)
- Scialla, J. J., Astor, B. C., Isakova, T., Xie, H., Appel, L. J., & Wolf, M. (2013). Mineral metabolites and CKD progression in African Americans. *J Am Soc Nephrol*, 24, 125–35.
- Scibilia, B. (2018). Régression multiple: quand utiliser le R^2 ajusté ou le R^2 prévu ? Source : [Www.Minitab.Com/Fr-Fr/Published-Articles/Regression-Multiple-R2-Ajuste-R2-Prevu/](http://www.Minitab.Com/Fr-Fr/Published-Articles/Regression-Multiple-R2-Ajuste-R2-Prevu/).
- Ségalen, P. (1969). Contribution à la connaissance de la couleur des sols à sesquioxydes de la zone intertropicale : sols jaunes et sols rouges. *Cah. ORSTOM Sér Pédol*, 2(2), 12.
- Seghari, N., & Achour, S. (2003). Influence du temps et du taux d'activation de la bentonite sur l'adsorption de l'aniline. *Courrier Du Savoir*, 4, 35–39. larhyss.net/ojs/index.php/Larhyss/article/view/37
- Sengupta, S., & Pandit, A. (2011). Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer. *Water Research*, 45(11), 3318–3330. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.044>
- Sigg, L., Behra, P., & Stumm, W. (2000). *Chimie des milieux aquatiques – Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement* (Dunod, Paris).
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Rouquerol, F., & Siemieniewka, T. (1985). Reporting data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Appl. Chem*, 57, 603–619.
- Sposito, G. (1981). The Operational Definition of the Zero Point of Charge in Soils 1. *Soil Science Society of America Journal*, 45(2), 292–297. <https://scihub.tw/10.2136/sssaj1981.03615995004500020013x>
- Srasra E. (2002). Argile et acidité. Mécanisme de l'activation acide et propriétés résultantes. Thèse de Doctorat d'Etat Es-Sciences Physiques, Faculté des Sciences de Tunis, 207 pp.
- Sterckeman, T. (2018). Trop de cadmium dans les engrais français. <https://theconversation.com/trop-de-cadmium-dans-les-engrais-francais-98343>

- Steudel, A., Batenburg, L. F., Fischer, H. R., & Weidler, P. G. (2009). Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Applied Clay Science*, 44(1), 105–115.
- Sun, D. T., Peng, L., Reeder, W. S., Moosavi, S. M., Tiana, D., Britt, D. K., Oveisi, E., & Rapid, W. L. Q. (2018). Selective heavy metal removal from water by a metal-organic framework/polydopamine composite [ACS Central Science]. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00605>
- Surez, B., Robert, M., Elsass, M., & Pozas, M. F. (1995). Evidence of a precursor in the neoformation of palygorskite. New data by analytical electron microscopy. *Clay Miner*, 29, 255–264.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2008). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337–346.
- Taylor, D. R., & Jenkins, D. B. (1988). Acid-Activated clays. *Soc Mining Eng Of AIME Transactions*, vol 282 1901.
- Tessier, D. (1984). Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la rehumectation, These de Doctorat, Université de Paris VIII. <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=XF2015021725>
- Thiry, M., Carrillo, N., Franke, C., & Martineau, N. (2013). Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes. Rapport Technique N° RT131010MTHI.
- Tinsson W. (2010). Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques. *Springer Science & Business Media*, 67, 532. https://doi.org/DOI 10.1007/978-3-642-11472-4_1
- Touré, N., Kouadio, K. P., Yoboué, K. E., & Yao-Kouamé, A. (2015). Evaluation des métaux traces, pesticides et plastifiants dans les produits maraichers (gombo, corète potagère, épinard et aubergine) dans la vallée du NIEKI, sud-est de la Côte d'Ivoire. *European Scientific Journal*, 11(33), 183–196.
- Touret, O., Pons, C. H., Tessier, D., & Tardy, Y. (1990). Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals*, 25, 217–233.
- Traore, A., Soro, G., Ahoussi, K. E., Bamba, B. S., Soro, N., & Biemi, J. (2014). Niveau de contamination en métaux lourds des sédiments d'une lagune tropicale : la lagune Aghien (Sud-Est de la Côte d'Ivoire). *Afrique Science*, 10(3), 73 – 88.
- Traoré, K. (2003). Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso. Transformation thermique et réorganisation structurale. Thèse de l'Université de Limoges, France.

- Tyagi, B., Chudasama, C. D., & Jasra, R. V. (2006). Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 64, 273–278.
- U.laval. (2018). Les grands cycles biogéochimiques et les changements climatiques.
- UN WATER. (2017). Wastewater—The Untapped Resource; The United Nations World Water Development Report 2017. <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/igo/>
- UNEP. (2010). Cadmium; Programme des Nations Unies pour L'Environnement. <https://www.greenfacts.org/fr/cadmium/index.htm>
- USGS. (2012). Mineral commodity summaries 2012 (U.S. Geolo). <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>
- Valsami-Jones, E., Ragnarsdottir, K. V., Putnis, A., Bosbach, D., Kemp, A., & Cressey, G. (1998). The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7. *Chemical Geology*, 151(1–4), 215–233. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00081-3)
- Velde, B. (1995). Origin and mineralogy of clays. *Clays and the Environment*, Springer. <https://www.springer.com/gp/book/9783540580126#aboutBook>
- Vivier, S. (2002). Stratégie d'optimisation par la méthode des plans d'expérience et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et technologies de Lille, France.
- Wang, Y., He, H., Zhang, N., Shimizu, K., & Lei, Z. (2018). Efficient capture of phosphate from aqueous solution using acid activated Akadama clay and mechanisms analysis. *Water Science & Technology* |, October, 1–11. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.441>
- Ward, M. H. (2005). Workgroup Report: Drinking-Water Nitrate and Health—Recent Findings and Research Needs. *Environ Health Perspect*, 113(11), 1607–1614. <https://www.lanutrition.fr/bien-dans-son-assiette/.../les-nitrates-dans-l'eau-du-robinet>
- Wehbe, N. (2008). Dénitration de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photocatalytique. *Catalyse*. Université Claude Bernard - Lyon I. Français. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00379384>
- Wey, R. (1955). Sur l'adsorption en milieu acide d'ions H₂ PO₄⁻ par la montmorillonite. *Bulletin Du Groupe Français Des Argiles.*, 6(1), 31–34. <https://doi.org/doi:10.3406/argil.1955.1259> Document généré le 15/01/2018
- William, L. J. (1984). *Modern Inorganic Chemistry* (McGraw-Hil).
- Wypych, F., & Satyanarayana, K. G. (2004). Clay surfaces – fundamentals and applications: Interface. Science and Technology; Vol 1. Elsevier Academic Press.

- Xu, Y., & Schwartz, F. (1994). Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 15(3), 187–206. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(94\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0169-7722(94)90024-8)
- Yadav, D., Tripathi, Y. B., Singh, P., Kesharwani, R. K., & Keservani, R. K. (2017). Roles of AMP, ADP, ATP, and AMPK in Healthy Energy Boosting and Prolonged Life Span. Sustained Energy for Enhanced Human Functions and Activity (Bagchi, D.).
- Yapi, Y. H. A., Dongui, B. K., A, T., Barima, Y. S. S., Essis, Y., & Athéba, P. (2014). Evaluation de la pollution métallique des eaux souterraines et de surface dans un environnement minier aurifère à Hiré. *Int. J. Biol. Chem. Sci*, 8(3), 1281-1289.
- You, S., Tsai, Y. P., & Huang, R. (2009). Effect of heavy metals on nitrification performance in different activated sludge processes. *Journal of Hazardous Materials*, 5, 987–994.
- Youcef, L., & Achour, S. (2005). Elimination des phosphate par des procédés chimiques et d'adsorption sur bentonite. *Larhyss Journal*, 4, 129–140.
- Zamzow, M. J., Eichbaum, B. R., Sandgren, K. R., & Shanks, D. E. (1990). Separation Science and Technology Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites Removal Of Heavy Metals And Other Cations From Wastewater Using Zeolites. *Separation Science and Technology*, 25, 13–15. <https://doi.org/10.1080/01496399008050409>
- Zdravkov, B. D. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials . A perspective, 5(2), 385–395. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0039-3>
- Zran, E., Yao, B., Trokourey, A., Yobouet, A., & Drogui, P. (2014). An optimized pathway for phosphate ions removal from aqueous solution based on experimental design methodology. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(10), 3117–3124. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0738-1>

ANNEXES

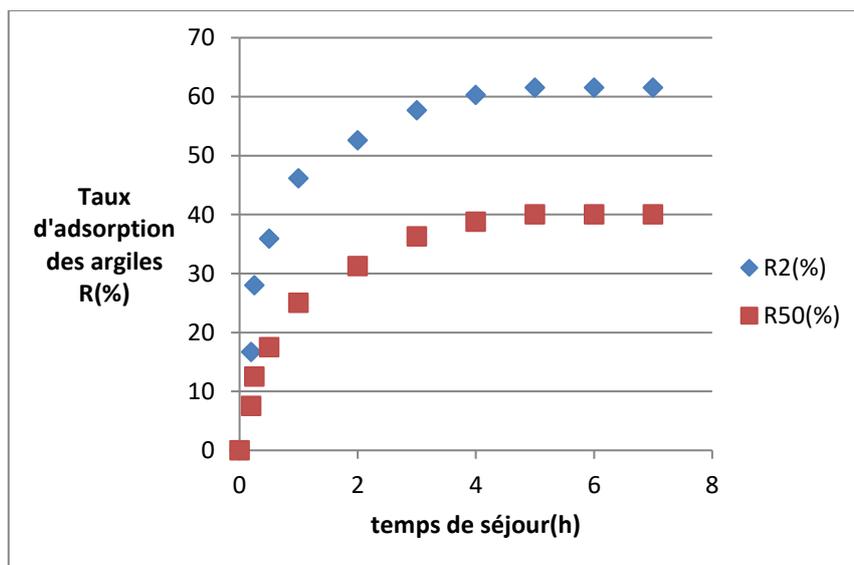
1) Dispositif utilisé pour la réalisation de plusieurs activations à la fois



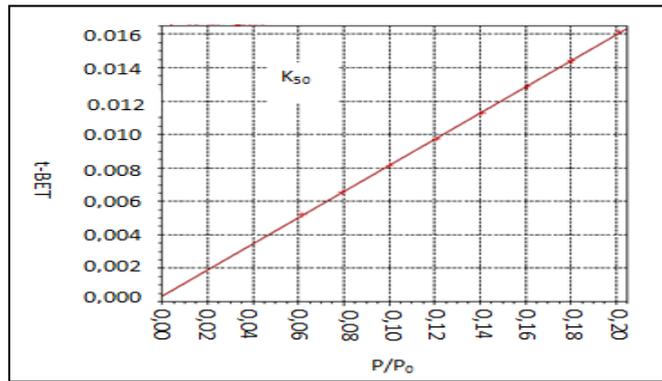
2) Le pH-mètre utilisé



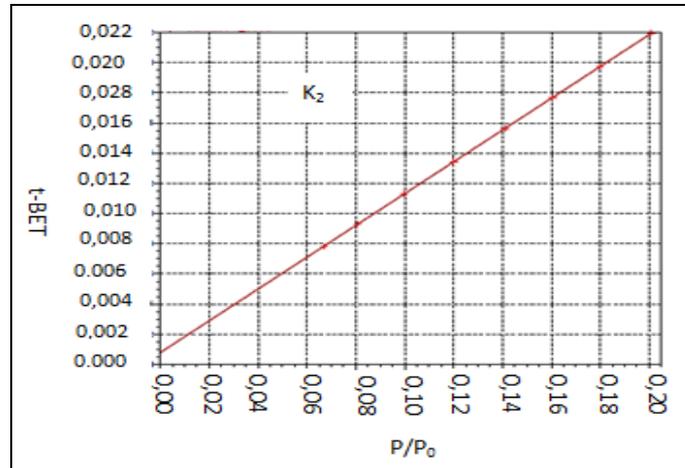
3) Essais préliminaires pour la détermination du temps de séjour lors de l'adsorption pour l'optimisation de l'activation



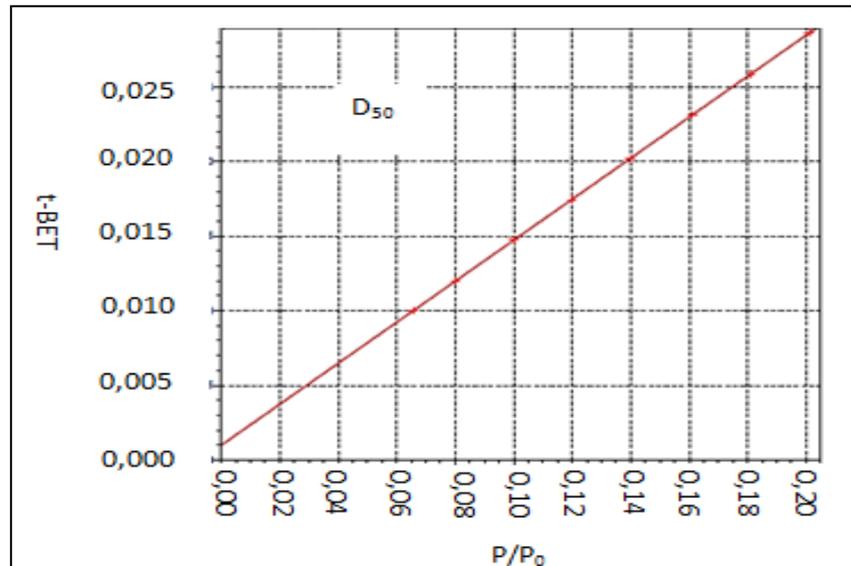
4) Représentation de la transformée BET de l'argile de Katiola K₅₀ dans le repère (P/P₀ ; t-BET)



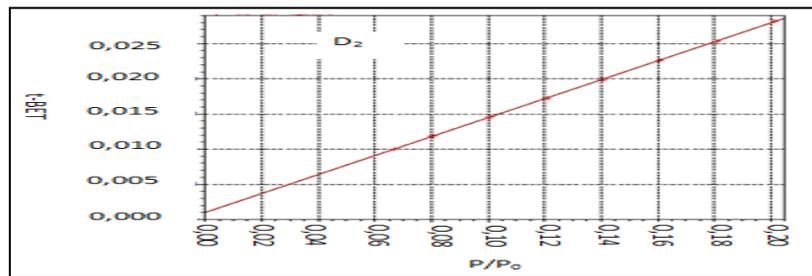
5) Représentation de la transformée BET de l'argile de Katiola K₂ dans le repère (P/P₀ ; t-BET)



6) Représentation de la transformée BET de l'argile de Dabou D₅₀ dans le repère (P/P₀ ; t-BET)



7) Représentation de la transformée BET de l'argile de Dabou D₂ dans le repère (P/P₀ ; t-BET)



8) Données pour la représentation des transformées t-BET des argiles

Echantillons	Pression relative	
	(P/P ₀)	1/[V(P ₀ /P - 1)]
K50	0,0618	0,0052
	0,0793	0,0065
	0,1003	0,0081
	0,1207	0,0097
	0,1408	0,0112
	0,1607	0,0128
	0,1801	0,0144
	0,2013	0,0161
K2	0,066	0,0057
	0,0805	0,0068
	0,1008	0,0084
	0,1205	0,0101
	0,1401	0,0116
	0,1611	0,0133
	0,1801	0,0148
	0,2006	0,0165
D50	0,0656	0,0101
	0,0801	0,0121
	0,1001	0,0147
	0,1199	0,0174
	0,1398	0,0201
	0,1611	0,023
	0,1811	0,0258
	0,2011	0,0286
D2	0,0668	0,0101
	0,0803	0,0118
	0,1007	0,0145
	0,1207	0,0172
	0,1403	0,0198
	0,1608	0,0226
	0,1808	0,0253
	0,2012	0,0281

9) Matrice, plan d'expérimentation d'Hadamard et taux d'abattement pour le criblage des facteurs lors de l'optimisation de l'activation acide dans le cas des ions orthophosphate

n° exp	Facteurs							Taux d'abattement
	Variables réelles							Y _{exp} (%)
	U ₁ (°C)	U ₂	U ₃ (N)	U ₄ (H)	U ₅ (µm)	U ₆	U ₇	
1	80	HCl	5N	3	50	3.5	MTMO	28.75
2	35	HCl	5N	10	2	7.5	MTMO	38.75
3	35	H ₂ SO ₄	5N	10	50	3.5	KAO	22.5
4	80	H ₂ SO ₄	1N	10	50	7.5	MTMO	58.75
5	35	HCl	1N	3	50	7.5	KAO	23.75
6	80	H ₂ SO ₄	5N	3	2	7.5	KAO	20
7	80	HCl	1N	10	2	3.5	KAO	38.75
8	35	H ₂ SO ₄	1N	3	2	3.5	MTMO	42.5

10) Matrice, plan d'expérimentation du PFC (2³), taux d'abattement et pourcentage de déviation pour criblage des facteurs lors de l'optimisation de l'activation acide dans le cas des ions orthophosphate

n° exp	Facteurs						Taux d'abattement expérimental en phosphate	Taux d'abattement théorique en ions phosphate	Pourcentage de déviation (%)
	Variables codées			Variables réelles			Y _{exp} (%)	Y _{calc} (%)	
	X1	X2	X3	U1 (°C)	U2 (N)	U3 (H)			
1	-1	-1	-1	65	0.5	8	31.25	34.22	9.5
2	+1	-1	-1	90	0.5	8	51.25	48.28	5.8
3	-1	+1	-1	65	2	8	38.75	35.78	7.66
4	+1	+1	-1	90	2	8	42.5	45.47	6.99
5	-1	-1	+1	65	0.5	12	43.75	40.78	6.79
6	1	-1	+1	90	0.5	12	53.76	56.72	5.51
7	-1	+1	+1	65	2	12	43.75	46.72	6.79
8	+1	+1	+1	90	2	12	61.25	58.28	4.85

11) Matrice, plan d'expérimentation du PCC (q=2), taux d'abattement et pourcentage de déviation pour la modélisation de l'activation acide dans le cas des ions orthophosphate

n° exp	Facteurs				Taux d'abattement expérimental en phosphate	Taux d'abattement théorique en phosphate	Résidus (%)	Pourcentage de déviation (%)
	Variables codées		Variables réelles		Y _{exp} (%)	Y _{calc} (%)		
	X ₁	X ₂	U ₁ (°C)	U ₂ (H)				
1	-1	-1	58	9	39.97	38.66	1.31	3.28
2	+1	-1	93	9	40.8	42.06	-1.26	3.09

3	-1	+1	58	15	5551	54.1	1.41	2.54
4	+1	+1	93	15	69.05	72.22	-3.17	4.59
5	-1.414	0	50	12	41.32	42.83	-1.51	3.65
6	+1.414	0	100	12	67.25	64.08	3.17	4.71
7	0	-1.414	75	8	38.75	37.25	1.5	3.87
8	0	+1.414	75	16	69.45	68.08	1.37	1.97
9	0	0	75	12	43.75	43.12	0.63	1.44
10	0	0	75	12	42.97	43.12	-0.15	0.35
11	0	0	75	12	43.38	43.12	0.26	0.60
12	0	0	75	12	41.75	43.12	-1.37	3.28
13	0	0	75	12	43.75	43.12	0.63	1.44

12) Matrice, plan d'expérimentation d'Hadamard et taux d'abattement pour le criblage des facteurs lors de l'optimisation de l'activation acide dans le cas des ions nitrate

n° exp	Facteurs							Taux d'abattement en Nitrate Y _{exp} (%)
	Variables réelles							
	U ₁ (°C)	U ₂	U ₃ (N)	U ₄ (H)	U ₅ (µm)	U ₆	U ₇	
1	80	HCl	5N	3	50	3.5	MTMO	30,125
2	35	HCl	5N	10	2	7.5	MTMO	18,375
3	35	H ₂ SO ₄	5N	10	50	3.5	KAO	26,625
4	80	H ₂ SO ₄	1N	10	50	7.5	MTMO	28,125
5	35	HCl	1N	3	50	7.5	KAO	15,625
6	80	H ₂ SO ₄	5N	3	2	7.5	KAO	22,625
7	80	HCl	1N	10	2	3.5	KAO	36,125
8	35	H ₂ SO ₄	1N	3	2	3.5	MTMO	30,125

13) Matrice, plan d'expérimentation, taux d'abattement et pourcentage de déviation pour les plans PFC et PCC avec 3 facteurs, lors de l'optimisation de l'activation acide dans le cas des ions nitrate

n° exp	Facteurs						Taux d'abattement expérimental en nitrate	Taux d'abattement théorique en nitrate	Résidus (%)	Coefficient de variation (%)
	Variables codées			Variables réelles			Y _{exp} (%)	Y _{calc} (%)		
	X ₁	X ₂	X ₃	U ₁ (°C)	U ₂ (N)	U ₃ (H)				
1	-1	-1	-1	68.1	0.905	1.81	25,97	27,74	-1,77	6,82
2	1	-1	-1	91.9	0.905	1.81	30,12	32,74	-2,62	8,71
3	-1	1	-1	68.1	2.095	1.81	31,11	28	3,11	10
4	1	1	-1	91.9	2.095	1.81	36,8	34,29	2,509	6,82
5	-1	-1	1	68.1	0.905	4.19	26,13	26,77	-0,64	2,45
6	1	-1	1	91.9	0.905	4.19	34,52	33,76	0,759	2,2

7	-1	1	1	68.1	2.095	4.19	29,15	27,66	1,492	5,12
8	1	1	1	91.9	2.095	4.19	36,58	34,94	1,64	4,48
9	-1,681	0	0	60.0	1.500	3.00	28,81	29,69	-0,88	3,07
10	1,681	0	0	100.0	1.500	3.00	40,52	40,87	-0,35	0,85
11	0	-1,681	0	80.0	0.499	3.00	28,11	26,93	1,177	4,19
12	0	1,681	0	80.0	2.501	3.00	29,1	31,51	-2,41	8,27
13	0	0	1,681	80.0	1.500	1.00	26,13	27,03	-0,9	3,46
14	0	0	1,681	80.0	1.500	5.00	28,12	28,45	-0,33	1,16
15	0	0	0	80.0	1.500	3.00	29,72	28,82	0,898	3,02
16	0	0	0	80.0	1.500	3.00	29,22	28,82	0,398	1,36
17	0	0	0	80.0	1.500	3.00	28,38	28,82	-0,44	1,56
18	0	0	0	80.0	1.500	3.00	28,45	28,82	-0,37	1,31
19	0	0	0	80.0	1.500	3.00	28,25	28,82	-0,57	2,02
20	0	0	0	80.0	1.500	3.00	29,12	28,82	0,298	1,02

14) Matrice, plan d'expérimentation d'Hadamard et taux d'abattement pour le criblage des facteurs lors de l'optimisation de l'activation acide dans le cas des ions cadmium

n° exp	Facteurs							Taux d'abattement en cadmium Yexp (%)
	Variables réelles							
	U ₁ (°C)	U ₂	U ₃ (N)	U ₄ (H)	U ₅ (µm)	U ₆	U ₇	
1	80	HCl	5N	3	50	3.5	MTMO	44,4
2	35	HCl	5N	10	2	7.5	MTMO	62,64
3	35	H ₂ SO ₄	5N	10	50	3.5	KAO	45,78
4	80	H ₂ SO ₄	1N	10	50	7.5	MTMO	60,36
5	35	HCl	1N	3	50	7.5	KAO	37,65
6	80	H ₂ SO ₄	5N	3	2	7.5	KAO	47,88
7	80	HCl	1N	10	2	3.5	KAO	60,63
8	35	H ₂ SO ₄	1N	3	2	3.5	MTMO	65,25

15) Matrice, plan d'expérimentation du PCC (q=2), taux d'abattement et pourcentage de déviation pour la modélisation de l'activation acide dans le cas des ions cadmium

n° exp	Facteurs				Taux d'abattement expérimental en cadmium Yexp (%)	Taux d'abattement théorique en cadmium Ycalc (%)	Résidus (%)	Pourcentage de déviation (%)
	Variables codées		Variables réelles					
	X ₁	X ₂	U ₁ (N)	U ₂ (H)				
1	-1	-1	0.793	7.17	59.500	60.594	-1.094	1.84
2	+1	-1	2.207	7.17	60.050	62.511	-2.461	4.10
3	-1	+1	0.793	12.83	65.600	65.972	-0.372	0.57
4	+1	+1	2.207	12.83	76.200	77.939	-1.739	2.28

5	-1.414	0	0.500	10.00	63.500	63.050	0.450	0.71
6	+1.414	0	2.500	10.00	75.250	72.867	2.383	3.17
7	0	-1.414	1.500	6.00	60.120	58.193	1.927	3.21
8	0	+1.414	1.500	14.00	73.810	72.904	0.906	1.23
9	0	0	1.500	10.00	64.210	63.670	0.540	0.84
10	0	0	1.500	10.00	62.810	63.670	-0.860	1.37
11	0	0	1.500	10.00	64.120	63.670	0.450	0.70
12	0	0	1.500	10.00	63.130	63.670	-0.540	0.86
13	0	0	1.500	10.00	64.080	63.670	0.410	0.64

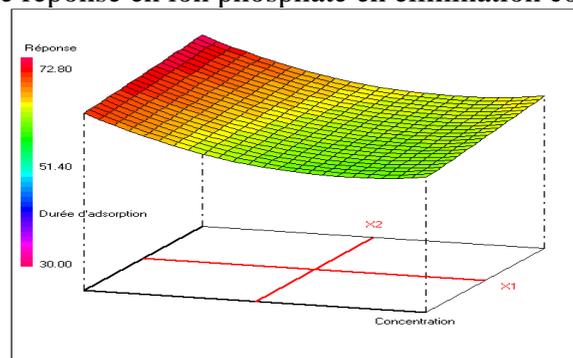
16) Données pour l'étude énergétique de l'adsorption des polluants (N, P et Cd) sur l'argile activée K2A

T(K)	1/T(K ⁻¹)	C ₀ (mg/L)	C _{eN} (mg/L)	C _{eP} (mg/L)	C _{eCd} (mg/L)
303	0,00330033	60	25,2	4,50	2,80
308	0,00324675	60	24,4	4,3	2,30
313	0,00319489	60	23,1	3,50	1,90
318	0,00314465	60	22,2	3,10	1,60
323	0,00309598	60	21,6	2,700	1,40

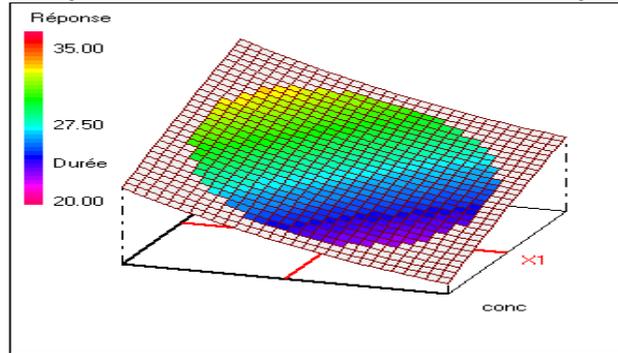
17) Plan d'expérimentation et résultats des taux d'abattement pour l'élimination compétitive

N° exp	Facteurs		Taux d'abattement (%)		
	Concentration (mg/L)	Durée adsorption (h)	Y _P (%)	Y _N (%)	Y _{Cd} (%)
1	32	9	68,5	28,00	69,50
2	88	9	60	23,20	61,00
3	32	15	71,5	32,0	72,80
4	88	15	63,76	27,08	64,5
5	20	12	72,80	31,30	74,5
6	100	12	60,82	23,02	61,80
7	60	8	60,00	21,33	61,13
8	60	16	64,30	30,66	65,80
9	60	12	61,33	26,66	62,00
10	60	12	62,00	26,00	63,60
11	60	12	60,66	27,26	61,10
12	60	12	61,66	26,26	62,55
13	60	12	60,20	27,53	60,80

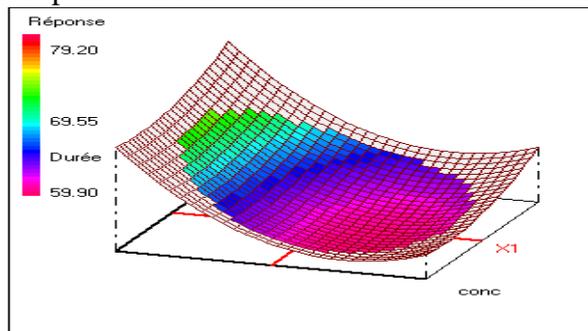
18) Courbe de surface de réponse en ion phosphate en élimination compétitive



19) Courbe de surface de réponse en ion nitrate en élimination compétitive



20) Courbe de surface de réponse en ion cadmium en élimination compétitive



21) Photographie de l'eau usée domestique se déversant au lac n°5 à Yamoussoukro



COMMUNICATIONS AUX CONGRES

SCIENTIFIQUES ET PUBLICATIONS

COMMUNICATIONS

- 1) **Yao Joseph Adjoumani**, Pierre J.M.R. Dablé, Yao Kouassi Benjamin
Activation acide des argiles pour l'élimination des ions orthophosphates : détermination des facteurs d'optimisation
17^{ème} Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM : 02-05 Août 2016 ; Cotonou-Benin
- 2) **Yao Joseph Adjoumani**, Pierre J.M.R. Dablé, Kouassi Benjamin Yao
Optimisation de l'élimination des ions $h_2po_4^-$ par de l'argile a partir de plans d'expérience : cas de l'argile de Dabou
18^{ème} Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM : 08-11 Août 2017 ; Dakar-Sénégal
- 3) **Yao Joseph Adjoumani**, Pierre J.M. R Dablé, Kouassi Benjamin Yao (2018) :
Effet de l'activation acide d'une argile kaolinique sur sa capacité à éliminer les ions dihydrogénophosphate en solution aqueuse: cas de l'argile de Dabou en Côte d'Ivoire
19^{ème} Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM : Lomé, 14 17 Août 2018
- 4) **Yao Joseph Adjoumani** : *Activation chimique des argiles pour l'élimination des ions orthophosphates : détermination des facteurs d'optimisation*
Doctoriales 2016 de l'Ecole Doctorale Polytechnique de Yamoussoukro, juillet 2016, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.

POSTER (Prix du meilleur poster)

Yao Joseph Adjoumani Optimisation de l'élimination des ions $H_2PO_4^-$ par de l'argile à partir de plans d'expérience: cas de l'argile de Dabou.
Doctoriales 2017 de l'Ecole Doctorale Polytechnique de Yamoussoukro, 29 mai- 02 juin 2017, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.

PUBLICATIONS

- 1) **Yao Joseph Adjoumani**, Pierre Jean Marie Richard Dablé, Konan Edmond Kouassi, Soumahoro Gueu, Alain Stéphane Assémian, Kouassi Benjamin Yao (2019) :
Modeling and optimization of two clays acidic activation for phosphate ions removal in aqueous solution by response surface methodology
Journal of Water Resource and Protection, 2019, 11, 200-216
<http://www.scirp.org/journal/jwarp>, ISSN Online: 1945-3108, ISSN Print: 1945-3094
- 2) Dablé P.J.M.R., **Adjoumani Y.J.**, Yao, B. and Ado G. (2008)
Wastewater Dephosphorization Using Crude Clays.
International Journal of Environmental Science and Technology, 5, 35-42.