

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'ingénieur

Département de chimie industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie des procédés

**ADSORPTION DES ACIDES HUMIQUES DE L'EAU DE MER
SYNTHETIQUE SUR UNE BENTONITE MODIFIEE**

PAR

FAIZA ZERMANE

Devant le jury composé de :

M ^r . D.E Hadj Boussaad	Professeur USD Blida	Président
M ^r . H. Khalaf	Professeur U S. D. Blida	Examineur
M ^r . B.Hamdi.	Professeur, U.S.T.H.B, Alger	Examineur
M ^r . R. Issadi.	Maître de conférence U S.D. Blida	Examineur
M ^r . D. Bouchereb	Chef de projet de L'ADE	Invité
M ^r .M.W. Naceur	Maître de Conférence U S.D. Blida	Rapporteur

Blida, Avril 2005

الملخص

إن تطوير الممتزات اللا أكثر وجودا للمعالجة الأولية لماء البحر تعد جد مهمة لضمان جودة عملية تحلييت مياه البحر بواسطة الأسموز المعاكس.

للأختبار القدرة الماصية للمورتموريونيت الصودية (Mont-Na) المصنوعة في الجزائر قمنا بمقارنتها مع مورتموريونيت تجارية (Mont-K10) ذات المساحة الخاصة 200 غ/م² وذلك قبل و بعد القيام بتعميد كل منهما بواسطة الألمنيوم ثم بإضافة المواد ذات التفاعلية السطحية (TC A B) و ذلك بدراسة تفاعل كل من الممتزات المدروسة مع مكونات ماء البحر اللا صطناعي الذي يحتوي علي 37غ/ل من الملح المذاب و 5 مع/ل من الأحماض الهيومية.

أن النتائج المحصل عليها تظهر ثبات المورتموريونيت الجزائرية في وجود الأحماض الهيومية وكذا الأملاح المذابة وذلك بنسبة 0.1 غ في 100 مل من ماء البحر اللاصطناعي.

إن التغير في قيمة pH له تأثير علي التفاعلات بين الممتص و جزيئه الأحماض الهيومية و ذلك لان دراسة سرعة الأمتزاز عند pH = 3 تبين أن إزالة الأحماض الهيومية تقدر ب 60% بعد 30 دقيقة الأولى لتصل إلي 70% بعد انقضاء وقت التوازن (3 ساعات).

إضافة إلي هذه النتائج, لاحظنا انخفاض في نسبة قيمة الناقلية و التي وصلت إلي 30% باستعمال المورتموريونيت مزدوجة التعميد (Mont-Al₁₃-CTAB) وذلك خاصة عند pH = 3

الكلمات المفتاحية: امتزاز, المادة العضوية, الأحماض الهيومية, ماء البحر, الصلصال المعمد.

RESUME

Le développement de supports adsorbants disponibles dans le prétraitement de l'eau de mer s'avère intéressant pour garantir les performances du dessalement par osmose inverse. Afin d'examiner le pouvoir adsorbant d'une montmorillonite-Na Algérienne par rapport à une montmorillonite-K10 commerciale FLUKA de surface spécifique $200 \text{ m}^2/\text{g}$, la modification des matrices montmorillonitiques respectives, par pontage inorgano-organique, a permis d'apprécier leur comportement vis-a-vis d'une eau de mer synthétique ($\text{TDS}=37\text{g/l}$) dopée avec 5mg/l d'acide humique. Les résultats obtenus révèlent une meilleure stabilité de la montmorillonite Algérienne par rapport à la matière organique dissoute et les sels présents en solution pour $0.1 \text{ gramme}/100\text{ml}$ d'eau de mer. La variation du pH a une grande influence sur les interactions entre le matériau adsorbant et la macromolécule d'acide humique, puisque pour un $\text{pH} = 3$, l'étude cinétique montre qu'un abattement de la matière humique de l'ordre de 60% est atteint dès les 30 premières minutes pour atteindre ensuite 70% au bout d'un temps d'équilibre de 3 heures.

L'effet inattendu, est l'abaissement substantiel de la conductivité pouvant atteindre 30% en présence d'une montmorillonite pontée mixte (Mont- Al-CTAB), pour un pH égal à 3.

Mots clés :

Adsorption, matière organique, acide humique, eau de mer, montmorillonite pontée

ABSTRACT

Pretreatment of seawater by adsorption onto readily available materials is very important for guaranteeing the viability of desalination by reverse osmosis. For this purpose, the adsorption capacity of a modified Algerian Montmorillonite-Na is studied. A comparison with a similarly modified commercial Montmorillonite-K-10 (FLUKA) is also performed. Modification of the montmorillonitic matrices is achieved by an inorgano-organic pillaring. Adsorption performances are tested for synthesized sea water (TDS =37 g/l) doped with humic acid at 5 mg/l. Kinetic study results reveal a better stability of the Algerian montmorillonite with respect to organic matter and salts. On the other hand, pH variation greatly influences the interactions between the adsorbent material and the HA macromolecule. At pH=3, the kinetic study reveals a 60 % humic matter elimination as early as the first 30 min. Afterwards, it reaches a maximum value of 70 % for an equilibrium time of 3 hours. The unexpected effect is the simultaneous substantial conductivity decrease reaching 35 % in presence of the combined pillared montmorillonite (Mont-Al-CTAB) at pH=3.

Key words: adsorption, organic matter, humic acid, sea water, montmorillonite, pillaring

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire du traitement des eaux au niveau de Département de chimie industrielle de l' U.S.D.B sous la direction de Monsieur M.W, Naceur.

Au terme de ce modeste travail ; je tiens à remercier Dieu pour le courage et la volonté sans lesquels mon travail n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie mes très chers parents, la lumière de ma vie, pour leur tendresse, leur encouragement et leurs sacrifices, pour l'espoir qu'ils ont semé en moi, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie mon promoteur Monsieur M.W, Naceur Maître de Conférences à l'U.S.D.B pour m'avoir encadré et guidé le long de ce projet, pour ses précieux conseils qui m'ont été d'une grande utilité, pour son dévouement, sa patience, sa générosité et la confiance qu'il a placé en moi. Je respecte énormément sa disponibilité et ses remarques pertinentes.

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur D.E Hadj Boussaad, Doyen de la faculté des sciences de l'ingénieur, pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

Pour les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter la mission qui leur a été confiée ; Monsieur H. Khalaf professeur à l'U.S.D.B, Monsieur R. Issadi Maître de Conférences à l'U.S.D.B, Monsieur Hamdi Professeur à l'USTHB.

Je remercie M^r O.Bouras, M^r M.Houari Chargés de Cours à l'U.S.D.B pour son aide ainsi que M^r N.Houari Chargé de Cours pour son soutien moral.

J'exprime mes remerciements à Monsieur Hamaidi, N. Bouaza et Z. Boultime pour leur aide. Je teins à remercier également Monsieur Bouchereb, directeur de la station de Ain benien pour sa présence dans la soutenance de ce modeste projet, ainsi que l'équipe de la station de Ain Benien particulièrement Sihem, Nadia, Taouss. Je remercie également Bouda du CRD Saidal pour son aide.

Je remercie aussi les enseignants qui ont participé à ma formation tout au long de mon parcours universitaire, trouveront le fruit de leurs efforts et ma sincère gratitude dans ce modeste travail de recherche.

Je remercie tous les techniciens et toute l'équipe administrative de département de chimie industrielle (Rachid, Belkacem) et Mouloud de la bibliothèque pour sa compréhension et je remercie aussi. Je remercie aussi mes sœurs et frères pour leur soutien moral ainsi que mes collègues de la promotion particulièrement Omar, Faiza, Hamoud, Lamia, Mustapha ainsi que Chafia Chargée de Cours à l'U.S.D.B.

Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1.Evolutions des ressources en eaux en fonction des régions et des années	13
Figure 1.2.Variation de la température et de la salinité en fonction de la saison	18
Figure 2.1.Schéma général d'une installation de dessalement	23
Figure 2.2.Schéma de principe de distillation	26
Figure 2.3.Procédé d'électrodialyse	27
Figure 2.4.Schéma de principe de l'osmose inverse	28
Figure 3.1.Schéma de structure de la montmorillonite	44
Figure 3.2.Méthode de préparation des argiles pontées	48
Figure 5.1.Spectre IR de la matrice Mont-Na	61
Figure 5.2.Spectre IR de la matrice Mont-Al ₁₃ (cas de Na)	62
Figure 5.3. Spectre IR de la matrice Mont-Al ₁₃ -CTAB (cas de Na)	62
Figure 5.4.Spectre IR de la matrice Mont-K10	64
Figure 5.5. Spectre IR de la matrice Mont- Al ₁₃ (Mont-K10)	64
Figure 5.6. Spectre IR de la matrice Mont- Al ₁₃ -CTAB (Mont-K10)	65
Figure 5.7.Titrage massique des différents adsorbants à base Na (PZC)	66
Figure 5.8.Titrage massique des différents adsorbants à base K10	67
Figure 5.9.Abatement des acides humiques à différents pH de la Mont-Na	68
Figure 5.10.Abatement des acides humiques à différents pH de la Mont-Al ₁₃	69
Figure 5.11.Abatement des acides humiques à différents pH de la Mont-Al ₁₃ -CTAB	69
Figure 5.12.Abatement des acides humiques à différents pH de la Mont-K10	72
Figure 5.13.Abatement des acides humiques à différents pH de la Mont-Al ₁₃ (Mont-K10)	72
Figure 5.14.Abatement des acides humiques de la Mont-Al ₁₃ -CTAB (Mont-K10) à différents pH	73
Figure 5.15. Abatement des acides humiques en fonctions du temps à pH optimales	74
Figure 5.16. Abatement des acides humiques en fonction du temps pour les deux argiles modifiées.	74
Figure 5.17.Elimination de la turbidité pH=3 (bentonite algérienne)	75
Figure 5.18. Elimination de la turbidité pH=4 (bentonite algérienne)	75
Figure 5.19. Elimination de la turbidité pH=8 (bentonite algérienne)	76
Figure 5.20. Elimination de la turbidité pH=9 (bentonite algérienne)	76

Figure 5.21. Elimination de la turbidité pH=5 (bentonite algérienne)	77
Figure 5.22. Elimination de la turbidité pH=6 (bentonite algérienne)	78
Figure 5.23. Elimination de la turbidité pH=7 (bentonite algérienne)	78
Figure 5.24. Elimination de la turbidité pH=3 (bentonite commerciale)	79
Figure 5.25. Elimination de la turbidité pH=4 (bentonite commerciale)	79
Figure 5.26. Elimination de la turbidité pH=5 (bentonite commerciale)	80
Figure 5.27. Elimination de la turbidité pH=6 (bentonite commerciale)	80
Figure 5.28. Elimination de la turbidité pH=7 (bentonite commerciale)	81
Figure 5.29. Elimination de la turbidité pH=8 (bentonite commerciale)	81
Figure 5.30. Elimination de la turbidité pH=9 (bentonite commerciale)	82
Figure 5.31. Elimination de la conductivité en fonction du temps à pH=3	83
Figure 5.32. Réduction de la conductivité des différents adsorbants à base d'une montmorillonite algérienne à pH =3	84
Figure 5.33. Réduction de la conductivité des différents adsorbant à base d'une montmorillonite algérienne à pH =4	84
Figure 5.34. Isotherme d'adsorption des acides humiques sur l'adsorbant Mont-Na selon le modèle de Lamgmuir-Freundlich	93
Figure 5.35. Isotherme d'adsorption des acides humiques sur l'adsorbant Mont-Al ₁₃ -CTAB (argile algérienne) selon le modèle de Lamgmuir-Freundlich	93
Figure 5.36. Isotherme d'adsorption des acides humiques sur l'adsorbant Mont-K10 selon le modèle de Lamgmuir-Freundlich	94
Tableau 1.1. Réserves d'eau de la planète	13
Tableau 1.2. Ordre de grandeurs des quantités d'eau utilisées dans certaines industries	14
Tableau 1.3. Composition chimique de l'eau de mer	16
Tableau 1.4. Propriétés des acides humiques et fulviques	17
Tableau 1.5. Calcul de la minéralisation à partir de la conductivité	20
Tableau 1.6. Normes en salinité pour une eau destinée à l'irrigation	21
Tableau 2.1. Les différentes stations de dessalement d'eau de mer en Algérie	34
Tableau 2.2. Capacité de production totale (m ³ /jour) des usines de dessalement de mer en service dans chaque pays à la fin de 1999	35
Tableau 4.1. Composition de l'eau de mer synthétique.	53
Tableau 4.2. Caractérisations physico-chimiques de l'eau de mer	53
Tableau 4.3. Composition chimique de la bentonite brute (Roussel)	54
Tableau 5.1. Les valeurs de potentiel Zêta à pH=3	66
Tableau 5.2. Valeurs de point de charge nul	68
Tableau 5.3. Résultats d'isotherme d'adsorption de l'adsorbant Mont-Na pH=5	86

Tableau 5.4. Résultats d'isotherme d'adsorption de l'adsorbant Mont-Al ₁₃ (cas de Na) pH=3	86
Tableau 5.5. Résultats d'isotherme d'adsorption de l'adsorbant Mont-Al ₁₃ -CTAB (Mont-Na) pH=3	86
Tableau 5.6. Résultats d'isotherme d'adsorption de l'adsorbant Mont-K10 pH=5	86
Tableau 5.7. Résultats d'isotherme d'adsorption de l'adsorbant Mont-Al ₁₃ (Mont-K10)	87
Tableau 5.8. Résultats d'isotherme d'adsorption de l'adsorbant Mont-Al ₁₃ -CTAB (Mont-K10) pH=3	87
Tableau 5.9. Les pourcentages de réductions d'acide humique qui correspond au maximum d'adsorption pour chaque adsorbant	88
Tableau 5.10. Paramètres caractéristiques des modèles mathématiques appliqués aux isothermes	90

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	7
INTRODUCTION	10
1. GENERALITES SUR L'EAU DE MER	12
1.1. Introduction	12
1.2. Répartition de l'eau sur la planète	12
1.3. Ressources et besoins en eau	13
1.4. Les usages de l'eau	14
1.5. Compositions de l'eau de mer	15
1.6. Propriétés physicochimiques de l'eau de mer	18
1.7. Normes de qualité d'une eau en fonction de son usage	20
2. LE DESSALEMENT	22
2.1. Introduction	22
2.2. Mise en œuvre de l'installation de dessalement	22
2.3. Procédés de dessalement	25
2.4. Comparaison entre la qualité d'eau produite par les différents procédés	30
2.5. Problèmes techniques rencontrés en dessalement	31
2.6. Différents domaines d'application de l'eau de mer	32
2.7. Le dessalement en Algérie	32
2.8. Les usines de dessalement de l'eau de mer en Méditerranée et leur répartition géographique	34
3. PRETRAITEMENT PAR ADSORPTION SUR ARGILE	36
3.1. Introduction	36
3.2. Définition	36

3.3. Cinétique d'adsorption et mécanisme mise en jeu	37
3.4. Modèles d'adsorption	37
3.5. Principaux adsorbants	41
3.6. Facteurs influençant l'adsorption	50
4. ETUDE EXPERIMENTALE	52
4.1. Introduction	52
4.2. Méthodes et techniques expérimentales	53
5. RESULTATS ET DISCUSSIONS	60
5.1. Caractérisation des adsorbants préparés	60
5.2. Cinétique d'adsorption	68
5.3. Résultats de la variation de la turbidité	75
5.4. Résultats de la variation de la conductivité et discussion	82
5.5. Evolution du pH pour tous les essais	85
5.6. Les isothermes d'adsorptions	85
5.7. Ajustement des isothermes d'adsorption	88
5.8. Représentation graphique des ajustements des différents adsorbants	92
5.9. Discussions des résultats graphiques	94
CONCLUSION	96
Appendices	
A. Liste des symboles et abréviations	
B. Courbes d'étalonnages	
C. Cinétique d'adsorption des différents essais	
D. Résultats graphiques de la conductivité	
REFERENCES	

INTRODUCTION

L'eau douce est vitale en tant que boisson, mais elle joue également un rôle essentiel dans les domaines de l'assainissement, de l'agriculture et de l'industrie, elle est également indispensable à l'équilibre de la nature.

L'eau a tendance à devenir un bien rare car la consommation ne cesse de croître par suite de l'accroissement de la population et de l'élévation du niveau de vie. La consommation moyenne d'eau par habitant est de l'ordre 50 l/j en Algérie et elle est dix fois plus importante dans la plupart des pays développés. De nombreuses régions du monde souffrent aujourd'hui de graves pénuries d'eau.

Actuellement le dessalement de l'eau de mer est devenu une alternative intéressante, notamment pour les eaux dans les régions où les ressources en eaux conventionnelles sont de qualités médiocres ou insuffisantes.

Dans ce contexte des techniques de dessalement de l'eau de mer sont opérationnelles telle que l'osmose inverse qui se développe le plus ces dernières années.

Dans une installation de dessalement par osmose inverse le prétraitement est la partie clé, car les membranes d'osmose inverse se colmatent rapidement en particulier lorsque l'eau à dessaler contient de la matière organique (les substances humiques). Il est habituellement admis que les substances humiques se développent à partir de la dégradation microbienne de la cellulose et des débris organiques. Les substances humiques contiennent des groupements aromatiques et aliphatiques.

Nous cherchons à mieux maîtriser l'étape du prétraitement de l'eau par des techniques nouvelles et innovantes. Par ailleurs, une réévaluation de l'efficacité des procédés conventionnels par l'utilisation de matériaux adsorbants moins coûteux est justifiable en raison des nouvelles exigences économiques et de qualité.

Le phénomène d'adsorption sur une matrice adsorbante modifiée pour l'abattement des substances humiques dans une eau de surface a révélé des résultats très satisfaisants. Par conséquent la réalisation dans de bonnes conditions de reproductibilité, de l'adsorption de la matière humique d'une eau à forte salinité a permis de réaliser ce travail. Ainsi, l'étape de l'adsorption d'AH contenus dans une eau de mer synthétique sur une bentonite Algérienne modifiée et une autre commerciale a été envisagée.

Afin de structurer notre travail nous avons opté pour la démarche suivante :

➤ Une partie théorique, dans laquelle sont regroupés :

- Un ensemble d'informations scientifiques concernant l'eau d'une manière générale plus particulièrement l'eau de mer.
- Un aperçu est donné sur le phénomène d'adsorption ainsi que sur les principaux adsorbants à savoir les argiles.

➤ Une partie expérimentale dans laquelle est abordée :

- L'ensemble des méthodes et techniques expérimentales, la mise en œuvre des matrices adsorbantes et les différents paramètres ayant servi à l'optimisation du procédé d'adsorption de la matière organique d'une eau à forte salinité.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR L'EAU DE MER

1.1. Introduction

La pénurie d'eau peut causer des problèmes environnementaux qui ont des incidences directes et indirectes sur les citoyens et sur l'écosystème. La demande accroît la pression sur les ressources naturelles en eau. Le manque d'eau s'explique essentiellement par les inégalités dans la répartition des ressources en eau entre les pays.

1.2. Répartition de l'eau sur la planète

L'eau existante sur la terre est inégalement répartie, 99.3% est soit trop salée (océan, mer) soit située dans des régions inaccessibles (calottes glaciaires). Les aspects quantitatifs et qualitatifs de l'eau dans l'optique de son utilisation par l'homme sont étroitement liés [1] :

- 97% de l'eau se trouve dans l'océan.
- L'atmosphère, qui retient seulement un cent millième de l'eau douce, joue cependant un rôle clé dans le cycle hydrologique par le recyclage rapide qu'elle assure.
- Les calottes polaires, notamment celle de l'Antarctique, stockent les trois quarts de l'eau douce de la planète, cette réserve étant malheureusement inaccessible.
- L'eau que nous utilisons provient principalement des lacs et des cours d'eau, soit 3% du réservoir d'eau douce.
- Les nappes souterraines constituent un lieu important de stockage, probablement sous-estimé. Leur exploitation, déjà entamée, présente les mêmes risques que celle des énergies fossiles, car les réserves ne se renouvellent pas à l'échelle humaine. Elles peuvent, en outre, devenir inutilisable (exemple de la nappe éocène) par suite d'une pollution.

Le tableau 1.1 illustre les réserves en eau sur la planète.

Tableau 1.1 : Réserves d'eau de la planète [1, 2]

Réservoirs	Volume (10^{15} m^3)	% Total	Temps de résidence
Océans	1350	97.0%	2500 ans
Glaciers (calotte glacières)	33	2.4%	1000 à 10000ans
Eaux souterraines	8	0.6%	1500ans
Lacs	0.1	<0.01%	17ans
Eau dans le sol	0.070	<0.01%	1 ans
Eau dans l'atmosphère	0.013	<0.001%	8 jours
Rivières	0.0017	0.0001%	16 jours
Eau dans la matière vivante	0.0011	0.0001%	Quelques heures
Total	1391	100%	

1.3. Ressources et besoins en eau

La population de la planète ne cesse d'augmenter alors que la ressource reste constante. Compte tenu de la population actuelle de la planète qui est d'environ six milliards d'habitants, la quantité moyenne d'eau renouvelable disponible est de 7000 $\text{m}^3/\text{an}/\text{habitant}$ soit 20 $\text{m}^3/\text{jour}/\text{habitant}$, ce qui est très largement supérieur aux besoins qui est de l'ordre de 50 l/j [3]. Les ressources et les besoins en eau dans le monde sont très variables selon les régions, la figure 1.1 illustre cette variabilité.

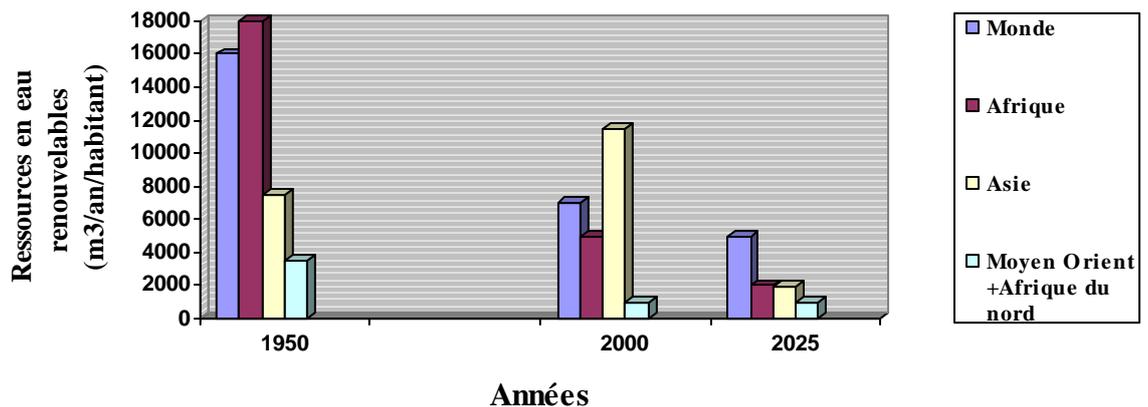


Figure 1.1 : Evolutions des ressources en eaux en fonction des régions et des années [1]

1.4. Les usages de l'eau

L'eau est une matière indispensable dans notre vie car elle présente plusieurs usages qui contribuent fortement au développement :

1.4.1. L'usage domestique

Les usages domestiques concernent l'alimentation (environ 3 litres par jour pour une personne), les diverses activités de lavage, d'évacuation des déchets, l'hygiène personnelle, l'arrosage des jardins. A travers le monde, la consommation journalière pour les besoins domestiques est très variable suivant les pays. Elle est de 600 litres aux Etats-Unis, 250 à 300 litres en Europe, 30 litres en Afrique et peut atteindre 5 litres à Madagascar. D'une manière générale, la consommation d'eau potable par habitant est en augmentation dans la plupart des pays [4].

1.4.2. L'usage Agricole

Les usages agricoles dans les tissus végétaux représentent près des trois quart des consommations d'eau ; car l'eau constitue un facteur limitant de la production végétale. L'eau présente en abondance dans les tissus végétaux, assure le transport et les échanges de matière dissoute à l'intérieur des plantes. L'eau est partiellement métabolisée puisqu'elle est, avec le gaz carbonique, l'une des matières premières des réactions de la photosynthèse [5,6].

1.4.3. L'usage Industriel

Dans l'industrie, l'eau est employée comme réfrigérant, comme solvant, comme diluant ou comme vecteur de dispersion des polluants les plus divers [7,4]. Les industries de transformation sont de grosses consommatrices d'eau comme le suggère le tableau 1.2

Tableau 1.2 : Ordre de grandeurs des quantités d'eau utilisées dans certaines industries [8].

Industrie	Eau nécessaire
Raffinage d'1000 l de pétrole	10000 l d'eau
Distillation d'1000 l d'alcool	100000 l d'eau
Fabrication d'1000 l de pâte à papier	250000 l d'eau
Fabrication d'1000 l d'acier	27000 l d'eau
Fabrication d'1000 l de fibres synthétiques	5000000 l d'eau

1.5. Compositions de l'eau de mer

L'eau de mer est la matière première de l'usine de dessalement. Des changements de température, de limpidité, de composition ont lieu d'une saison à l'autre. Alors un échantillon pris en pleine mer peut avoir une composition très différente d'un échantillon prélevé près des côtes. Pour cela, il est indispensable de caractériser l'eau de mer afin d'identifier ses différents constituants [9].

1.5.1. La salinité

La salinité mesure la concentration en sels dissous ; elle s'exprime en g/l. Les salinités les plus basses sont rencontrées au voisinage des pôles, la quantité de sels dissous augmente au fur et mesure que l'on se rapproche de l'équateur [10]. La salinité des mers ouvertes sur les masses océaniques (Atlantique, Manche, Mer du Nord, pacifique) est de l'ordre de 35 g/l et c'est cette valeur qui est considérée comme la salinité standard de l'eau de mer [10,11]. Des variations plus ou moins importantes autour de cette valeur moyenne existent en fonction du bilan « précipitation évaporation ». La salinité peut être très différente dans le cas des mers fermées ou peu ouvertes sur les masses océaniques [9,12] :

- Mer Méditerranée 36 à 39 g/l
- Mer Rouge 40 g/l
- Mer Baltique 7g/l
- Mer Caspienne 13g/l
- Mer Morte 270 g/l
- Golfe Arabo-Persique 40 à 70 g/l
- Mer Noire 20 g/l

Dans le cas des mers ouvertes, la proportion des différents sels en présence est relativement constante comme l'illustre le tableau 1.3

Tableau 1.3 : Composition chimique de l'eau de mer [4]

	Eau de Mer Standard	
	mg/l	meq/m ³
Salinité totale	35000	605
Sodium Na ⁺	10760	467.8
Magnésium Mg ⁺⁺	1294	106.4
Calcium Ca ⁺⁺	412	20.6
Potassium K ⁺	387	9.9
Total cations	12863	605
Chlorure Cl ⁻	19353	545.8
Sulfate SO ₄ ⁻²	2712	56.5
Bicarbonate HCO ₃ ⁻	142	2.3
Bromure Br ⁻	67	0.8
Total anions	22274	605

En dehors du chlorure de sodium qui représente 85% de la salinité totale, s'ajoute des ions bicarbonates, calcium et sulfates. Ces ions sont des sources potentielles d'entartrage selon les conditions de température, de concentration et du pH [9].

1.5.2. La matière organique

La matière organique contenue dans l'eau de mer peut avoir plusieurs origines à savoir les rejets industriels provenant de l'industrie agro-alimentaires, les eaux usées domestiques, l'agriculture... Les matières organiques peuvent être dégradées sous l'effet de certaines bactéries et sont donc dissoutes dans l'eau de mer ; leur élimination pose un problème du point de vue économique [13]. La matière organique des eaux naturelles constitue un milieu très hétérogène, elle est relativement stable dans le milieu aquatique, les substances humiques constituent en général la plus grande partie de cette matière organique, car elles présentent 30 à 50 % du carbone organique dissous et parfois 90% dans certaines eaux très colorées [13].

1.5.2.1. Structure et composition

Les substances humiques sont des polyélectrolytes anioniques dont la masse moléculaire n'est pas strictement définie, elles incluent dans leur structure des parties aromatiques et aliphatiques [14]. Les substances humiques sont essentiellement issues des processus de biodégradation des végétaux et des détritux animaux [15,16], en tant que

produit final de dégradation. D'après la classifications d'Oden [14] les substances humiques se divisent généralement en quatre fractions principales selon leur solubilité :

- Les acides humiques
- Les acides fulviques
- Les acides hymatomélaniques
- Les humines

Les propriétés des acides humiques et fulviques sont consignées dans le tableau 1.4

Tableau 1.4 : Propriétés des acides humiques et fulviques [14]

Propriétés	Acide fulvique	Acide humique
Couleur	Jaune-clair	Brun clair
Masse moléculaire Dalton	500-5000	10000-100000
Composition élémentaire (%) :		
Carbone	42-52	55-60
Oxygène	45-47	32-36
Hydrogène	3-6	4-6
Azote	0-2	2-5
Solubilité dans les acides	Soluble	Non soluble
Distribution des groupements fonctionnels (%)		
Carboxylique	55-65	25-45
Phénolique	10-30	10-20
Alcoolique	10-15	10-15
Carbonyle	5-10	10-25
Méthoxyle	1-2	1-2

Il est à noter que le passage des acides fulviques aux acides humiques fait apparaît essentiellement [15,17] :

- Une augmentation de la masse moléculaire
- Une augmentation de la teneur en carbone
- Une diminution de la teneur en oxygène
- Une diminution des groupements -COOH qui correspond à la diminution en oxygène.

1.5.3. Les métaux lourds

Les métaux lourds dans l'eau de mer peuvent être classés selon l'ordre de nocivité décroissante : Mercure, Cadmium, Argent, Plomb, Zinc, Nickel, Cobalt...; leur toxicité dépend de la forme chimique dans laquelle ils se trouvent [18]. Les métaux lourds représentent un vrai problème de santé publique. De part leur composition chimique, ils ne peuvent être dégradés par les bactéries. Les rejets des métaux lourds dans la mer sont estimés à environ 50000 tonnes par an [18]

1.6. Propriétés physicochimiques de l'eau de mer

Les propriétés physicochimiques de l'eau de mer les plus importantes sont :

1.6.1. La température

La température de l'eau de mer peut varier de quelques degrés sur les côtes sous influence des courants polaires jusqu'à 35 °C autour de la péninsule arabique.

Cette température peut s'avérer un avantage pour certains procédés de dessalement et un inconvénient pour d'autres [1,19].

La figure 1.2 illustre la variation de la température et la salinité en fonction de la saison [1]

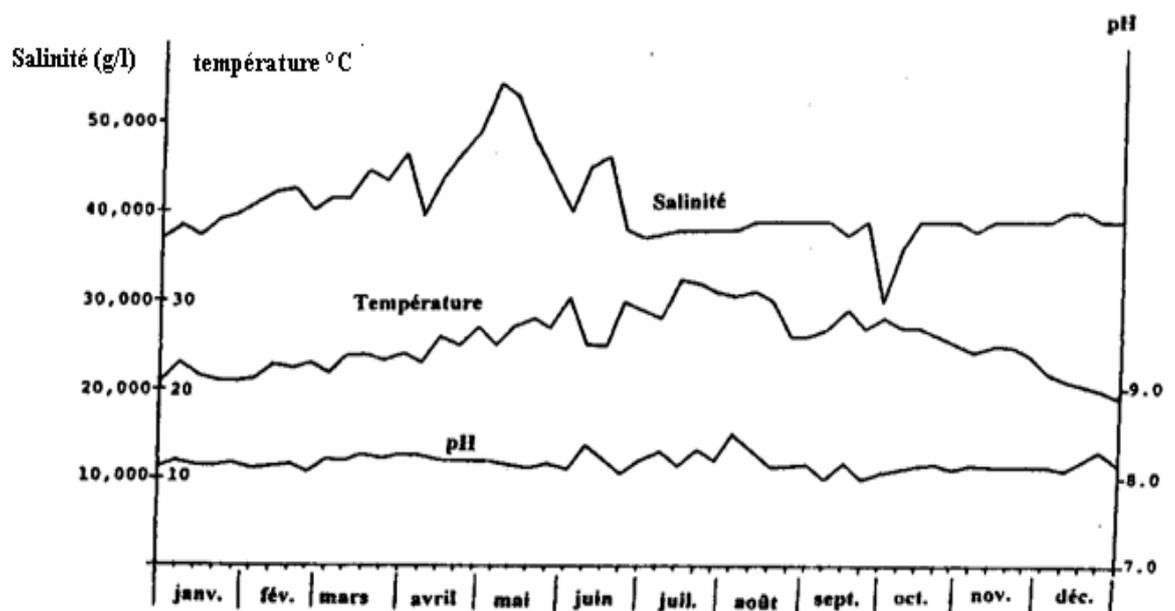


Figure 1.2 : Variation de la température et de la salinité en fonction de la saison [1]

1.6.2. La masse volumique

C'est le rapport d'une unité de masse rapportée à son volume à une température bien déterminée, la densité de l'eau de mer est de l'ordre de 1.03 g/cm^3 [20].

1.6.3. La turbidité

La turbidité est la propriété d'une eau à être d'aspect trouble [21]. La mesure de la turbidité donne une indication sur la teneur en matières solides en suspension [22]. La turbidité peut être déterminé à l'aide d'un faisceau lumineux et d'une cellule photo-électrique avec mesure de l'absorption ou de la réflexion de la lumière par les solides en suspension [21,22, 23]. La turbidité de l'eau de mer varie de 3 à 10 NTU.

1.6.4. Le pH

La variation du pH de l'eau peut être dûe à une modification de la concentration des formes ionisées et non ionisées. Les modifications du pH font aussi varier la solubilité en augmentant ou en diminuant la concentration de la forme ionisée, plus soluble dans l'eau [24]. La valeur moyenne du pH de l'eau de mer est autour de 7 à 8.5.

1.6.5. La dureté

La dureté d'une eau correspond à la présence des ions Ca^{++} et Mg^{++} elle est notée TH; dureté totale. On peut citer deux types de dureté [20] :

- Dureté temporaire : indique la concentration en ions calcium et magnésium qui précipitent après ébullition prolongée d'une eau.
- Dureté permanente : correspond à la concentration en ions Ca^{++} et Mg^{++} qui restent en solution après ébullition prolongée de l'eau.

1.6.6. La minéralisation

La minéralisation est un paramètre qui donne une indication sur les différents ions présents dans l'eau, cette minéralisation est calculée par le biais de la conductivité.

A chaque intervalle de la conductivité correspond un coefficient multiplicatif de la conductivité de la solution.

Le tableau suivant résume le passage de la conductivité à la minéralisation.

Tableau 1.5 : Calcul de la minéralisation à partir de la conductivité [10].

Conductivité ($\mu\text{S}/\text{Cm}$)	Minéralisation (mg/l) = coefficient * Conductivité
Conductivité < 50 ($\mu\text{S}/\text{Cm}$)	1.365* Conductivité ($\mu\text{S}/\text{Cm}$) à 20°C
50 $\mu\text{S}/\text{Cm}$ < Conductivité < 166 $\mu\text{S}/\text{Cm}$	0.947* Conductivité ($\mu\text{S}/\text{Cm}$) à 20°C
166 $\mu\text{S}/\text{Cm}$ < Conductivité < 333 $\mu\text{S}/\text{Cm}$	0.769* Conductivité ($\mu\text{S}/\text{Cm}$) à 20°C
333 $\mu\text{S}/\text{Cm}$ < Conductivité < 833 $\mu\text{S}/\text{Cm}$	0.715* Conductivité ($\mu\text{S}/\text{Cm}$) à 20°C
833 $\mu\text{S}/\text{Cm}$ < Conductivité < 10.00 $\mu\text{S}/\text{Cm}$	0.758* Conductivité ($\mu\text{S}/\text{Cm}$) à 20°C
Conductivité > 10.000 $\mu\text{S}/\text{Cm}$	0.850* Conductivité ($\mu\text{S}/\text{Cm}$) à 20°C

1.7. Normes de qualité d'une eau en fonction de son usage

Il existe des normes bien définies pour identifier la qualité de l'eau produite lors d'un traitement, et cela en fonction de la destination de cette eau [1].

1.7.1. Critères de potabilité d'une eau destinée à la consommation

Les normes s'appuient en général sur les travaux établissant les doses maximales admissibles; c'est-à-dire la quantité de telle ou telle substance qu'un individu peut absorber sans danger quotidiennement tout au long de sa vie. Sur cette base, on calcule quelle quantité maximale peut être apportée par l'eau, en prenant une confortable marge de sécurité. Tout dépassement des normes ne comporte pas nécessairement un risque pour le consommateur [1, 25]. Il arrive que certains pays n'aient pas de réglementation concernant la qualité des eaux potables. On se conformera alors aux recommandations de l'organisation Mondiale de la santé (OMS).

L'OMS classe les critères de potabilité d'une eau en cinq groupes. Ceux qui intéressent le producteur d'eau déminéralisée sont [4,25] :

- L'aspect physique : Température, limpidité, teneur en matières en suspension et matières organiques,...etc.
- Les caractéristiques chimiques : salinité, pH, chlorure, etc....

1.7.2. Normes pour les usages industriels

Il n'existe pas de norme type pour les eaux à usage industriel. D'une manière générale, la qualité de ces eaux doit être la meilleure possible ; la présence de sel étant toujours néfaste pour la qualité des produits finis ainsi que pour la tenue des matériaux (corrosion) [1].

1.7.3. Critères de qualité d'une eau d'irrigation

Il n'existe pas de norme type pour les eaux d'irrigation. En effet, les teneurs limites en sels dépendent de nombreux facteurs [4] :

- Nature du sol
- Nature de la récolte
- Climat
- Conditions d'irrigation.

Le tableau 1.6 représente les normes américaines en terme de salinité pour une eau destinée à l'irrigation sont :

Tableau 1.6 : Normes en salinité pour une eau destinée à l'irrigation [4]

Salinité g/l	Classement
<0.2	Eau de faible salinité, peut être utilisée pour l'irrigation quelque soient les conditions (nature du sol, récolte, climat)
0.2-0.5	Eau de salinité moyenne, peut être utilisée pour l'irrigation de la plupart des plantes à conditions d'assurer un certain lessivage.
0.5-1.5	Eau de salinité élevée ne peut être utilisée que pour l'irrigation dans des conditions (drainage suffisant)
1.5-3	Eau de salinité très élevée ne pouvant être utilisée pour l'irrigation dans des conditions normales (dans certains cas spéciaux, cette eau peut être utilisée dans les sols très perméables.

CHAPITRE 2

LE DESSALEMENT

2.1. Introduction

Le dessalement est depuis longtemps une source d'eau importante et est considéré comme une industrie en essor constant [26]. Le dessalement est devenu une alternative intéressante, notamment dans les régions où les ressources en eaux conventionnelles sont de qualité médiocre ou insuffisante. Le dessalement est considéré aussi comme une assurance contre la sécheresse. La notion de dessalement signifie l'élimination de la matière minérale et organique de l'eau de mer afin de la rendre potable [27, 28].

2.2. Mise en œuvre de l'installation de dessalement d'eau de mer

Quel que soit le procédé de séparation du sel et de l'eau, toutes les installations de dessalement comportent 4 étapes [4] :

- Une prise d'eau de mer avec une pompe et une filtration grossière
- Un prétraitement avec une filtration plus fine, ou une coagulation floculation ou d'autres procédés adéquat.
- Le procédé de dessalement.
- Le post-traitement avec une éventuelle reminéralisation de l'eau produite.

La figure 2.1 résume les différentes étapes précitées

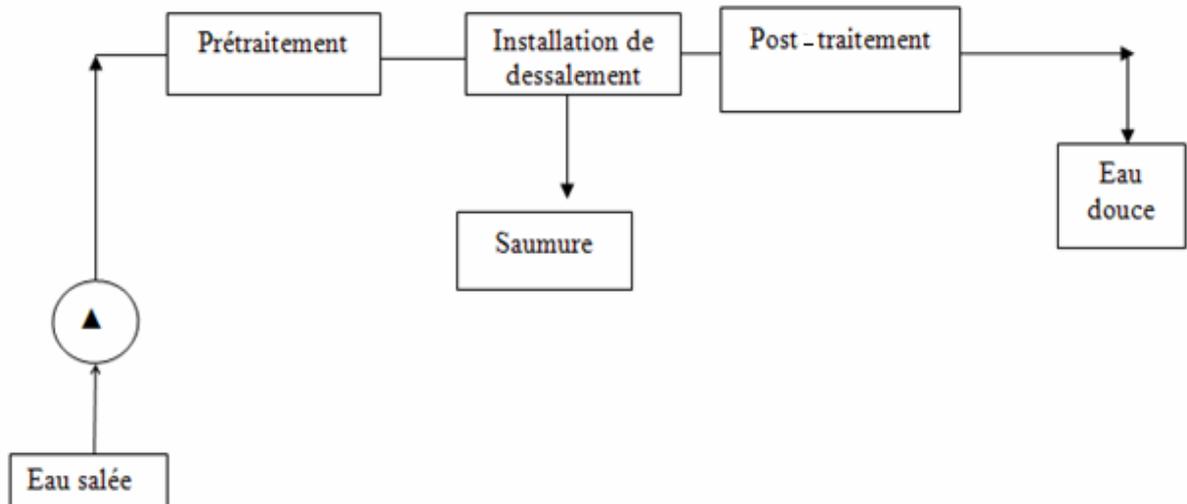


Figure.2.1 : Schéma général d'une installation de dessalement [4]

2.2.1. L'intérêt du prétraitement

Actuellement le prétraitement est considéré comme l'étape clé dans une installation de dessalement par osmose inverse ; et cela pour conserver son efficacité et la durée de vie des membranes. De façon générale le prétraitement permettra d'éviter ou de minimiser le bio-encrassement, l'entartrage et l'obstruction des membranes. Pour réaliser un prétraitement fiable et ininterrompue de l'eau alimentant le système, une approche particulière est utilisée. Un prétraitement non adapté à l'installation peut provoquer une surcharge du système. Quand cela se produit, le système doit être nettoyé beaucoup plus souvent pour retrouver la productivité et la rétention des sels. Les coûts de nettoyage, les performances du système et les temps d'arrêt sont des paramètres à prendre en compte dans ces situations [29]. Le type de prétraitement nécessaire dépend beaucoup de la qualité de l'eau utilisée :

- Origine de l'eau d'alimentation.
- Composition.

2.2.2. Procédé de prétraitement

2.2.2.1. Elimination des solides en suspension

Pour éliminer les solides en suspension et afin d'éviter le colmatage des membranes d'osmose inverse, on effectue d'abord une filtration grossière sur sable ou tamis, avant d'entreprendre une filtration finale sur cartouche [4,9].

2.2.2.2. Elimination des colloïdes

Les colloïdes sont des particules impossibles à décanter naturellement. Donc pour les empêcher à colmater les membranes, il faut utiliser de l'eau qui a peu de risque de colmater. De plus ces particules colloïdales sont éliminés par les procédés courants de clarification et de filtration sur sable [1, 4, 9].

2.2.2.3. Traitement de la dureté

Une eau dure au voisinage de l'équilibre calco-carbonique possède un grand potentiel entartrant ; un traitement de la dureté s'avère indispensable pour éviter l'entartrage des membranes, les traitements proposés sont généralement [4, 29] :

- L'adoucissement par échange d'ions : Les échangeurs d'ions Consistent à substituer les ions bivalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) par un ion monovalent tel que Na^+ d'une résine échangeuse d'ions (résine sulfonique).
- La décarbonatation : Elle met en oeuvre une résine carboxylique préalablement régénérée par un acide de façon à la mettre sous forme de R-H. Cette résine a la propriété de fixer les cations métalliques et de libérer les anions. Pour des eaux de faible dureté, on procède par une déminéralisation partielle sur résine, tandis que pour des eaux de forte dureté (eau de mer, eaux saumâtres) le traitement consiste en l'ajout d'acide chlorhydrique ou sulfurique pour remplacer les hydrogénocarbonates monovalent par des sulfates bivalents mieux retenus par les membranes que les chlorures monovalents.

2.2.2.4. Elimination du chlore résiduel

Pour que la teneur en chlore ne dépasse pas 1mg/l évitant ainsi l'altération des membranes d'osmose inverse sensibles au chlore, une déchloration est effectuée sur charbon actif ou le plus souvent par ajout d'agent réducteur tel que le bisulfite de sodium [4].

2.2.2.5. Elimination de la matière organique

Une adsorption sur charbon actif ou une floculation associée à une filtration permet d'éliminer la majorité des matières organiques à faible poids moléculaire.

2.3. Procédés de dessalement

Pour faire face à cette pénurie d'eau annoncée, de nouvelles techniques de production d'eau potable devront être mise en place pour satisfaire les besoins croissants de la population. Dans ce contexte, des techniques de dessalement de l'eau de mer sont opérationnelles et sont classées en deux catégories [30, 31] selon le principe appliqué :

- Les procédés thermiques faisant intervenir un changement de phase comme la distillation
- Les procédés utilisant des membranes tels que l'osmose inverse et l'électrodialyse.

2.3.1. La distillation

La distillation, englobe aujourd'hui 70% des usines de dessalement dans le monde, reproduit un phénomène naturel. C'est l'opération qui transforme, par chauffage ou par réduction de pression, l'eau de mer en vapeur exempte des impuretés dissoutes dans le liquide. Par condensation, cette vapeur donne une eau de grande pureté pouvant nécessiter une reminéralisation lorsqu'elle est destinée à la consommation [31].

2.3.1.1. Principe de la distillation

L'opération de distillation s'effectue de la manière suivante [32, 33] :

- Dans la première cellule de distillation, l'eau de mer ruisselle sur un serpentín de tubes chauffés ou sur des plaques. Elle se transforme ainsi en vapeur à 70°C, à une pression inférieure à la pression atmosphérique pour éviter l'entartrage des tuyaux.
- L'eau de mer vaporisée s'accumule au fond de la cellule pour précipiter les sels.
- L'eau est pompée, puis envoyée dans la cellule 2.
- La vapeur entre dans la deuxième cellule, puis se condense dans le serpentín.
- Le même processus se répète dans la troisième cellule. En pratique, il peut être placé en série jusqu'à 6 ou 7 cellules de distillation.
- Le dernier serpentín est refroidi par l'eau de mer.
- La vapeur condensée dans les serpentíns donne de l'eau douce. Il faut environ 2 à 4l d'eau salée pour obtenir 1 litre d'eau douce

La figure 2.2 illustre le principe de fonctionnement de ce procédé

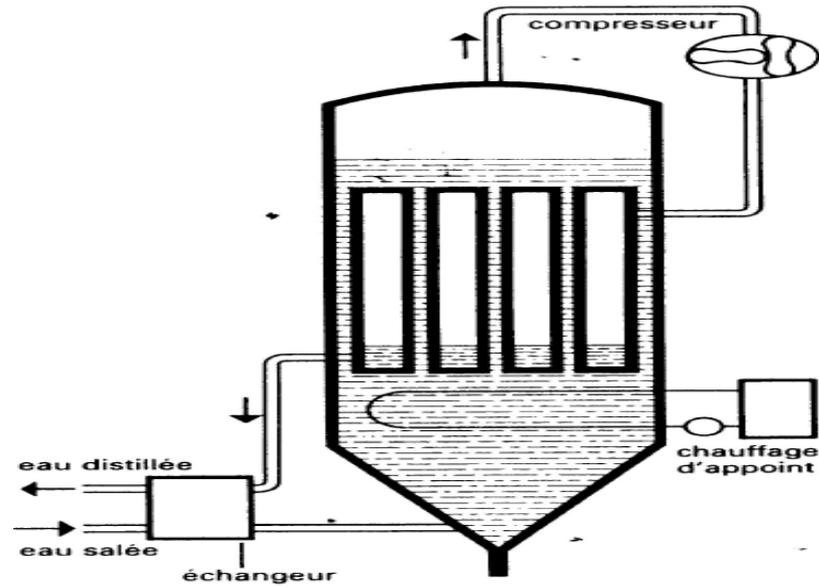


Figure 2.2 : Schéma de principe de distillation.

2.3.2. L'électrodialyse

L'électrodialyse est une méthode électrochimique dans laquelle le sel est séparé de l'eau par transfert d'ions suivant un principe très simple. Les sels dissous sont ionisés, - c'est-à-dire constitués par des atomes qui, au lieu d'être neutre, sont porteurs d'une charge positive ou négative. Lorsqu'on applique un courant continu à deux électrodes plongées dans une solution de ce sel, le courant traverse le liquide, porté par les ions. Les ions positifs sont attirés alors par la cathode (électrode négative), en revanche les anions se déplacent vers l'anode. Le principe est illustré par la figure 2.3. Dans l'électrodialyse, les membranes sont interposées alternativement entre les électrodes [34, 35]. En fait, l'électrodialyse a été surtout envisagée jusqu'ici pour le dessalement des eaux saumâtres, dont la salinité n'excède pas 10mg/l, le procédé n'étant pas rentable pour les teneurs en sel supérieures.

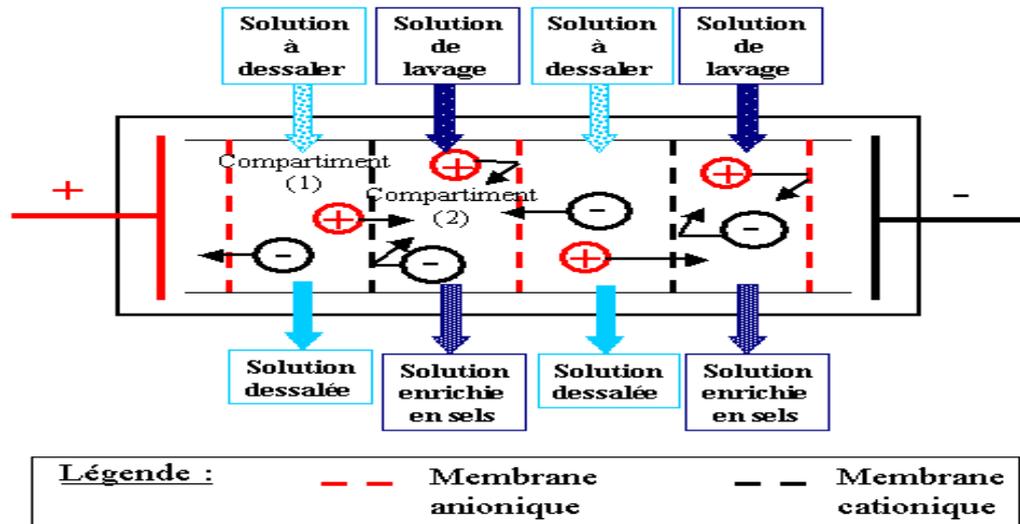


Figure 2.3 : Procédé d'électrodialyse [4]

2.3.3. Procédé d'osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé de séparation de l'eau et des sels dissous à travers des membranes semi-perméables sous l'action d'un gradient de pression (54 à 80 bars pour le traitement de l'eau de mer) [4]. Ce procédé fonctionne à température ambiante et n'implique pas de changement de phase. Les membranes utilisées laissent passer les molécules d'eau et ne laisse pas passer les molécules organiques et les sels dissous [36, 37].

2.3.3.1. Mécanisme de transfert

L'osmose est le transfert de solvant (eau dans la plupart des cas) à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration. Considérons un système à deux compartiments séparés par une membrane permselective et contenant deux solutions de concentrations différentes (figure 2.4). Le phénomène d'osmose va se traduire par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée [4,9, 37]. Le flux d'eau est empêché en appliquant une pression sur la solution concentrée et par conséquent la quantité d'eau transférée par osmose va diminuer. Il arrivera un moment où la pression appliquée sera telle que le flux d'eau va s'annuler. Si, pour simplifier, nous supposons que la solution diluée est de l'eau pure, cette pression est appelée pression d'équilibre [37].

Une augmentation de la pression au-delà de la pression osmotique va se traduire par un flux d'eau dirigée en sens inverse du flux osmotique. C'est le phénomène d'osmose inverse.

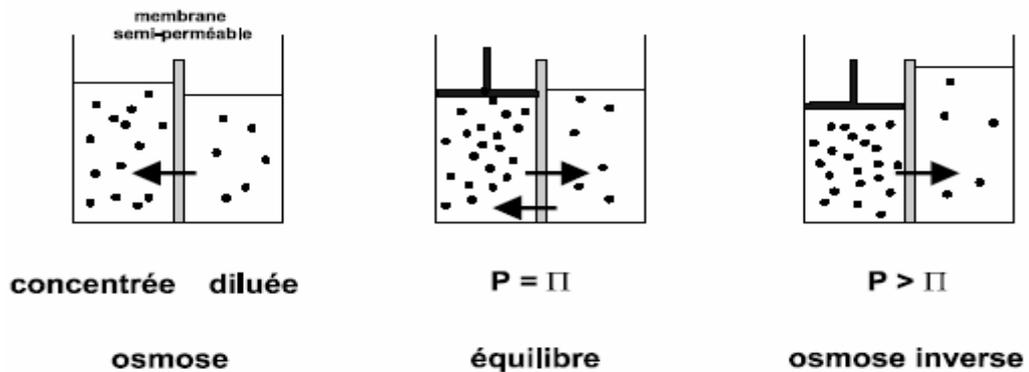


Figure 2.4 : Schéma de principe de l'osmose et l'osmose inverse [4]

2.3.3.2. Membranes d'osmose inverse

L'osmose inverse n'a pu se développer que grâce à la découverte d'un nouveau type de membranes à structure anisotrope ou asymétrique.

Une telle membrane est constituée de deux couches superposées :

- Une sous-couche de 100 à 200 micromètre d'épaisseur et de texture relativement poreuse.
- Une peau d'épaisseur allant de 0.1 à 1.5 micromètre.

Les propriétés de séparation de la membrane (perméabilité, sélectivité) dépendent uniquement de la structure de cette peau [38, 39]

Les membranes les plus utilisées en osmose inverse sont [38, 39] :

- Membranes en acétate de cellulose.
- Membranes en polysulfone
- Membrane en polyamide
- Membranes dynamiques.
- Membranes composites.

2.3.3.3. Performances des membranes commerciales

Les membranes d'osmose inverse ont été développées principalement pour le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres. C'est pourquoi, leurs performances sont données le plus souvent en prenant comme référence des solutions de Na Cl. Les taux

de rejets ont fait des progrès considérables en passant de 98.6 à 99.6 % ce qui permet de dessaler des eaux de mer même de très forte salinité comme celle de la région de Golfe [39]. La performance des membranes d'osmose inverse dépend de leur durée de vie. Il est très difficile de déterminer exactement la durée de vie des membranes d'osmose inverse. En effet, cette dernière dépend de la nature de la membrane et des conditions d'utilisation telles que [40] :

- La pression de fonctionnement,
- La température de l'eau,
- Le pH de l'eau,
- La qualité du prétraitement

2.3.3.4. Les modules d'osmose inverse

Les membranes d'osmose inverse doivent être montées dans des supports appelés modules. Actuellement quatre types de modules sont commercialisés [4, 39] :

- Les modules tubulaires,
- Les modules fibres creuses,
- Les modules plans,
- Les modules spiraux.

2.3.3.5. Avantages et inconvénients du procédé d'osmose inverse

L'osmose inverse présente un certain nombre d'avantages qui peuvent se résumer comme suit [4, 40] :

- Opération à température ambiante évitant la dégradation de molécules fragiles dans le domaine agro-alimentaire (dénaturation du produit).
- Pas d'utilisation de réactifs chimiques comme agents d'extraction qui sont des sources de pollution.
- Consommation énergétique faible par rapport à la distillation pour le dessalement de l'eau.

Néanmoins des inconvénients existent :

- Baisse de la perméabilité et modification de la sélectivité en cas de colmatage des membranes.
- Durée de vie limitée des membranes soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.

2.3.4. Autres procédés de dessalement non conventionnels

Dans le procédé de dessalement, le coût de l'énergie représente une part importante du coût de l'eau dessalée. Un certain nombre d'autres procédés ont été utilisés pour dessaler les eaux saumâtres ou marines. Ces procédés n'ont pas permis d'obtenir le rendement de la distillation ou de l'osmose inverse, mais ils se sont avérés valables dans certaines circonstances ou appellent encore à des perfectionnements [41]

En dehors des procédés conventionnels, il est intéressant de citer :

2.3.4.1. Le dessalement par congélation

Il s'agit du procédé de congélation sous vide, dont le principe est assez simple. Lors du processus de congélation, les sels dissous sont naturellement éliminés lors de la formation initiale de cristaux de glace. Ce procédé de congélation sous vide pour le dessalement de l'eau entraîne tout d'abord, la congélation de l'eau salée, puis le lavement des cristaux et enfin faire fondre les cristaux pour obtenir de l'eau douce [41].

Il existe plusieurs procédés de congélation pour dessaler l'eau de mer, et un petit nombre d'usines ont été installées à cet effet au cours des 50 dernières années.

2.3.4.2. Le dessalement nucléaire

Il n'y a pas à proprement parler de dessalement « nucléaire ». On parle de dessalement nucléaire uniquement parce qu'à grande échelle, l'avantage économique du nucléaire pourrait permettre la production de grande quantité d'eau douce [41, 42].

2.3.4.3. La distillation membranaire

Comme son nom l'indique, le procédé consiste en l'association de la distillation et des membranes. Au cours du processus, l'eau salée est chauffée pour augmenter la production de vapeur et cette vapeur est exposée à une membrane qui laisse passer la vapeur d'eau mais non l'eau sous forme liquide. Une fois que la vapeur a traversé la membrane, elle est condensée sur une paroi froide pour produire de l'eau douce [41, 43].

2.4. Comparaison entre la qualité d'eau produite par les différents procédés

Selon le procédé utilisé l'eau produite peut avoir différentes qualités :

2.4.1. Qualité de l'eau obtenue par distillation

L'eau déminéralisée obtenue par distillation est très pure (de 5 à 30 mg/l). Pour la consommation humaine, cette salinité est même trop faible et il est nécessaire de l'augmenter aux environs de 300 mg/l par apport de sels minéraux. Cet apport peut être fait en mélangeant l'eau distillé avec des eaux saumâtres prétraitées ce qui permet [4, 33] :

- La valorisation des eaux saumâtres existantes.
- La diminution des coûts de dessalement par une augmentation de la production.

2.4.2. Qualité de l'eau obtenue par les procédés à membranes

2.4.2.1. Electrodialyse

Par électrodialyse, il est difficile du point de vue technique et du point de vue économique d'obtenir une eau déminéralisée ayant une salinité inférieure à 300 - 400 mg/l. Ce procédé convient donc principalement pour les usages domestiques [5, 44].

2.4.2.2. Osmose inverse

Dans le procédé d'osmose inverse, la salinité de l'eau produite dépend principalement de la sélectivité de la membrane. Dans le cas de l'eau de mer, on utilise en général des membranes ayant une sélectivité de 99% ce qui permet d'obtenir une eau aux environs de 400 mg/l à partir d'une eau de mer à 40g/l. Dans le cas des eaux saumâtres la sélectivité des membranes utilisées est plutôt d'environ 90% on obtient ainsi une eau de salinité comprise entre 100 et 500 mg/l lorsque la salinité de l'eau saumâtre varie entre 1 et 5 g/l [40].

2.5. Problèmes techniques rencontrés en dessalement

Les principaux problèmes que l'on rencontre dans le dessalement de l'eau mer et des eaux saumâtres sont des problèmes d'entartrage, des problèmes de colmatage des surfaces d'échange (fouling) :

2.5.1. L'entartrage

L'entartrage est un dépôt de sels minéraux qui a tendance à se former sur les surfaces d'échange. Compte tenu des ions présents dans les eaux salines (calcium, magnésium, bicarbonate, sulfate) ces dépôts sont constitués principalement par du carbonate de calcium, de l'hydroxyde de magnésium et du sulfate de calcium [45, 46].

Pour qu'il y ait dépôt de tartre sur une surface d'échange, deux conditions principales doivent être réunies [46] :

- Diminution de la solubilité des minéraux (sursaturation).
- Il faut ensuite que la vitesse de déposition soit suffisamment rapide, c'est l'aspect cinétique.

2.5.2. Problème de colmatage

Les eaux naturelles contiennent la plupart du temps des matières organiques en suspension qui ont tendance à se déposer sur les surfaces d'échange et à les colmater (biofouling). Il en résulte une augmentation de la résistance au transfert et une diminution de la capacité de production de l'installation [46].

2.6. Différents domaines d'application de l'eau de mer

Le dessalement des eaux est souvent utilisé à l'échelle industrielle, les domaines dans lesquels ce procédé est rencontré sont :

- Les boissons gazeuses ;
- Les produits pharmaceutiques ;
- Les eaux de table et les chaînes Hôtelière

2.7. Le dessalement en Algérie

Au cours des années 1950-1990, la consommation mondiale d'eau a triplé, tandis que la population de la planète augmentait de 2.3 milliards d'habitants [47].

2.7.1. Evolution du dessalement de l'eau de mer en Algérie

L'Algérie est l'un des pays qui possèdent des ressources hydriques limitées pour des raisons climatiques capricieuses, caractérisées par une pluviométrie irrégulière oscillant entre 100 et 600 mm/an et enregistrant un déficit hydrique estimé à 20 % durant les dix dernières années. Indépendamment des fuites dues à la vétusté des réseaux de distribution, deux faits majeurs se sont produits durant ces dernières décennies :

- Migration d'une population de plus en plus nombreuse vers le Nord,
- Développement de l'industrie et du tourisme côtiers.

Ces faits sont aggravés par une période exceptionnelle de sécheresse qui dure depuis une vingtaine d'années. Il faudrait donc un appoint à l'eau naturelle des barrages et des nappes

phréatiques. Cet appoint ne pourrait provenir que du dessalement de l'eau de mer dans un pays pourvu de 1200 km de côtes.

L'expérience Algérienne dans le dessalement remonte aux années 60, la première installation a été implantée à Hassi Messaoud pour le traitement des eaux saumâtres.

Au début des années 70, on avait prévu de réaliser une centrale électrique à Marsa El Hadjadj, près d'Arzew, pour alimenter une usine de dessalement de 80000m³/jour.

Quinze ans plus tard, la situation dans l'Oranie devenant critique, les responsables du secteurs se sont attelé à réanimer le projet du dessalement d'Arzew [47, 48]. La technique de dessalement de l'eau de mer a fait ses preuves dans le monde ; en Algérie, plusieurs facteurs favorisent le recours à cette technique :

- L'Algérie dispose d'un littoral de 1200 km ;
- L'utilisation de l'eau de mer qui est une ressource pratiquement non polluée et inépuisable ;
- La population ainsi que l'industrie à grande consommation d'eau se trouvent à proximité de la mer ;
- Le domaine du dessalement de l'eau de mer a connu ces dernières années une avancée technologique remarquable grâce au développement de différents procédés ;
- La disponibilité de la ressource énergétique ou la combinaison de sa production [48]

2.7.2. Différentes stations de dessalement en Algérie

Les résultats du dessalement de l'eau de mer en Algérie restent peu satisfaisants puisque le taux de production d'eau dessalée est de 1% par rapport à la production mondiale. Plusieurs efforts sont consentis par l'état pour la réalisation des infrastructures et grands projets ; d'ailleurs plusieurs actions sont en cours dans cette option, on compte ceux citées dans le tableau 2.1 [48] :

Tableau 2.1 : Les différentes stations de dessalement d'eau de mer en Algérie [48].

N°	Willaya	Site commune	Capacité m ³ /j	Population à desservir	Programme
1	Tlemcen	Ghazaouet	100000	666.660	2006-2008
2	Oran	Oran-Ouest	100000	666.660	2004-2006
3	Oran	Oran-Est	100000	666.660	2005-2007
4	Chlef	Tenés	50000	333.330	2008-2010
5	Alger	Alger-Alger	100000	666.660	2008-2010
6	Alger	Hamma	200000	1.333.320	2004-2016
7	Alger	Alger-Est	100000	666.666	2008-2010
8	Bejaâ	Bejaâ	50000	333.330	2015-2017
9	Jijel	Jijel	50000	333.330	2015-2017
10	Skikda	Skikda	100000	666.660	2015-2017
11	Annaba	Annaba	100000	666.660	2017-2019
12	El-Taref	El-Taref	25000	166.660	2017-2019
Total	12 Stations		1075000	7166590	

2.8. Les usines de dessalement de l'eau de mer en Méditerranée et leur répartition géographique

Au cours des trente dernières années, le dessalement de l'eau de mer s'est développé avec des changements intervenus dans le type du procédé utilisé et la catégorie d'utilisateurs.

Le dessalement de l'eau de mer est une activité en essor constant en Méditerranée [41]

La capacité totale des usines de dessalement de l'eau de mer dans chaque pays méditerranéen est consignée dans le tableau 2.2. L'Espagne possède la plus forte capacité totale, soit 33.18 % de la capacité totale de la région.

Tableau 2.2 : Capacités de production totale (m³/jour) des usines de dessalement de mer en service dans chaque pays à la fin de 1999 [41].

Pays	Total	%du total
ALGERIE	100739	5.15
CHYPRE	46561	2.38
EGYPTE	20860	1.07
GRECE	21840	1.12
ISRAEL	17032	0.87
ITALIE	353990	18.10
LIBAN	15190	0.78
LIBYE	589604	30.15
MALTE	123868	6.33
MAROC	14802	0.76
ESPAGNE	648980	33.18
TUNISIE	2220	0.11
TOTAL	1955686	100

La principale technique de dessalement appliquée en Espagne est l'osmose inverse.

En ce qui concerne les techniques adoptées, la Libye présente des singularités. La plupart de l'eau dessalée produite provient d'usines de distillation MSF [41]

En Tunisie, le dessalement est une pratique récente et se limite à deux petites usines, l'osmose inverse et distillation par compression de vapeur [41]

En Grèce, le dessalement de l'eau de mer se limite à quelques usines et centrales, alors que de très petites unités, principalement par compression de vapeur. Sur la façade méditerranéenne du Maroc, il n'y a que deux usines MSF (distillation par détente à étages multiples) et l'osmose inverse [41]

CHAPITRE 3

PRETRAITEMENT PAR ADSORPTION SUR ARGILE

3.1. Introduction

Le prétraitement de l'eau de mer a une importance prédominante tant en ce qui concerne la qualité physico-chimique et microbiologique de l'eau obtenue en fin de chaîne, qu'en ce qui concerne la longévité des membranes. Le prétraitement doit donc faire l'objet d'une étude sérieuse [40]. Dans ce contexte, beaucoup de travaux ont utilisé les adsorbants industriels comme un moyen de prétraitement à savoir le charbon actif [49] qui a marquée des efficacités importantes en parallèle d'autres travaux [50, 51] se sont intéressés au développement d'une nouvelle matrice adsorbante (argile pontée mixte) qui peut concurrencer le charbon actif par ses propriétés adsorptionnelle et ses efficacités dans le domaine du traitement de la matières organique et les colorants.

3.2. Définition

L'adsorption est un processus de séparation où certains composés de la phase fluide sont transférées à la surface d'un adsorbant solide [52, 53]. Ces composés ont tendance naturelle à s'accumuler à la surface du support, parfois sous forme d'une mono couche moléculaire ou en couche multiples [52, 53]. L'adsorption des solutés sur un support solide peut être classées en deux grandes catégories [54] :

3.2.1. La physisorption

Entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée il peut exister des énergies d'attraction basées sur un système de force électrostatique de VAN DER WALLS englobant des formes distinctes d'interactions.

- Les interactions entre deux dipôles permanents (force de Keesom)

- Les interactions entre un dipôle induit (force de Debye)
- Les forces de dispersion (force de London)

Généralement la valeur de l'énergie de ce type d'adsorption est située dans une gamme comprise entre 0 et 40 kJ/mole [54].

3.2.2. La chimisorption

Ce type d'adsorption se traduit par la formation d'une liaison covalente entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. Ces interactions peuvent avoir lieu lorsque le matériau possède des fonctions de surface. Ces liaisons sont de plus forte énergie, supérieure ou égale à 40 kJ/mol [54].

3.3. Cinétique d'adsorption et mécanisme mise en jeu

La cinétique proprement dite n'est pas encore décrite de façon satisfaisante par les équations. L'adsorption est un phénomène de surface qui est souvent utilisée pour décrire le transport du solvant dans le fluide, le transfert dans le solide et l'interaction soluté-solide. Lorsque la molécule vient s'adsorber sur un solide poreux, l'ensemble du phénomène peut se diviser en plusieurs étapes dont chacune est représentée par une cinétique propre [55]

1. Une diffusion externe : C'est le transfert du soluté de la phase liquide à la surface externe du solide.
2. Une diffusion interne : Qui a lieu dans la phase liquide remplissant les pores.
3. Une réaction de surface
4. Une migration en surface : Qui traduit une diffusion dans la phase adsorbée.

La seconde étape est évidemment la plus lente et ne peut être accélérée artificiellement. [53]

En général, le phénomène d'adsorption est considéré comme très rapide et la vitesse d'adsorption des micros polluants organiques qui sont très volumineux par les charbons actifs qui sont mésopores est limitée par l'étape de diffusion interne a cause de la taille des ces polluants [56].

3.4. Modèles d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques ou empiriques sont utilisés pour décrire l'adsorption d'un soluté en phase liquide ou gazeuse sur un matériau solide. La représentation la plus utilisé est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre

les concentrations de soluté et l'adsorbat [57]. De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre adsorbat et adsorbant ; il s'agit de relation non cinétique appelées isothermes. En pratique, une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance ; elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas décrit par toutes les formules les plus connues [58]. Les relations les plus utilisées sont :

3.4.1. Modèle de Langmuir (1918)

C'est un modèle conceptuel ; il est supposé que les molécules adsorbées forment une monocouche [54].

De plus l'isotherme de Langmuir, est considérée comme fondamentale dans l'étude théorique de l'adsorption [59]

La théorie de Langmuir implique [54] :

- L'existence de sites définis d'adsorption
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles
- L'adsorption d'une et une seule entité par site.
- L'isoaffinité des sites vis-à-vis des molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est de forme [60] :

$$Q_a = \left(\frac{Q_\infty \cdot K \cdot C_f}{1 + K \cdot C_f} \right) \quad \text{Eq.3.1}$$

Q_a : Quantité adsorbée expérimentale par unité de masse (mg/g)

Q_∞ : Quantité maximale d'adsorption mg/g après extrapolation

K : Constante d'équilibre de l'adsorption l/mg

C_f : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide mg/l

L'équation permettant de calculer les quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles après l'équilibre est la suivante :

$$Q_a = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad \text{Eq.3.2}$$

Q_a : Quantité adsorbée (mg/g)

C_0 : Concentration initiale du soluté dans la phase liquide (mg/l)

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

V : Volume de la solution

m : Masse de l'adsorbant (g)

3.4.2. Modèle de Freundlich (1926)

Ce modèle concerne l'adsorption en monocouche et sans interaction [60, 61]

Ce modèle repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q_a = K.C_f^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq.3.3}$$

Q_a : Quantité adsorbée mg/g

K : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité

$\frac{1}{n}$: Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

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

3.4.3. Modèle de BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Ce modèle est plus récent, il admet la formation de multicouches d'adsorbant et rend compte du phénomène de saturation. Il sert aussi à déterminer les surfaces d'adsorption pour divers produits notamment l'azote gazeux à 77 °C et les hydrocarbures. Cette isotherme a été proposée en 1938 [62]. L'isotherme de BET a peu d'application en phase aqueuse

La BET a abouti à la relation suivante :

$$\frac{P}{[V(P - P_0)]} = \left(\frac{1}{(C \times V_m)} + \frac{(C - 1)}{C \times V_m} \right) \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq.3.4}$$

V : Le volume d'adsorbant fixé à la pression en cm^3 dans les conditions normales de température et de pression par gramme (22440 cm^3 (T.P.N)= 1 mole).

V_m : Volume de la monocouche des molécules adsorbées en ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) dans les conditions normales de température et de pression

P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz (mm Hg)

P : Pression du gaz

C : Constante liée aux énergies d'adsorption.

3.4.4. Modèle d' Elovitch

Le modèle d'Elovitch est de nature cinétique. Ce modèle diffère de celle de Langmuir par une évolution du phénomène d'adsorption qui peut s'effectuer dans ce cas en couches multiples par chimisorption. La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation suivante [57].

$$C_f = \frac{1}{K} \cdot \left(\frac{Q_a}{Q_m} \right) \exp \left(- \frac{Q_a}{Q_m} \right) \quad \text{Eq.3.5}$$

K : Constante de l'équilibre d'adsorption

C_f : La concentration résiduelle du soluté à l'équilibre

Q_a : Quantité adsorbée du solide (mg/g)

Q_m : Quantité maximale d'adsorption du solide (mg/l)

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln \frac{Q_a}{C_f} = \ln(K \cdot Q_m) - Q_a \left(\frac{1}{Q_m} \right) \quad \text{Eq.3.6}$$

3.4.5. Modèle de Langmuir-Freundlich

Ce modèle a été utilisé pour la première fois pour l'adsorption du benzène et du toluène en phase aqueuse sur charbon actif [63]

Il a comme expression [63] :

$$Q_a = \left(\frac{b \cdot Q_m \cdot C_f^{\frac{1}{n}}}{\left(1 + b \cdot C_f^{\frac{1}{n}} \right)} \right) \quad \text{Eq.3.7}$$

Q_a : Quantité adsorbée mg/g

Q_m : Quantité maximale d'adsorption (mg/g)

b (l/mg), n : deux paramètres du modèle.

C_f : Concentration finale (résiduelle) de soluté à l'équilibre (mg/l).

3.4.6. Modèle de Prausnitz-Radke (1972)

Ce modèle est utilisé pour déterminer l'adsorption de l'acétone, de p-cresol,

de p-chlorophenol, de 2-propanol et de propionitrile sur le charbon actif [63]

$$Q_a = \frac{(a.C_f . b.C_f^B)}{(b.C_f^B + a.C_f)} \quad \text{Eq.3.8}$$

Q_a : Quantité adsorbée mg/g.

C_f : Concentration résiduelle de soluté à l'équilibre (mg/l).

a : Constante du modèle (1/g)

b : Constante du modèle (1/mg)

B : Exposant du modèle varie de 0 à 1.

3.4.7. Modèle de Redlich-Peterson (1959)

C'est un modèle qui a été utilisé pour modéliser l'adsorption de phénol à partir d'une solution aqueuse sur une résine Amberlite XAD-8 [63]

Le modèle de Redlich-Peterson a trois paramètres a, b et B formalisés par :

$$Q_a = \frac{(a.C_f)}{(1 + b.C_f^B)} \quad \text{Eq.3.9}$$

Q_a : Quantité adsorbée du soluté (mole/kg).

C_f : Concentration finale du soluté à l'équilibre (mole/m³)

a (m³/kg), b (m³/mole).

B : Exposant compris entre 0 et 1.

3.5. Principaux adsorbants

Les principaux adsorbants utilisés à l'état actuel sont les suivants :

3.5.1. Les adsorbants industriels

Les charbons actifs ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique, que dans l'activité industrielle de l'homme, parmi ceux-ci les charbons actifs à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la décoloration des sucres, la récupération de solvant volatile, la fixation de colorant, le traitement de gaz et surtout dans la purification des eaux des contaminants organiques industriels [53, 63]

Le charbon actif regroupe une large gamme de substance carbonée présentant une très grande porosité associée à une surface spécifique importante (500 m²/g -1500 m²/g) ; dont

leur capacité adsorptionnelle vis-à-vis de la matière organique naturelle dépend de plusieurs paramètres tel que le pH, la force ionique, la taille de la molécule adsorbée etc. [53,65, 66]. A coté de cet adsorbant industriel il existe d'autres qui sont peu appliqués à savoir le gel de silice et l'alumine de Bauxite activé.

3.5.2. Bentonite

La bentonite ou les argiles d'une manière générale sont également un excellent adsorbant dont les propriétés de rétention sont bien connues en bétail comme adjuvant dans l'alimentation , leur particularité réside dans leur haute teneur en montmorillonite, dont la surface est accessible à la plupart des molécules, ces adsorbants ont connu des applications variées ces dernières années [64].

3.5.2.1. Définition des argiles

Les argiles sont des minéraux à géométrie variable, constituées de feuillets qui glissent les uns sur les autres et se déforment comme des lames de ressort de voiture. Elles montrent une grande diversité d'organisation [67]. L'arrangement des feuillets, des particules et des agrégats détermine les propriétés physiques de ces matériaux, gonflement, dispersion, floculation et induise des variations de perméabilité considérable [68]

3.5.2.2. Classification des argiles

Les argiles sont classées suivant le nombre relatif de couches tétraédriques et octaédriques qui déterminent l'épaisseur du feuillet. Ainsi, on distingue trois grandes familles des minéraux argileux [68] :

a) Kaolinite

La Kaolinite est la famille des minéraux argileux à des couches d'épaisseur de 7 Å°, constituée d'une couche tétraédrique contenant du silicium associée à une couche octaédrique contenant de l'aluminium.

b) Chlorite

Cette classe appartient à la famille des minéraux argileux à 14 Å° de distance basale, chaque minéral est formé d'une couche octaédrique et deux couches tétraédriques

c) Montmorillonite

Ce type d'argile possède une distance basale de 10\AA avec une carcasse structurale à trois couches, chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique comprise entre de deux couches tétraédriques.

3.5.2.3. Argiles Montmorillonitiques

Cette classe est la composante principale de l'argile car elle représente 75 %, et est une roche tendre, friable très onctueuse au toucher de teinte blanchâtre grisâtre ou légèrement teintée de bleu [69].

a. Structure de la Montmorillonite

Les feuillets élémentaires de la Montmorillonite sont constitués d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques. La figure 3.1 montre la structure détaillée. Les sommets des octaèdres sont constitués de quatre atomes d'oxygène et de deux groupements hydroxyles reliés à l'atome central d'aluminium par des liaisons de coordinances [70]. Dans les tétraédriques, les atomes d'oxygène occupant les sommets sont reliés à l'atome central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons covalentes [70, 67]. Les feuillets du minéral sont séparés par des cations hydratés et les molécules d'eau orientées.

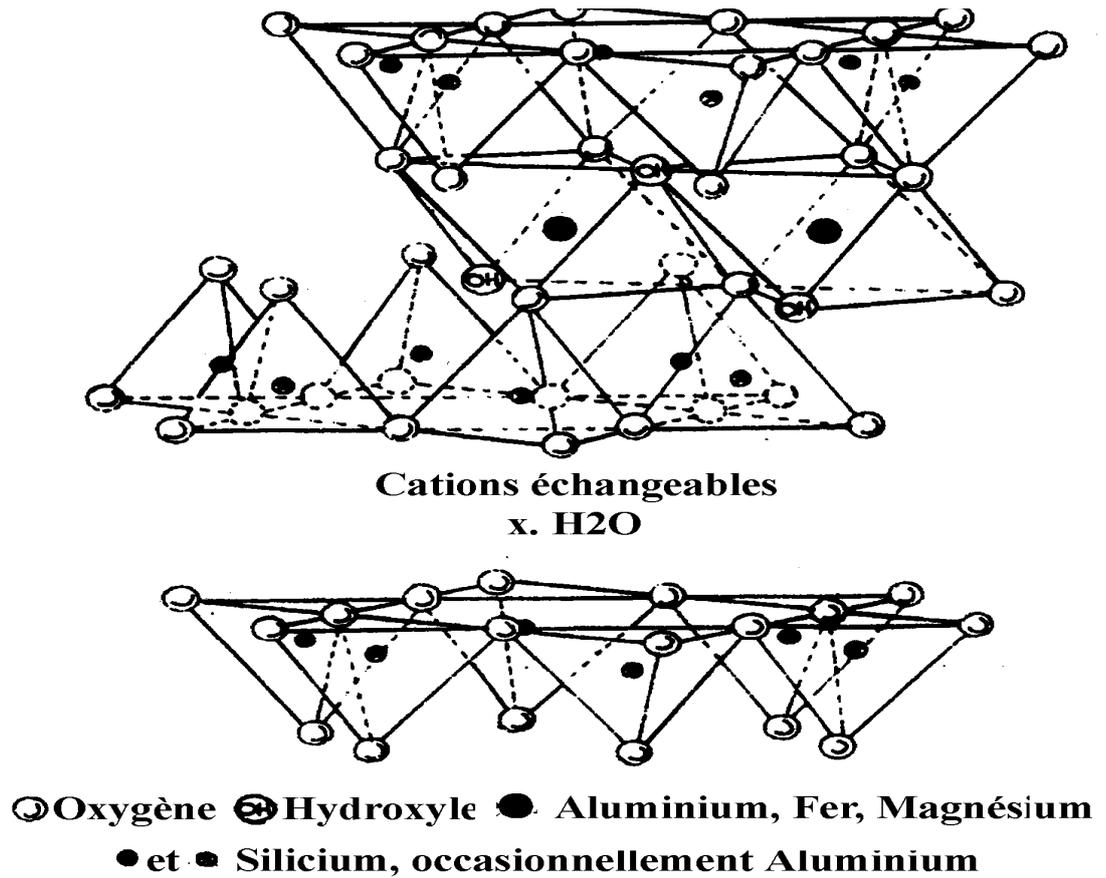


Figure 3.1 : Schéma de structure de la montmorillonite [70]

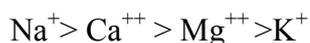
b. Propriété des argiles

Les argiles ont plusieurs propriétés qui peuvent être résumées comme suit :

- Capacité d'adsorption : Les argiles et en particulier la bentonite ont la propriété d'adsorber certains cations par échange ionique. L'une des propriétés la plus importante est la capacité d'adsorption des bentonites vis-à-vis des liquides ; cette propriété dépend essentiellement du type de liaison eau-argile [71].
- Hydratation et gonflement : Les argiles gonflantes sont des silicates lamellaires dont le comportement à l'égard de l'eau commandent les échanges cationiques, la distribution de l'eau interne et de l'eau externe. Dans le système argile-eau trois types d'eaux sont à distingués [72] :
 - L'eau interfolaire ou eau interne
 - L'eau lenticulaire, prise entre particules élémentaire dans des pores de 40Å d'épaisseur.
 - L'eau extérieure aux particules prises dans des pores de 500 à 1000Å

Les études effectuées sur l'activité de l'eau ont démontré que lorsque l'activité de l'eau diminue, l'état d'hydratation des cations échangeables diminue mais de façon spécifique pour chaque cation et pour chaque argile [73].

A partir des isothermes de déshydratation de sept argiles saturées chacune par l'un des quatre cations Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , obtenue par JOUANY et KHERES [72], il apparaît que les teneurs en eau obéissent à l'ordre suivant :



Le gonflement, correspond à la saturation des argiles par de l'eau de la solution ou se trouve l'argile cela peut être de l'eau salée ou de la saumure, ces phénomènes sont gouvernées par plusieurs paramètres à savoir la charge du feuillet et la nature de l'ion qui se trouve entre les feuillets [67]

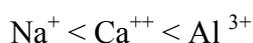
➤ Capacité d'échange cationique CEC : La capacité CEC est définie comme étant la quantité de cation qu'une argile est capable d'adsorber ou d'échanger. Elle est caractérisée par un taux de substitution des cations. L'échange cationique dans les minéraux argileux concerne les cations situés en position interfoliaire ou accrochés aux sites périphériques car ces cations sont solubles et accessibles et les réactions d'équilibre sont rapides [72]. L'unité de CEC est milliéquivalent /100g de produit.

- La capacité d'échange cationique des bentonites de M'zila est de 85 méq/100g [72]

- La capacité d'échange cationique des bentonites de Maghnia est 91 méq/100g [72]

D'après [73] ; la règle empirique présidant aux échanges est :

- A des concentrations aqueuses faibles et à des températures ordinaires le potentiel d'échange croît avec la valence de l'ion qui va être échangé



- A des concentrations aqueuses faibles, à des températures ordinaires et à valence constante, le potentiel d'échange croît avec le nombre atomique.



➤ Etat colloïdal des argiles : Les argiles humides ou en suspension aqueuse concentrées ont un aspect gluant lié à leur plasticité. Une bonne colloïdalité donne une suspension d'argile stable ; dans le cas contraire, les particules s'attirent et s'agglomèrent en formant des agrégats, il y a alors floculation. La théorie de la double couche a mis en évidence la

répartition des charges en respectant la stabilité du système. Dans la suspension argileuse, les ions positifs s'activent autour de la particule chargée négativement [75]

3.5.3. Les Argiles pontées

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets des polycations dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfollaire [76]. Ces argiles pontées sont synthétisées par l'échange ionique des cations interlamellaire Na^+ , K^+ et Ca^{++} avec des polymères hydroxydes métalliques cationiques. Après calcination, les matériaux résultants contiennent des piliers d'oxydes de métaux permettant d'écartés les feuillets argileux [53]. Les argiles pontées possèdent plusieurs propriétés intéressantes telle que la distance basale, des surfaces spécifiques importantes, et des diamètres de pore important. Les argiles pontées peuvent être classées, selon le polymère inséré en plusieurs classes [76] :

3.5.3.1. Les complexes inorgano-argileux

Les argiles inorgano-argileuses sont obtenues par intercalation des montmorillonites homoionisées par des polycations hydroxymétalliques, directement par échanges cationiques. Ces polycations sont synthétisés par l'hydrolyse d'un sel métallique par une base forte ou un acide fort selon la nature du métal choisi [76]. Actuellement les pontages les plus rencontrés sont :

a. Pontage par l'Aluminium

Ce pontage est facile à réaliser. A partir des études de MAES et al [77] sur l'intercalation de la montmorillonite-Na par Al, Zr, Ti et Fe, il apparaît que les meilleurs résultats sont obtenus avec des argiles pontées par l'Aluminium.

L'argile pontée ainsi obtenue présente une distribution homogène des piliers d'Al entre les feuillets argileux [77]

b. Pontage par le zirconium

Les argiles pontées par le Zirconium sont de plus grandes stabilités thermiques [78]. Pratiquement tous les travaux concernant la synthèse des argiles à piliers de Zirconium, ont employé une solution de chlorure de Zirconium. Récemment, il a été montré [79] que l'utilisation de l'acétate de Zr pour les pontages, a permis d'obtenir des matériaux de grande surface spécifique et de stabilité.

c. Pontage au titane

Les argiles pontées par le titane ont été étudiées pendant plusieurs années. L'hydrolyse de TiCl_4 en présence de HCl conduit à la formation de l'octamère $(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}^{+4}$, dont la polymérisation entraîne la formation de grandes molécules de taille non uniforme [80, 81, 82]. Une partie des particules TiO_2 ne peut pénétrer entre les feuillets et se dépose sur la surface externe de l'argile, ce qui crée des mésopores de même dimension que les particules concentrées [77].

3.5.3.2. Complexes inorgano-organo-argileux

Cette nouvelle génération d'argile présente un caractère très hydrophobe [76]. Ces complexes sont préparés par l'intercalation des Montmorillonites homoionisées par le sodium par des polyélectrolytes métalliques pour obtenir des matrices dites inorgano-métalliques. Un tensioactif est inséré par co-adsorption afin de conférer à ces matrices un caractère hydrophobe et organophile. En ce qui concerne l'hydrophobie des matrices COIM (complexe organo-inorgano métallique), elle s'explique par les différentes orientations des ions de tensioactif ainsi que les mécanismes de leur fixation. Ainsi, la majeure partie des ions de tensioactif, au pH de milieu s'adsorbe sous forme d'espèces neutres. Il se produit alors des interactions de types physiques qui mettent en jeu les forces de Van der Waal entre les chaînes hydrocarbonées hydrophobes et piliers métalliques interfoliaires qui assurent un grand espacement interlamellaire de la montmorillonite [83, 84]. Ce type d'argile est caractérisé par une surface spécifique faible ainsi qu'une distance basal faible.

La figure 2.2 illustre la façon dont le pontage est réalisé

3.5.3.3. Paramètres influençant le pontage

Plusieurs paramètres expérimentaux peuvent influencer le pontage des argiles, et cela selon le type de pontage désiré, parmi les paramètres les plus connus on cite : (la température, le temps de vieillissement de la solution pontante, le rapport de pontage, le pH ..etc

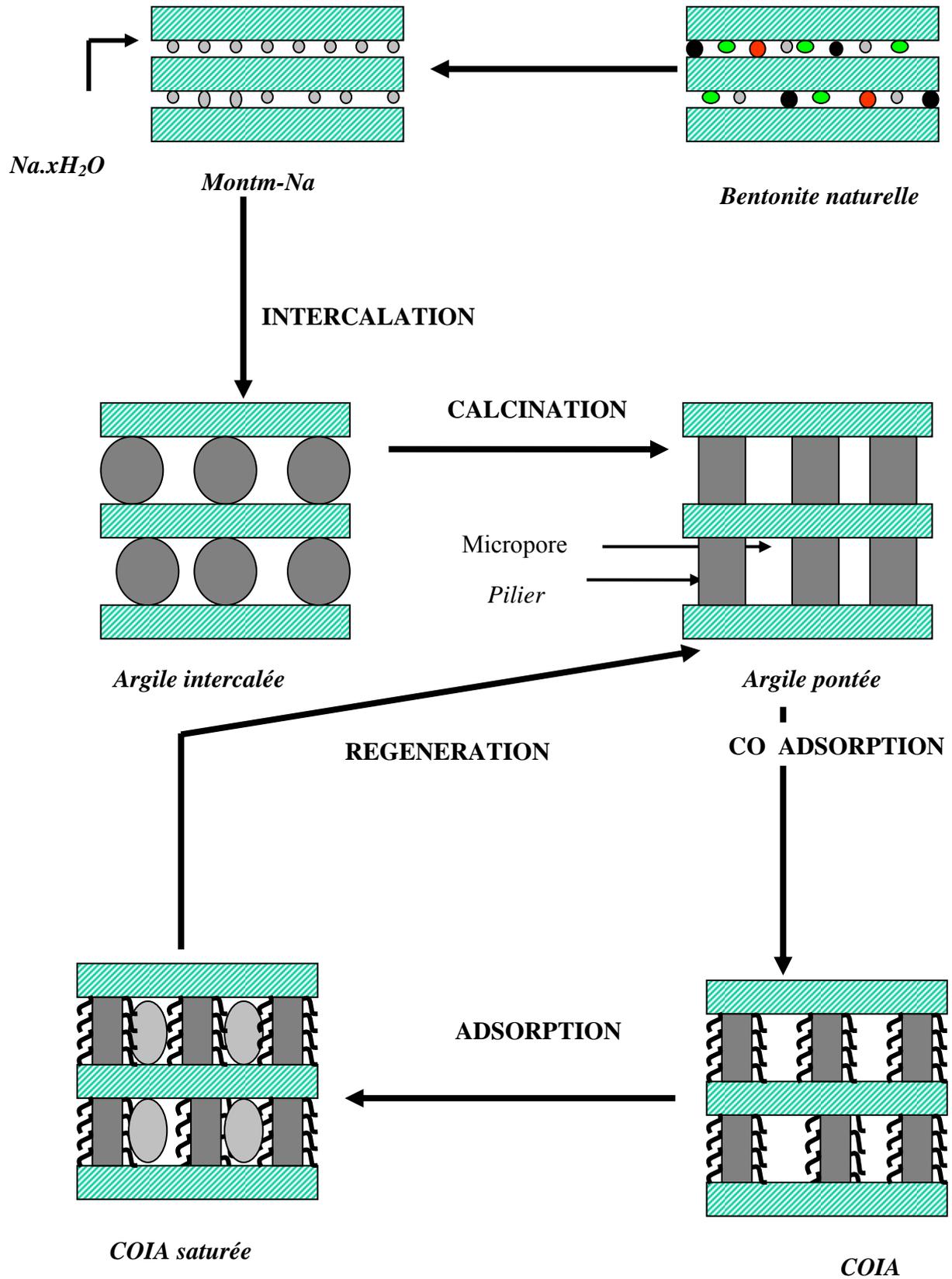


Figure 3.2 : Méthodes de préparation des argiles pontées [76].

3.5.4. Les tensioactifs

Les tensioactifs constituent l'une des plus grandes familles d'auxiliaires chimiques. Ils interviennent directement dans le domaine de fabrication des produits détergents et de nettoyage. La diversité de l'application des tensioactifs est liée à la structure et les propriétés physico-chimiques de ces derniers [85]

3.5.4.1. Définition et structure

Les tensioactifs sont des composés organiques formés de molécules amphiphiles, celles-ci sont constituées de deux parties [86] :

- Une tête hydrophile (groupement fonctionnel ionique ou polaire) présentant une grande affinité pour les solvants à forte constante diélectrique et en particulier pour l'eau et les milieux aqueux ;
- Une queue hydrophobe (ou lipophile) n'ayant d'affinité que pour les solvants non ou peu polaires. Cette partie consiste généralement en une chaîne aliphatique, saturée ou non

3.5.4.2. Classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont répartis en quatre grandes classes selon le caractère ionique de leur groupe hydrophile [87] :

a. Les tensioactifs anioniques

Les agents de surface anioniques qui s'ionisent en solution aqueuse donnant naissance à un anion organique tensioactif et à un cation de faible masse moléculaire.

b. Les tensioactifs cationiques

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour fournir des ions chargés positivement, responsable de l'activité de surface.

c. Les tensioactifs non ioniques

Les agents de surface non ionique sont des composés ne donnant pas naissance à des ions en solution aqueuse. Leur hydrophilie provient de la présence dans leurs molécules d'un nombre plus ou moins grand de groupements polaires du type éther ou alcool, ou carboxyle [88].

3.6. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption des matières organiques dépend de plusieurs paramètres qui sont :

3.6.1. La force ionique

L'adsorption des matières organiques naturelles est favorisée par l'augmentation de la force ionique due à la forte présence de cations divalents (Ca^{++} Mg^{++}).

Il est à noter que l'adsorption des acides humiques et acides fulviques sur charbon actif est plus prononcée en présence des ions Ca^{++} Mg^{++} . Ce résultat reste valable aussi pour les autres adsorbants [62, 89]

3.6.2. Le pH

Lorsque le pH de la solution de la matière organique diminue, la capacité d'adsorption des adsorbants (charbon actif) augmente, à cause de l'augmentation de la charge positive du charbon actif et de la dissociation des groupements fonctionnels de la matière organique [64, 91, 92]. À des pH élevés la charge de la matière organique est négative. Donc, l'adsorption est favorisée en milieu acide et défavorisée en milieu basique.

3.6.3. L'adsorbat

La quantité adsorbée est influencée par la nature chimique de l'adsorbat (polarité, polarisabilité, hydrophobie...), plus la molécule adsorbée est polaire plus elle est fortement liée sur une surface polaire. De même la géométrie influence aussi sur l'adsorption (taille de la molécule à adsorber). Lors de l'adsorption compétitive de macromolécules chimiquement homogènes ou de différentes fractions d'une substance humique, l'effet de la taille moléculaire prédomine. D'autre part, la taille de la macromolécule peut avoir un effet négatif sur l'adsorption interne de l'adsorbant si ce dernier possède une porosité plus faible que la taille de la macromolécule, on observe dans ce cas alors une adsorption externe [92]

3.6.4. La concentration

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables, car l'adsorption est plus intense pour une concentration initiale plus élevée [93].

3.6.5. L'adsorbant

Les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange ainsi que les propriétés de l'adsorbant utilisé à savoir (l'aire spécifique, porosité). [94]

Dans la pratique le charbon actif est considéré comme un adsorbant qui est fréquemment utilisée pour retenir les composés relativement hydrophobes [94].

CHAPITRE 4

ETUDE EXPERIMENTALE

4.1. Introduction

L'objectif fondamental de cette étude est la mise en oeuvre d'un procédé innovant du prétraitement de l'eau de mer en vue d'une application au traitement par osmose inverse en utilisant une bentonite Algérienne (Maghnia) comme adsorbant. La modification de la montmorillonite par pontage mixte contribue-t-elle à un intérêt dans le traitement des eaux à forte salinité ?

Dans ce contexte la démarche suivie pour aboutir à l'objectif désiré se résume comme suit :

➤ Une première partie: qui consiste la préparation des matrices adsorbantes, en purifiant la bentonite brute afin d'obtenir la Montmorillonite homoionisée par le sodium symbolisée dans la suite de notre travail par Mont-Na. Cette structure est ensuite modifiée, en intercalant des polycations hydrométalliques à base d'Al dans le volume interfoliaire, afin d'espacer le plus possible les feuillets de la montmorillonite. Enfin un tensioactif cationique est fixé par co-adsorption pour conférer à cette structure montmorillonitique un caractère hydrophobe et organophile. La matrice obtenue est symbolisée par Mont-Al₁₃-CTAB.

Pour évaluer la qualité des différents adsorbants préparés une série d'analyse à savoir IR, PCZ, Zétamétrie est effectuée.

➤ Une deuxième partie: Ayant pour but le suivi des cinétiques d'adsorption sur chacun des adsorbants (Mont-Na, Mont-Al₁₃, Mont-Al₁₃-CTAB) et la détermination des isothermes d'adsorption.

Afin d'apprécier les performances de la Mont-Na, une étude comparative utilisant une argile commerciale (Mont-K10) a été effectuée parallèlement. Cette argile commerciale possède une surface spécifique de 200m²/g et une valeur du pH égale à 3

4.2. Méthodes et techniques expérimentales

4.2.1. Préparation et synthèse des réactifs

4.2.1.1. L'eau de mer synthétique

L'eau de mer synthétique utilisée est synthétisée de telle manière que sa composition soit analogue à l'eau de mer de la station de Ain benian.

Sa mise en oeuvre a nécessité les réactifs suivants :

- Chlorure de sodium Na Cl
- Chlorure de calcium Ca Cl₂
- Chlorure de Magnésium Mg Cl₂
- Sulfate de sodium Na₂ SO₄
- Les acides humiques type Accros (USA).

La composition de l'eau de mer synthétique est présentée dans le tableau 4.1 :

Tableau 4.1 : Composition de l'eau de mer synthétique.

Cations	Quantité meq/l	Anions	Quantité meq/l
Na ⁺	500.86	Cl ⁻	596.05
Mg ⁺⁺	131.68	SO ₄ ⁻²	58.33
Ca ⁺⁺	22.3	-	-
Total	654.84	Total	654.38
Acide humique	5 mg/l		

Salinité = 37.52g/l.

Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer synthétique sont consignées dans le tableau 4.2

Tableau 4.2 : Caractérisations physico-chimiques de l'eau de mer

Caractéristiques	Valeurs
pH	8.15
Conductivité mS/cm	56
Turbidité NTU	4.5
Température °C	20
Densité g/l	1200
Salinité (g/l)	37.52

4.2.1.2. Les acides humiques

Les acides humiques utilisés sont des produits commerciaux, fournis par la société Across (USA). Ces composés se présentent sous forme de poudre brune.

Une solution concentrée de 1 g/l est préparée régulièrement en dissolvant 1g d'acide humique dans 62.5 ml de Na OH (2 N), puis complétée jusqu'à 1 l avec de l'eau distillé. Cette solution est agitée pendant 48 h, pour être ensuite conserver à une température de 4 °C à l'abri de la lumière. A partir de cette solution, une dilution par de l'eau distillée à permis de préparer une solution de 5mg/l.

4.2.1.3. La synthèse de l'adsorbant

La bentonite brute utilisée, est extraite du gisement de Roussel de Maghnia Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le tableau 4.3. [69, 84].

Tableau 4.3 : Composition chimique de la bentonite brute (Roussel) [69, 84]

Composition	SiO ₂	FeO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	AS	Al ₂ O ₃	PAF 900°C
%	69.4	1.17	1.1	0.5	0.8	0.2	0.05	14.67	11

Dans le but d'éliminer les impuretés (Quartz, Calcite), de la bentonite brute, et de la rendre homoionique par le Na nous avons procédé à une purification qui est réalisée selon la procédure suivante [69, 84]

1-Disperser une masse de 500g de bentonite brute dans 5 l d'eau distillée, laisser agiter pendant 8 h jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

2- Après une décantation prolongée de 8 h ; l'eau surnageante est évacuée et est remplacée par une solution de chlorure de sodium (1N), l'opération est répétée 5 fois, sous agitation de 4 h cela pour rendre la bentonite homoionique sodique qu'on symbolise par Mont-Na ; cette étape est suivie par un lavage successif avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès de chlorure dans la suspension, chaque lavage s'effectue après une agitation de 4 h et une décantation de 24 h.

3-Après les opérations de lavage, la suspension montmorillonitique obtenue est mise dans des éprouvette de 2 l laissée décanter pendant 8 h. Les prélèvements de la fraction inférieure à 2 µm, a été faite à une profondeur de 10cm de la surface libre avec la pipette de « ROBINSON-Kohn », jusqu'à l'épuisement de toute la quantité de la montmorillonite ; chaque prélèvement est destiné à une centrifugation avec une centrifugeuse type «MWL T62 » pour ne récupérer que la fraction montmorillonitique.

4- Une étape de dialyse est effectuée pour éliminer les sels résiduels, la montmorillonite centrifugée est mise dans des sacs perméables immergés dans des béciers remplis avec de

l'eau distillée, l'eau d'immersion est changée chaque 24 h jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

5 -La montmorillonite obtenue après dialyse est séchée modérément dans une étuve à 40°C pendant 3 jours.

4.2.1.4. La solution pontante de polychlorure basique d'Aluminium (PCBA)

Les conditions opératoires de réalisation de cette solution pontante ont été optimisées par les travaux de Khalaf et al [84].Le procédé est le suivant :

Les polymères basiques d'aluminium de formule $[Al_13O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$ sont synthétisés par un procédé de dosage d'une solution de chlorure d'aluminium 0.5 M $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par une solution d'hydroxyde de sodium 0.225 M avec un débit de 1.5 ml/min. Le rapport molaire entre NaOH et $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ est de 2 mmoles par mole d'Al, l'homogénéisation de cette solution s'effectue sous une agitation violente, le temps de vieillissement de cette solution est de 48 h.

4.2.1.5. La synthèse de la Montmorillonite pontée par l'aluminium Mont- Al_{13}

Les conditions et les procédures de synthèse de cette solution ont été optimisé par [69, 84], et la procédure est le suivant :

- La solution de PCBA préparée antérieurement
- Les suspensions montmorillonitiques préparée avant pontage est de 0.5%.
- Le rapport $R = PCBA/Mont-Na = 2$ mmoles/g.

Une quantité de Mont-Na est dispersée dans de l'eau distillée pour avoir une suspension de 0,5%. Cette dernière est titrée sous agitation violente par un volume calculé de PCBA âgée de 48 h. En respectant le rapport R, le dosage a été assuré à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit 2,4 ml/min. La concentration de Al dans la solution finale est de 0,1 mole /l. La solution ainsi obtenue subira une décantation, une filtration, un lavage répété à l'eau distillée et encore un séchage dans une étuve à 40°C pendant 72h.

4.2.1.6. La synthèse des complexes organo-inorgano-montmorillonites COIM

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la préparation de la Mont-Al₁₃ par un tensioactif cationique qui est le bromure de cétyle triméthyl ammonium (CTAB) de formule chimique CH₃ (CH₂)₁₅-N (CH₃)₃⁺, Br⁻ et de masse molaire M= 363.9 g/mole avec une concentration micellaire critique de 0.89.10⁻³ mole/l [76].

La solution de CTAB est préparée en dissolvant 2g de CTAB solide dans 1 l d'eau distillée. Le pontage mixte s'effectue dans les conditions suivantes [69] ;

- R=Mont-Al₁₃/CTAB = 1 mmole/l
- Suspension de Mont-Al₁₃ de 0.5 % ; titrée par une solution de CTAB à un débit de 8.1 ml/min.

A la fin du titrage la suspension est agitée pendant 3 h ; puis filtrée enfin des lavages successifs à l'eau distillée sont effectués pour éliminer l'excès du tensioactif.

4.2.2. Caractérisation de la bentonite

Des caractérisations ont été effectuées sur les différentes argiles pontées (Mont-Na, Mont-K10, Mont-Al₁₃, Mont-Al₁₃-CTAB), les caractérisations réalisées sont les suivantes :

4.2.2.1.L'analyse par Infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre « SCHIMADZU IPRIR THYS 2 », sur une gamme 400-4000 cm⁻¹ Avec une résolution 8 Les échantillons de (Mont-Na, Mont-K10, Mont-Al₁₃, Mont-Al₁₃-CTAB) sont préparés à base de KBr, en formant des pastilles. Les résultats sont présentés sur les figures 5.1 à 5.6.

4.2.2.2.Le Zétamétrie

Le potentiel électrocinétique Ψ est le potentiel existant au niveau du plan d'écoulement d'une particule chargée lorsque celle-ci est placée dans un champ électrique selon qu'elle soit chargée positivement ou négativement. La connaissance du potentiel Zêta permet d'apprécier le potentiel de surface. La mesure du potentiel Zêta s'effectue par électrophorèse. Ce type de mesure nécessite des échantillons très limpides obtenus par dilution des phases aqueuses. [95]

Cette analyse est effectuée à l'aide d'un « Zétasizer 2000 » de marque MALVERN, piloté par microordinateur.

4.2.2.3. Le point de charge nulle ou titrage massique (PZC)

Des suspensions d'argile sont ajoutées à 40 ml de chlorure de sodium (NaCl) de 0.1M. Après 24h d'agitation, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH mètre de type inolab équipé d'une électrode en verre. Après chaque mesure, une masse de 0.1g d'argile est ajoutée jusqu'à la stabilité du pH du surnageant.

4.2.3. Les méthodes d'analyse

Les différentes analyses effectuées au cours des essais expérimentaux sont les suivantes :

4.2.3.1. La mesure de l'absorbance

L'absorbance de la matière organique (acide humique) contenue dans l'eau de mer synthétique est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre de type « SCHIMADZU 1601 », avec une cuve de 1cm, à une longueur d'onde de 254 nm [96]
Les pourcentages de réduction de l'acide humique sont calculés à partir de la relation suivante :

$$R = \left(\frac{Ab_{in} - Ab_f}{Ab_{in}} \right) \times 100 \quad \text{Eq 4.1}$$

Ab_{in} : Absorbance initiale de la solution d'acide humique

Ab_f : Absorbance finale de la solution d'acide humique.

Les résultats issus de cette analyse sont présentés dans les tableaux d'appendice C.

4.2.3.2. La mesure de la turbidité

La turbidité est mesurée par un turbidimètre de type modèle Turb 550 Avec une précision de 1%.

4.2.3.3. La mesure de la conductivité

La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre de type « HANNA, EC215 » avec une précision de 1%. La minéralisation est une propriété déterminée à partir de la conductivité en prenant un coefficient de correction en considération.

4.2.4. Les méthodes expérimentales

4.2.4.1. La cinétique d'adsorption

Les essais d'adsorption de l'acide humique contenu dans l'eau de mer sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un secoueur de type « MLW » sur le quel sont placés plusieurs erlenmeyer de 300ml

Les cinétiques d'adsorption permettant de déterminer les temps d'équilibre sont effectuées avec une suspension qui contient 100ml d'eau de mer synthétique contenant 5mg/l d'acide humique préalablement préparée et une masse d'adsorbant de 0.1 g. Le pH considéré varie de 3 à 9. Le pH est ajusté par l'acide chlorhydrique (0.1N) et de l'hydroxyde de sodium (0.1N). A des intervalles de temps qui varient entre [1/2h et 24h], des prélèvements sont effectués et filtrés sur des membranes de 0.45 μ m. Des mesures de l'absorbance UV à 254 nm, de la turbidité, de la conductivité et du pH final sont effectués pour chaque prélèvement.

4.2.4.2. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions sont ensuite construites après une durée correspondant au temps nécessaire pour atteindre un équilibre apparent, en utilisant des masses d'adsorbant qui varient entre 0.1g à 2g. Le mode opératoire suivi, consiste à mettre 100ml de l'eau de mer synthétique dopée avec 5 mg/l d'acide humique dans des erlenmeyer de 300ml, ensuite on ajoute une masse d'adsorbant dans chaque erlenmeyer, le pH de la solution est ajusté par l'ajout de NaOH ou HCl. Les solutions ainsi obtenues sont placées sur le secoueur pendant le temps d'équilibre préalablement déterminé. Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur une membrane de 0.45 μ m. Des mesures de l'absorbance UV à 254 nm, de la turbidité, de la conductivité, du pH final ont été réalisées. Les concentrations des acides humiques résiduelles à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnage établies à différents pH (Appendice B).

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'objectif de cette partie est la présentation des différents résultats avec une tentative de leurs interprétations.

5.1. Caractérisation des adsorbants préparés

La caractérisation des matériaux adsorbants se résume dans les analyses suivantes :

5.1.1. Analyse de l'infrarouge

Les spectres IR sont réalisés, pour une longueur d'onde comprise entre 500 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de $R= 8$.

Les figures 5.1 à 5.6 donnent les spectres des différentes matrices adsorbantes préparées.

Au regard des spectres IR des différents adsorbants préparés, il apparaît que les spectres présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques de la phase smectique avec des modifications apportées lors du pontage.

1. Les groupements OH

Les groupements OH sont caractérisés par les bandes suivantes :

- Les spectres montrent deux bandes d'absorptions situées entre 3300-3800 cm^{-1} , avec des épaulements à 3450 et 3625 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à $1\text{Al}^{+}+1\text{Mg}$ (3640) soit à 2Al (3620) [69, 97].

- Les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande 3410cm⁻¹.
- La bande centrée vers 1635 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O absorbées entre les feuillets. L'intensité du pic s'atténue et reste apparente pour l'argile pontée mixte et l'adsorbant Mont-K10.

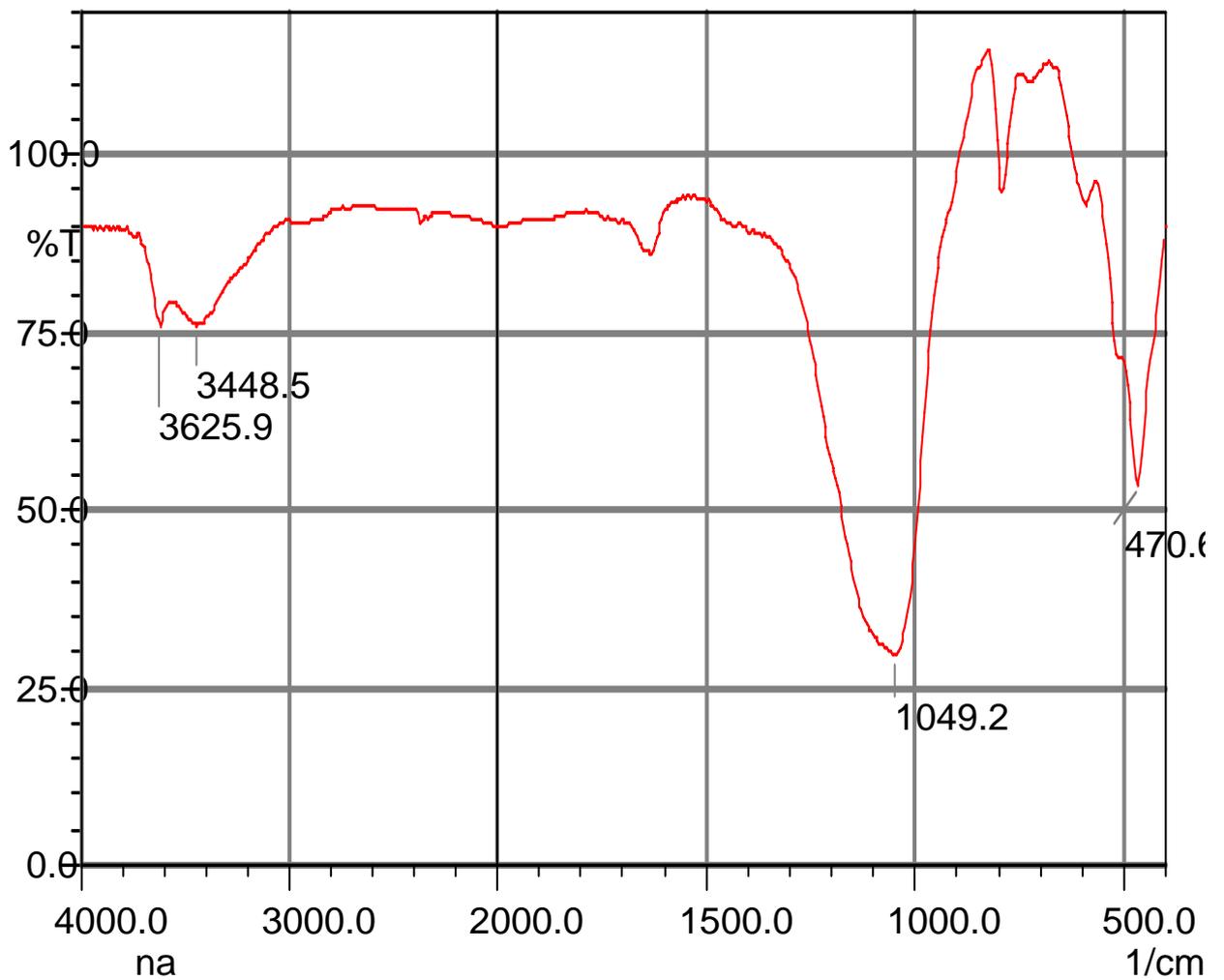
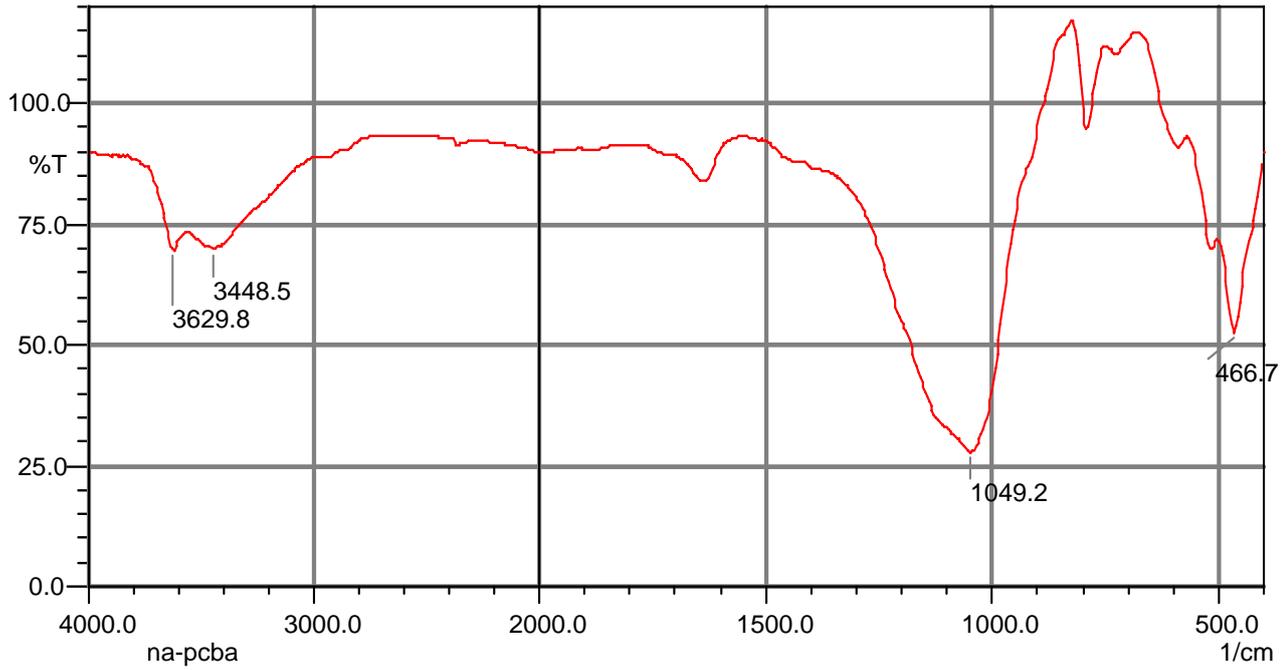
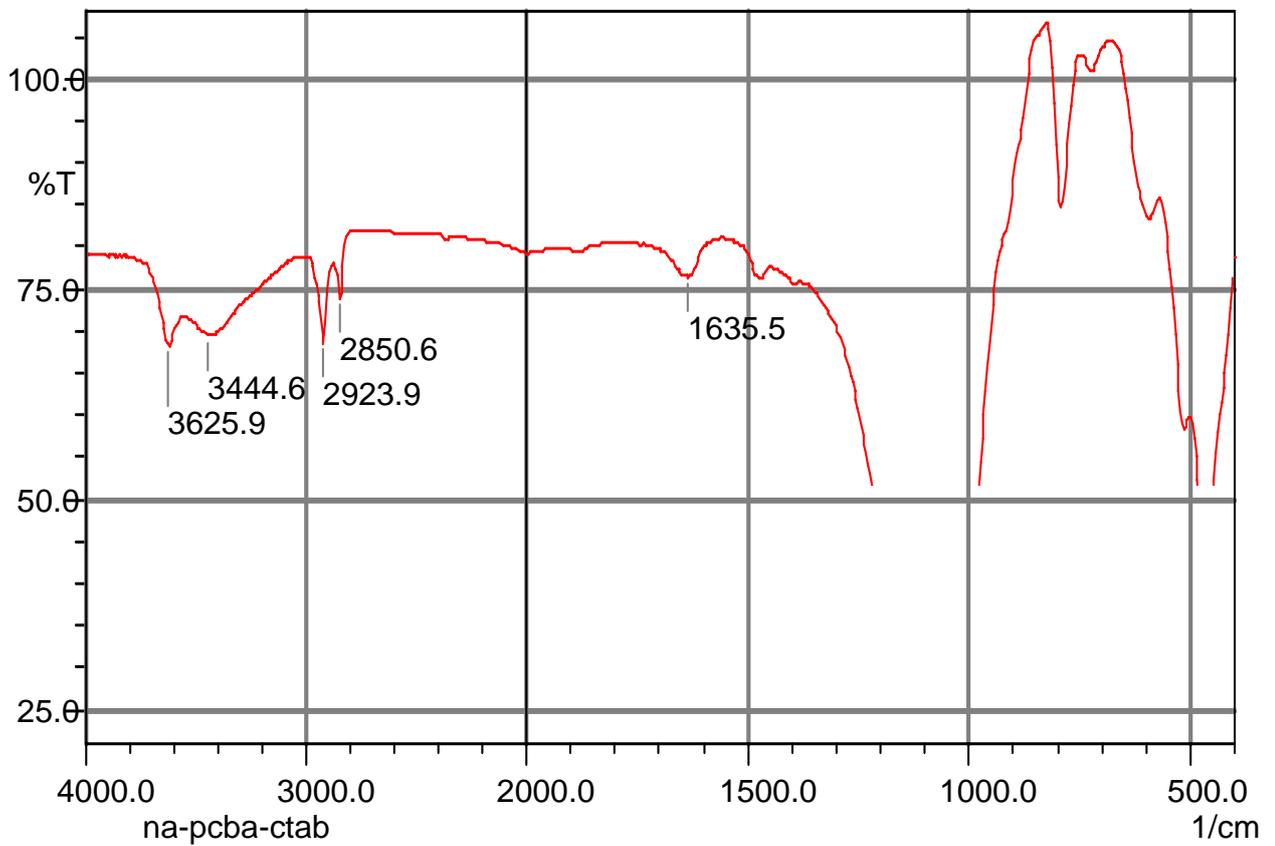


Figure 5.1 : Spectre IR de la matrice Mont-Na

Figure 5.2 : Spectre IR de la matrice Mont-Al₁₃ (cas de Na)Figure 5.3 : Spectre IR de la matrice Mont-Al₁₃-CTAB (cas de Na)

2. Les liaisons Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes suivantes :

- La bande intense située entre $850-1280\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1049.2 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O, dans le cas de la montmorillonite K10 cette bande est centrée vers 1045 cm^{-1} .
 - Les bandes situées à 525 et 468 cm^{-1} caractérisent respectivement les vibrations de déformation de Si-O-Al^{VI} (552 cm^{-1}) et Si-O-Mg^{IV} (468 cm^{-1}) en position octaédriques [97]
 - Les vibrations Mg-O et Mg-OH [97, 98] apparaissent entre 530 et 560 cm^{-1} . Elles sont confondues avec celles de Si-O et par conséquent difficiles à mettre en évidence.
- Pour le spectre d'absorption de l'argile pontée mixte (figure 5.3) nous observons l'apparition de nouvelles bandes d'absorption qui caractérisent le tensioactif cationique (CTAB) inséré dans le volume interfoliaire.
- La bande située vers 2850 cm^{-1} étalée entre $2790-3000\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de valence des liaisons CH₂-CH₃
 - La bande située vers 2923.9 cm^{-1} est due aux vibrations de valence des groupes CH₃-N

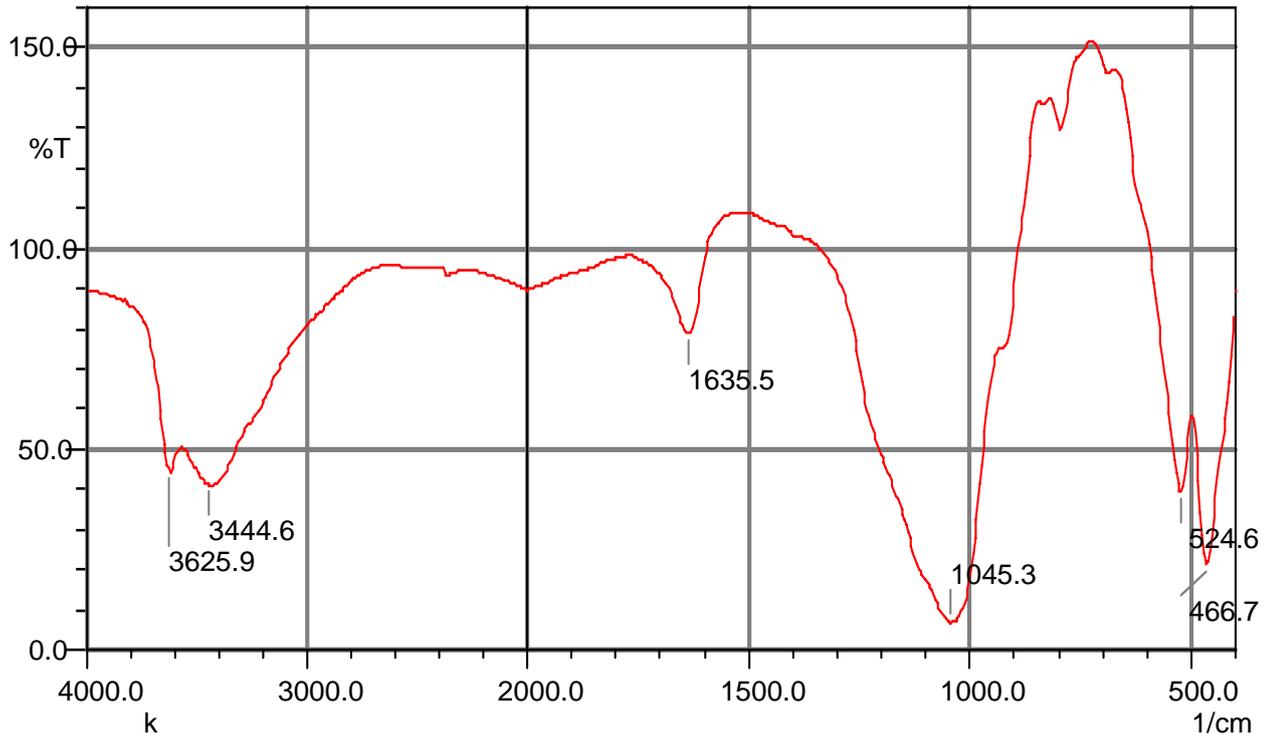


Figure 5.4 : Spectre IR de la matrice Mont-K10

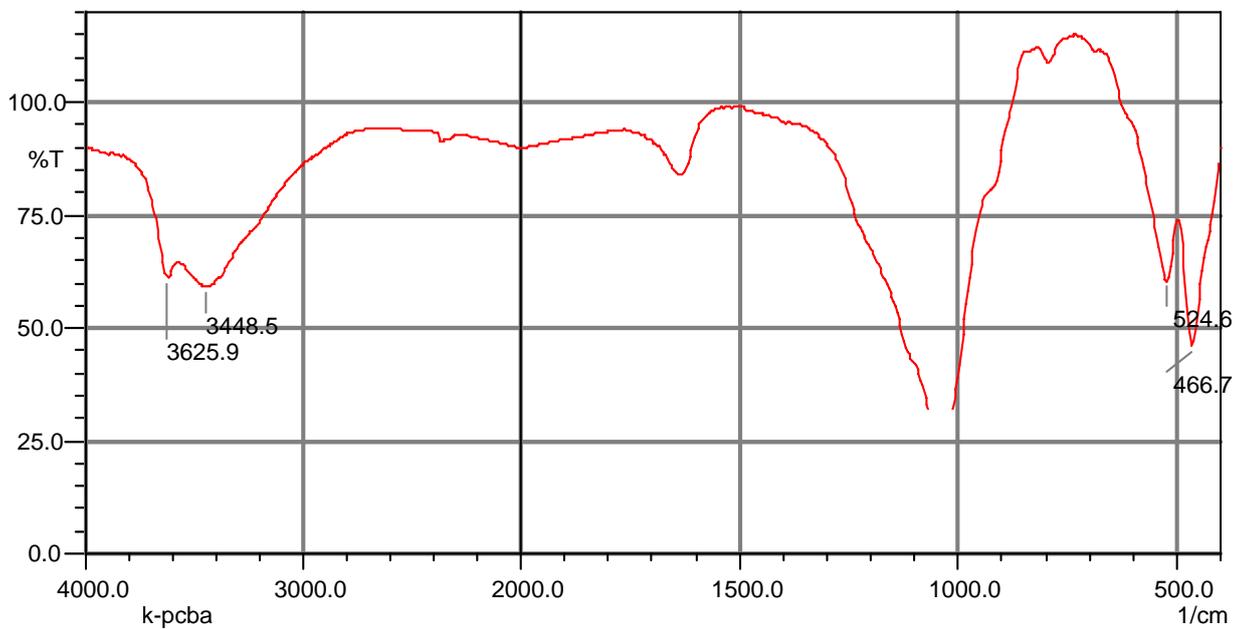


Figure 5.5 : Spectre IR de la matrice Mont- Al₁₃ (cas de K10)

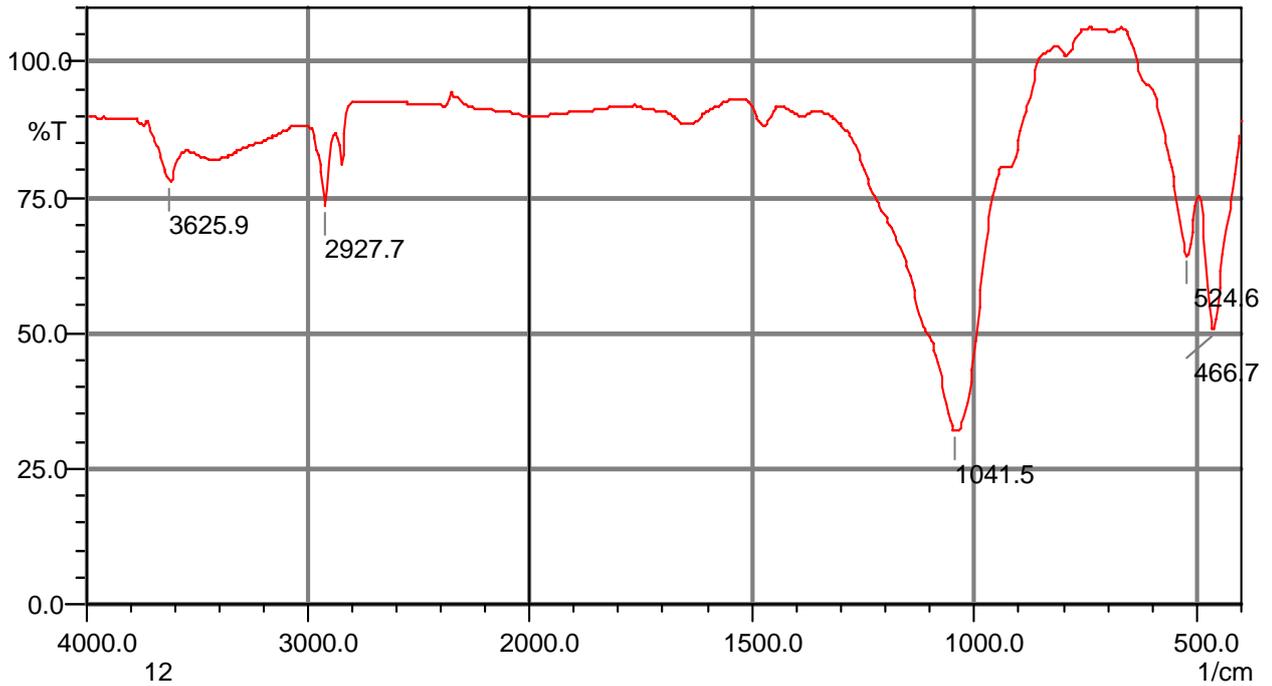


Figure 5.6 : Spectre IR de la matrice Mont- Al₁₃-CTAB (cas de K10)

3. Les vibrations de déformation

Les bandes situées entre 1300-1500cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de déformations des groupes CH₃ situées à 1480 cm⁻¹.

A ce stade, nous pouvons conclure que les spectres IR des deux argiles (locale et commerciale) pontées mixte montrent clairement une diminution de l'intensité des bandes d'absorption relatives aux groupements hydroxyle OH au profit des molécules du tensioactif (CTAB).

A noter que l'existence de cette bande dans la matrice Mont-Al₁₃-CTAB est due essentiellement aux groupements OH présents dans les complexes polycationiques aluminiques interfoliaires.

5.1.2. Zétamétrie

Les résultats issus de cette analyse sont présentés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Les valeurs de potentiel Zêta.

Type adsorbant	Valeur de potentiel Zêta (mV)
Mont-Na	-24.4
Mont-Al ₁₃ (cas de Mont-Na)	-19.3
Mont-Al ₁₃ -CTAB (cas de Mont-Na)	-14.6
Mont-K10	-20.6
Mont-Al ₁₃ (Mont-K10)	-13.8
Mont-Al ₁₃ -CTAB (Mont-K10)	+4.2

Les résultats de potentiel Zêta donnés dans le tableau 5.2 révèlent des valeurs négatives pour tous les matériaux, ce qui explique la prédominance des charges négatives dans la structure des différentes argiles. Par ailleurs, pour la Mont-Na, la diminution en valeur absolue des valeurs du potentiel Zêta par le pontage signifie la diminution des charges négatives dans la structure de la Mont-Na par l'ajout du PCBA $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$ et par le CTAB $[(CH_3)_3(CH_2)_{15}N-(CH_3)_3^+]$ le même raisonnement reste valable pour l'argile commerciale.

5.1.3. Titrage massique, détermination du point de charge nul (PZC)

Les figures suivantes (Figure 5.7, 5.8) permettant de déterminer les points de charge nul des différentes matrices adsorbantes.

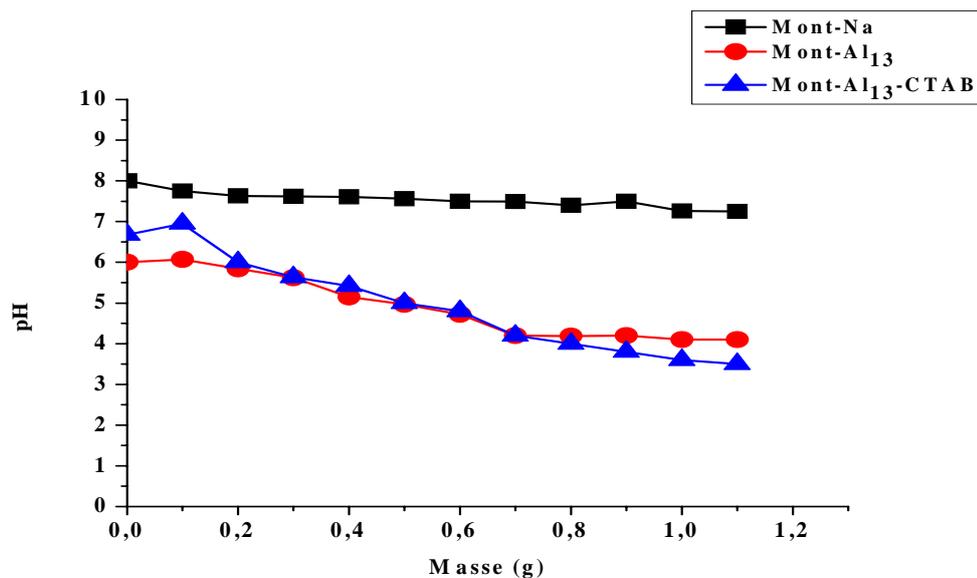


Figure 5.7 : Titrage massique des différents adsorbants à base Mont-Na (PZC)

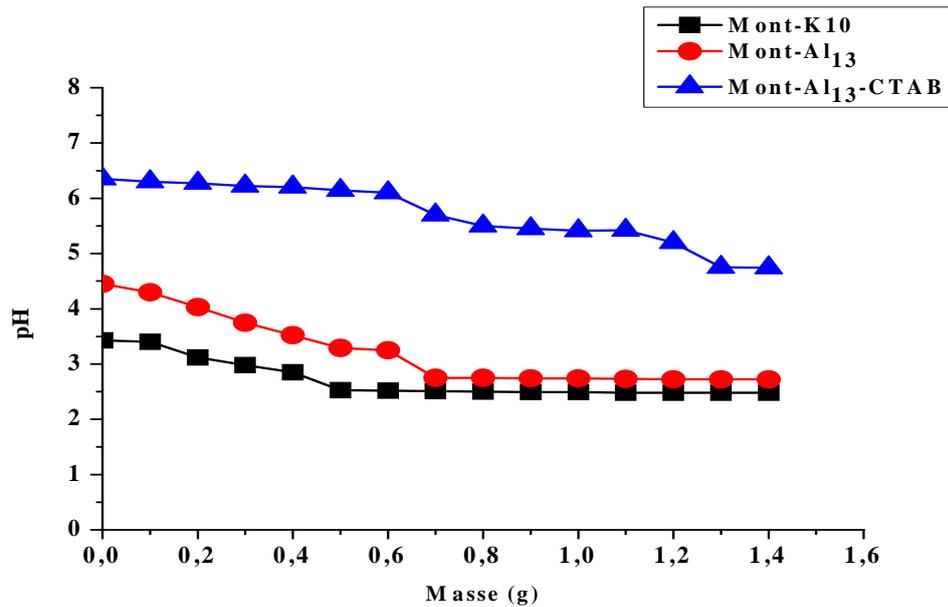


Figure 5.8 : Titrage massique des différents adsorbants à base Mont-K10

A partir des résultats du titrage massique des différentes matrices adsorbantes, les valeurs du point de charge nulle de chaque adsorbant sont résumées dans le tableau 5.2.

En effet, l'ajout de la masse d'adsorbant provoque une diminution du pH de la solution NaCl, cette diminution est d'autant plus grande que la masse ajoutée est importante, le pH atteint un état quasi-stationnaire lorsque l'équilibre est atteint. Ce pH correspond au point de charge nulle.

Le point de charge nulle de la Mont-Na vaut 7.22, l'intercalation de celle-ci par le PCBA entraîne une diminution de la valeur de PZC à 4.2. Le pontage mixte abaisse d'avantage cette valeur pour atteindre 3.5.

En revanche la Mont-K10 présente un caractère fortement acide par une valeur de PZC de 2.49, sa modification provoque une augmentation du PZC passant de 2.75 à 4.75.

Tableau 5.2 : Valeurs du point de charge nul

Types adsorbant	Valeur de PZC
Mont-Na	7.22

Mont-Al ₁₃ (cas de Na)	4.2
Mont-Al ₁₃ -CTAB (cas de Na)	3.51
Mont-K10	2.49
Mont-Al ₁₃ (cas de K10)	2.7
Mont-Al ₁₃ -CTAB (cas de K10)	4.75

5.2. Cinétiques d'adsorption

Les résultats des cinétiques d'adsorptions sont présentés dans les tableaux donnés en Appendice C, et traduits sous formes des graphes dans les figures 5.9 à 5.16.

5.2.1. Pour l'argile purifiée (Argile Algérienne)

Les résultats de la cinétique d'adsorption de la matière organique (acides humiques) sur les différents adsorbants pour une gamme du pH comprise entre 3 et 9 suggèrent la présence de deux étapes : Une première étape ou la fixation des acides humiques est très rapide d'environ 30 mn, et une deuxième étape ou nous observons un état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat après environ 3 h.

Les efficacités de réduction des acides humiques dans une eau de mer synthétique varie d'un adsorbant à un autre selon le pH du milieu.

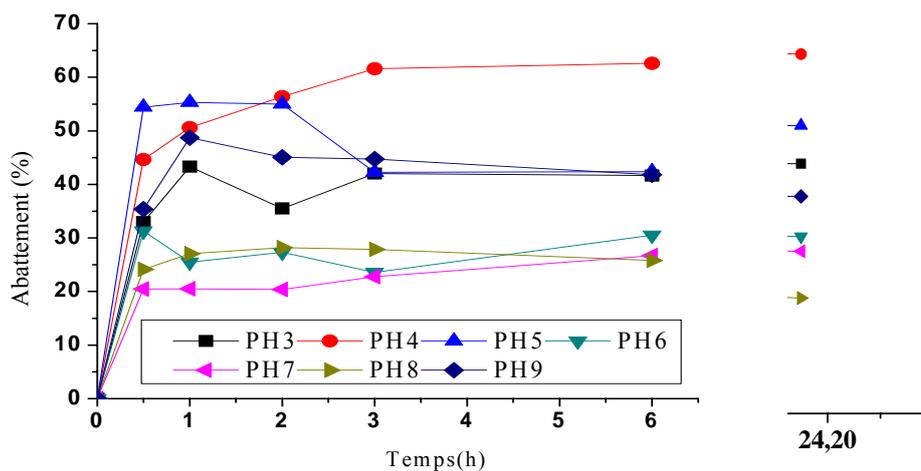


Figure 5.9 : Abattement des acides humiques à différents pH de la Mont-Na

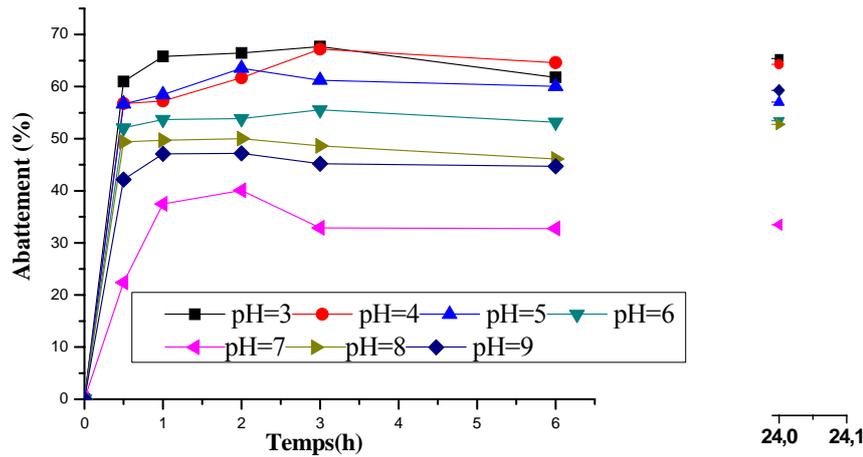


Figure 5.10 : Abatement des acides humiques à différents pH de la Mont- Al_{13}

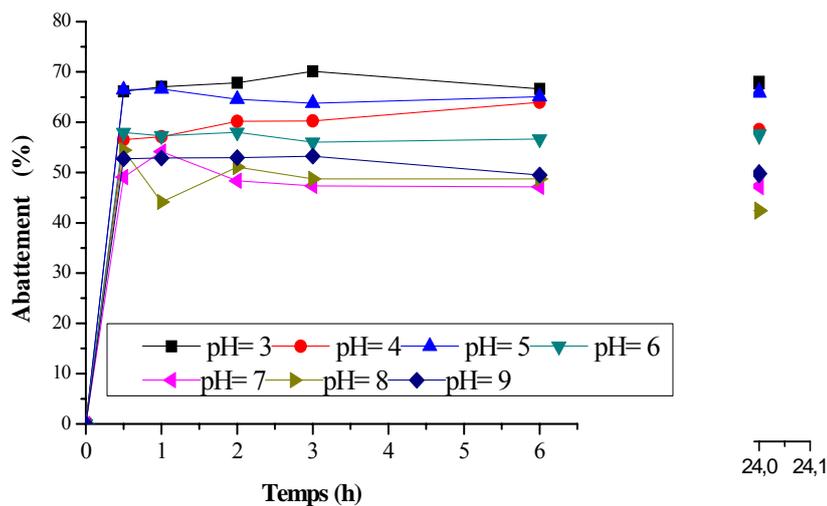


Figure 5.11 : Abatement des acides humiques à différents pH de la Mont- Al_{13} -CTAB

Les taux de réductions des acides humiques sont améliorés par le pontage surtout pour l'argile purifiée (montmorillonite sodique) car les efficacités obtenues par cette dernière est de l'ordre de 40% ; elle augmente à 67% pour cette même argile pontée par le PCBA, elle même est améliorée par l'insertion du tensioactif CTAB ; pouvant atteindre des efficacité de 70% à pH = 3. La co-adsorption des montmorillonites par des molécules cationiques (CTAB) qui se produit essentiellement sur des piliers d'oxydes métalliques Al_{13} dans les espacements interlamellaires transforment complètement le caractère initialement

hydrophile de l'argile homoionique en un caractère hydrophobe et organophile, les résultats de l'analyse IR de l'argile pontée mixte se caractérise par la diminution des groupement OH responsable de l'hydrophobie de l'argile homoionique. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de plusieurs chercheurs [69, 84].

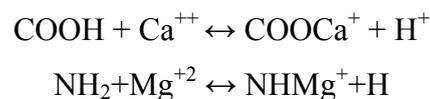
Dans ce contexte, Larose. J. D [29], démontre que le soluté qui possède des chaînes carbonées est mieux adsorbé avec une stabilité d'adsorption élevée, de plus l'auteur suggère que l'adsorption est minimale pour les espèces chargées et maximales pour les espèces neutre [29]. Karichoff et al et Schellenberg et al confirment la réactivité élevée des acides humiques vis-à-vis des matrices pontées mixtes [99,100].

Dans ces conditions, les acides humiques qui sont aussi hydrophobes (à cause de leurs structures, noyaux aromatiques et oléfines) présentent une grande affinité vis-à-vis des matrices inorgano-organo métalliques par des interactions de type hydrophobe.

De plus ce comportement peut être expliqué par l'existence des ions divalents tel que le Ca^{++} et Mg^{++} qui sont présentes à des concentrations de 400 mg/l et 1500 mg/l respectivement dans notre eau à traiter.

Plusieurs chercheurs [101, 102] ont constaté que les cations bivalents (Ca^{++} , Mg^{++}) interagissent avec les groupements fonctionnelles des acide humiques tels que (COOH , NH_2 , RO^- , ROH) et diminuent de ce fait la charge d'acide humique et les forces de répulsions électrostatiques entre les macromolécules d'AH et permettent ainsi l'agrégation de ces dernières.

D'après Stumm et al [103] la réaction mise en jeu est la suivante :



Donc l'existence des ions Ca^{+2} , et Mg^{+2} dans la solution à traiter améliore davantage les taux d'élimination des acides humiques.

A ce propos, des essais de filtration de la solution synthétique dopée avec l'acide humique à travers une membrane de $0.45\mu\text{m}$ a permis de confirmer que les complexes pouvant se former ne sont pas retenus par cette membrane puisque l'absorbance mesurée après filtration reste relativement constante.

Cette amélioration est d'autant plus importante que le pH est acide particulièrement à

pH= 3. Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption, cette dernière étant particulièrement défavorisée aux pH basiques [69,104].

Plusieurs travaux [105, 106, 107] ont montré que la variation du pH à une influence directe sur l'adsorption, une diminution du pH est suivie d'une augmentation de l'efficacité d'adsorption. En effet à des pH acide les macromolécules humiques sont ionisées mais elles se comportent comme des molécules neutres qui peuvent pénétrer dans l'espace interlamellaire et déplacer les molécules d'eau entre les couches aluminosilicates des argiles [106]. D'autres auteurs [108], contredisent cette information en affirmant que la taille de la macromolécule d'acide humique varie de 35 \AA^0 à 80 \AA^0 et que la distance basale de l'argile pontée mixte n'excède pas 19 \AA , donc le type de fixation ne peut être que surfacique.

A pH basique les distances basales de la montmorillonite diminuent (dépendance de la distance basale avec le pH), et ajoutant à ceci la répulsion entre les feuillets argileux et les groupements ionisés des acides humiques [107]

Dans un autre volet de comparaison, on note aussi l'amélioration au niveau du rendement d'abattement des acides humiques contenus dans l'eau de mer (milieu à forte salinité), par rapport à celle trouvée dans les eaux de surface à pH basique [109]. A ces valeurs de pH la formation des précipités de type Ca SO_4 et Mg (OH)_2 est prédominante et peut piéger la macromolécule d'acide humique et les précipiter par la suite [110].

2.5.2. Pour l'argile commerciale Mont-K10 pontée et non pontée

Les efficacités d'abattement des acides humiques obtenues dans le cas de la Mont-K10 (commerciale) représentées dans la figure 5.12 révèlent que pour un $\text{pH} < 5$ les efficacités sont comprises entre 55 et 57% et que pour un $5 < \text{pH} < 8$, les efficacités diminuent pour atteindre 30 à 40 %. Néanmoins, un pH acide favorise la rétention des acides humiques pour la Mont-K10.

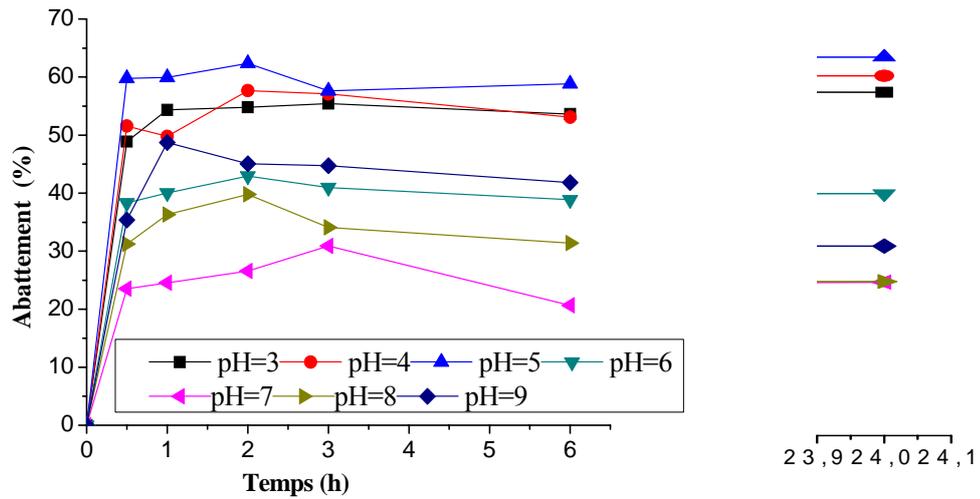


Figure 5.12 : Abatement des acides humiques à différents pH de la Mont-K10

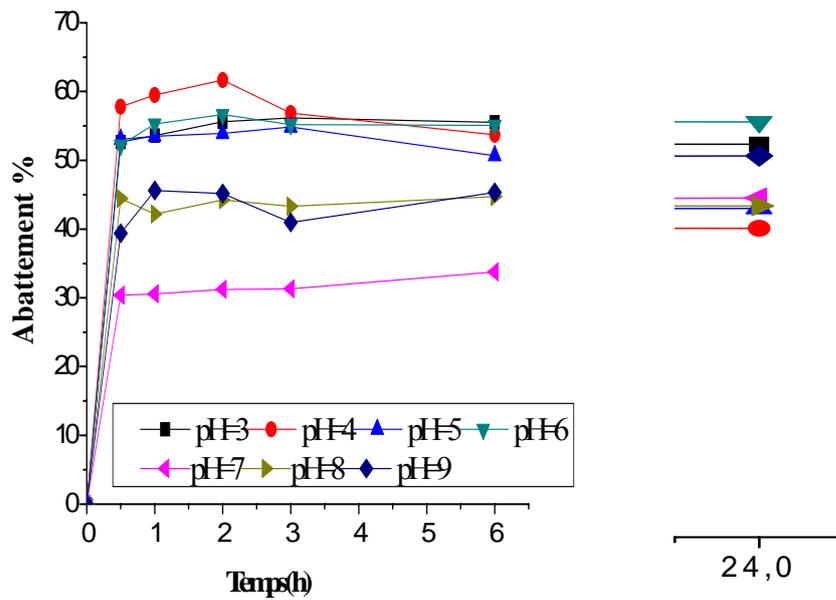


Figure 5.13 : Abatement des acides humiques à différents pH de la Mont-Al₁₃ (cas de Mont-K10)

De même les pourcentages de réduction des acides humiques pour l'argile Mont-K10 pontée par le PCBA (figure 5.13), sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour

la Mont-K10. Le passage d'une Mont-K10 à une Mont-K10 inorganique n'améliore pas considérablement les efficacités de rétention des AH pour une gamme de pH variant de 3 à 9. En revanche la matrice Mont-K10 inorgano-organique permet des abattements nettement plus intéressants, notamment à pH =5 où l'efficacité atteinte est de 70% (figure 5.14).

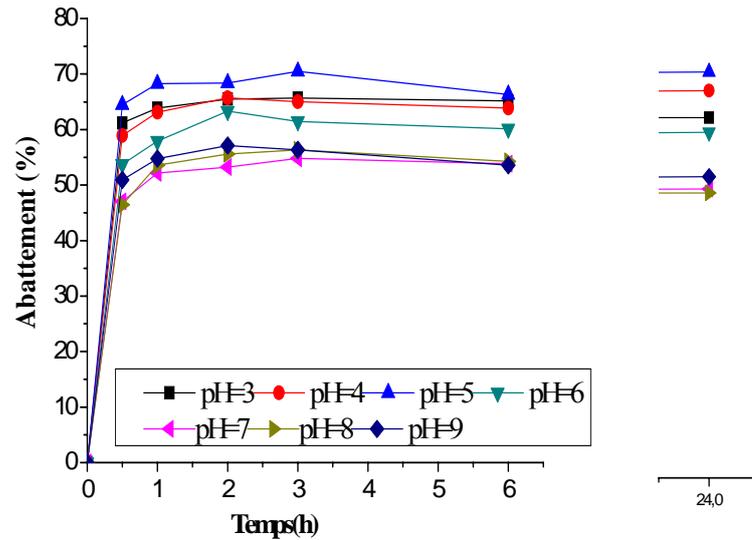


Figure 5.14 : Abattement des acides humiques à différents pH de la Mont-Al₁₃-CTAB (cas de Mont-K10)

Une comparaison des efficacités d'abattement des acides humiques dans une eau saline sur les deux types d'argile (locale et commerciale pontée ou non pontée), prouvent que la Mont-K10 sans pontage présente des rendements élevés par rapport à la Mont-Na dans toute la gamme de pH cela est justifié par la surface spécifique que possède la Mont-K10 (200 m²/g) par rapport à la Mont-Na (91 m²/g) [76]. Par contre, l'argile locale pontée au PCBA et pontée mixte révèlent des efficacités meilleures que celles obtenues par la Mont-K10. De ce fait, on note que le pontage de l'argile commerciale n'a pas beaucoup d'influence sur l'amélioration des propriétés adsorptionnelles initiales de l'argile Mont-K10. A ce propos, il est également possible que la modification de la Mont-K10 n'est que partielle vu que cette matrice acide a du mal à interchanger son ion H⁺.

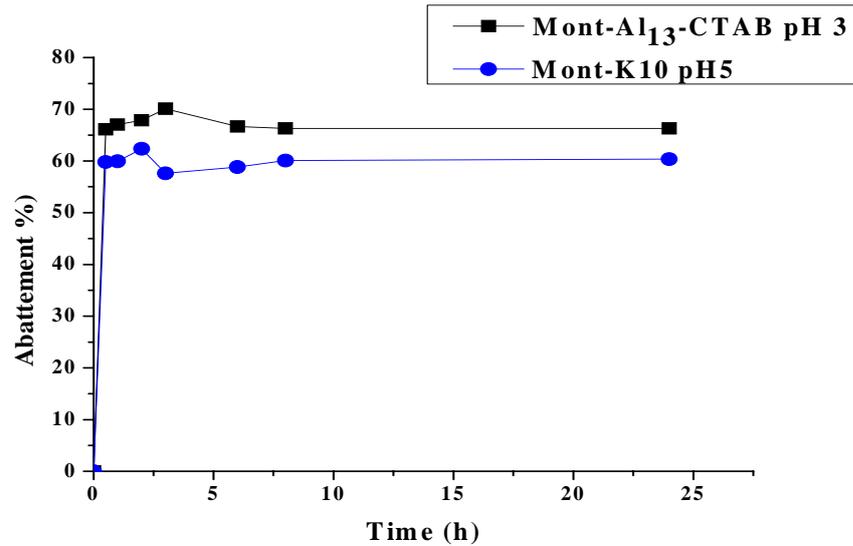


Figure 5.15 : Abatement des acides humiques en fonctions du temps à pH optimales

Par contre la Mont-K10 commerciale qui a subi une modification dans les mêmes conditions a montré une nette amélioration ($R=70\%$) de son comportement à toute la gamme de pH particulièrement à pH optimal égal à 5 (figure 5.16).

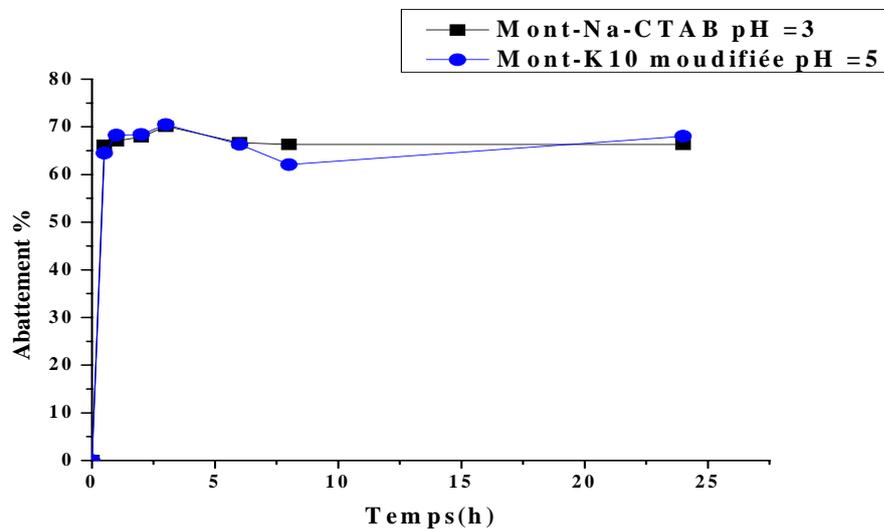


Figure 5.16 : Abatement des acides humiques en fonction de temps pour les deux argiles modifiées.

5.3. Résultats de la variation de la turbidité

Les résultats de la réduction de la turbidité au cours des différents essais sont présentés dans les figures (5.17 à 5.30).

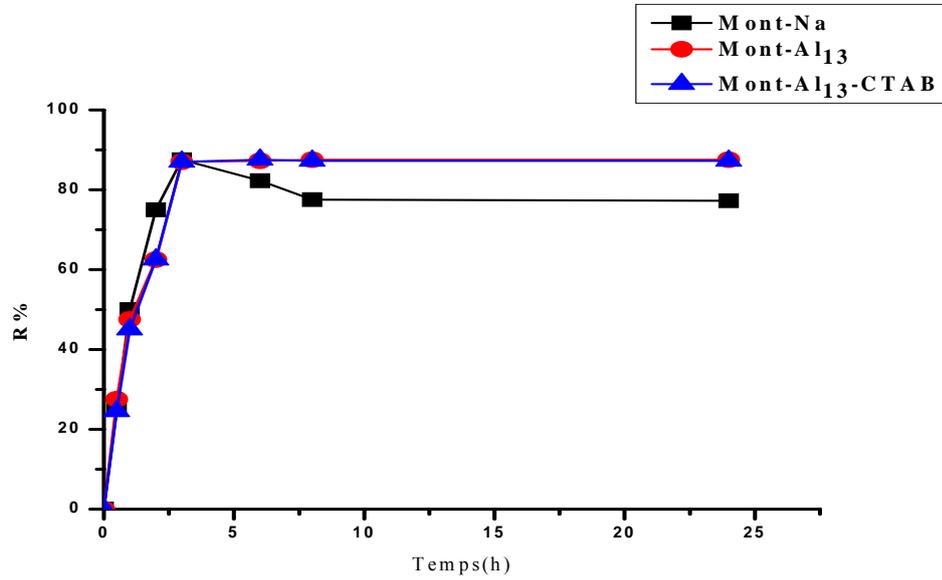


Figure 5.17 : Elimination de la turbidité pH=3 (bentonite algérienne)

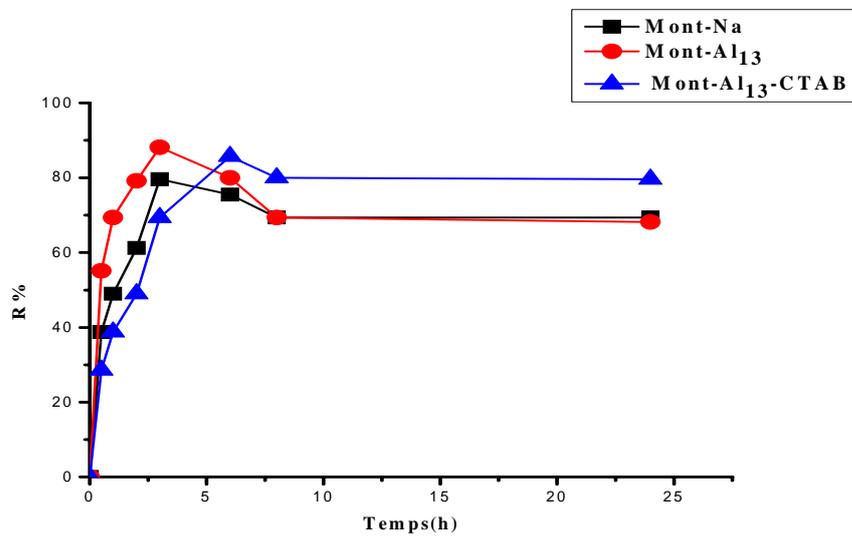


Figure 5.18 : Elimination de la turbidité pH=4 (bentonite algérienne)

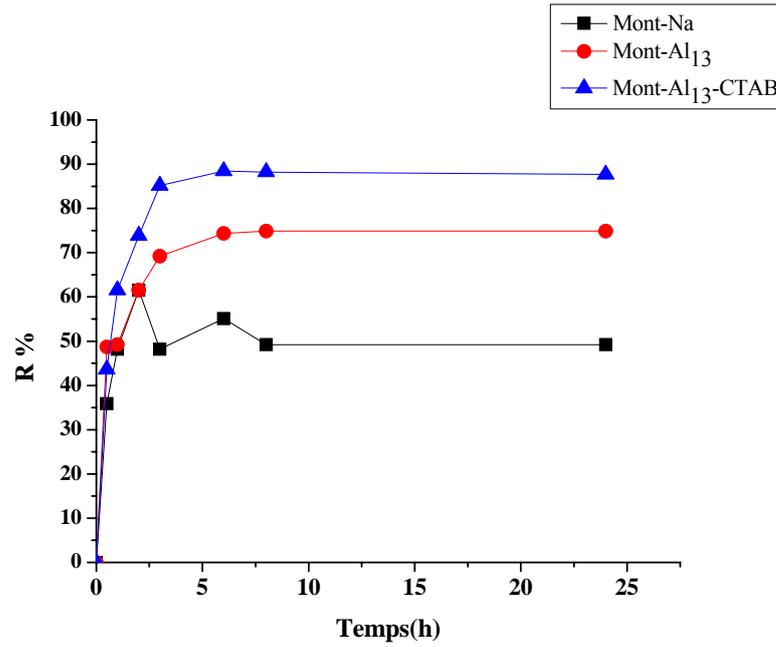


Figure 5.19 : Elimination de la turbidité pH=8 (bentonite algérienne)

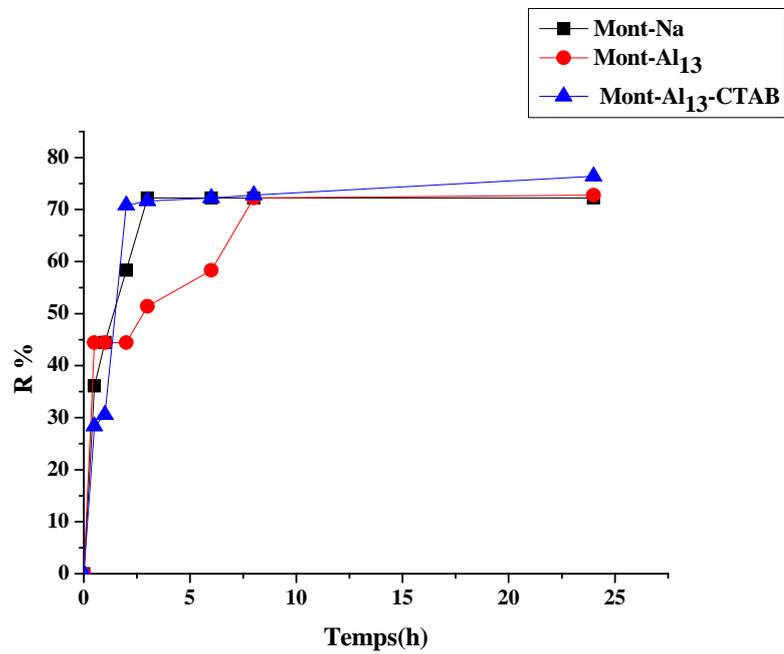


Figure 5.20 : Elimination de la turbidité pH=9 (bentonite algérienne)

5.3.1. Pour l'argile Algérienne

La lecture des résultats de l'évolution de la turbidité au cours des essais de la cinétique d'adsorption révèle que les matrices d'adsorbantes (Mont-Na, Mont-Al₁₃, Mont-Al₁₃-CTAB) permettent des abattements de la turbidité comparables. Les taux d'abattement en terme de la turbidité sont dûs principalement à l'existence des acides humiques.

Les résultats les plus élevés sont obtenus à pH =3, 4 et pH= 8, 9 (figure 5.17 et 5.18, 5.19 et 5.20). Cela est dû à la formation des complexes AH-Ca⁺ qui diminuent les charges des acides humiques et par conséquent favorisent leur agglomération.

A des pH < 4 les pourcentages de réductions varient de 70 à 87%, pour pH > 5, ils sont compris entre 60 à 74 %.

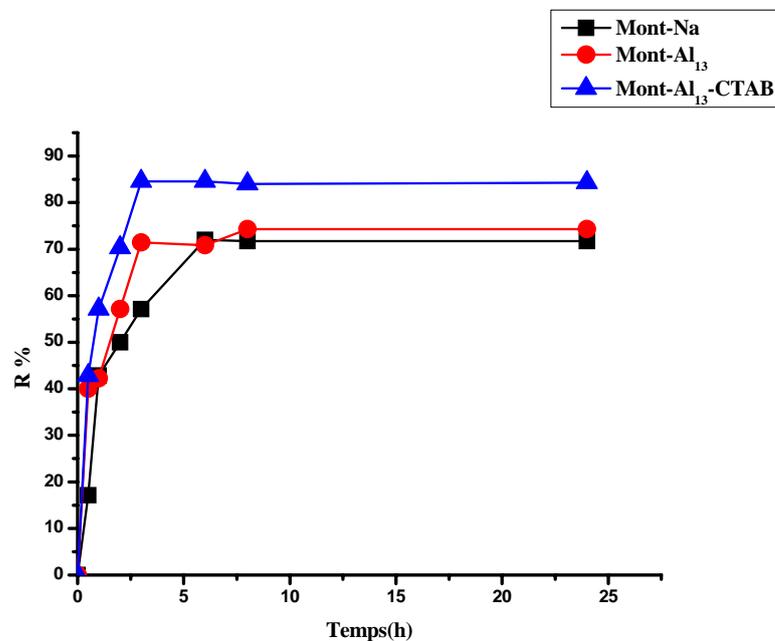


Figure 5.21 : Elimination de la turbidité pH=5 (bentonite algérienne)

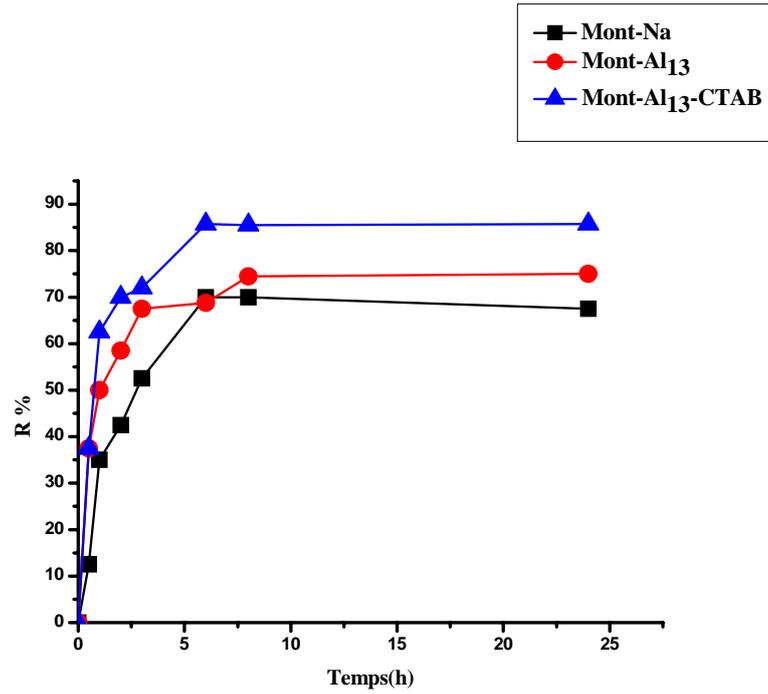


Figure 5.22 : Elimination de la turbidité pH=6 (bentonite algérienne)

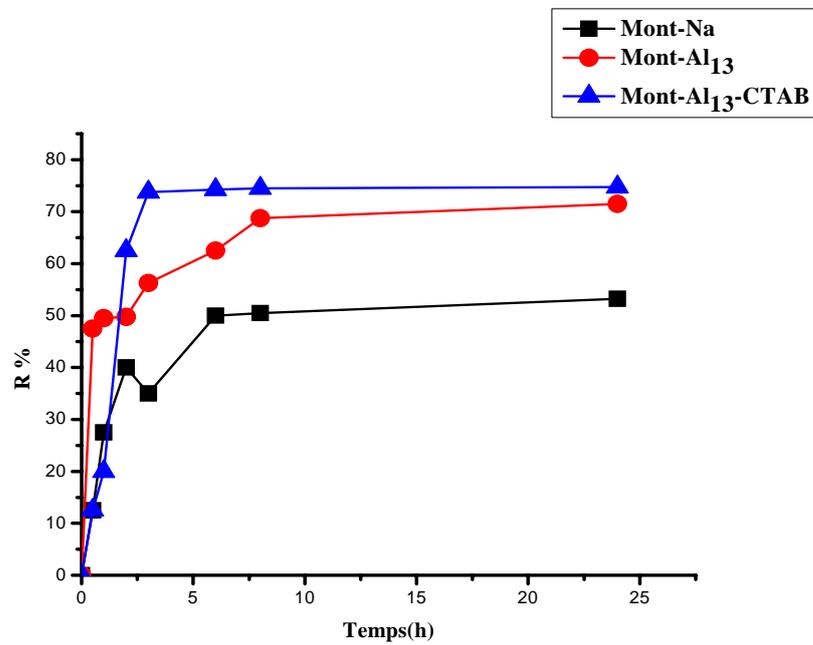


Figure 5.23 : Elimination de la turbidité pH=7 (bentonite algérienne)

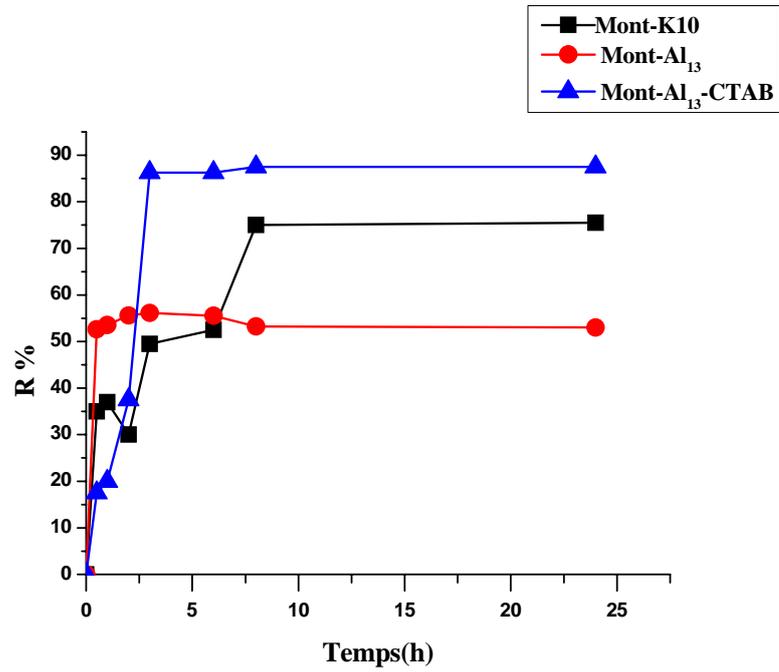


Figure 5.24 : Elimination de la turbidité pH=3 (bentonite commerciale)

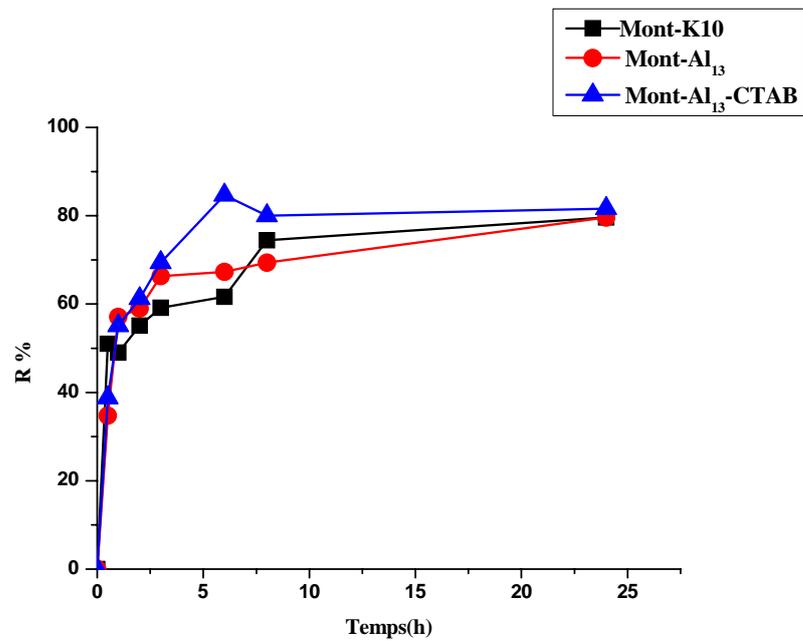


Figure 5.25 : Elimination de la turbidité pH=4 (bentonite commerciale).

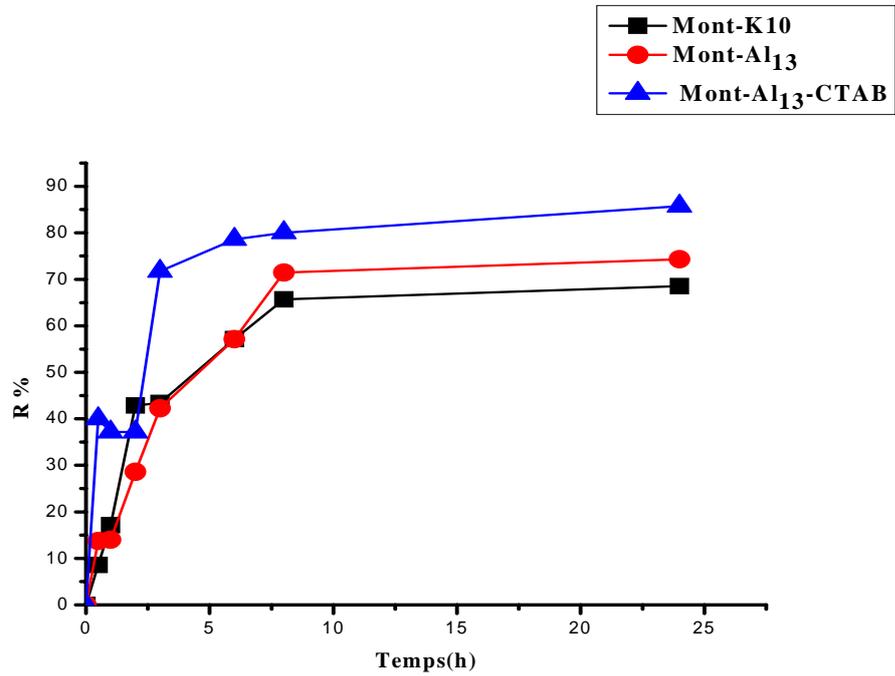


Figure 5.26 : Elimination de la turbidité pH=5 (bentonite commerciale)

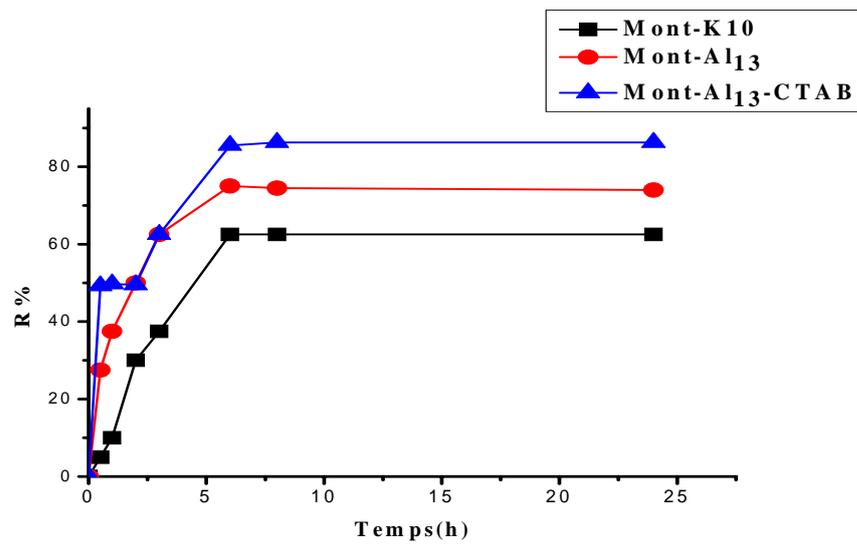


Figure 5.27 : Elimination de la turbidité pH=6 (bentonite commerciale)

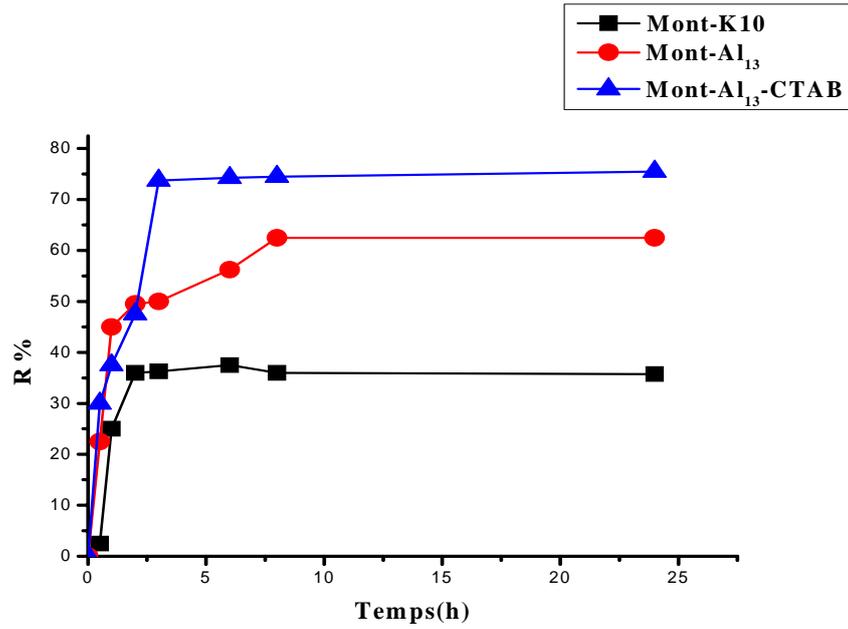


Figure 5.28 : Elimination de la turbidité pH=7 (bentonite commerciale)

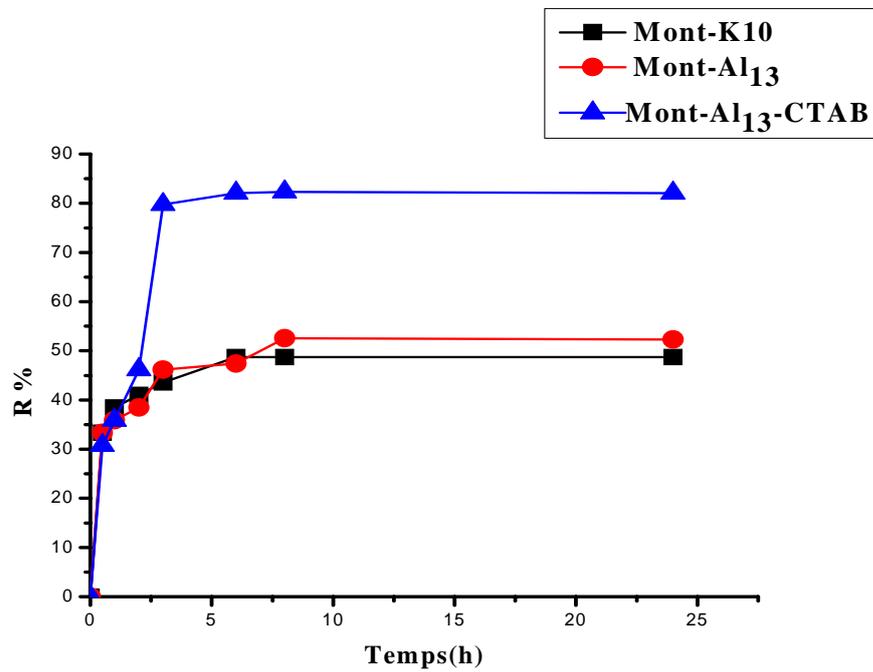


Figure 5.29 : Elimination de la turbidité pH=8 (bentonite commerciale)

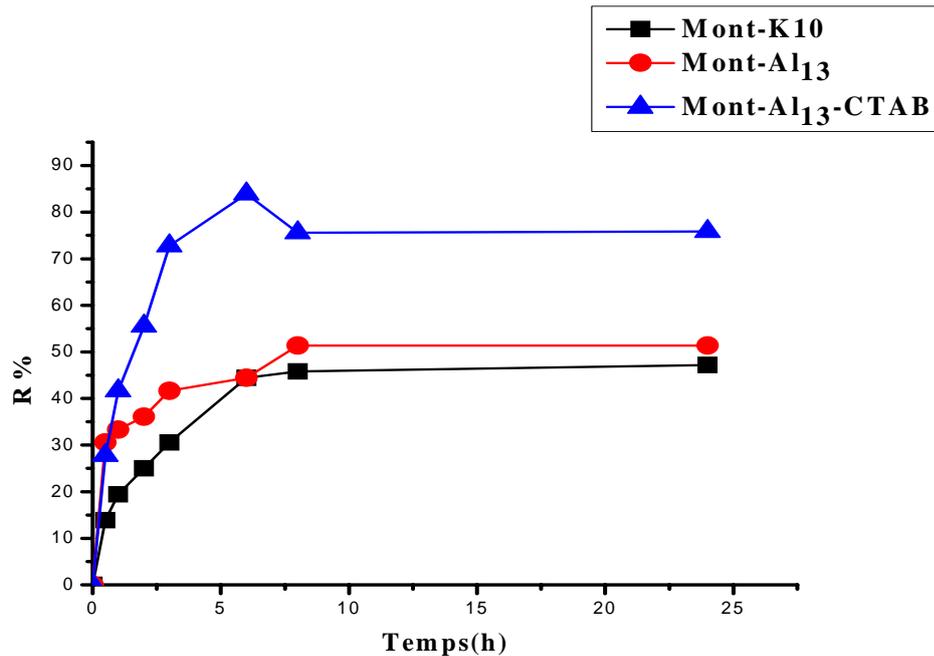


Figure 5.30 : Elimination de la turbidité à pH=9 (bentonite commerciale)

5.3.2. Pour l'argile commerciale

L'argile commerciale présente de bon rendement d'élimination en terme de turbidité dans toute la gamme du pH et pour tous les adsorbants.

- Les rendements maximaux obtenus pour Mont-K10 varient de 60-75% à pH <6 et de 37- 47 % pour les valeurs de pH>6.
- Pour la Mont-Al₁₃ à pH <6 les rendements vaut 75 à 85 % et des pH>6 ils varient de 50 à 62%
- En ce qui concerne la Mont-Al₁₃-CTAB les efficacités sont de 81 à 87% pour des pH < 6 et de 75 à 80 pour des pH > 6 .

5.4. Résultats de la variation de la conductivité et discussion

Les résultats de l'évolution de la conductivité au cours du temps et dans la gamme de pH [3-9] pour les différents adsorbants sont donnés dans les tableaux présentés en appendice C et représentés par les figures (5.31 à 5.33) et appendice D.

Les résultats obtenus révèlent que les abattements en terme de conductivité sont observés au cours des différents essais. Cette diminution pouvant atteindre 35 % à pH 3 pour l'argile Algérienne pontée mixte tandis qu'elle ne dépasse pas 15% pour les autres adsorbants.

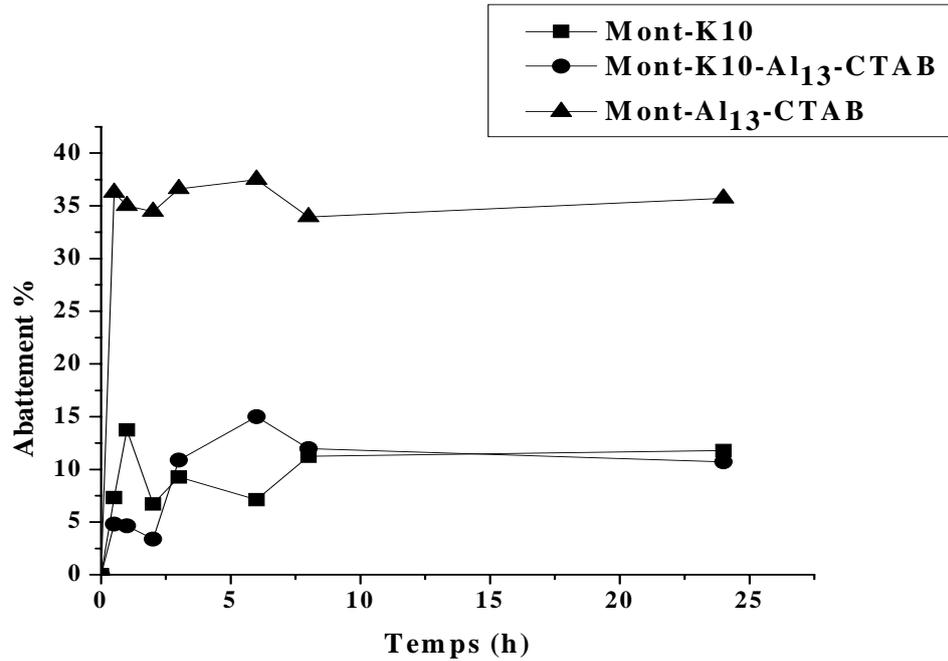


Figure 5.31 : Abatement de la conductivité en fonction du temps à pH=3

D'après la valeur du point de charge nulle (PZC= 3.5) de l'argile Algérienne pontée mixte, le type d'échange pouvant avoir lieu sur la surface d'argile sera défini en fonction du pH. A des pH < 3.5, le type d'échange est anionique, ce qui implique une surface chargée positivement donc l'affinité de l'argile vis-à-vis des anions augmente, dans ce cas nous suggérons que la présence des Cl⁻ à des concentrations élevées (22g/l) dans l'eau de mer synthétique provoque vraisemblablement la fixation des Cl⁻ sur la surface de l'argile et par conséquent une diminution de la conductivité. De plus, la formation des complexes par interaction entre les groupements fonctionnels de l'acide humique et les cations Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ vont favoriser leurs élimination lors d'abattement de la matière organique qui est très importante (70%) à pH=3.

L'évolution de la conductivité pour des pH >4 est caractérisée par une instabilité très prononcée des valeurs obtenues, justifiant que les échanges entre la matrice et les sels présents ne sont pas permanente et que les cinétiques des échanges sont difficilement contrôlables.

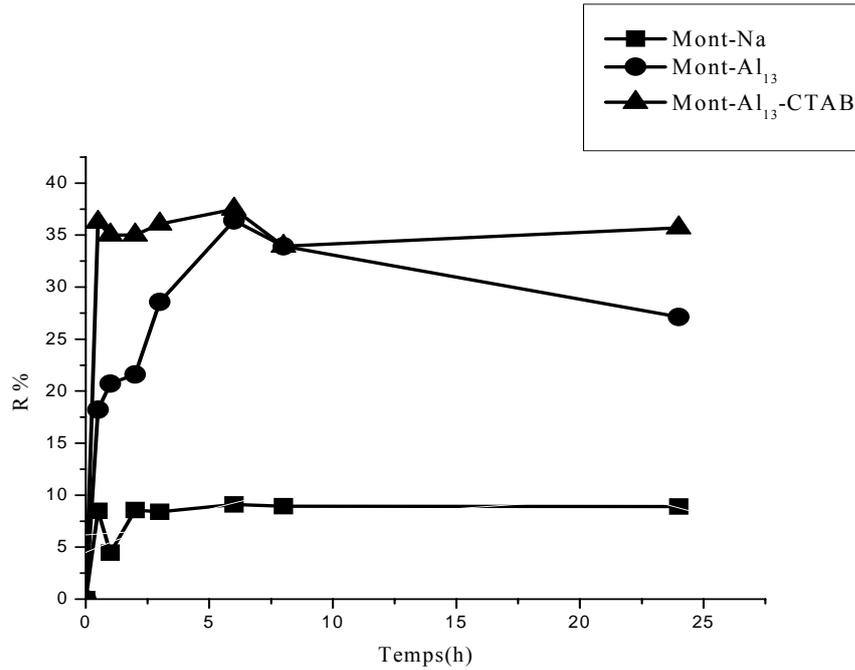


Figure 5.32 : Réduction de la conductivité des différents adsorbants à base d'une montmorillonite algérienne à pH =3

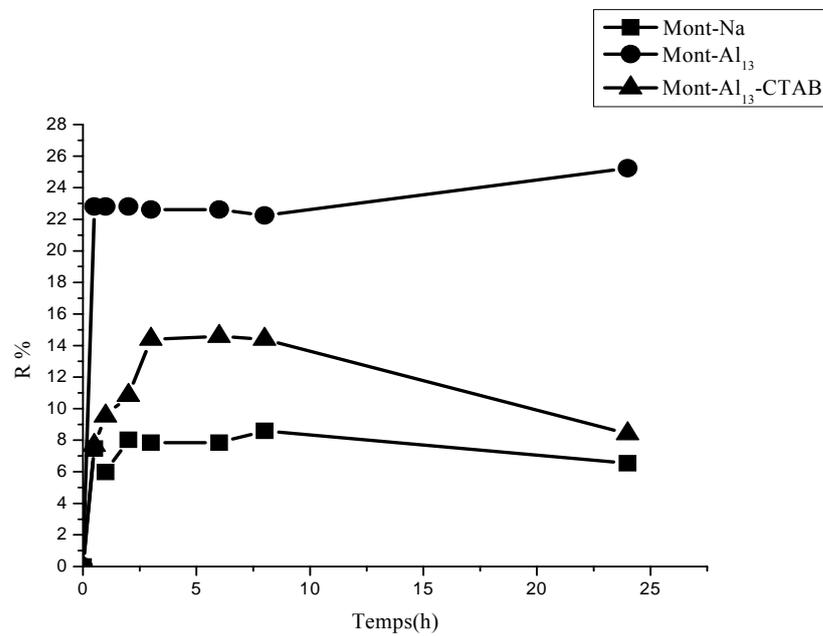


Figure 5.33 : Réduction de la conductivité des différents adsorbants à base d'une montmorillonite algérienne à pH =4

Au regard des différents graphes, nous constatons qu'il y a une légère diminution de la conductivité pour tous les adsorbants et dans toutes les conditions du pH.

Au ce stade actuel de l'étude, il est très difficile d'expliquer les variations obtenues au niveau de la conductivité puisque le système étudié est très complexe dans la mesure où plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu.

5.5. Evolution du pH pour tous les essais

Le suivi du pH de la suspension traitée a été effectué. Les résultats sont consignés dans les tableaux en Appendice C. Les valeurs de pH initiales de l'eau de mer synthétique à traitée pour chaque adsorbant ont subi des variations substantielles ; vraisemblablement les interactions de la solution avec les matrices adsorbantes ont une conséquence non négligeable sur les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer dopée avec l'acide humique.

Les variations observées sont vraisemblablement une conséquence des interactions physicochimique pouvant avoir lieu dans le système (sels, MON, Mont-Al₁₃-CTAB).

5.6. Les isothermes d'adsorptions

Les résultats des isothermes d'adsorption de chacun des adsorbants testés sont donnés dans les tableaux (5.3 à 5.8) qui présentent les quantités adsorbées en fonctions des concentrations résiduelles ainsi que les valeurs de la conductivité et la turbidité ainsi que le pH final de l'eau de mer.

Le logiciel STATISTICA » [111] a servi à la détermination des ajustements qui s'adaptent le mieux pour chaque adsorbant utilisé.

Tableau 5.3 : L'isotherme d'adsorption de l'adsorbant Mont-Na pH=5

Masse de l'adsorbant (g)	0.1	0.2	0.5	1	2
C _f (mg/l)	1.75	1.57	1.542	1.54	0.1612
Qa (mg/g)	3.25	1.715	0.6916	0.34	0.24
Conductivité (mS/cm)	46.5	49.3	48.1	46.6	49.6
Turbidité (NTU)	1.5	1.7	1.6	2	2
pH final	6.95	6.74	5.77	7.72	5.22

Tableau 5.4 : L'isotherme d'adsorption de l'adsorbant Mont-Al₁₃
(Mont-Na) pH=3

Masse de l'adsorbant (g)	0.1	0.2	0.5	1	2
C _f (mg/l)	1.30	1.18	1.1176	1.112	1.115
Qa (mg/g)	3.7	1.91	0.776	0.388	0.194
Conductivité (mS/cm)	40	41.3	42.2	43.2	45.8
Turbidité (NTU)	0.52	0.55	0.5	0.7	1
pH final	4.50	4.64	4.48	4.44	4.4

Tableau 5.5 : L'isotherme d'adsorption de l'adsorbant Mont-Al₁₃-CTAB
(Mont-Na) pH=3

Masse de l'adsorbant (g)	0.1	0.2	0.5	1	2
C _f (mg/l)	0.85	0.75	0.71	0.69	0.68
Qa (mg/g)	4.15	2.125	0.858	0.431	0.216
Conductivité (mS/cm)	37	40	39	43	43
Turbidité (NTU)	0.52	0.54	0.51	0.8	0.98
pH final	4.5	4.55	4.58	4.45	4.45

Tableau 5.6 : L'isotherme d'adsorption de l'adsorbant Mont-K10 pH=5

Masse de l'adsorbant (g)	0.1	0.2	0.5	1	2
C _f (mg/l)	1.048	0.87	0.82	0.81	0.70
Qa (mg/g)	3.95	2.06	0.836	0.42	0.215
Conductivité (mS/cm)	46.1	48.0	45.3	47.8	48.3
Turbidité (NTU)	2	2.1	2.2	2.2	2.3
pH final	5.03	5.16	4.92	4.84	4.68

Tableau 5.7 : L'isotherme d'adsorption de l'adsorbant Mont-Al₁₃
(Mont-K10) pH=3

Masse de l'adsorbant (g)	0.1	0.2	0.5	1	2
C _f (mg/l)	1.37	1.17	1.106	1.103	1.1009
Q _a (mg/g)	3.63	1.915	0.778	0.389	0.1949
Conductivité (mS/cm)	52.1	48.2	49.7	51.9	52.3
Turbidité (NTU)	1.5	1.55	1.7	1.98	2
pH final	4.28	4.06	4	3.90	3.84

Tableau 5.8 : L'isotherme d'adsorption de l'adsorbant Mont-Al₁₃-CTAB
(Mont-K10) pH=3

Masse de l'adsorbant (g)	0.1	0.2	0.5	1	2
C _f (mg/l)	0.782	0.764	0.67	0.53	0.52
Q _a (mg/g)	4.218	2.118	0.866	0.447	0.224
Conductivité (mS/cm)	47.6	47.6	46.9	48.4	46.2
Turbidité (NTU)	0.6	0.7	0.8	0.85	1
pH final	4.40	4.70	4.56	4.34	4.15

Les travaux de Teerman et Jekel [112] démontrent que pour des masses de l'adsorbant inférieur) 0.1 g, l'augmentation des quantités fixées des acides fulviques est très prononcée.

Nous tenons à signaler que les quantités des acides humiques fixées évoluent dans le sens suivant :

Mont-Na < Mont-Al₁₃ < Mont-Al₁₃-CTAB

Par contre pour l'argile commerciale la quantité adsorbée sur la Mont-K10 est supérieure à celle de la Mont-Al₁₃ et presque égale à celle fixée sur la Mont-Al₁₃-CTAB, cela confirme que le pontage n'a pas beaucoup influence sur l'argile commerciale puisque sa surface spécifique est de 200 m²/g, ce qui n'est pas négligeable.

Les quantités maximales sont résumées dans le tableau 5.9

Tableau 5.9 : Les pourcentages de réductions d'acide humique qui correspond au quantité adsorbée pour chaque adsorbant

Adsorbant Catégorie	Mont-X X = Na, K10		Mont-Al ₁₃		Mont-Al ₁₃ -CTAB	
	Q _a (mg/g)	R %	Q _a (mg/g)	R %	Q _a (mg/g)	R %
Cas de Na	3.25	64	3.70	74	4.15	83
Ca de K10	3.95	79	3.63	72.6	4.21	84

5.7. Ajustement des isothermes d'adsorption

Les modèles retenus et donnés à l'issue d'une recherche bibliographique qui peuvent traduire l'adsorption des acides humiques sur l'argile sont les suivants :

1. Modèle de Langmuir
2. Modèle de Freundlich
3. Modèle d'Ellovitch
4. Modèle de Langmuir-Freundlich
5. Modèle de Radke et Prausnitz
6. Modèle de Redlich-Peterson

Le calcul des paramètres des différents modèles est effectué par l'utilisation d'un logiciel « STATISTICA » à l'aide de son module « estimation non linéaire » [111]

Le principe de calcul des paramètres est basé sur des méthodes d'optimisation non linéaire, l'ensemble de méthodes est comme suit :

- Simplexe
- Quasi-newton
- Simplexe et quasi-Newton
- Déplacement de la structure de Hooke Jeeves
- Hooke-Jeeves et quasi-Newton
- Rosebroock et quasi-Newton

Le choix de l'une de ces méthodes s'avère nécessaire, qui est basé sur la convergence du système de résolution. En effet ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif, avec un choix judicieux préalable du vecteur initial.

On applique alors cette méthode de résolution non linéaire sur les résultats obtenus relatifs aux différents essais de fixation des acides humiques sur les différents adsorbants (isothermes d'adsorptions).

Les résultats d'ajustement sont présentés en terme de valeurs des paramètres caractéristiques de chaque modèle, et sont consignés dans le tableau (5.10).

Le nombre important de ces modèles nous a amené à sélectionner ceux qui sont les plus représentatifs, caractérisés par le meilleurs coefficient de corrélation (R^2) d'une part et représentant des paramètres caractéristiques ayant une signification physique d'autre part.

Tableau 5.10 : Paramètres caractéristiques des modèles mathématiques appliqués aux isothermes.

Adsorbants Modèles		Mont-Na	Mont-K10	MontAl ₁₃	MontAl ₁₃	MontAl ₁₃ -CTAB	MontAl ₁₃ -CATB
		pH=5	pH=5	Cas de Na pH=3	Cas de K10 pH=3	Cas de Na pH=3	Cas de K10 pH=3
Langmuir	Q _m (mg/g)	4.083	9.54	27.32	6.32	61.78	17.28
	K (l/mg)	0.368	0.106	0.048	0.25	0.037	0.16
	R ²	0.2653	24.44	0.122	0.138	17.21	0.2606
Freundlich	K (l/mg)	0.020	3.06	0.213	0.36	16.40	41.59
	n	0.11	0.18	0.09	0.134	0.12	0.10
	R ²	0.8623	0.92	0.915	0.875	0.9223	0.89
Elovitch	Q _m (mg/g)	1.73	1.88	1.56	4.34	1.827	2.53
	K	0.187	0.310	0.23	1.62	0.36	0.49
	R ²	-	-	-	-	-	-
Langmuir-Freundlich	Q _m (mg/g)	6.713	3.97	3.82	13.02	4.265	882
	b(l/mg)	0.00032	44.38	0.0029	0.036	3225	2.05
	n	0.07	0.04	0.028	0.14	0.036	0.04
	R ²	0.8818	0.996	0.981	0.856	0.9993	0.92
Praunsnitz-Radke	a(l/g)	14.70	3.77	5.17	8.48	18.42	2.66
	b(l/mg)	0.023	358.1	0.129	0.335	27.13	49.97
	B	8.98	29.88	16.05	8.84	9.50	-21.62
	R ²	0.8493	0.99	0.936	0.884	0.93	0.293
Redlich-Peterson	a (m ³ /kg)	26.37	0.018	0.025	8.48	9.29	0.41
	b (m ³ /mole)	445.61	-0.042	-0.09	0.33	0.1527	-1.87
	B	-6.07	0.042	0.17	8.84	-10	2.87
	R ²	0.7898	0.886	0.87	0.884	0.944	0.9913

A la lumière du traitement statistique tableau 5.10 et en première approximation la représentations des quantités adsorbées sur une bentonite modifiée dont la masse varie de 0,1 à 2 g, pour 100ml d'eau de mer dopée à 5mg/l en acide humique à l'équilibre, révèlent les constatations suivantes :

➤ Pour l'adsorbant Mont-Al₁₃ (cas de l'argile purifiée) : De la même manière le modèle de Lamgmuir-Freundlich avec un R²= 98.15%, de plus la valeur de l'exposant n appartient à l'intervalle [0.1], donc il est retenue comme étant le plus présentatif, pour ce type d'adsorbant (Mont-Al₁₃), et il s'écrit :

$$Q_a = \left(\frac{3.82 \times 0.0029 \times C_f^{\frac{1}{0.028}}}{1 + 0.0029 \times C_f^{\frac{1}{0.028}}} \right) \quad \text{Eq.5.1}$$

➤ Pour l'adsorbant Mont-Al₁₃-CTAB (cas de l'argile purifiée) : Le modèle de lamgmuir-Freundlich donne un R²= 99.93% avec n=0.036 qui est situé dans la gamme [0-1], l'équation est donnée par :

$$Q_a = \left(\frac{4.265 \times 3225 \times C_f^{\frac{1}{0.036}}}{1 + 3225 \times C_f^{\frac{1}{0.036}}} \right) \quad \text{Eq5.2}$$

➤ Pour l'adsorbant Mont-K10 : Le modèle de Lamgmuir-Freundlich avec un R² = 99.6% de plus la valeur de son exposant n appartient à l'intervalle [0 -1] sera retenu et décrit par l'équation suivante :

$$Q_a = \left(\frac{44.38 \times 3.97 \times C_f^{\frac{1}{0.04}}}{1 + 44.38 \times C_f^{\frac{1}{0.04}}} \right) \quad \text{Eq5.3}$$

A l'issue de cette étude nous constatons que le modèle de Langmuir-Freundlich peut s'avérer être le plus représentatif tant sur le plan statistique (R^2 élevé) que sur le plan physique.

5.8. Représentation graphiques des ajustements des différents adsorbants

Après avoir arrêté l'ajustement qui décrit l'adsorption des acides humiques sur chacun des adsorbants, nous présentons maintenant les courbes caractéristiques des performances d'un couple adsorbat-adsorbant pour lesquelles on trace la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse d'adsorbant (figures 34 à 36).

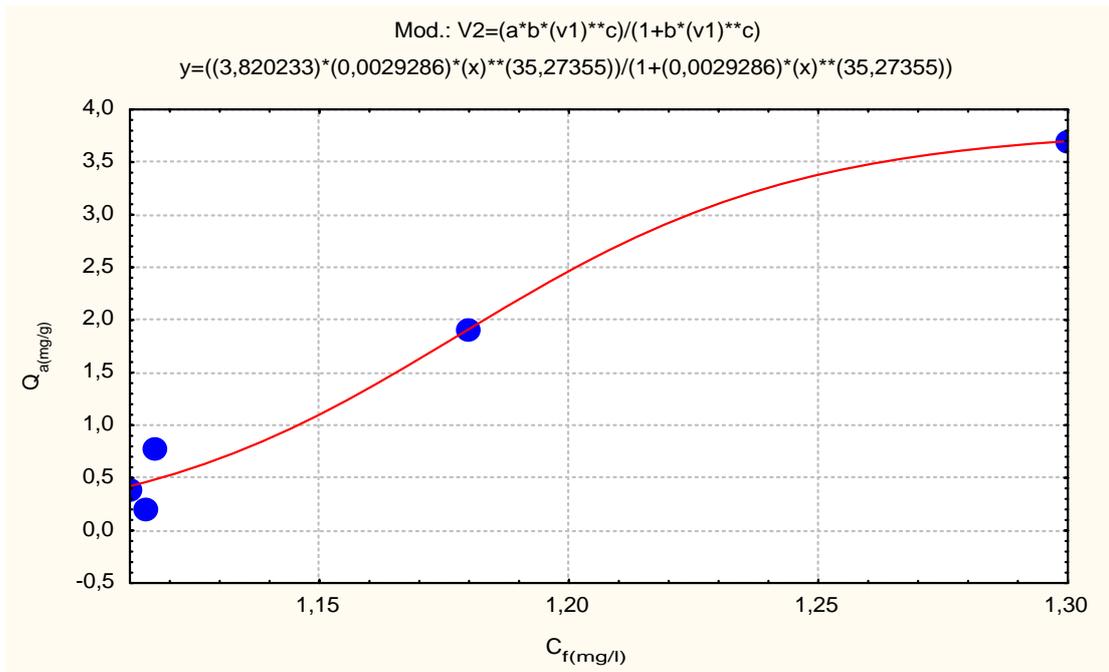


Figure 5.34. Isotherme d'adsorption des acides humiques sur l'adsorbant Mont-Al₁₃ (Mont-Na) selon le modèle de Langmuir-Freundlich

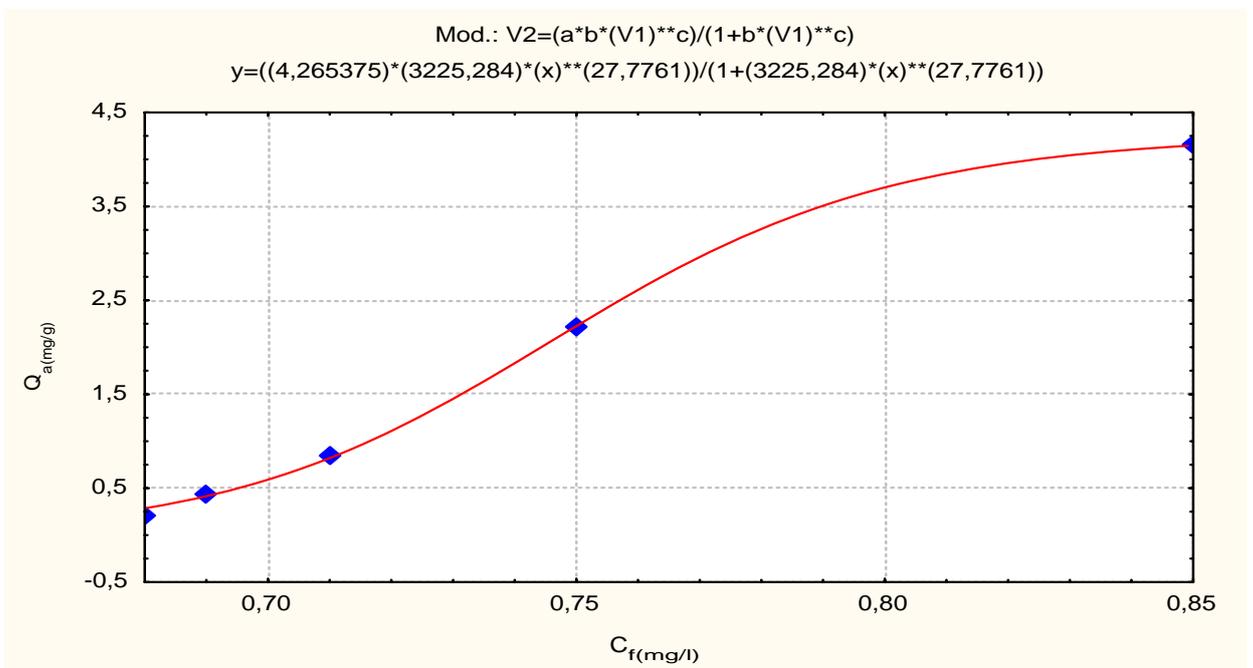


Figure 5.35. Isotherme d'adsorption des acides humiques sur l'adsorbant Mont-Al₁₃-CTAB (Mont-Na) selon le modèle de Langmuir-Freundlich

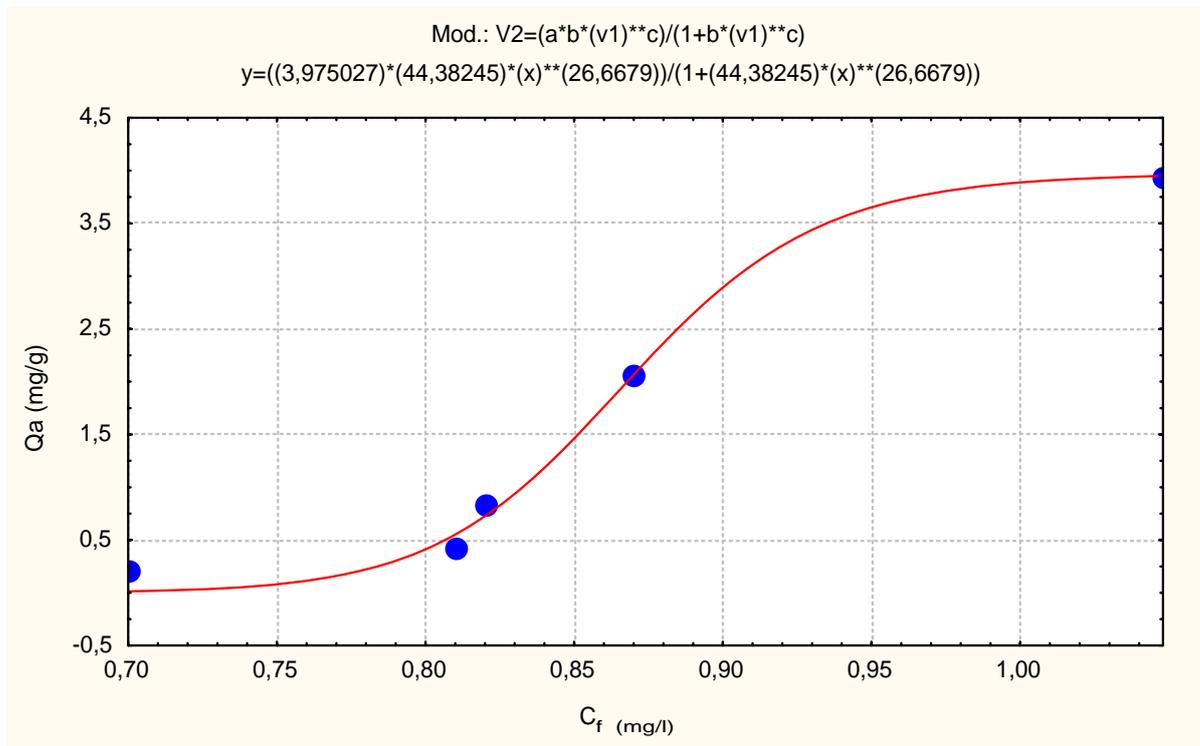


Figure 5.36. Isotherme d'adsorption des acides humiques sur l'adsorbant Mont-K10 selon le modèle de Langmuir-Freundlich

5.9. Discussion des résultats graphiques

L'évolution de la quantité adsorbée des acides humiques contenue dans l'eau de mer synthétique en fonction de la concentration à l'équilibre de ses adsorbants n'est qu'une portion d'une isotherme dans les conditions opératoires déjà citées.

Cette représentation nous a permis d'établir les remarques suivantes :

- Les isothermes d'adsorptions obtenues pour les adsorbants (Mont-Na et Mont-Al₁₃) ainsi que la Mont-K10 sont de type (S). En effet, selon la classification de Gils et coll [113], la forme (S) est obtenue généralement lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent aux adsorbants que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente.

Les valeurs de $(1/n)$ des modèles de Langmuir- Freundlich indiquent généralement que les molécules ne s'accrochent au solide que par des liaisons fragiles et plutôt de type physique.

Pour les valeurs de K élevées le soluté est fortement fixé, par contre pour des valeurs de K faibles comme c'est le cas des valeurs obtenues, le soluté (AH) est faiblement fixé sur les matrices argileuses.

- En ce qui concerne l'isotherme de la Mont- Al_{13} -CTAB, peut être assimilée au type (L), Elle se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt horizontalement [114].

Cette représentation ne peut être qu'une portion d'une isotherme dans les conditions opératoires déjà citées.

CONCLUSION

A l'issue de ce travail, nous pouvons conclure que les adsorbants préparés possèdent des propriétés adsorptionnelles intéressantes, en particulier les argiles pontées mixtes. Les caractéristiques principales peuvent être récapitulées comme suit :

- L'hydrophobie de la matrice adsorbante augmente lors de pontage mixte par le CTAB car les analyses de l'IR révèlent une diminution de la bande d'absorption de la liaison OH de la molécule d'eau et apparition de la bande d'absorption de la liaison CH-(CH₃)₂.
- Le pontage de l'argile Algérienne déplace les valeurs du PZC vers les valeurs plus acides, par contre ce n'est pas le cas pour l'argile commerciale puisque elle est acide initialement.

A partir des cinétiques d'adsorption des acides humiques sur la montmorillonite Algérienne, les résultats suivants sont retenus :

- La montmorillonite sodique (Mont-Na) présente une efficacité maximale d'élimination des acides humiques de l'ordre de 40% en terme d'absorbance UV 254nm et de 75% en terme de turbidité, tandis que la réduction de la conductivité est de 10 % cela est obtenu particulièrement à pH acide de 3 et 5.
- Pour les mêmes conditions de travail les efficacités sont améliorées pour la montmorillonite pontée par le PCBA dont on note des rendements de 67% pour l'absorbance UV à 254 nm et 80% pour la turbidité et 20% pour la diminution de conductivité.
- La matrice pontée mixte révèle des efficacités plus importantes en terme de l'absorbance (70%) et de 80 % de réduction de la turbidité ; de plus la diminution de la conductivité est de l'ordre de 30% particulièrement à pH 3.

Nous pensons que la diminution substantielle de cette conductivité à pH 3 est due essentiellement à cause de :

1. Fixation des ions Cl^- sur la surface d'argile chargée positivement à $\text{pH} < \text{PZC}$.
2. L'affinité des ions Ca^{++} et Mg^{++} envers les groupements fonctionnels des acides humiques diminue d'avantage la conductivité.

En ce qui concerne l'argile commerciale les observations suivantes sont tirées :

- Les rendements d'élimination des acides humiques par adsorption sur la Mont-K10 varient de 55-57% à $\text{pH} < 5$ et de 30-40 à $\text{pH} > 5$
- La modification des argiles commerciales améliore les rendements d'élimination des acides humiques, dont on note les 65% à $\text{pH} = 3$ et 70% à $\text{pH} = 5$ pour la Mont-K10 pontée mixte.
- De même les taux de réductions maximales de la turbidité pour la Mont-K10 atteint le 75% à des $\text{pH} < 6$, par contre pour la Mont-K10 pontée mixte les efficacités sont de 81 à 87% à des $\text{pH} < 6$ et de 75% à 80% pour des $\text{pH} > 6$.
- Quant à la diminution de la conductivité, les efficacités obtenues ne dépassent pas les 15% pour l'argile commerciale pontée ou non.

La montmorillonite algérienne synthétique révèle des meilleures efficacités de réduction des acides humiques par rapport à la montmorillonite commerciale dont la surface spécifique est de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ dans des conditions optimales (pH de 3 et 5 respectivement).

Les isothermes d'adsorption de l'acide humique sur la montmorillonite algérienne non pontée, pontée et commerciale non pontée, sont de type S.

L'équilibre entre l'acide humique contenu dans l'eau de mer synthétique et l'adsorbant est atteint en un temps relativement court allant de 2 à 3 heures aux pH 3 et 5.

A partir de la modélisation des isothermes d'adsorption par le logiciel STATISTICAT, les modèles retenus pour chacun des adsorbants sont :

1. Pour la Mont-Na, Mont-Al₁₃-CTAB, Mont-K10 le modèle retenu est celui de Freundlich-Lamgmuir.

Il est important de signaler que la réduction inattendue de la conductivité par une bentonite synthétique intercalée pour les eaux à forte salinité dans des conditions spécifiques de pH ouvre des perspectives intéressantes dans le domaine de dessalement de l'eau de mer, aussi bien sur le principe fondamental que sur les aspects appliquées.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Ab	: Absorbance dans l'ultra violet.
AH	: Acides humiques
Al ₁₃	: Poly cations d'aluminium (III)
C _r	: Concentration résiduelle
CEC	: Capacité d'échange cationique
Cond	: Conductivité
CTAB	: Cétyltriméthylammonium de bromure
DRX	: Diffraction des rayons X
IR	: Infrarouge a transformée de Fourier
R ²	: Coefficient d'ajustement.
MON	: Matière organique naturelle
Mont-Na	: Montmorillonite homoioniser par le sodium
Mont-Al ₁₃	: Montmorillonite pontée par le PCBA
Mont-Al ₁₃ -CTAB	: Argile inorgano-organo-metallique
Mont-K10	: Argile commerciale
NTU	: Néphématrique turbidité unité
PAF	: Perte en feu
PCBA	: Solution pontante de polycations à base d'aluminium (III)
PZC	: Point de charge nulle.
Turb	: Turbidité
τ	:Turbidité

APPENDICE B

COURBES D'ETALONNAGE

A partir d'une solution concentrée d'acide humique, une série de solutions de concentration comprise entre 1 à 10 mg/l est préparée à différentes valeurs pH (3 à 9), des mesures de l'absorbance UV sont effectuées à 254 nm.

Les résultats obtenus sont donnés e termes des courbes d'étalonnage exprimant la densité optique mesurée à 254 nm en fonction de concentration des acides humiques dans la solution.

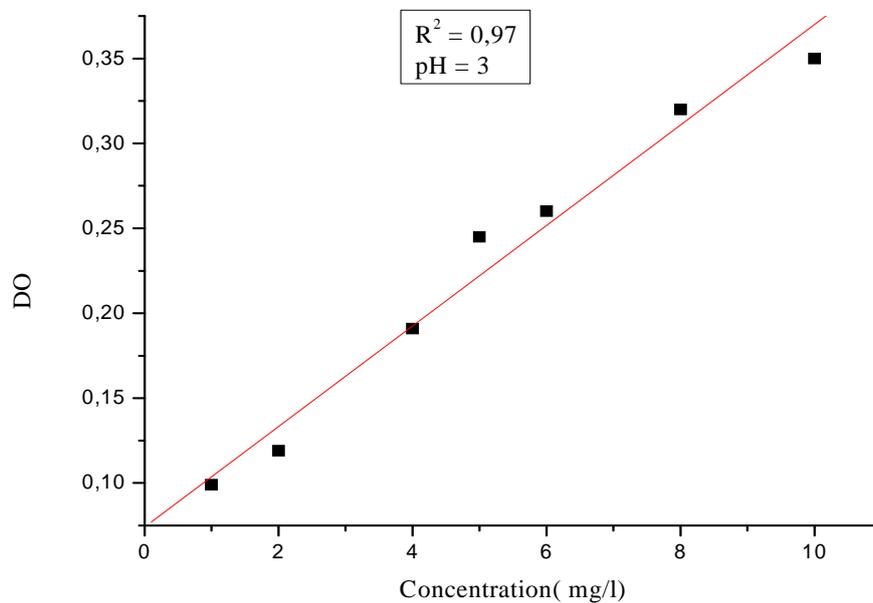


Figure B.1 : Courbe d'étalonnage d'acide humique dans l'eau de mer synthétique à pH=3

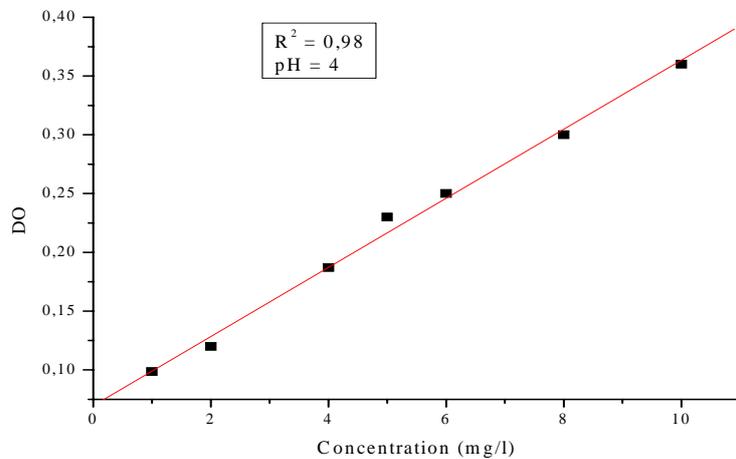


Figure B.2 : Courbe d'étalonnage d'acide humique dans l'eau de mer synthétique à pH=4

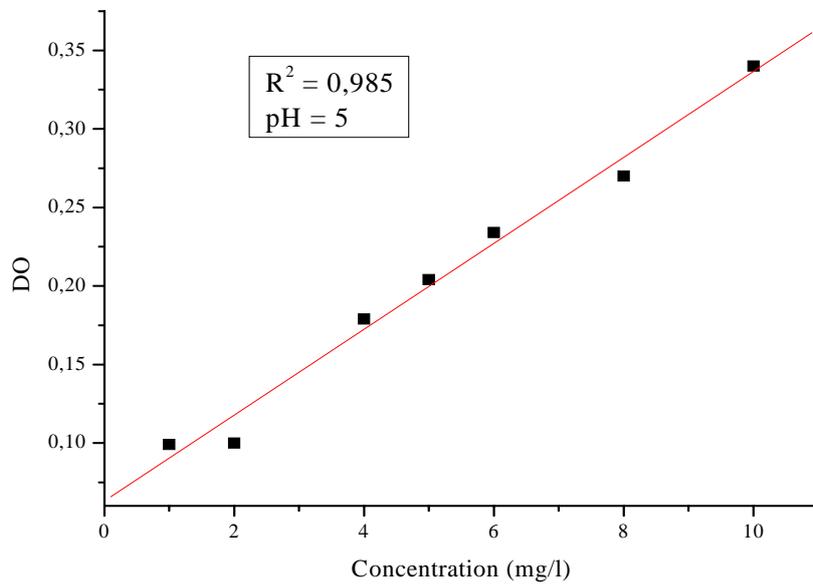


Figure B.3 : Courbe d'étalonnage d'acide humique dans l'eau de mer synthétique à pH=5

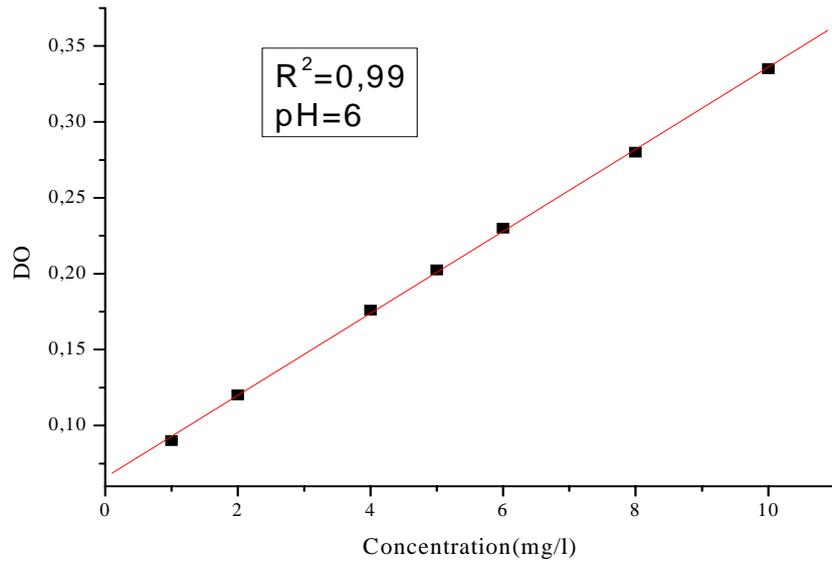


Figure B.4 : Courbe d'étalonnage d'acide humique dans l'eau de mer synthétique à pH=6

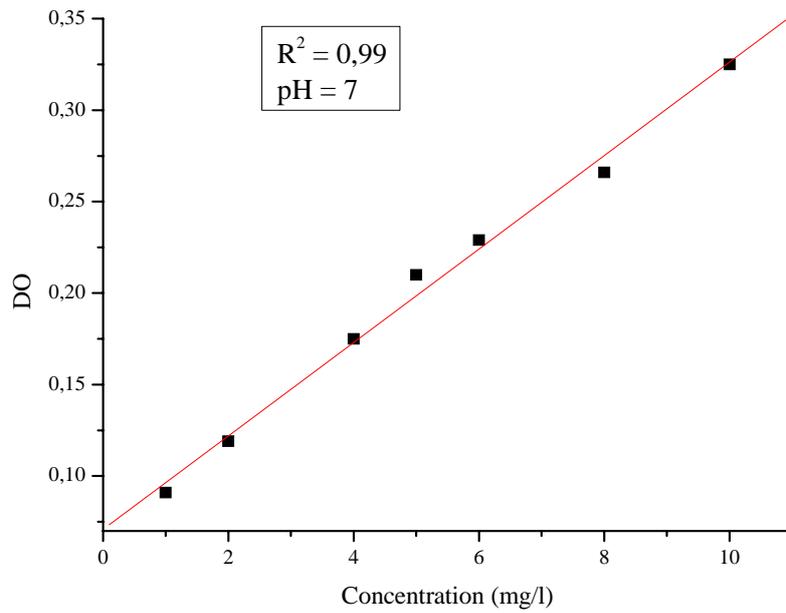
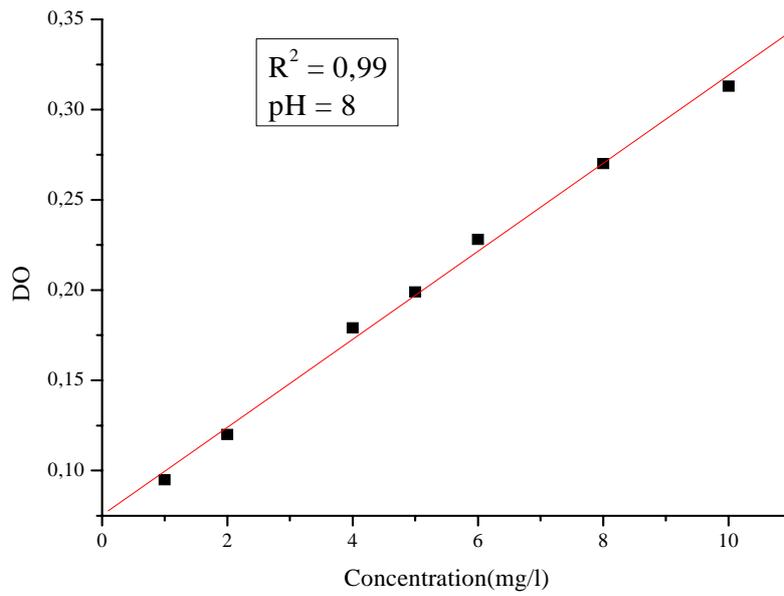


Figure B.5 : Courbe d'étalonnage d'acide humique dans l'eau de mer synthétique à pH=7



FigureB.6 : Courbe d'étalonnage d'acide humique dans l'eau de mer synthétique à pH=8

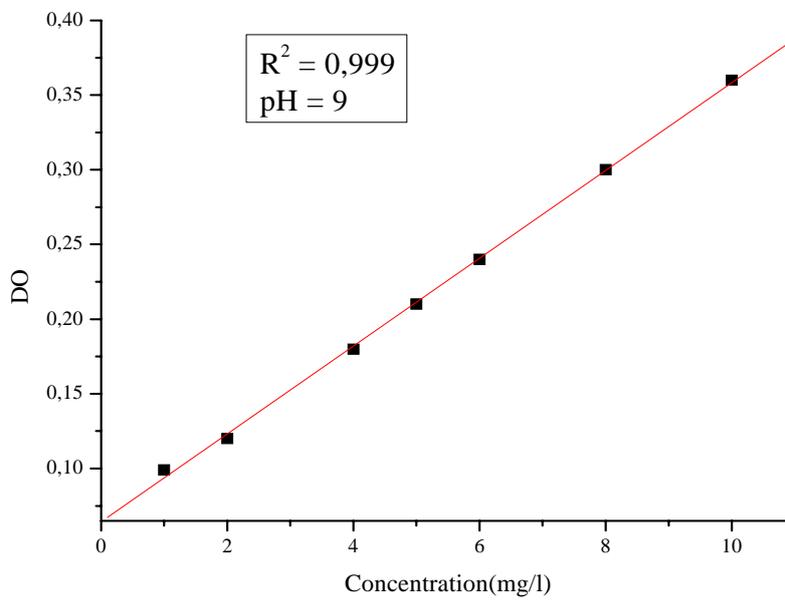


Figure B.7 : Courbe d'étalonnage d'acide humique dans l'eau de mer synthétique à pH=9

APPENDICE C

CINETIQUES D'ADSORPTION DES DIFFERENTS ESSAIS

Tableau C.1 : Résultats de cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-Na pH=3

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.276	0.185	0.157	0.178	0.160	0.161	0.178	0.180
R%	0	32.97	43.31	35.50	42	41.66	35.50	34.78
τ (NTU)	4	3	2	1	0.5	0.71	0.9	0.91
R τ %	0	25	50	75	87.5	82.25	77.5	77.25
Cond(μ Sm/cm)	56	51.2	53.5	51.2	51.3	50.9	51	51
R _{Cond} %	0	8.5	4.46	8.57	8.39	9.10	8.92	8.92
pH	3	3.33	3.24	3.25	3.21	3.26	3.5	3.45

Tableau C.2 : Résultats de cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-Na pH=4

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.253	0.1400	0.1250	0.1104	0.0972	0.0946	0.1012	0.1265
R%	0	44.66	50.59	56.36	61.58	62.60	60	50
τ (NTU)	4.9	3	2.5	1.9	1	1.2	1.5	1.5
R τ %	0	38.77	48.98	61.22	79.59	75.51	69.38	69.38
Cond(μ Sm/cm)	53.5	49.5	50.3	49.2	49.3	49.3	48.9	50
R _{Cond} %	0	7.47	5.98	8.03	7.85	7.85	8.59	6.54
pH	4	5.82	4.97	4.65	4.47	3.92	4.07	5.27

Tableau C.3 : Résultats de cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-Na pH=5

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2837	0.1293	0.1267	0.1277	0.1638	0.1635	0.1742	0.17
R%	0	54.42	55.34	54.98	42.26	42.36	38.59	40.07
τ (NTU)	3.5	2.9	2	1.75	1.5	0.98	0.99	0.99
R τ %	0	17.14	42.85	50	57.14	72	71.71	71.71
Cond(μ Sm/cm)	54.6	51.6	48.6	46.7	47.6	51.7	50.6	51.7
R _{Cond} %	0	5.49	10.98	14.46	12.82	5.31	7.32	5.31
pH	5	5.70	5.80	6.10	6.20	6.19	6.41	6.40

Tableau C.4 : Résultats de cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-Na pH=6

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2340	0.1608	0.1744	0.170	0.1788	0.1625	0.1622	0.1764
R%	0	31.28	25.47	27.35	23.58	30.55	30.68	24.61
τ (NTU)	4	3.5	2.6	2.3	1.9	1.2	1.2	1.3
R τ %	0	12.5	35	42.5	52.5	70	70	67.5
Cond(μ Sm/cm)	52.8	51.9	50.2	49.5	47.3	48.1	50.1	51.1
R _{Cond} %	0	1.70	4.92	6.25	10.41	8.90	5.11	3.21
pH	6	6.01	6.16	6.25	6.64	6.06	6.96	7.18

Tableau C.5 : Résultats de cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-Na pH=7

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.1963	0.1561	0.1560	0.1563	0.1516	0.1439	0.1430	0.1500
R%	0	20.47	20.52	20.37	22.77	26.69	27.15	22.58
τ (NTU)	4	3.5	2.9	2.4	2.6	2	1.98	1.87
R τ %	0	12.5	27.5	40	35	50	50.5	53.25
Cond(μ Sm/cm)	50	48.1	48.8	48.8	48.4	48.4	47.8	49.8
R _{Cond} %	0	3.8	2.4	2.4	3.2	3.2	4.4	0.4
pH	7	7.28	7.24	7.31	7.31	6.95	7.27	7.15

Tableau C.6 : Résultats de cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-Na pH=8

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2041	0.1548	0.1489	0.1466	0.1472	0.1514	0.1453	0.1713
R%	0	24.15	27.04	28.17	27.87	25.82	28.80	16.07
τ (NTU)	3.9	2.5	2.02	1.5	2.02	1.75	1.98	1.98
R τ %	0	35.89	48.20	61.53	48.20	55.12	49.23	49.23
Cond(μ Sm/cm)	54.4	50.4	50.7	50.2	49.6	51.7	49	51.4
R _{Cond} %	0	7.35	6.80	7.72	8.82	4.96	9.92	5.51
pH	8	7.12	7.21	7.33	7.31	7.21	7.28	7.25

Tableau C.7 : Résultats de cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-Na pH=9

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2062	0.1144	0.1208	0.1288	0.1332	0.1521	0.1485	0.1498
R%	0	35.40	48.73	45.05	44.71	41.80	32.10	30.21
τ (NTU)	3.6	2.3	2	1.5	1	1	1	1
R τ %	0	36.11	44.44	58.33	72.22	72.22	72.22	72.22
Cond(μ Sm/cm)	52.8	49.2	49.7	49	49.5	50.5	50.2	50.2
R _{Cond} %	0	6.81	5.87	7.19	6.25	4.35	4.92	4.92
pH	9	8.02	8.38	8.12	8.11	7.91	7.74	7.43

Tableau C.8 : Résultats de la cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃
(Mont-Na) pH=3

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.276	0.1077	0.0945	0.0925	0.0892	0.1055	0.1097	0.1200
R%	0	60.97	65.76	66.48	67.68	61.77	60.25	56.52
τ (NTU)	4	2.9	2.1	1.5	0.52	0.51	0.50	0.50
R τ %	0	27.5	47.5	62.5	87	87.3	87.5	87.5
Cond(μ Sm/cm)	56	45.8	44.4	43.9	40	35.6	37	40.8
R _{Cond} %	0	18.21	20.71	21.60	28.57	36.42	33.92	27.14
pH	3	4.55	4.25	4.28	4	4.27	4.12	4.24

Tableau C. 9 : Résultats de la cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃
(Mont-Na) pH=4

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.253	0.1094	0.1082	0.0969	0.083	0.0895	0.1040	0.1123
R%	0	56.75	57.23	61.69	67.19	64.62	58.89	55.61
τ (NTU)	4.9	2.2	1.5	1.02	0.58	0.98	1.5	1.56
R τ %	0	55.1	69.4	79.2	88.2	80	69.4	68.2
Cond(μ Sm/cm)	53.5	41.3	41.3	41.3	41.4	41.4	41.6	40
R _{Cond} %	0	22.80	22.80	22.80	22.61	22.61	22.24	25.23
pH	4	4.12	4.80	4.52	4.37	4.25	4.53	4.42

Tableau C.10 : Résultats de la cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃
(Mont-Na) pH=5

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2837	0.1229	0.1179	0.1035	0.110	0.1133	0.1330	0.1429
R%	0	56.67	58.44	63.51	61.22	60.06	53.11	49.62
τ (NTU)	3.5	2.1	2.02	1.5	1	1.02	0.9	0.9
R τ %	0	40	42.3	57.1	71.4	70.9	74.3	74.3
Cond(μ Sm/cm)	54.6	54.1	53.3	53.5	51	51.3	50.6	51.2
R _{Cond} %	0	0.91	2.38	1.4	6.59	6.04	7.32	6.22
pH	5	5.40	5.42	6.67	6.38	4.98	5.80	5.51

Tableau C.11 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃
(Mont-Na) pH=6

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.234	0.1121	0.1084	0.1080	0.1040	0.1096	0.1233	0.124
R%	0	52.09	53.67	53.84	55.55	53.16	47.30	46.66
τ (NTU)	4	2.5	2	1.66	1.30	1.25	1.02	1
Rτ %	0	37.5	50	58.5	67.5	68.8	74.5	75
Cond(μSm/cm)	52.8	52	46.5	46.5	49.5	50	50.5	50.6
R _{Cond} %	0	1.51	11.93	11.93	6.25	5.30	4.35	4.16
pH	6	5.96	5.61	7.20	6.45	6.80	6.66	6.93

Tableau 12 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃ (Mont-Na) pH=7

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.1963	0.1523	0.1227	0.1176	0.1317	0.1320	0.1355	0.1370
R%	0	22.41	37.49	40.09	32.90	32.75	30.97	30.20
τ (NTU)	4	2.1	2.02	2.01	1.75	1.5	1.25	1.14
Rτ %	0	47.5	49.5	49.8	56.3	62.5	68.8	71.5
Cond(μSm/cm)	50	49	49.9	49.89	49.98	49	49.89	49.9
R _{Cond} %	0	2	0.2	0.22	0.04	2	0.22	0.2
pH	7	6.05	6.80	6.88	6.31	7.29	6.73	7.39

Tableau C.13 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃
(Mont-Na) pH=8

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2041	0.1033	0.1027	0.1020	0.1049	0.1100	0.1090	0.110
R%	0	49.38	49.68	50.02	48.60	46.10	46.59	46.10
τ (NTU)	3.9	2	1.89	1.5	1.2	1	0.98	0.98
Rτ %	0	48.7	49.2	61.5	69.2	74.4	74.9	74.9
Cond(μSm/cm)	54.4	47.4	48.4	44.6	47.8	44.7	47.8	47.4
R _{Cond} %	0	12.86	11.02	18.01	12.13	17.83	12.13	12.86
pH	8	7.35	7.28	7.44	7.25	7.38	7.29	7.44

Tableau C.14 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃
(Mont-Na) pH=9

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2062	0.1193	0.1091	0.1089	0.1130	0.140	0.110	0.100
R%	0	42.14	47.09	47.18	45.19	44.71	46.65	51.50
τ (NTU)	3.6	2	2	2	1.75	1.5	1	0.98
Rτ %	0	44.4	44.4	44.4	51.4	58.3	72.2	72.8
Cond(μSm/cm)	52.8	47.4	45.4	44.9	43.2	45.5	45	44.4
R _{Cond} %	0	10.22	14.01	14.96	18.18	13.82	14.77	15.90
pH	9	7.36	7.70	7.56	7.75	7.55	7.0	7.70

Tableau C.15 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-Na) pH=3

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.276	0.0935	0.0909	0.0887	0.0825	0.0920	0.0930	0.0931
R%	0	66.12	67.06	67.86	70.10	66.66	66.30	66.32
τ (NTU)	4	3.02	2.2	1.5	0.52	0.50	0.51	0.51
R τ %	0	24.5	45	62.5	87	87.5	87.25	87.25
Cond(μ Sm/cm)	56	35.7	36.4	36.7	35.5	35	37	36
R _{Cond} %	0	36.25	35	34.46	36.60	37.5	33.92	35.71
pH	3	4.01	3.84	4.04	3.66	3.78	5.16	5.47

Tableau C.16 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-Na) pH=4

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.253	0.1100	0.1085	0.1007	0.1005	0.0912	0.1072	0.1076
R%	0	56.52	57.11	60.19	60.27	63.95	57.62	57.47
τ (NTU)	4.9	3.5	3	2.5	1.5	0.70	0.98	1
R τ %	0	28.57	38.77	48.97	69.38	85.71	80	79.59
Cond(μ Sm/cm)	53.5	49.4	48.4	47.7	45.8	45.7	45.8	49
R _{Cond} %	0	7.66	9.53	10.84	14.39	14.57	14.39	8.41
pH	4	6.35	6.40	5.64	5.01	5.66	5.05	5.53

Tableau C.17 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-Na) pH=5

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2837	0.0952	0.0948	0.1005	0.1027	0.0991	0.1007	0.1006
R%	0	66.44	66.58	64.57	63.79	65.06	64.50	64.54
τ (NTU)	3.5	2	1.5	1.04	0.54	0.54	0.56	0.55
R τ %	0	42.85	57.14	70.28	84.57	84.57	84	84.28
Cond(μ Sm/cm)	54.6	51.3	49.7	46.8	47	46.9	47.06	46.2
R _{Cond} %	0	6.04	8.97	14.28	13.91	14.10	13.80	15.38
pH	5	6.91	7.13	7.56	7.67	7.31	7.53	7.30

Tableau C.18 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-Na) pH=6

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.234	0.0984	0.0999	0.0983	0.1029	0.1014	0.1013	0.1012
R%	0	57.94	57.30	57.99	56.02	56.66	56.70	56.75
τ (NTU)	4	2.5	1.5	1.2	1.12	0.57	0.58	0.57
R τ %	0	37.5	62.5	70	72	85.75	85.5	85.75
Cond(μ Sm/cm)	52.8	44.2	45.5	48.4	48.6	48.60	49.1	49.0
R _{Cond} %	0	16.28	13.82	8.33	7.95	7.95	7.00	7.19
pH	6	7.25	7.1	7.47	7.54	7.08	7.07	7.56

Tableau C.19 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-Na) pH=7

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.1963	0.0999	0.0900	0.1014	0.1034	0.1038	0.1039	0.1037
R%	0	49.10	54.15	48.34	47.32	47.12	47.07	47.17
τ (NTU)	4	3.5	3.2	1.50	1.05	1.03	1.02	1.01
Rτ %	0	12.5	20	62.5	73.75	74.25	74.5	74.75
Cond(μSm/cm)	50	41.6	44.50	45.5	47.2	49	49	48.1
R _{Cond} %	0	16.8	11	9	5.6	2	2	3.8
pH	7	7.15	7.87	7.82	7.81	7.72	7.67	7.61

Tableau C.20 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-Na) pH=8

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2041	0.0930	0.1140	0.099	0.1047	0.1047	0.1178	0.1170
R%	0	54.43	44.14	51.05	48.70	48.70	42.28	42.67
τ (NTU)	3.9	2.2	1.5	1.02	0.58	0.45	0.46	0.48
Rτ %	0	43.58	61.53	73.84	85.12	88.46	88.20	87.69
Cond(μSm/cm)	54.4	44.3	49.9	47	46.9	50.7	50.2	50.8
R _{Cond} %	0	18.56	8.27	13.60	13.78	6.80	7.72	6.61
pH	8	7.14	7.77	7.83	7.92	7.91	7.91	7.85

Tableau C.21 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-Na) pH=9

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2062	0.0975	0.0972	0.0970	0.0964	0.1041	0.1040	0.1041
R%	0	52.71	52.86	52.95	53.24	49.51	49.56	49.51
τ (NTU)	3.6	2.58	2.5	1.05	1.02	1	0.98	0.85
Rτ %	0	28.33	30.55	70.83	71.66	72.22	72.77	76.38
Cond(μSm/cm)	52.8	44.1	46.4	48.9	48.2	49.6	49	49
R _{Cond} %	0	16.47	12.12	7.38	8.71	6.06	7.19	7.19
pH	9	7.50	7.19	7.85	7.91	7.92	7.93	7.91

Cas de l'argile commerciale K10

Tableau C.22 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-K10 pH=3

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.276	0.141	0.1260	0.125	1.123	0.128	0.1202	0.1250
R%	0	48.91	54.34	54.40	55.43	53.62	56.44	54.71
τ (NTU)	4	2.6	2.5	2.8	2.02	1.5	1	0.98
Rτ %	0	35	37.5	30	49.5	52.5	75	75.5
Cond(μSm/cm)	56	51.9	48.3	52.1	50.8	52	49.7	49.4
R _{Cond} %	0	7.32	13.75	6.96	9.28	7.14	11.25	11.78
pH	3	4.04	3.73	3.69	3.51	3.35	3.16	4.62

Tableau C.23 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-K10 pH=4

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.253	0.1226	0.127	0.1071	0.1085	0.1187	0.1080	0.1079
R%	0	51.54	49.80	57.66	57.11	53.08	57.31	57.35
τ (NTU)	4.9	2.4	2.5	2.2	2	1.88	1.25	1
R τ %	0	51.02	48.98	55.10	59.18	61.63	74.49	79.59
Cond(μ Sm/cm)	53.5	49.9	49.2	49.11	49.2	49	49	49.3
R _{Cond} %	0	6.72	8.03	8.2	8.03	8.41	8.41	7.85
pH	4	4.70	4.39	4.67	4.51	5.12	4.25	4.94

Tableau C.24 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-K10 pH=5

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2340	0.1141	0.1136	0.1068	0.1202	0.1622	0.1133	0.1125
R%	0	59.78	59.95	62.35	57.63	56.82	60.06	60.34
τ (NTU)	3.5	3.2	2.9	2	1.98	1.5	1.2	1.1
R τ %	0	8.57	17.14	42.85	43.42	57.14	65.71	68.57
Cond(μ Sm/cm)	54.6	50	50.4	50.5	47.9	48	51.3	52.8
R _{Cond} %	0	8.42	7.69	7.50	12.27	12.08	6.04	3.29
pH	5	5.67	6.08	5.57	6.88	6.79	5.55	5.78

Tableau C.25 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-K10 pH=6

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2340	0.1443	0.1403	0.1335	0.1381	0.1430	0.1452	0.1437
R%	0	38.33	40.04	42.94	40.98	38.88	37.94	38.58
τ (NTU)	4	3.8	3.6	2.8	2.5	1.5	1.5	1.5
R τ %	0	5	10	30	37.5	62.5	62.5	62.5
Cond(μ Sm/cm)	52.8	52.3	49.7	52	50.6	49.8	50	50
R _{Cond} %	0	0.94	5.87	1.51	4.16	5.68	5.30	5.30
pH	6	6.19	6.28	5.84	5.84	5.65	7.23	6.62

Tableau C.26 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-K10 pH=7

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.193	0.1476	0.1456	0.1417	0.1334	0.1531	0.1567	0.1458
R%	0	23.52	24.55	26.58	30.88	20.67	18.88	24.45
τ (NTU)	4	3.9	3	2.56	2.5	2.55	2.56	2.57
R τ %	0	2.5	25	36	36.25	37.5	36	35.75
Cond(μ Sm/cm)	50	49.1	49.1	48.6	48.7	48.2	49.4	48.7
R _{Cond} %	0	1.8	1.8	2.8	2.6	3.6	1.2	2.6
pH	7	7.21	7	7.01	7.01	7.27	7.29	6.85

Tableau C.27 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-K10 pH=8

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2041	0.1404	0.1300	0.1229	0.1345	0.1400	0.1545	0.1540
R%	0	31.21	36.30	39.78	34.10	31.40	24.30	24.54
τ (NTU)	3.9	2.6	2.4	2.3	2.2	2	2	2
R τ %	0	33.33	38.46	41.02	43.59	48.71	47.71	47.71
Cond(μ Sm/cm)	54.4	47.5	49.6	50.8	48.8	49.7	49.6	49.8
R _{Cond} %	0	12.68	8.82	6.61	10.29	8.63	8.82	8.45
pH	8	7.26	7.26	7.28	7.12	6.86	7.74	7.04

Tableau 28 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont-K10 pH=9

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2062	0.1332	0.1057	0.1133	0.114	0.12	0.140	0.1439
R%	0	35.40	48.73	45.05	44.71	41.80	32.10	30.21
τ (NTU)	3.6	3.1	2.9	2.7	2.5	2	1.95	1.9
R τ %	0	13.88	19.44	25	30.55	44.44	45.83	47.22
Cond(μ Sm/cm)	52.8	47.4	47.0	48.3	49.7	49.3	48.65	48.8
R _{Cond} %	0	10.22	10.98	8.52	5.87	6.62	7.85	7.57
pH	9	8.06	8.32	8.19	8.0	7.91	7.55	7.60

Tableau C.29 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃ (Mont-K10) pH=3

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.276	0.1307	0.1281	0.1225	0.121	0.1227	0.1290	0.1296
R%	0	52.64	53.58	55.61	56.15	55.54	53.26	53.04
τ (NTU)	4	3.5	2.6	2.02	1.5	1.66	0.58	0.59
R τ %	0	12.5	35	49.5	62.5	58.5	85.5	85.3
Cond(μ Sm/cm)	56	54.8	54.7	53.0	53.3	53.1	50.6	50.9
R _{Cond} %	0	2.14	2.32	5.35	4.82	5.17	9.64	9.10
pH	3	3.82	4.08	4.12	4.26	4.16	5.10	5.14

Tableau C.30 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃ (Mont-K10) pH=4

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.253	0.1068	0.1025	0.097	0.1091	0.1171	0.1439	0.1475
R%	0	57.78	59.48	61.66	56.87	53.71	43.12	41.69
τ (NTU)	4.9	3.2	2.1	2.01	1.65	1.60	1.50	1
R τ %	0	34.7	57.1	59	66.3	67.3	69.4	79.6
Cond(μ Sm/cm)	53.5	53.1	53	53.2	53.1	51.2	51.3	52.9
R _{Cond} %	0	0.74	0.93	0.56	0.74	4.29	4.11	1.12
pH	4	5.08	5.05	5.05	5.11	5.06	5.62	4.48

Tableau C.31 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃
(Mont-K10) pH=5

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2387	0.1121	0.1110	0.1100	0.1078	0.1177	0.138	0.1327
R%	0	53.04	53.49	53.91	54.83	50.69	42.18	44.40
τ (NTU)	3.5	3.02	3.01	2.5	2.02	1.50	1	0.9
R τ %	0	13.7	14	28.6	42.3	57.1	71.4	74.3
Cond(μ Sm/cm)	54.6	53.3	53.6	51.9	54	54	53.5	53.2
R _{Cond} %	0	2.43	1.87	5.06	1.12	1.12	2.06	2.62
pH	5	5.47	5.38	6.04	5.83	5.33	5.54	5.50

Tableau C.32 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃
(Mont-K10) pH=6

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.234	0.1118	0.1046	0.1014	0.1048	0.1051	0.1010	0.1028
R%	0	52.22	55.29	56.66	55.21	55.08	56.83	56.06
τ (NTU)	4	2.9	2.5	2.0	1.5	1.0	1.02	1.04
R τ %	0	27.5	37.5	50	62.5	75	74.5	74
Cond(μ Sm/cm)	52.8	47.9	48.9	48.9	50.3	51.7	51.1	51.2
R _{Cond} %	0	9.28	7.38	7.38	4.73	2.08	3.21	3.03
pH	6	6.33	5.79	5.80	6.22	6.79	7.04	7.51

Tableau C.33 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃
(Mont-K10) pH=7.

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.1963	0.1367	0.1363	0.1350	0.1348	0.1300	0.115	0.1064
R%	0	30.36	30.56	31.22	31.32	33.77	41.41	45.79
τ (NTU)	4	3.1	2.2	2.02	2.0	1.75	1.50	1.5
R τ %	0	22.5	45	49.5	50	56.3	62.5	62.5
Cond(μ Sm/cm)	50	48.5	49.7	49.6	50	50	49.9	49.9
R _{Cond} %	0	3	0.6	0.8	0.7	0.5	0.2	0.2
pH	7	5.87	6.27	6.40	6.46	7.57	7.53	8.15

Tableau C.34 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃
(Mont-K10) pH=8

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2041	0.1134	0.1180	0.1138	0.1157	0.1128	0.1127	0.1128
R%	0	44.43	42.18	44.24	43.31	44.73	44.78	44.73
τ (NTU)	3.9	2.6	2.5	2.4	2.1	2.05	1.85	1.86
R τ %	0	33.3	35.9	38.5	46.2	47.4	52.6	52.3
Cond(μ Sm/cm)	54.4	49.6	51.2	50.3	50	50.9	48.1	49.9
R _{Cond} %	0	8.82	5.88	7.53	8.08	6.43	11.58	8.27
pH	8	6.60	6.70	6.83	6.95	8.30	7.65	7.48

Tableau C.35 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃
(Mont-K10) pH=9

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2062	0.1250	0.1121	0.1130	0.1300	0.1127	0.1071	0.100
R%	0	39.37	45.63	45.19	40.95	45.34	48.06	51.50
τ (NTU)	3.6	2.5	2.4	2.3	2.1	2.0	1.75	1.75
Rτ %	0	30.6	33.3	36.11	41.7	44.4	51.4	51.4
Cond(μSm/cm)	52.8	50.5	49.8	50.2	50.8	49.9	48.3	49.1
R _{Cond} %	0	4.35	5.68	4.92	3.78	5.49	8.52	7.00
pH	9	7.05	7.27	7.03	7.11	7.68	8.17	7.40

Tableau C.36 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-K10) pH=3

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.276	0.1071	0.0997	0.0952	0.0947	0.0961	0.1085	0.1093
R%	0	61.19	63.87	65.50	65.68	65.18	60.68	60.39
τ (NTU)	4	3.3	3.2	2.5	0.55	0.55	0.55	0.50
Rτ %	0	17.5	20	37.5	86.25	86.25	87.5	87.5
Cond(μSm/cm)	56	53.3	53.4	54.1	49.9	47.6	49.3	50
R _{Cond} %	0	4.82	4.64	3.39	10.89	15	11.96	10.71
pH	3	4.43	4.05	4.04	3.97	4.38	4.44	4.27

Tableau C.37 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-K10) pH=4

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.253	0.1039	0.0933	0.08670	0.0885	0.0914	0.1058	0.0888
R%	0	58.93	63.12	65.73	65.02	63.87	58.18	64.90
τ (NTU)	4.9	3.0	2.2	1.9	1.5	0.75	0.98	0.9
Rτ %	0	38.77	55.10	61.22	69.38	84.69	80	81.63
Cond(μSm/cm)	53.5	49.4	48.4	47.7	45.8	45.8	45.84	49.0
R _{Cond} %	0	7.66	9.53	10.84	14.39	14.57	13.39	8.41
pH	4	4.95	4.96	4.79	4.84	4.74	4.80	5.62

Tableau C.38 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-K10) pH=5

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2837	0.0996	0.0900	0.0896	0.0838	0.0956	0.1075	0.0907
R%	0	64.48	68.27	68.41	70.46	66.30	62.10	68.02
τ (NTU)	3.5	2.1	2.2	2.2	0.99	0.75	0.7	0.5
Rτ %	0	40	37.14	37.14	71.71	78.57	80	85.71
Cond(μSm/cm)	54.6	47.4	48.3	49.2	48.2	48.7	48.6	47.3
R _{Cond} %	0	13.18	11.53	9.89	11.72	10.80	10.98	13.37
pH	5	5.37	5.21	5.33	5.27	5.41	5.84	6.13

Tableau C.39 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-K10) pH=6

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.234	0.11082	0.0938	0.0858	0.0902	0.0933	0.1150	0.0985
R%	0	53.76	57.91	63.33	61.45	60.12	50.85	57.90
τ (NTU)	4	2.03	2.01	2.02	1.5	0.58	0.55	0.55
Rτ %	0	49.25	49.75	49.5	62.5	85.5	86.25	86.25
Cond(μSm/cm)	52.8	47.9	47.5	48.7	48	48.8	46.6	48.7
R _{Cond} %	0	9.28	10.03	7.76	9.09	7.57	11.74	7.76
pH	6	6.28	5.22	6.21	6.48	6.33	5.64	6.76

Tableau C.40 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-K10) pH=7

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.1963	0.1039	0.0939	0.0918	0.0887	0.0906	0.1074	0.1013
R%	0	47.07	52.16	53.23	54.81	53.84	45.28	48.39
τ (NTU)	4	2.8	2.5	2.1	1.05	1.03	1.02	0.98
Rτ %	0	30	37.5	47.5	73.75	74.25	74.5	75.5
Cond(μSm/cm)	50	49.8	49.8	49.7	48.8	49.4	49.2	48.39
R _{Cond} %	0	0.4	0.4	0.6	2.4	1.2	1.6	3.22
pH	7	6.77	6.15	7.13	7.15	6.55	6.42	7.02

Tableau C.41 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-K10) pH=8.

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2041	0.1093	0.0948	0.0906	0.0891	0.0933	0.1074	0.1066
R%	0	46.44	53.55	55.60	56.34	54.28	47.35	47.77
τ (NTU)	3.9	2.7	2.5	2.1	0.79	0.70	0.69	0.70
Rτ %	0	30.76	35.89	46.15	79.74	82.05	82.30	82.05
Cond(μSm/cm)	54.4	49.6	48.7	48.4	49.6	49.5	47.5	48.8
R _{Cond} %	0	8.82	10.47	11.02	8.82	9.00	12.68	10.29
pH	8	7.16	6.66	7.20	7.12	6.65	6.60	7.48

Tableau C.42 : Cinétique d'adsorption pour l'adsorbant Mont -Al₁₃-CTAB
(Mont-K10) pH=9

Temps (h)	0	0.5	1	2	3	6	8	24
DO	0.2062	0.1012	0.0938	0.0884	0.0900	0.0957	0.1128	0.1021
R%	0	50.92	54.75	57.12	56.35	53.58	45.29	50.48
τ (NTU)	3.6	2.6	2.1	1.6	0.98	0.58	0.88	0.87
Rτ %	0	27.77	41.66	55.55	72.77	83.88	75.55	75.83
Cond(μSm/cm)	52.8	48.5	48.9	48	46.8	46.5	46.5	48.3
R _{Cond} %	0	8.14	7.38	9.09	11.36	11.93	11.93	8.52
pH	9	7.50	6.90	7.24	7.34	6.95	6.64	7.50

REFERENCES

1. Maurel, A., M, Bertrand, S et Rumeau, M., « Techniques a membranes et dessalement de l'eaux de mer et des eaux saumâtres » Tunisie (2004).
2. Libert., Maurel et Lucas, « Dessalement et environnement ». International congress on desalination and water Reuse Nice France (Oct 21- Oct27 1979).
3. Howe, E.D; « Fundamentals of waters desalination »; Marcel Dekker, New York (1974).
4. Maurel, A. « Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés conventionnels d'approvisionnement en eau douce » Edition Tec. Doc. Lavoisier (2001).
5. Maurel, A., « le dessalement de l'eau de mer » .Reval ; « Techniques et Travaux », Numéro spécial sur les ressources de l'océan n° 4, (été 1978), 45-51.
6. Maurel, A., « le dessalement de l'eau de mer » la recherche V.12, n°120,(mars 1981), 322-331.
7. Balligand, P., Denis. P., Cachard. M., Gouzy. A et Berger. R. « International Congress on Desalination and water reuse » water for life Nice (Octobre 1979), 22-27.
8. Deleage, J., Dictionnaire de l'écologie encyclopedia universals et Albin Michel (1999).
9. Danis, P., « Dessalement de l'eau de mer » Technique de l'ingénieur J2700 (Juin2003).
10. Rodier, J. « L'analyse de l'eau » eaux naturelles, eaux résiduaires eau de mer 8^{ième} édition Dunod, (Paris 1996).
11. Millero, F.J; « Seawater as a multicomponent electrolyte solution ». In the Sea, ED goldberg ed, V.5, (1974), 3-80, Willey, New York.
12. Sallongos, O., Moss, P., « Pilot plant study at the Dhekelia sea water desalination plant a review of the performance and operating data of the koch membrane system spiral-wound TFC ® 2832SS-540 magnum® sea water elements and study and interpretation of the normalized data using the wormpro® software » desalination, V.139, (2001),125-129.
13. Glaser, H.T. et Edzwarld, J.K. « Coagulation and direct filtration of humic substance with polylynelinine », science and techn, V.13, (1979), 299-304.

14. Buffle, J., « Les substance et humiques et leurs interactions avec les ions minéraux » techniques et sciences municipales, V. 72, n°1, (1977), 3-10.
15. Thuman, E.M., « Developments in biochemistry » organic geochemistry of natural water, Nijhff, M, Dr Junk.W.publishers, drotrecht, (1985).
16. Aiken, G.R., Mcknight, D.M., Wershaw, R.L. and mac carthy, P., «An introduction to humic substances in soil, sediment and water, wiley interscience», New York, (1985).
17. Aiken, G.R., « Evaluation of ultrafiltration for determining molecular weight of fulvic acid environs scie et technol, V. 18, (1984), 278-981.
18. Srinivasa Roa, K ; Sarangi, D ; Dash, P.K ; Chaudhury, G.R ; « Treatment of wastewater containing copper, zinc, nickel and cobalt using Duolite ES-467, J.chem.Technol.Biotechnol ; 77, (2002), 1107-1113.
19. Haas, C.N., Meyer, M.A et Patters, M.S., « Microbial alterations in water distribution systems and their relationships to physical-chemical characteristics J.Am.Water Works Assoc, (1983), 75-475
20. Mayet, J., « Traitement de l'eau aux points d'utilisation comportement de l'eau dans les installations origine des désordres et solution » pratique de l'eau, édition le moniteur (Paris 1994).
21. Hoff, J.C., « The relationship of turbidity to disinfection of potable water, evaluation of the microbiology standards for drinking water »; EPA-570/9-78-00C, U.S. environmental protection Agency, (1978), 103.
22. Burnham, R.A., et Trinka, W.C., « Packaged plant treats turbidity water » Eng.Mauge. (1982), 129-56.
23. Packman, R.F., « The preparation of turbidity standards ». Procs.Soc Water Treut Exam (1962), 11-64.
24. Benzaoui, A., Bouabdallah, A., « Desalination and biological wastewater treatment process » Desalination 165, (2004), 105-110.
25. Masschelein, W.J., « Processus unitaires du traitement de l'eau potable » traduit de l'américain par Chevolet.H édition CEBE Doc sprl liége (1996).
26. Abufayed, A.A et El-Ghuel, M.K.A., « Desalination process applications in Libya » Desalination,138, (2001), 47-53.
27. Van Hoof, S.C.J.M; Minnery, J.G; Mack, B; « Dead-end ultrafiltration as alternative pre-treatment to reverse osmosis in seawater desalination: a case study » Desalination, 139, (2001), 161-168.
28. Uche, J., Serra, L., Herrero, L.A., Valero, A., Turégano, J.A. et Torres, C., « Software for analysis of water and energy systems » Desalination 156, (2003), 367-372.

29. Lrose, J. « Le traitement des eaux humiques, procédé physico-chimiques et biologiques avec pré-ozonation ». Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Montpellier, (1982).
30. Adham, S ; Gagliardo, P ; Trussel, S ; Smith, D ; Gramith, K ; Trussel, R ; « Water purification with integrated membrane systems, Proc-IDA World Congress on Desalination and Water Reuse, San Diego, CA3, (Aug 29-Sept. 1999), 205-215.
31. Huyghe, J. et Vignet, P., «Obtention d'eau potable par distillation de l'eau de mer » annales des mines, (Juin1966).
32. Huyghe.J., « Dessalement de l'eau de mer : Procédé de distillation et recherche entreprises pour leUR amélioration », chimie et industrie génie chimique, (1969), 101-5.
33. Balligand, P., Huyghe, J., Lauro, F. et Vignet, P., « Cycle de distillation avec combinaison de procédés applicables aux usines de dessalement de l'eau de mer de grosse capacité 4^{ème} conférence internationale des nations unies sur l'utilisations de l'énergie atomique à des fin pacifiques, Genève, 6-16 (septembre 1971), A/CONF. 49-590.
34. Slesarenko, V.V., « Electrodialysis and reverse osmosis membrane plants at power » desalination 158, (2003), 303-311.
35. Turek, M., dydo, P., Roudesli, M.S., A, Deratani., « Optimum membrane length in electro dialytic desalination of diluted solution » Desalination (2004), 411-415.
36. EL-Zanati., Eissa, E.S., « Development of a locally designed and manufactured small-scale reverse osmosis desalination system » desalination 165, (2004), 133-139.
37. Sadhwani, J.J., Veza, J., « Cleaning tests for seawater reverse osmosis Membranes » Desalination 139, (2001), 177-182.
38. Veza, J.M., and Sadwhani, J.J., « Cleaning methods for reverse osmosis membranes proc IDA world congress on desalination and water Reuse, Madrid (1997).
39. Daufin, G ; René, F ; Aimar, P ; « Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire (1998) Lavoisier (Paris).
40. Maurel, A., Barnier, H., « Dessalement de l'eau de mer par osmose inverse, choix des matériaux » Colloque franco –Soviétique sur le dessalement GADARACHE-20 Octobre (1987).
41. UNEP «Dessalement de l'eau de mer en méditerranée évaluation et lignes directrices » UNEP/MAP Athens Séries n°139, (2003) MAP Technical Reports.
42. Duperrin, J.C., Lauro, F., « Réflexion sur la planification de grandes usines de dessalement nucléaires pour les zones urbaines IAEA panel on stokage and transport of water from nuclear desaling plants », Vienne, (Avril 1971), 5-8.
43. Martinez, L; « Comparison of membrane distillation performance using different feeds » Desalination 168, (2004), 359-365.

44. Pilat, B.V; « Industrial application of electro dialysis reversal systems » Desalination, 167, (2004), 357.
45. El- Fil, H., « Contribution à l'étude des eaux du sud Tunisien: Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage. Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, n° 507, (1999).
46. Legrand, L., Poirier, G., Leroy, P., « Les équilibres carbonique et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles », Eyrolles, Paris, (1981).
47. Kehal, S., « Reverse osmosis unit of 0.85m³/h capacity driven by photovoltaic generator in south Algeria new technologie for use of renewable energy source in water, desalination Athens, (September 1991).
48. Kehal, S., « Rétrospective et perspectives du dessalement en Algérie » ; Desalination, 136(2001), 35-42.
49. Duan, J; Wilson, F ; Graham, N ; Tay, J.H ; « Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions » desalination 151, (2002), 53-66.
50. Khalaf, H; Bouras; O; «Use of clay based sorbent for removal of organics from aqueous phase», Proceedings, 7th International Conference on Environmental Protection is a Must, 20-22May, Alexandria-Egypt (1997), 551-556.
51. Bouras, O ; Bollinger, J.C ; Baudu, M ; Khalaf, H ; « Elimination du pentachlorophénol et du diuron dans les eaux par emploi de montmorillonite pontées mixtes organophiles », 4^{ème} Congrès international GRUTTEE, 22-23 (Novembre 2001), (Limoges-France), 101-104.
52. Cabe.MC-Smit-Harnot; « Unit operation of chemical engineering » V ed (1993).
53. Aggoun, A., « Coagulation Flocculation des substances humiques par le PCBA et couplage de l'adsorption sur une bentonite modifiée à la microfiltration », Thèse de magistère (2000), Université de SAAD DHLEB (institut de chimie industrielle).
54. Le Cloirec, P., « Les composés organiques COV » ; (1998).
55. Wilmanski, K., Lipinski, K., Journal of environment engineering, V.115, n°1, (1989) 23150.
56. Abid, O., thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Toulous(1987).
57. Lenoble, V ; « Elimination de l'arsenic pour la production d'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants », thèse de doctorat, Université de Limoges, chimie microbiologie de l'eau (2003).
58. Edeline, F., « L'épuration physico-chimique des eaux » Théorie et Technologie Lavosier Tech et doc, Ed, Cebedeau.

59. Wuithier, P « Raffinage et génie chimiques » 2^{ème} édition Tome 1, Paris (1972).
60. Mellah, A., Boualia, A., Aissaoui, T., Menaceur, K., « Adsorption of organic matter contained in industrial HPO on to benonite batch contact time and kinetic study » Applied day science, V.7, (1993), 431-455.
61. Allen, S.J., YKayandk, Y; « Equilibrium adsorption isotherms » Department of chemical University of Belfast Biotechnol (1989).
62. Randtke, S.J et Jespen, C.P., « Effect of salts on activated charbon adsorption of fulvic acids » J.Am.Wat. Wks.Ass, V.74, n°2, (1982), 84-93.
63. Subramani, A; « Adsorption of organic pollutants onto naturel adsorbents » thesis of Master degree in chemical engineering; Mississippi state University, (December 2002).
64. Poinsignon, C., Conard, J., Estrade, H et Dianoux, A.J., « Dynamique de l'eau à l'interface argile eau » Colloque-Bilan « Interactions solide liquide dans les milieux poreux » ; (1985), 3-18.
65. Groscland, G., institut national de la recherche organique, Paris (1995).
66. Avon, J., Ketcha-Mbadcan, J., Matip, M.R.L et German, P., African Journal of science and technology (AJST), (2001).
67. Tardy, Y., Gueddadi, M., Fritz, B., « Equilibres physico-chimique entre l'eau et les minéraux des argiles. Activité de l'eau et des ions en solution, colloque-bilan, « Interaction solide liquide dans les milieux poreux », (1985), 19-32.
68. Tardy, Y., « Equilibres physico-chimique entre l'eau et les minéraux des argiles domaine de stabilité des argiles, colloque-bilan, « Interaction solide liquide dans les milieux poreux », (1985), 3-18.
69. Bouras, O., « Synthèse et caractérisation des Montmorillonites pontées à base de bentonites Algérienne », Thèse de magistère, (1992), Université de SAAD DHLEB (Blida) institut de chimie industrielle.
70. Grimm, E.R; « Applied clay mineralogy » Mc. Graw hill.Book Company Inc, (1953).
71. Doutharenko, F., « Hydrophile des argiles et des minéraux argileux » USSR P-202, (1961).
72. Tardy, Y., Kehres, A et Rico, R., « Equilibre physico-chimique entre l'eau et les minéraux des argiles : échanges cationiques, hydratation et gonflement » colloque-bilan « Interaction solide liquide dans les milieux poreux », (1985), 33-48.
73. Tardy, Y et Garrels, R.M., « A method for estimating the gibbs free energies of formation of layer silicates. Geochimie casmochimi Acta, V. 38, (1974), 1101-1116.
74. Jancovic, S., « Manuel de chimie de l'environnement » OMS (1974).

75. Ben Djama, A., « Etude des bentonites Algériennes application à la décoloration des huiles » Thèse de magister ENP, (1981).
76. Bouras, O., « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation », (2003), Thèse de doctorat, Université de Limoges (France).
77. Maes, N., Heylen, I., Cool, P; Vansant, E.F., « The relation between the syntheses of pillared clays and their resulting porosity » applied clay science, V12, (1997), 43-60.
78. Burch, R; Warburton, C.I., « Zr-containing pillared interlayer clays » J.Catal, n°97, 503, (1986).
79. Johnson, J.W., Brody, J.F., Alexander, R.M., Yacullo, L.N., et Kelin, C.F., chem. Mater, n°5, (1993), 36-42.
80. Sterte, J., « Synthesis and properties of large-pore,La-Al pillared montmorillonite clay» clay Miner, V. 39, n°2, 167-173, (1991).
81. Delcastillo, H.L et Grange, P., « Preparation and catalytic activity of titanium pillared montmorillonite » appl.cataly.A, n° 103, (1993), 23-24.
82. Khalfallah , L.B, Ghorbel, A., Tichit, D., Chiche, B, Dutartre, R et Figuerras, F., « Synthesis and characterization of titanium pillared montmorillonites »; Microporous mater, n°2, (1994), 525-535.
83. Wolfe, T.W; Demirel, T; Baumann, E.R; « Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants, clays clay Miner; V. 33, (1985), 301-311.
84. Khalaf, H ; Bouras, O ; Perrichon, V ; « Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfact modified Algerian bentonite », microporous mater ; V.8, (1997), 141-150.
85. Lang, G., « Les tensioactifs » Informations chimie, France (paris), n°146,119-126, (Juin-Juillet1975).
86. M^r .Amatkane « Matière premières, procédé de fabrication, propriété physico-chimiques, application Techniques, méthodes d'analyse et tensioactifs commercialisés par henkel », Séminaire sur les tensioactifs, Alger, (1986).
87. Winnacker.K et Kuchler.C « Chimie organique » Ed. Eyrolles, (1968), 204-207.
88. Dominique, T., « Contribution à l'analyse des agent de surface par chromatographie liquide » Thèse de docteur 3^{ième} cycle, Lyon,(1977), 5-21.
89. Brauch, H.J. « Adsorption von natur lichen organischen Wasser in haltsstofen and aktivhohle PHD thesis University of Karisruhe (1984).
90. Mc creary, J.J et Snoeyink, V.L., « Characterisation and activated carbon adsorption of several humic substances » wat.Res, V.14, n°2, (1980), 151-160.

91. Weber, W.J, Voice.T.C, et Jodellah, A., « Adsorption of humic substances: the effects of heterogeneity and system characteristics » J. Am. Wat. Works. Assoc, V.75, n°12, (1983), 612-619.
92. Johannes, K; Assenmacher, M; Kleiser, M; Abbt-Braun, G; Sontheimer, H Frimmel, F.H; « Einflubder molekülgröße auf die adsorbierbarkeit von huminstoffen », Von wasser, V. 81, (1993), 185-196.
93. Leclourec, C, Leclourec, P, Elmaghari, M, Morvan, J, Martin, G., Journal. Envi. Anal. Chem.V.14, (1983), 127.
94. Jimmy, L; Humphre, Y., George, E., Keller, L., « Techniques sélection, dimensionnement », Dunod (2001).
95. Puisieux, F; Seiller, M; « GALINICA 5 : Les systèmes dispersés » Lavoisier, (1983).
96. Kulovaara, M ; Corin, N ; Backlund, P ; Tervo, J ; « Impact of UV₂₅₄ radiation on aquatic humic substances » ; chemosphère, V. 33, (1996), 783-790.
97. Mingelgrin, U; Kliger, L; Gal, M and Saltzman, S; « The effect of grinding on the structure and behaviour of bentonite clay and clay minerals», V. 26, (1978), 299-307.
98. Zielke, R.C; Pinnavaia, T.J; « Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared delaminated and hydroxyl interlayered smectite clays and clays minerals», V. 36, (1988), 403-408.
99. Schellenberg, K; Leunberger, C; Schwarzenbach, R.P; « Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials ». Sci. Technol, V. 18, (1984), 652-657.
100. Karichoff, S.W; Brouwn, D.S; Scott, T.A; « Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments water Res, V. 13 (1979), 241-250.
101. Hong, S; Elimelech, M; « Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes J, Membr. Scien, V. 132, (1997), 159-181.
102. Yuan, W; Zydney, A.I; « Humic acid fouling during microfiltration J, Membr Scien, V. 157, (1999), 1-12.
103. Stumm, W; Morgan, J.J; « Aquatic chemistry-Chemical equilibria and rates in natural Water, 3rd ed, Wiley et Sons, Inc; (1996).
104. Juker, C; Clark, M.M; « Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes; J.Membr.Sci V. 97, (1994), 37-52.
105. Wibulswars, D.A, White et Rautiu, R ; « Removal of humic substances from water by alumina-Based pillared clay » Enviro-Tech, V. 19, (1998), 627-632.
106. Amin, S; Jayson, G.G. « Humic substance uptake by hydrocalcites and pils » Wat.Res ; n° 30, (1972), 253-279.

107. Schnitzer, M; Kham, S.U; « Humic substance in the environment », Mercel Dekker INC, in New York, (19972), 253-279.
108. Rashid, M.A; «Geochemistry of marine humic compound»; spring, New York, (1985).
109. Faust, S.D ; Aly, O.M ; « Adsorption processes for water treatment»; Butterworth publishers, (1987).
110. Jinming, D; Jianhui, W; Nigel, G; Francis, W; «Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions ».Desalination, 150, (2002), 1-14.
111. Logiciel « STATISTICAT ».
112. Teerman, J.P; Jekel, M.R; « Adsorption of humic substances onto B-Fee OH an dits chemical regeneration ». Conference proceedings on the removal of humic substances from water, NTNU, Trondheim, NORWAY, (June 1999), 211-218
113. Ming-Liang ZHOU; « Modélisation de l'adsorption sur charbon actif». Thèse de doctorat, Université de Rennes I France, (1992).
114. Giles, C.H; Pdsilva, A; Easton, A.J, « Colloid ». Int. Sci, V. 47, (1974), 755-765.