

République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهئية الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de  
l'Aménagement du Littoral



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme  
d'ingénieur en sciences de la mer  
Option : Environnement

Sujet :

**Elimination des métaux traces dans l'eau par  
adsorption sur des matériaux argileux**

Représenté par :

- Mlle : BOUGHALIA Fatima Zohra
- Mme : CHALAL Imane

Soutenu le 17/09/2013 devant le jury suivant :

Mr BELKESSA.R	Professeur	ENSSMAL	Président
Mme BACHARI .F	Professeur	ENSSMAL	Examinatrice
Mr BOULAHIDID .M	Professeur	ENSSMAL	Examineur
Mme BENTCHIKOU. L	Maître Assistante	ENSSMAL	Promotrice

Promotion : (2012/2013)

# Remerciements

*Avant tout, nous remercions Allah, Dieu le Miséricordieux, l'Unique, le Puissant, .... Pour son guide et sa protection ;*

*Nous tenons à remercier vivement Mme BENTCHIKOU, d'avoir accepté, de diriger et de suivre constamment la progression de ce travail, par ses suggestions et ses critiques constructives.*

*Nos plus tendres remerciements et reconnaissance s'adressent à Monsieur BELKASSA pour le grand honneur qu'il nous a fait en présidant ce jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'assurance de notre profonde estime.*

*Nous remercions également Mr BOULAHDID et Mme BACHARI d'avoir accepté d'examiner ce travail et dont les critiques nous servirons sûrement.*

*Nous exprimons notre gratitude à l'ensemble de nos enseignants qui ont si soigneusement partagé leurs connaissances en sciences de la mer, passion qui nous a tous réunis à l'ENSSMAL.*

*Enfin, que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, puissent trouver ici, toute notre reconnaissance.*

*Imane et Fatima Zohra*

# Dédicaces

*Je dédie ce mémoire :*

*À mes très chers parents qui veillent à ma réussite et bonheur ;*

*À mon très cher mari Mohamed qui compte énormément pour moi ;*

*À mes sœurs et frères , belles sœurs , beaux-frères, mes neveux ; mes cousines ; mes cousins ; à toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ces années;*

*À vous tous qui m'aimez ;*

*Je dédie ce modeste travail.*

## *Imane*

*Mes remerciements et reconnaissance vont à mes chers parents, eux qui ont toujours été là pour me guider avec leurs conseils.*

*À mes sœurs ; mon frère ; mes cousines ; mes cousins ; mes tantes ; toutes les personnes qui m'ont encouragé.*

*Un très grand merci à Menad ; qu'il m'a aidé pour réaliser ce mémoire.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

## *Fatima Zohra*

Table des matières	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles	
Introduction .....	1
Chapitre I : Synthèse documentaire	
I. les argiles.....	3
I.1.Définition .....	3
I.2. Minéralogie et cristalochimie des argiles.....	4
I.3. Types structuraux et classification des argiles.....	6
I.4. Familles des argiles.....	9
. La kaolinite .....	9
. La smectite.....	9
. L'illite .....	10
I.5. Propriétés des argiles.....	10
I.5.1 Surface spécifique .....	10
I.5.2. La capacité de gonflement en présence d'eau .....	10
I.5.3. Capacité d'échange cationique.....	11
II. Les métaux lourds.....	12
II.1. Le Cadmium .....	13
II.1.1. Généralités.....	13
II.1.2. Utilisation du Cadmium.....	13
II.1.3. Propriétés physiques et spéciation chimique.....	14
II.1.4. Sources de pollution par le Cadmium.....	15
II.1.5. Toxicité du Cadmium.....	15

III. Adsorption.....	17
III.1. Définition .....	17
III.2. Différents processus de transport dans les adsorbants .....	19
III.3. Les facteurs influençant l'adsorption.....	20
III.4. Approche quantitative de l'adsorption.....	22
III.4.1. la cinétique d'adsorption.....	22
III.4.2 La modélisation de la cinétique d'adsorption .....	23
A.1. Modèles basés sur la composition des milieux.....	23
A.2. Modèles basés sur la diffusion.....	25
III.4.3 Equilibre d'adsorption et les isothermes d'adsorption.....	25
A. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	25
B. Type des isothermes d'adsorption.....	25
C. Modèle à deux paramètres.....	27
C.1. Modèle de Freundlich.....	27
C.2 . Modèle de Langmuir .....	28
C.3. Modèle de Temkin et Dubinin-Radushkevich.....	28
D. Modèle à trois paramètres .....	29
D.1. Modèle de Realich-Peterson et Koble-Corrigan.....	29
Chapitre II. Matériel et Méthodes	
IV. Matériel utilisé.....	31
IV.1. Verreries .....	31
IV.2. Appareils et systèmes de mesure.....	31
IV.3. Produits chimiques .....	32
V. Méthodes .....	32
V.1. Caractérisation de l'argile .....	32
A. Caractérisation physico-chimique.....	32
A.1.Humidité .....	32

A.2.La matière organique.....	33
A.3. pH d'équilibre.....	33
B .Caractérisation physique.....	34
V.2. Etude de l'adsorption du Cadmium sur l'argile.....	35
V.2.1. Essai en batch.....	35
V.2.1.1. Préparation de la solution métallique.....	35
V.2.1.2. Mode opératoire des essais en batch.....	36
V.2.1.3. Protocoles expérimentaux.....	37
A. Etude de l'effet du temps de contact sur la fixation du Cadmium...	37
B. isothermes d'adsorption et influence de la température sur la rétention du cadmium.....	38
C. Influence de la quantité de l'argile sur la rétention du cadmium.....	38
D. Influence du pH sur la rétention du cadmium.....	39
V.3. Méthode de quantification des métaux lourds.....	40
V.3.1. Spectrométrie d'émission à plasma.....	40
V.3.2. Validation des modèles de la cinétique d'adsorption.....	41
V.3.3 .Validation des modèles d'isothermes d'adsorption.....	42
 Chapitre III : Résultats et discussions	
VI. Résultats et discussions .....	43
VI.1. Caractérisation de l'argile.....	43
A. caractérisation physico-chimique.....	43
A.1. Humidité, en matière organique.....	43
A.2. Le pH d'équilibre .....	43
B. Caractérisation physique.....	44
B.1. Densité .....	44
VI.2 Etude de l'adsorption du cadmium.....	44
VI.2.1. Cinétique d'adsorption.....	44

VI-2- 2-Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	46
VI.2.3 Etude des Isothermes d'adsorption.....	48
VI-2-4 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	50
VI.3. Influence de la concentration initiale sur la rétention du Cadmium.....	51
VI.4 Influence de la quantité de l'adsorbant sur la rétention du cadmium .....	52
VI.5. Etude de l'effet de la variation du pH initial .....	54
Conclusion .....	57
Bibliographie	
Annexe	

## Liste des figures :

<b>Figure1</b> : Structure générale des phyllosilicates ( <b>White, 1999</b> ).....	5
<b>Figure 02</b> : Elément structuraux : les tétraèdres (Eslinger et peaver, 1988).....	6
<b>Figure 3</b> : Elément structuraux : les octaèdres (Eslinger et peaver, 1988).....	6
<b>Figure 04</b> : Représentation schématique de la structure chimique des feuillets des.....	10
<b>Figure 05</b> : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain (d'après Sun et Meunier, 2003).....	19
<b>Figure 06</b> : classification des isothermes d'adsorption d'après Giles.....	26
<b>Figure 07</b> : Four à moufle réglé à 600°C.....	33
<b>Figure 08</b> : Pycnomètre.....	34
<b>Figure 09</b> : La centrifugeuse.....	36
<b>Figure 10</b> : dispositif à multipostes muni d'un agitateur (modèle Memmert SV 1422).....	37
<b>Figure 11</b> : Cinétique d'adsorption de $Cd^{+2}$ sur l'argile échantillon 1; $T=20^{\circ}C$ $pH=5\pm 0,5$ ; temps de contact= 4h ; $C_0=50mg/L$ .....	45
<b>Figure 12</b> : Cinétique d'adsorption de $Cd^{+2}$ sur l'argile échantillon 2; $T=20^{\circ}C$ $pH=5\pm 0,5$ ; temps de contact= 4h ; $C_0=50mg/L$ .....	45
<b>Figure 13</b> : Courbe de la cinétique d'adsorption de $Cd^{+2}$ sur les deux argile 1 et 2 ; $T=20^{\circ}C$ $pH=5\pm 0,5$ ; temps de contact= 4h ; $C_0=50mg/L$ .....	46
<b>Figure 14</b> : Représentation graphique du modèle de pseudo- Second ordre de type 01 pour l'argile 1.....	47
<b>Figure 15</b> : Représentation graphique du modèle de pseudo- second ordre de type 01 pour l'argile 2.....	48
<b>Figure 16</b> : Isotherme d'adsorption du Cd sur l'argile 1( $m=0,5g$ , $pH=5\pm 0,5$ , $t=4h$ .....	49
<b>Figure17</b> : Isotherme d'adsorption du Cd sur l'argile 2 ( $m= 0,5g$ , $pH=5\pm 0,5$ , $t=4h$ .....	50
<b>Figure 18</b> : Evaluation des quantités adsorbé du $Cd^{+2}$ sur l'argile 1 et sur l'argile 2 en fonction de la concentration métallique initiale.....	52
<b>Figure 19</b> : évolution de la quantité adsorbée du $Cd^{+2}$ en fonction de la variation de la quantité de la masse. Argile 1 et 2( $C_0=50mg/L$ , $T=20^{\circ}C$ , $pH=5\pm 0,5$ , $t=4h$ ).....	53
<b>Figure 20</b> : Evolution des rendements de fixation du Cadmium en fonction de la variation de quantité de l'adsorbant.....	54
<b>Figure 21</b> : évaluation de la capacité d'adsorption du $Cd^{+2}$ sur l'argile 1 en fonction du pH des solutions utilisées (( $C_0=50mg/L$ , $T=20^{\circ}C$ , $m=500mg$ , $t=4h$ ).....	54
<b>Figure 22</b> : évaluation de la capacité d'adsorption du $Cd^{+2}$ sur l'argile 2 en fonction du pH des solutions utilisées (( $C_0=50mg/L$ , $T=20^{\circ}C$ , $m=500mg$ , $t=4h$ ).....	55

## Liste des tableaux :

<b>Tableau 01:</b> Classification des argiles.....	8
<b>Tableau 02 :</b> Teneur critiques des sols en métaux lourds pour la croissance des végétaux, des animaux et la consommation humaine. (Singh, 1994 in Pagatto, 1999).....	13
<b>Tableau 03:</b> Quelques propriétés physiques du cadmium.....	14
<b>Tableau 04:</b> distribution selon la taille de quelques espèces chimiques du cadmium dans les eaux naturelles.....	15
<b>Tableau 05:</b> La différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique. (BENSALEM, 2007).....	19
<b>Tableau 06 :</b> Modèles cinétiques basés sur la composition des milieux.....	25
<b>Tableau 07:</b> Modèles cinétique basés sur la diffusion.....	26
<b>Tableau 08:</b> Modèle de Freundlich.....	28
<b>Tableau 09 :</b> Modèle de Langmuir.....	29
<b>Tableau 10 :</b> Modèle de Temkin et Dubinin-Radushkevich.....	29
<b>Tableau 11 :</b> Modèle d'isotherme d'adsorption à trois paramètres.....	30
<b>Tableau12:</b> verrerie utilisée au laboratoire.....	31
<b>Tableau13:</b> produits utilisés au laboratoire.....	32
<b>Tableau 14:</b> Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique d'adsorption....	37
<b>Tableau 15 :</b> condition expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'influence de la température.....	38
<b>Tableau 16:</b> condition expérimentales concernant l'influence de la quantité de l'argile sur la rétention du cadmium.....	39
<b>Tableau17:</b> conditions expérimentales concernant l'influence de la variation du pH.....	40
<b>Tableau 18 :</b> limites de détection par le spectromètre d'émission à plasma (JY32).....	41
<b>Tableau 19 :</b> teneur en eau et en matière organique obtenues.....	43
<b>Tableau 20:</b> Comparaison entre les pH de différentes argiles .....	43
<b>Tableau 21 :</b> Résultats de mesure de la densité .....	44
<b>Tableau 22 :</b> Résultats de calcul des paramètres du modèle de pseudo second ordre de type1.....	48
<b>Tableau 23:</b> Paramètres des isothermes d'adsorption les plus adéquat.....	51

<b>Symbole</b>	<b>Définition</b>	<b>Unité</b>
1/n	Exposante de Freundlich -	
C	Concentration de la substance	Mol/l
C <sub>0</sub>	Concentration initiale de l'adsorbat	mg/l
C <sub>e</sub>	Concentration adsorbée à l'équilibre	mg/l
C <sub>m</sub>	Concentration de la solution mère	mg/l
D <sub>app</sub>	Densité apparente	g/cm <sup>3</sup>
D <sub>r</sub>	Densité réelle	g/cm <sup>3</sup>
F	Rendement	%
H <sub>r</sub>	Humidité résiduelle	%
K	Constante de pouvoir fractionnel	mg/g.min <sup>-1</sup>
K <sub>0</sub>	Constante de la cinétique d'ordre zéro	mg/g.min <sup>-1</sup>
K <sub>1</sub>	Constante de la cinétique de premier ordre	mg/g.min <sup>-1</sup>
K <sub>1 P</sub>	Constante de la cinétique de pseudo second ordre	mg/g.min <sup>-1</sup>
K <sub>2</sub>	Constante de la cinétique de second ordre	mg/g.min <sup>-1</sup>
K <sub>2P</sub>	Constante cinétique de pseudo seconds ordre	mg/.min <sup>-1</sup>
K <sub>d</sub>	Coefficient de distribution distribution	l/g
K <sub>f</sub>	Constante de freundlich	Mg/g
K <sub>L</sub>	Constante de langmiur	l/mol
K <sub>P</sub>	Coefficient de partage	Mg/g*.min <sup>-1</sup>
K <sub>T</sub>	Constante de Temkin	l/mg
N	Nombre de mesure effectué	-
P <sub>m</sub>	Le nombre de paramètre du modèle de régression	
Q <sub>e</sub>	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
Q <sub>ei cal</sub>	Quantité adsorbé à l'équilibre obtenue à partir des modèles	mg/g
Q <sub>ei exp</sub>	Quantité adsorbé à l'équilibre	mg/g
Q <sub>m</sub>	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
Q <sub>t</sub>	Quantité adsorbé à un temps t	mg/g
R <sub>L</sub>	Facteur de séparation à l'équilibre	mol/mg
R <sub>w</sub>	Facteur d'approche à l'équilibre	-
T	Le temps de contacte	min
α	Coefficient d'élovich	mg/g.min <sup>-1</sup>
β	Constante d'elovich	g/m

## Liste des acronymes

<b>Symbole</b>	<b>Définition.</b>
CRNA	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger
AIPEA	Association Internationale Pour l'Etude des Argiles
ARE	Average Relative Error
Ca	Calcium.
Cd	Cadmium.
Cr	Chrome.
Cu	Cuivre.
DGAL	Direction Générale de la Santé.
$D_p$	Coefficient de la diffusion poreuse.
$D_s$	Coefficient de la diffusion superficielle.
Fe	Fer
HYBRID	Hybrid Error Fonction.
g	Gramme.
pH	Potentiel Hydrogène.
Mn	Manganèse.
Mo	Molybdate.
Ni	Nickel.
NSD	Normalisation Standard Deviation (Déviation Standard Normalisée).
RIR	Reference intensity Ration.
TO	Tétraèdre - Octaèdre .
TOI	Tétraèdre – octaèdre – Interstratifié.
TOT	Tétraèdre – Octaèdre – Tétraèdre.
TOTI	Tétraèdre – Octaèdre – Tétraèdre-Interstratifié.
Se	Etain.
Sn	Sélénium.

# *Introduction*

# Introduction

Les minéraux argileux appartiennent en cristallographie à la famille des phyllosilicates hydratés, et se présentent en tous petits cristaux. Un minéral argileux se constitue d'une superposition de feuillets tétraédriques et de feuillets octaédriques, dont les différentes combinaisons forment des familles de minéraux distinctes. Les minéraux argileux les plus fréquents sont, par potentiel de retrait-gonflement croissant, la kaolinite, les illites, les interstratifiés et les smectites.

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels la fabrication de médicament et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques (**Ferandon, O et Mas, G. 1998**), (**Colloid. S, 1995**).

L'intérêt qu'on accorde aujourd'hui à l'étude des argiles et à leurs applications dans le domaine de dépollution des eaux, se justifie surtout par leurs propriétés hydrophobiques et organophyliques très importantes.

Notre travail s'inscrit dans cette problématique, il porte sur la valorisation d'une argile brute d'origine Algérienne comme adsorbant d'un ion métallique, "le cadmium" qui a des incidences plus ou moins graves sur les différentes matrices qui constituent les mers et les océans et qui même à des quantités infinitésimales peut être très toxique voire mortel.

Le mémoire s'articule en 03 parties principales :

Dans la première partie de ce travail nous nous sommes intéressés aux différentes caractéristiques minéralogiques, chimiques et physiques des argiles, qui traitent les métaux lourds (le Cadmium) ainsi que leurs effets néfastes sur l'environnement et les organismes vivants (flore, faune et l'homme), l'étude détaillée du phénomène de l'adsorption qui fera l'objet d'une approche qualitative et quantitative, ainsi que la description des principaux facteurs influençant la rétention du cadmium par les argiles.

La deuxième partie décrit le matériel utilisé au laboratoire, les différentes méthodes d'adsorption et procédures expérimentales concernant la

caractérisation de notre matériau, les essais en batch et leurs conditions opératoires, ainsi que les techniques d'analyses adaptées.

La troisième partie porte dans un premier temps sur les résultats expérimentaux de la caractérisation de notre adsorbant. Dans un deuxième temps nous étudions les résultats de l'adsorption, à savoir, les cinétiques des réactions et les isothermes d'adsorption rendant facile la compréhension des phénomènes qui régissent l'efficacité et la durabilité de ce matériau (**Cases, 2000**).

L'influence d'autres paramètres sur l'adsorption a été également étudiée tels que : la variation de la masse de l'argile, le pH initial de la solution ...etc.

Et enfin, une conclusion générale.

# Chapitre 1

## Synthèse documentaire

## I- Les argiles

Les argiles constituent une famille de minéraux très diversifiée, et leurs utilisations, surtout aujourd'hui, sont toutes aussi variées. On n'en indiquera ici que quelques-unes. Mais on peut noter immédiatement que les argiles, en tant que matériau d'origine des poteries et des briques, représente sans doute, après la pierre taillée ou polie, et le bois, l'un des tous premiers matériaux naturels utilisés par l'espèce humaine.

Il nous faudra d'abord définir les argiles, ce qui peut déjà se faire de plusieurs manières selon que l'on parle d'argiles en tant que minéraux ou en tant que roches contenant majoritairement lesdits minéraux. La description des minéraux argileux permettra d'en dégager les principales propriétés, qui éclaireront les utilisations de ces matériaux, en remarquant que les minéraux argileux sont exclusivement cantonnés à la partie la plus superficielle de la croûte terrestre.

### I.1. Définition :

Le mot argile aurait deux origines, l'une grecque par le mot Argos qui veut dire blanc, l'autre latine par le mot argilla (Cailléret *al.* 1982). L'argile est un matériau naturel qui a été utilisé par l'homme depuis très longtemps, notamment dans l'antiquité, pour la poterie. Son intérêt est considérable dans divers domaines en raison, à la fois de son abondance et de ses propriétés. (Calvet, 2003).

La définition des argiles de Lapparent (1937) est toujours valable « il s'agit d'un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose ».

Une argile naît majoritairement par altération des roches, et est en perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique, en passant d'un minéral argileux à un autre (de smectite à illite par exemple) et en changeant ses propriétés initiales en fonction de l'environnement. L'argile abondante à la surface de la terre est aussi présente dans certaines météorites. (Errais, 2011).

Le fait de parler de minéraux argileux implique que l'on en sélectionne une certaine catégorie en fonction de leur comportement. Le caractère argileux est lié à quatre types de critères (**Méring, 1946 ; Pedro, 1965**) :

**Division** : les minéraux doivent se présenter à l'état de particule de très petites tailles, inférieure à  $2\mu\text{m}$ .

**Facès** : leurs particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère la plasticité. Cette forme favorise également le piégeage de molécules liquides, en particulier de l'eau.

**Dispersion** : ces espèces doivent pouvoir constituer les suspensions colloïdales plus ou moins stables avec l'eau. Les propriétés interfaciales doivent donc jouer un grand rôle.

**Constitution chimique**: ce sont des silicates, car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par les propriétés qui viennent d'être évoqués.

Ces conditions conduisent à souligner le caractère de phyllosilicate, terme par lequel on le désigne le plus souvent.

## I.2. Minéralogie et cristallographie des argiles

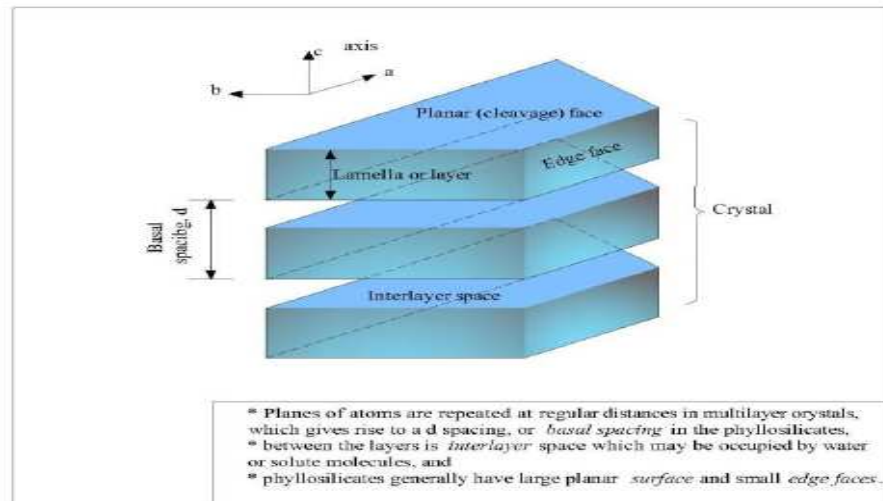
Depuis plus d'un demi siècle, certains scientifiques internationaux comme **Brindley et Brown(1980)**, **Grim(1953)**, **Caillère et Hénin(1982)** et d'autres ont proposé une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux.

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions.

On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les plans sont constitués par les atomes.

- Les couches tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans.
- Des feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches. (Figure 1)



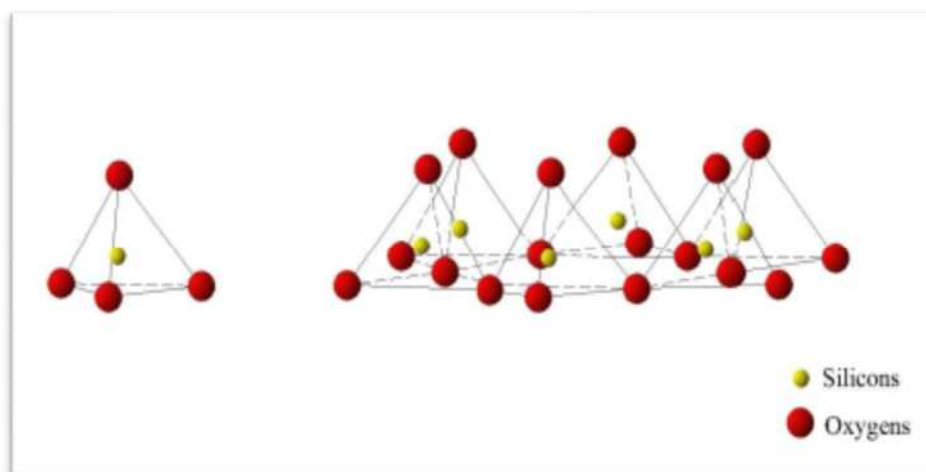
**Figure 01** : Structure générale des phyllosilicates (White, 1999)

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ . Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques  $O^{2-}$  (Fig 02) et octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) (Fig3). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ). Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $Al^{3+}$ , la structure est dénommée **dioctaédrique**. Quand la totalité des cavités octaédrique est occupée par des ions métalliques bivalent, la structure s'appelle trioctaédrique.

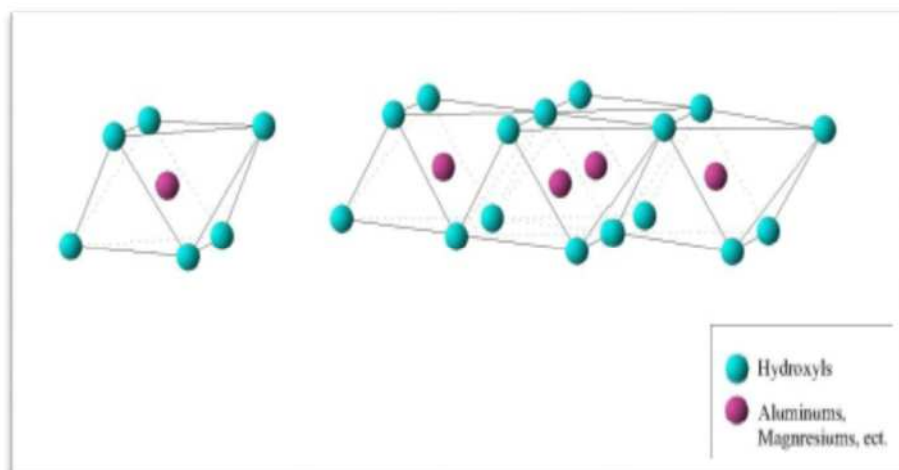
Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques

( $Si^{4+}$   $Al^{3+}$  ----  $Fe^{3+}$ ) et/ou octaédrique ( $Al^{3+}$  ----  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , ou  $Mg^{2+}$  ----  $H^{+}$ ).

Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.



**Figure 02** : Élément structuraux : les tétraèdres (Eslinger et peaver, 1988)



**Figure 3** : Élément structuraux : les octaèdres (Eslinger et peaver, 1988)

### I.3. Types structuraux et classification des argiles

Il existe deux classifications :

A- Les travaux de l'**AIPEA** (Association International Pour l'Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro (1994) ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

- La charge globale du feuillet.

- le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique.

**B-** La deuxième, celle établie par Mering et Pedro (**Bougdah, 2007**) prend en compte les critères suivants :

- La localisation des substitutions et leur distribution.
- Le type de cations compensateurs (cation interfoliaires).

En effet, la classification classique distingue quatre groupes :

- Minéraux à 7 A<sup>o</sup>: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique il est qualifié de T.O (tétra-octaédrique) ou de type 1:1.
- Minéraux à 10A<sup>o</sup>: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique il est qualifié de T.O.T (tétra-octa-tétraédrique) ou 2:1.
- Minéraux à 14 A<sup>o</sup>: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet de T.O.T et de couches octaédriques inter foliaires.
- Minéraux inter stratifiés : l'épaisseur du feuillet est variable, ces minéraux résultent d'un mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Le tableau 01 résume les deux classifications :

Tableau 01: Classification des argiles.

Type de Feuillet		Niveau inter foliaire	Groupe	Occupation de la couche octaédrique	Charge de feuillet	La localisation de substitution	Distribution des substitution	Cations compensateurs	Références bibliographiques
TO 1 :1	TO	Vide	Kaolinite		X =0				<b>Bougdah, 2007.</b> <b>McKenzie, 1975.</b> <b>Bindley, 1995</b> <b>inErrais, 2011.</b>
	TOI	H2O	Serpentine		X ~0				
	TOT	Vide	Talc Pyrophyllite	02	X ~0	Aucune Substitution		Aucun	
	TOTI	Cations+H2O	Sméctite	02 à 03 selon l'espèce	0.2<X<0.6	Tétraèdres ou octaèdres Selon l'espèce	Ordonnée	Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> hydratés	
			Sous groupe Montmorillonite	02	0.25<X<0.6	Tétraèdres	Ordonnée	Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> hydratés	
			Vermiculite	02 à 03 selon l'espèce	0.6<X<0.9	Tétraèdres	désordonnée	Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> hydratés	
	Cations	Mica	02 ou 03 selon l'espèce	X~1	Tétraèdres	désordonnée	K <sup>+</sup> anhydre		
Illite Mica dur		02 02 ou 03 selon l'espèce	0.6<X<0.85 X~2	Tétraèdres Tétraèdre	Désordonnée désordonnée	K <sup>+</sup> anhydre Ca <sup>2+</sup> anhydre			

x : est la charge interfoliaire par formule unitaire.

#### I.4. Familles des argiles

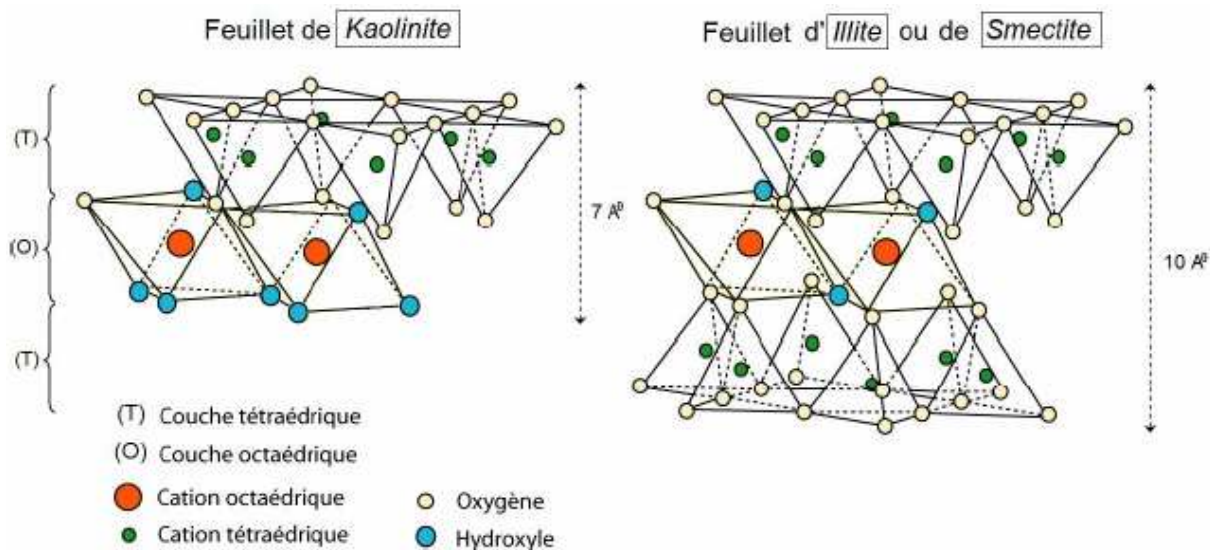
Selon la structure chimique des argiles, il est possible de les classer en trois groupes les plus rencontrés dans la nature : la famille de kaolinite (T-O), la famille d'illite (T-O-T) et la famille de smectite (T-O-T) (Coussy, 2002 in Barral, 2008).

**Les kaolinites** : où la particule d'argiles est formée d'un empilement de plusieurs feuillets, chaque feuillet a une épaisseur approximative de  $7\text{\AA}$  et est composé d'une couche de silice (T) et d'une couche d'alumine (O) (Fig. 4). Le contact entre les feuillets se fait suivant un plan contenant des ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  de l'octaèdre et des ions oxygène  $\text{O}^{2-}$  du tétraèdre.

Les liaisons interfoliaires, résultant de l'effet combiné de liaisons hydrogène et de la force de Van Der Waals, confèrent un lien assez fort. Les feuillets sont alors soudés les uns aux autres par des forces de liaisons très importantes rendant la kaolinite peu sensible au gonflement.

**Les Illites** : où leur feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine (O) comprise entre deux couches de silice (T). L'épaisseur d'un feuillet est d'environ  $10\text{\AA}$  (Figure 4). Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites.

**Les Smectites** : ont un feuillet élémentaire composé, comme pour l'illite, d'une couche d'alumine (O) comprise entre deux couches de silice (T). L'épaisseur d'un feuillet est d'environ  $10\text{\AA}$  (Figure 4). Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites et des illites.



**Figure 04** : Représentation schématique de la structure chimique des feuillets des kaolinites, des Illites et des Smectites (**Grim, 1968**).

Les principales caractéristiques des trois types d'argiles sont résumées dans le tableau 01 en annexe 01

## I.5. Propriétés des argiles

Les argiles se caractérisent par les propriétés physiques et chimiques suivantes :

### I.5.1. Une surface importante pour un volume faible :

Les argiles se présentent sous forme de particules hexagonales, en plaques ou en fibres, leur surface spécifique est composée de la surface externe comprise entre les particules et de la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire (**Wakim, 2005**). Leur faible taille leur confère une forte réactivité chimique et physique ainsi qu'une importante surface de contact (**Blanchard, 2000**) allant de 5 jusqu'à 800 m<sup>2</sup>/g (**Marot, 1998**). Cette particularité conditionne pour partie bon nombre de propriétés à l'échelle macroscopique telle que la capacité d'adsorption due à la présence de sites SiOH et AlOH à la surface et en bordure des feuilles (**Ramaroson, 2008**).

**I.5.2. La capacité de gonflement en présence d'eau** : certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau en position interfoliaire, modifie la dimension des feuilles en provoquant leur gonflement. Cette capacité d'hydratation et de gonflement peut être réversible ou non selon les argiles, et en fonction de la pression et de la température (**Marot, 1998**), elle est influencée par les arrangements et la composition minéralogique des feuillets qui peuvent se casser lors de l'hydratation et modifier

par la suite la microtexture de l'argile. Ainsi les Kaolinites sont des argiles peu gonflantes, les Illites sont potentiellement gonflantes, alors que les Smectites sont potentiellement très gonflantes (**Gautier, 2008**).

### **I.5.3. La capacité d'échange cationique (échange d'élément avec le milieu) :**

Les charges négatives à la surface des minéraux (Smectite, Illites, Vermiculites, saponites) sont neutralisées par des cations compensateurs (Na, Ca, K). Ces cations, entourés d'un nombre variable de molécules d'eau, ont la possibilité de s'échanger avec ceux contenus dans la solution environnante, ceci en fonction de leur degré d'affinité pour la surface de l'argile (**Marot, 1998**).

Ce phénomène est décrit sous le nom de substitution isomorphe car les dimensions des feuillets restent quasi inchangées (**Wakim, 2005**), il explique en grande partie les affinités qui existent entre les différentes argiles et certains polluants organiques ou inorganiques (métaux lourds), (**Marot, 1998 ; Lin et Chen, 1998**). Outre le type d'argile, la capacité d'échange dépend également des dimensions du cation à échanger, elle est d'autant plus importante que le cation est petit (**Kribi, 2005**). D'autres parts, il faut savoir que deux types de charge existent dans les milieux argileux :

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques ( $\text{Al}^{3+}$  pour  $\text{Si}^{4+}$  dans la couche tétraédrique ;  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche octaédrique).
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux (**Wakim, 2005**).

## II. Les métaux lourds

Bien que le terme « métaux traces » soit abondamment utilisé, et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue (**Deschamps et al, 2006**).

Dans un article intitulé « *Heavy metals* » (« Métaux lourds » - un terme sans signification (**Duffus, 2002**) recense les diverses utilisations du terme métal lourd : certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimum (de 5 à 6 g/cm<sup>3</sup>) ; d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique. Le terme métal lourd impliquant une notion de toxicité, il est souvent utilisé pour l'arsenic ou le sélénium (métalloïde). Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on retrouve :

Le vanadium, le chrome, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le sélénium, le plomb, le cadmium, le mercure, ...etc.

D'autre part le terme « *métaux traces* » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les eaux et les solides (**Ramande, 2000**). Certains de ces éléments à l'état de traces, sont essentiels pour les organismes vivants tel le Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se et Sn, mais l'augmentation de leur concentration peut aboutir à des phénomènes de toxicité, alors que d'autres ne produisent que des effets néfastes tel le Pb, Hg et Cd (**Bonnet, 2000**).

La toxicité des métaux lourds vis-à-vis des organismes vivants dépend de leur nature, leur concentration, leur mode d'action, leur spéciation et de leur biodisponibilité (**Bonnet, 2000**).

Du fait de leur toxicité, les métaux lourds peuvent constituer un élément perturbateur pour les écosystèmes (**Alloway, 1995**). Ils peuvent aussi constituer un réel problème de santé publique (**Baize, 1997**) in *lassabatere, 2002*), et cela à partir d'un certain seuil de contamination (Tab.02)

**Tableau 02** : Teneur critiques des sols en métaux lourds pour la croissance des végétaux, des animaux et la consommation humaine. (Singh, 1994 in Pagatto, 1999).

Métal	Plomb b	Zinc	Cuivre	Cadmium
Teneur critique de matière sèche (mg /kg)	200	400	100	8

## II.1. Le Cadmium

### II.1.1. Généralités

Le cadmium est un élément non conservatif que l'on rencontre en milieu aquatiques ou divers formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et sous formes chimiques (minérale ou organique). Un ensemble de variables physicochimiques d'un milieu (salinité, pH...) gouvernent les « transformations » du cadmium dans l'environnement. (Chiffolleau et al, 1999).

Le cadmium est un métal blanc ductile et malléable. Numéro atomique 48. Masse atomique 112,40. Densité 8,64. Ce métal fait partie du groupe 2B de la classification périodique. Sa structure électronique conduit, par oxydation, à la formation de  $Cd^{2+}$ . (Gonzalez et al, 1999). Le terme générique du cadmium couvre le cadmium métal et ses différents composés.

(Voir Tab. 02 en Annexe 02).

### II.1.2. Utilisation du cadmium

Le cadmium produit industriellement est principalement un sous-produit de l'extraction du zinc. Il est utilisé dans les traitements de surface, les pigments, les stabilisants et les accumulateurs, la production mondiale, en 1984, était de près de 18 000 tonnes. La quasi-totalité du cadmium utilisé est disséminée dans l'environnement. Il atteint le milieu marin par voies atmosphériques et aquatique.

**Principales utilisations** : alliages pour la protection des métaux, pour les plaques des accumulations alcalines et dans les réacteurs nucléaires (absorption des neutrons). Utilisé en peinture comme pigment, à l'état naturel, le cadmium est associé aux minerais du zinc. (Voir Tab. 03 en Annexe 02).

### II.1.3. Propriétés physiques et spéciation chimique

**A. Propriété physique :** Le terme générique du cadmium couvre le cadmium métal et ses différents composés. Ses propriétés physiques sont résumées dans le tableau qui suit

**Tableau 03:** Quelques propriétés physiques du cadmium

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4
Isotopes stables :	
106	1,2%
108	0,9%
110	12,4%
111	12,8%
112	24,1%
113	12,3%
114	28,9%
116	7,6%
Point de fusion	321°C
Point d'ébullition	765°C
Masse volumique (à 20°C)	8,65 g/cm <sup>3</sup>
Résistivité (à 20°C)	7,6 u/cm
Tension de vapeur (394°C)	1 mm Hg
(767°C)	760 mm Hg
Configuration électronique	5S <sup>2</sup>
Valence	+ 2

(Source: Handbook of chemistry and physics .CRC press. *in Cossa, 1989*).

### B. Spéciation chimique dans les eaux naturelles

Dans les eaux naturelles, le cadmium est présent sous trois formes : dissoute, colloïdale et particulaire. La distinction entre ces formes se fait par filtration fixée en fonction de la taille.

Le passage d'une forme à l'autre est contrôlé par les différents facteurs physicochimiques et biologiques : le pH (voir Fig. 01 en annexe 02), le potentiel redox, la salinité (**Chiffolleau et al, 1999**). Le tableau 05 montre le passage d'une forme à l'autre et ce selon la taille.

**Tableau04:** distribution selon la taille de quelques espèces chimiques du cadmium dans les eaux naturelles.

Solution vraie	0,01µm	colloïde	0,4µm	particulaire
-Ions libres -Complexes inorganiques -Complexes organiques  Ex : Cd <sup>2+</sup> CdCl <sub>2</sub> CdCOOCR		-Colloïdes minéraux -Complexes organiques de PM élevé -Métal adsorbé Ex : CdCO <sub>3</sub> CdS Cd-Ac .humique Cd adsorbé sur Des hydroxydes		- Précipités organiques et inorganiques -Organismes vivants  Ex : Cd adsorbé sur particules ; Cd adsorbé par les organismes

Source: Simpson, 1981. in Cossa, 1989.

#### II.1.4. Sources de pollution par le Cadmium

Les sources polluantes sont très nombreuses, l'usure des pneus (contiennent beaucoup de cadmium), les engrais phosphatés, les boues des stations d'épuration, piles électriques, glaçures de céramique, fumée de cigarette (du fumeur et de l'entourage), eau du robinet et des puits, aliments (si cultivés dans un sol contaminé au cadmium), mines, peintures, centrales d'énergie et fonderies, fruits de mer, etc... En tout, entre 5000 et 8000 tonnes de ce métal lourd rejoignent artificiellement les biotopes (beaucoup plus que ce que la nature libère par l'érosion, quelques centaines de kg, l'estimation est très variable) (**Denhez, 2005**). En effet l'essentiel du cadmium manipulé se trouve dans la nature, en même temps que l'incération des déchets.

#### II.1.5. Toxicité du cadmium

Contrairement à de nombreux métaux (Cu, Zn, Fe...), le cadmium est un élément non essentiel, et se range parmi les métaux les plus toxiques.

##### Pour l'homme

Le cadmium se range parmi les métaux les plus toxiques pour l'homme à une faible dose (100 µg/jour), sa toxicité aiguë du cadmium est connue depuis 1950 sous le nom de « syndrome d'Itai » qui désigne une insuffisance rénale avec ostéoporose (déméralisation et déformation des os) et ostéomalacie (déméralisation et déformation des os) (**Garin et Simon, 2004**). Ce métal peut également être à l'origine de pneumopathies cadmiques, de troubles dyspnéiques, hématologiques (anémie) et d'atteintes hépatorénales (**Ramade, 2000**).

**Pour les organismes vivants**

Concernant les organismes vivants, à des très faibles concentrations comprises entre 1 et 10 mg/l, le cadmium provoque à court terme la mort des individus expérimentalement exposés. Les effets sublétaux (qui ne provoquent pas la mort des individus mais des dysfonctionnements métaboliques ou physiologiques) sont expérimentalement observables pour des concentrations relativement importantes comprises entre 1 et 50 µg/l selon la durée d'expérimentation, comme l'apparition d'anomalies dans le développement embryonnaire et larvaire chez les mollusques bivalves et les échinodermes, et un retard de croissance, notamment chez les espèces phytoplanctoniques (**Chiffolleau et al, 1999**)

Les espèces marines peuvent être classées suivant leur sensibilité au cadmium comme suit : Crustacés > Mollusques - Annélides > Poissons, sachant que ce métal est bioconcentré mais pas biomagnifié (**OMS, 1972**).

On remarque aussi des effets sur la production d'œuf, le taux de capture et le développement ovarien chez les copépodes (**Hook et Fisher, 2001 in Rossi, 2008**).

### III. Adsorption

Le terme a été proposé pour la première fois par Keyser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain. IL désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption (**Chitour, 1992**).

#### III.1. Définition

On appelle adsorption la fixation de molécules d'un composé à une interface gaz-liquide, liquide-liquide, liquide-solide ou gaz-solide. On peut d'une manière plus générale la définir comme, l'augmentation de la population de certaines molécules, au voisinage d'une interface par rapport à la population moyennes de ces molécules dans l'eau des deux phases en présence. Le phénomène d'adsorption peut avoir lieu à toutes les interfaces, s'il existe dans l'une des deux phases, des molécules ou atomes mobiles. Selon les types de liaison mises en jeu au cours du phénomène, on distingue, l'adsorption physique et l'adsorption chimique qui correspondent généralement à des énergies d'interaction très différentes (**Clark, 1970**).

Selon les forces intervenants entre les molécules de l'adsorbât et la surface d'adsorption, on distingue, en général, les types d'adsorption suivants : la physisorption et la chimisorption. L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température (**Gharbi, 2008**).

Ce phénomène dépend quantitativement des propriétés physiques (porosité, surface spécifique) et chimique (acidité) et de la nature des molécules adsorbées (**Bouziane, 2007**).

##### III.1.1. Physisorption

**La physisorption** où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible souvent inférieure à 20 kcal/mol (**Oliveira; Al-Sayeed; Pichat, 1990** et **Bahnemann, 2004 in Bouziane, 2007**).

Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). Elle résulte de la présence des forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines (**Errais, 2011**).

Les forces de physisorption sont de trois types :

- Les forces de dispersion (liées aux liaisons de Van der Waals, London) toujours présentes.
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.
- La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modifications des molécules adsorbées.

**III.1.2 La chimisorption:** où les énergies d'interaction sont relativement élevées, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 20 à 200 Kcal/mol (**Oliveira, Al-Sayeed et Pichat, 1990; Bahnemann, 2004 in Berka, 2008**), ces chaleurs approchant des valeurs des liaisons chimiques.

La chimisorption met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant et elle est nécessairement restreinte à une monocouche d'adsorption. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide (**Ajona et Vidal, 2000 in Errais, 2010**).

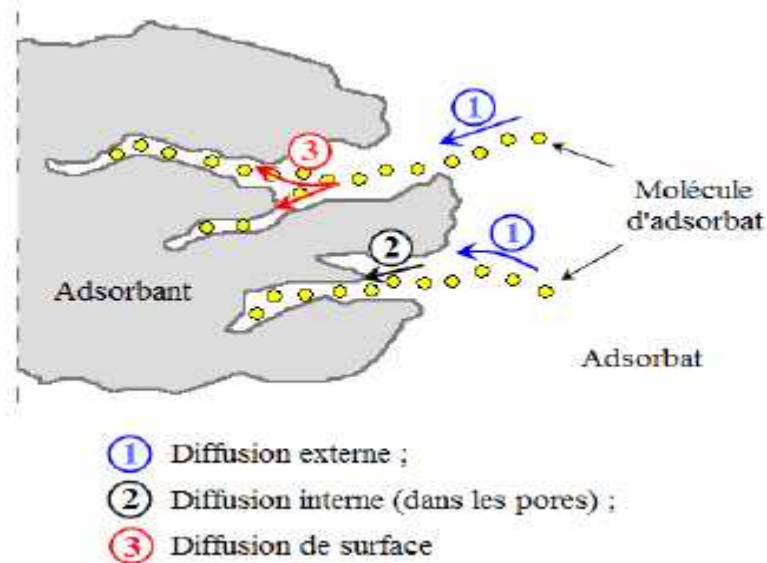
Les forces de chimisorption sont celles de la réactivité des surfaces mises en jeu dans les processus catalytiques, à la différence que les composés formés par adsorption sont stables aux températures mises en jeu.

**Tableau 05:** La différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.  
(BENSALEM, 2007)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Adsorbant	Tout solide	Quelques solides
Adsorbât	Tout gaz sous température critique.	Quelques gaz chimiquement réactifs.
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5K cal/mol environ ( $\Delta H$ de condensation)	10 à 25 Kcal/mol (de l'ordre de chaleur d'une réaction)
Liaison	Physique Van Der Waals	Chimique, ionique, covalente.
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Formation de couche	Monocouche ou multicouche possible	Monocouche
Cinétique	En principe très rapide pratiquement indépendante de la température	Difficile
Energie d'activation	Adsorption rapide sans activation	Activation nécessaire
Réversibilité	Presque toujours réversible	Irréversible
Importance	Pour déterminer la surface spécifique et la taille des pores.	Pour déterminer la surface centres actifs et d'expliquer la cinétique des réactions en surface.

### III.2. Différents processus de transport dans les adsorbants :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse de molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Sun et Meunier, 2003) : (Figure 05.)



**Figure 05:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (Sun et Meunier, 2003)

- La diffusion externe ou transfert de masse externe qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Ce transfert dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- La diffusion interne ou transfert interne macroporeux où les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les macropores formés entre les cristallines ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement dans la phase fluide remplissant des pores.
- La diffusion de surface ou transfert interne microporeux, pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut également y avoir une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant, ou les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les

sites d'adsorption). Cette diffusion est aussi additive par rapport aux flux globaux de matière.

### **III.3. facteurs influençant l'équilibre d'adsorption**

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

#### **III.3.1. Les facteurs liés à la structure de l'adsorbant**

**La surface spécifique :** l'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique (Edeline, 1998 *in* Errais, 2011).

**La porosité :** La porosité est liée à la répartition de la taille des pores elle reflète la structure interne des adsorbant microporeux (Ubago-Perer *et al.* 2006 *in* Errais, 2011), de ce fait l'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant (Bougdah, 2007).

#### **III.3.2. Facteurs liés aux caractéristiques de l'adsorbat**

**La solubilité :** D'après la règle de LUNDENIUS (Tchbanoglous *et al.* 2002 *in* Errais, 2011) : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée.

**La Polarité :** Une solution polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

**La taille de la molécule :** Il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore de l'adsorbant pour que celle –ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

**L'orientation de la molécule :** L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.

#### **III.3.3. Facteurs liés au milieu :**

**Le pH** : est susceptible d'avoir un effet non seulement sur le soluté « effet direct » ainsi que sur l'adsorbant et sur le milieu liquide « effet indirect ».

- **Effet direct** : le pH joue un rôle très important sur la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions (**Lions, 2004**), ceci en modifiant l'équilibre de répartition des métaux entre la phase liquide et solide.

- **Effet indirect** : le pH influence fortement l'adsorption entre les particules et les éléments traces minéraux, car il détermine la charge de surface des particules solides (**Evans, 1989**).

**La température** : est étudiée ultérieurement.

**Les conditions d'oxydo-réduction** : elles peuvent influencer la mobilité d'un élément de manières différentes :

- le changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même peut influencer directement sa solubilité et sa mobilité (**Lahmer, 2010**).

- Formation ou dissolution des phases porteuses de l'élément : c'est la solubilisation des oxydes, des hydroxydes de fer et de manganèse en conditions réductrices et à pH acide.

- Le changement d'état d'oxydation se liant avec l'élément pour former un complexe soluble.

- Le pH est également influencé : des conditions réductrices ont tendance à entraîner une augmentation du pH alors que des conditions oxydantes le diminuent. (**Alloway, 1995**).

### **III.3.5. Avantages et inconvénients de l'adsorption**

L'un des principaux avantages de l'adsorption tient à la faible pollution que génère ce traitement sur le sol, dans l'air ou l'eau et à réduire son coût (**Boudoukhana, 2008**).

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes.

L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.

La physiosorption est une technique non destructive, elle trouve son intérêt, technique et économique, dans les applications d'épuration avec récupération des produits.

On retiendra comme inconvénient principal, la difficulté de détecter simplement le dysfonctionnement d'un adsorbant du fait de sa saturation.

### **III.4. Approche quantitative de l'adsorption**

#### **III.4.1. la cinétique d'adsorption**

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase liquide et l'adsorbant fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant /adsorbant. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

De plus les isothermes d'adsorption ont de sens que si l'équilibre est atteint, et leur obtention nécessite donc la détermination préalable de la cinétique d'adsorption. Cette étude dite cinétique d'adsorption, est menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbant depuis sa mise en contact avec l'adsorbant jusqu'à 4 heures d'agitation. Les concentrations en micropolluants, les masses de l'adsorbant, les flacons utilisés et les conditions expérimentales (pH, température, vitesse d'agitation...etc.) sont tous identiques. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien défini.

Les relations (01) et (02) présentent respectivement la quantité( $Q_t$ ) adsorbée à un temps (t) et le rendement de fixation(F) :

$$Q_t = (C_0 - C_t) * V / m \text{ (mg/g)} \quad (01)$$

$$F = ((C_0 - C_t) / C_0) * 100 \quad (02)$$

#### **III.4.2 La modélisation de la cinétique d'adsorption**

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la

nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter :

1. Le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macro-pores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de la cinétique d'adsorption il y'a des modèles basés sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant  $t$  est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre.
- La diffusion : la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

**A.1. Modèles basés sur la composition des milieux :** Ces modèles sont représentés dans le tableau suivant

Tableau 06 : Modèles cinétiques basés sur la composition des milieux

Le modèle	Hypothèses	Equations	Paramètres
<b>Elovich</b>	Adsorption en couches multiple par voie de chimisorption.	$Q_t = \beta \ln(\alpha \beta t)$ . La linéarisation donne: $Q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln(t)$ .	$\beta$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) ; $\alpha$ (g/mg) ;
<b>Pouvoir Fractionnel</b>		$Q_t = K t^v$ La linéarisation donne : $\ln Q_t = \ln(K) + v \ln(t)$ .	$K$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).
<b>Ordre zéro</b>		$Q_t = Q_e - K_0 t$	$Q_t$ (mg/g); $K_0$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
<b>1 er ordre</b>		$Q_e = Q_t \exp(K_1 t)$ La linearization donne: $\ln(Q_e/Q_t) = (k_1 t)$	$K_1$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
<b>Pseudo premier ordre</b>		<b>Equation de Lagergren :</b> $Q_t = Q_e (1 - \exp(-K_1 P t))$ La linéarisation donne : $\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 P t$	$K_1 P$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
<b>Second ordre</b>	-la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la quantité adsorbée à l'équilibre (Qe), et la quantité Qt adsorbé à cet instant. -L'adsorption est réversible (Calvet .2003) -Décrit les phénomènes ayant lieu lors des 1ères minutes du processus d'adsorption.	$Q_t = Q_e / (1 + Q_e K_2 t)$ La linéarisation donne : $(1/Q_t) = (1/Q_e) + K_2 t$	$K_2$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
<b>Pseudo Second ordre</b>	-Prend en compte à la fois le cas de fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. -Applicable à un intervalle de temps plus large. -Décrit l'adsorption de type chimique.	$Q_t = K_2 P Q_e^2 t / (1 + K_2 P Q_e t)$ La linéarisation donne : <b>Type 01 :</b> $t/Q_t = (1/K_2 P Q_e^2) + (t/Q_e)$ <b>Type 02 :</b> $1/Q_t = (1/K_2 P Q_e^2) * (1/t) + 1/Q_e$ <b>Type03 :</b> $Q_t = Q_e - (1/K_2 P Q_e^2) * (Q_t/t)$ <b>Type04 :</b> $Q_t/t = (K_2 P Q_e^2) - (K_2 P Q_e * Q_t)$	$K_{2p}$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) $H$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) $H = K_{2p} Q_e^2$ $R_w = 1/(1 + K_{2p} Q_e t_{ref})$
<p><math>Q_e</math> : Quantité de polluant adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;  <math>Q_t</math> : Quantité adsorbée au temps t (mg/g), <math>t</math> : temps de contact ;  <math>\beta, \alpha, K, K_0, K_1, K_1 P, K_2, K_2 p</math>: Constantes de la vitesse d'adsorption.  <math>H</math> : vitesse initiale d'adsorption, <math>R_w</math>: facteur d'approche à l'équilibre.  <math>t_{ref}</math>: la plus longue durée basée sur les expériences de cinétique d'un système d'adsorption.</p>			
Références bibliographique :Behnam fard et Salarirad, 2009.Ho et Mc Key, 2000. Lagergren et al, 1898.			

**A.2. Modèles basés sur la diffusion :** Ces modèles sont représentés dans le tableau suivant.

**Tableau07:** Modèles cinétique basés sur la diffusion.

Modèles de la diffusion intra-particulaire			
Le modèle	Hypothèses	Equations	Paramètres
<b>Webber et Morris</b>	-la molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. -Elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption. -la distribution initiale dans la sphère est constante. -la concentration à la surface est égale à la concentration initiale pour $t > 0$ ; -la concentration du soluté à l'intérieur de la particule est nulle à $t_0$ .	$Q_t = K_p \cdot t^{1/2}$	$K_p (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ . Constante de diffusion intraparticulaire du soluté.
<b>Urano et Tachikawa</b>	-appliqué pour des temps plus longs.	$\ln\left(\frac{1(Q_t/Q_e)^2}{2 \cdot D_u / 2.3 \cdot d_p^2}\right) = -4\pi^2 \cdot D_u / 2.3 \cdot d_p^2 \cdot t$	$D_u$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) : Coefficient D'Urano
$Q_e$ et $Q_t$ ( $\text{mg}/\text{g}$ ): sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée à un temps $t$			
Référence bibliographique : <b>Behanmfard et Salarirad, 2009. Urano et Tachikawa, 1991.</b>			

### III.4.3. Equilibre d'adsorption et les isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont souvent obtenues expérimentalement dans des conditions d'équilibre. Elles sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent les représenter au mieux dans une plage étendue de concentrations et de températures. Elles renseignent sur le mécanisme d'adsorption à la surface des solides (Calvet, 1989 in Bayard, 1997).

#### A. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

On va parler d'« isotherme d'adsorption » pour une série de points donnant la quantité retenue d'adsorbant sur un solide en fonction de la concentration du même adsorbant en solution à l'équilibre avec l'adsorbant, à température maintenue.

#### B. Type des isothermes d'adsorption

Selon la classification de Giles (Giles *et al.* 1974) dans le cas de l'adsorption en phase liquide pour les solutions de faibles concentrations, quatre classes regroupant différentes formes d'isothermes peuvent être distinguées (figure 6). Ces types d'isothermes sont généralement associés aux propriétés physiques de l'adsorbant.

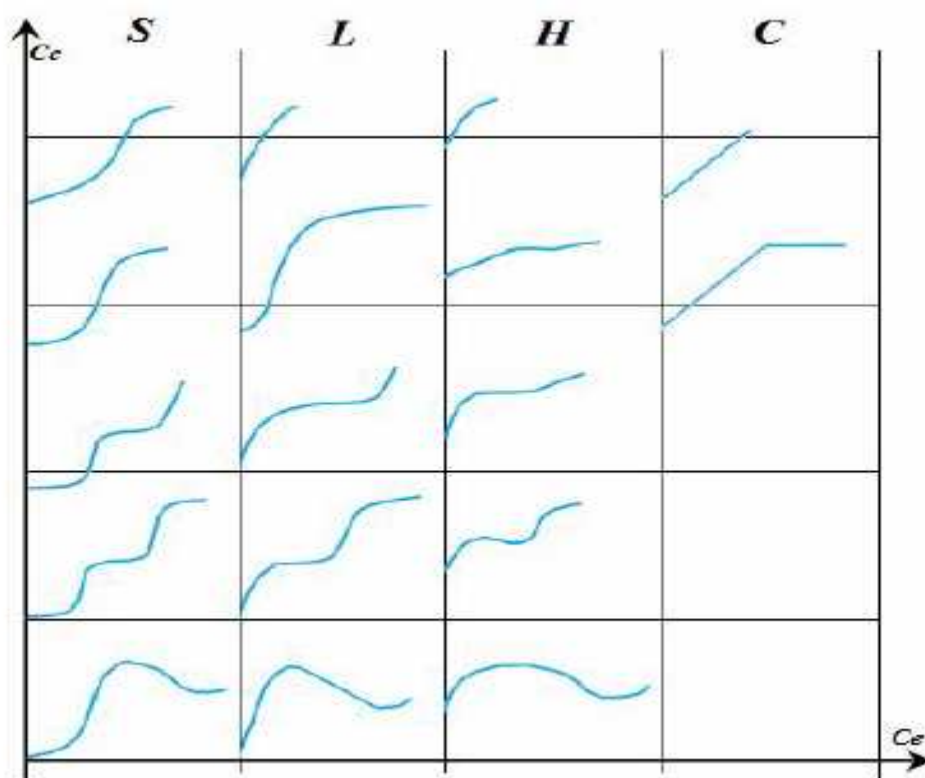


Figure 6 : classification des isothermes d'adsorption d'après Giles

$C_e$  : concentration d'équilibre de soluté dans la solution.

$C_c$  : concentration d'équilibre (GILES).

**Les isothermes de type S :** Sont obtenues lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable. L'effet « coopératif » explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'attraction latérale entre les molécules adsorbées facilite leur tassement vertical, un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

**Les isothermes de la classe (L) :** correspondent le plus fréquemment à celles de Langmuir, elles sont obtenues lorsque l'adsorption du solvant est facile et que les molécules adsorbées forment des plages à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile.

**Les isothermes de la classe (H) :** (Haute affinité), se rencontrent dans le cas où le soluté subit une adsorption chimique. Ce type de courbes est obtenu

également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption des macromolécules, et lorsque le soluté s'agglomère en micelles ioniques.

**Les isothermes de la classe (C) :** sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution, la courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration du composé retenu sur la phase solide et subsistant dans la solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé (Coefficient de distribution) ou (coefficient de partage) :  $K_d$  ou  $K_p$  (L. kg<sup>-1</sup>) (Limoussin, 2007).

### C. Modèle à deux paramètres

#### C.1. Modèle de Freundlich

Les hypothèses du modèle de Freundlich, l'équation linéaire et les différents paramètres sont résumés dans le tableau 08.

**Tableau 08:** Modèle de Freundlich.

<i>Modèle de Freundlich</i>		
Hypothèses du modèle	Equation /Equation linéaire.	Paramètres
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Adsorption en multicouche ;</li> <li>-Site de sorption énergétiquement hétérogène ;</li> <li>-Limitation en milieu dilué ;</li> <li>-Distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption ;</li> <li>-Pas de capacité max d'adsorption ;</li> <li>-Interaction adsorbant- adsorbat prise en compte ;</li> <li>-N'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations (car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations).</li> <li>-Les sites d'absorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites</li> </ul>	$Q_e = K_f \cdot (C_e)^{1/n}$ <p><b>Equation linéaire</b></p> $\ln Q_e = \ln(K_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$ <p><b>Note :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Des valeurs élevées de <math>K_f</math> et <math>n</math> traduisent une forte adsorption des solutés, n'a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de 2. L'isotherme de Freundlich est un bon modèle particulièrement pour l'adsorption dans le liquide.</li> <li>Ce modèle constitue une distribution exponentielle des sites d'énergies caractéristiques des surfaces hétérogènes (Freundlich, 1906 in Bensalem, 2010).</li> </ul>	<p><b><math>K_f</math> et <math>n</math> :</b> constantes caractéristiques.</p> <p><b><math>K_f</math> (mg/g) :</b> peut être prise comme capacité relative d'adsorption.</p> <p><b><math>1/n</math> :</b> indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface</p>
Références bibliographique: <b>Limoussin, 2007. Freundlich, 1906 in Bensalem, 2010. Li et al, 2009; Khambhaty et al, 2009 in Khalfani et Kheraghel, 2011.</b>		

#### C.2. Modèle de Langmuir

Les hypothèses du modèle de Langmuir, les équations linéaires et les différents paramètres sont résumés dans le tableau suivant.

**Tableau 9 : Modèle de Langmuir**

Le modèle moléculaire de Langmuir		
Hypothèses du modèle	Equation/ équation linéaire	Paramètres
-Sites de sorption énergétiquement homogènes -Une seule molécule fixée par site ; -Adsorption en monocouche -Interactions adsorbé-adsorbé négligées ; -Taux de désorption indépendant de l'occupation des sites avoisinants ; -S'applique bien à l'adsorption chimique ainsi qu'à l'adsorption physique lorsque le système est proche de l'équilibre. A partir de ces hypothèses on considère la réaction suivante : Site libre+soluté $\rightleftharpoons$ complexe de surface.	$Q_e = (K_L * Q_m * C_e) / (1 + K_L * C_e).$ La linéarisation donne 04 types : <b>Type 01 :</b> $C_e / Q_e = (1/K_L * Q_m) + (C_e/Q_m).$ <b>Type 02 :</b> $1/Q_e = (1/K_L * Q_m) * (1/C_e) + 1/Q_m.$ <b>Type 03 :</b> $Q_e = Q_m - (1/K_L) * (Q_e/C_e).$ <b>Type 04 :</b> $Q_e/C_e = K_L * Q_m - K_L * Q_e.$	<b>Q<sub>m</sub></b> (mg/g) : capacité maximal d'adsorption. <b>K<sub>L</sub></b> (L /mol) : constante de langmuir  <b>Note :</b> Langmuir définit l'équilibre comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celle quittant la surface. Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers une pression infinie. C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. <b>(Berka, 2004)</b>
Référence bibliographique : <b>(Berka, 2004).</b>		

**C.3. Modèle de Temkin et Dubinin-Radushkevich**

Les hypothèses des modèles, les équations linéaires et les différents paramètres sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau 10 : Modèle de Temkin et Dubinin-Radushkevich.**

	Hypothèses	Equations	Paramètres
<b>Temkin</b>	-Distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximum de liaison. -l'existence d'interaction indirecte d'adsorbé-adsorbé qui cause une baisse linéaire de chaleur d'adsorption des molécules avec le recouvrement de surface.	$Q_e = Q_m * \ln(KT * C_e).$ La linéarisation donne : $Q_e = Q_m * \ln(KT) + Q_m * \ln(C_e).$	<b>Q<sub>m</sub></b> (mg/g):la capacité d'adsorption maximale. <b>KT:</b> la constante de Temkin.
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	La quantité adsorbée de n'importe quelle concentration de l'adsorbé est une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi.	$Q_e = Q_m * \exp(-D * (R * T * \ln(1 + 1/C_e))^2).$ La linéarisation donne : $\ln Q_e = \ln(Q_m) - D * (R * T * \ln(1 + 1/C_e))^2.$	<b>Q<sub>m</sub></b> (mg/g) :la capacité d'adsorption maximale. <b>D</b> (mol <sup>2</sup> .k. j <sup>-2</sup> ).
Référence bibliographique :			
<b>Khambahaty et al., 2009 in Behanmfard et Salariaad ,Hoo, Hameed,2010.</b>			

## D. Modèle à trois paramètres

### D.1 Modèle de Redlich-Peterson et Koble-Corrigan

Les hypothèses des modèles, les équations linéaires et les différents paramètres sont résumés dans le tableau suivant

**Tableau 11** : Modèle d'isotherme d'adsorption à trois paramètres

	Hypothèses	Equations	Paramètres
<b>Redlich-Peterson</b>	-Adsorption mono-composée. -Décrit l'équilibre d'adsorption sur une large gamme de concentrations	$Q_e = (A_{RP} * C_e) / (1 + B_{RP} * C_e^g)$ . La linéarisation donne : $\ln((A_{RP} * C_e / Q_e) - 1) = g * \ln(C_e) + \ln(B_{RP})$ .	$A_{RP}$ (L/mg) ou (mg/g); $B_{RP}$ (L/mg) <sup>g</sup> ; g;
<b>Koble - Corrigan</b>	-Adsorption mono-composée. -Souvent utilisée avec les surfaces d'adsorption hétérogènes.	$Q_e = (A_{KC} * C_e^p) / (1 + B_{KC} * C_e^p)$ - $1/Q_e = (1/A_{KC} * C_e^p) + (B_{KC}/A_{KC})$ .	$A_{KC}$ (L/mg) ou (mg/g)P; $B$ (L/mg)P; *P.
	<p><b>Q<sub>e</sub></b>: la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).  <b>C<sub>e</sub></b> : la concentration résiduelle de l'élément à l'équilibre (mg/l).            *paramètre optimisé en utilisant une méthode d'essai par itération</p>		
<p>Référence bibliographique :  <b>Urano ; Tachikawa, 1991.</b>  <b>Li et al. in Behanamfard et Saliariad. Murugesen et al, 2011.</b></p>			

Les modèles à trois paramètres de Redlich- Peterson et de Koble- Corrigan sont des modèles qu'on calcule à partir de méthodes d'itération.

# Chapitre 2

## Matériels et méthodes

### VI-Matériel

#### VI-1-Verreries :

Le matériel de laboratoire qui a été utilisé pour notre étude est le suivant :

**Tableau12:** verrerie utilisée au laboratoire.

Matériel	Contenance	Erreurs	Fabriquant
Béchers	50	-	SILAX
	100	-	SCHOTT DURAN
	250	-	RIVIERA
Cristallisoirs	300	-	RIVIERA
Fioles	1000	$\pm 0,4$	RIVIERA
Erlenmeyers	100	-	SIMAX
Pipettes	10	$\pm 0,1$	RIVIERA
	20	$\pm 0,2$	RIVIERA
Eprouvettes	50	$\pm 0,2$	RIVIERA
	100	$\pm 1$	RIVIERA

La verrerie est lavée convenablement avant chaque utilisation avec du détergent, puis avec de l'eau distillée, et avec de l'acétone et enfin séchée à l'étuve.

#### VI-2)-Appareils et systèmes de mesure :

##### A. Petit matériel de laboratoire

- Balance électronique à précision, à quatre chiffres (KERN EW220-3NM) ;
- pH-mètre HANNA-instruments, pH 211, MicroprocessorpH-meter ;
- Des micropipettes allant de 40 à 200  $\mu\text{m}$  et de 100 à 1000  $\mu\text{m}$  Transfèrpette, Allemagne ;
- Un agitateur magnétique avec plaque chauffante (STUART heat-stir CB 162).
- Flacons pour le stockage de la solution à analyser par torche à plasma.
- Pycnomètre.

##### B. Gros matériel de laboratoire

- Bain thermostaté (Memmert WNB 22) muni d'un agitateur mécanique MEMMERT type WNB22. F.-Nr : L508.0191 ; 230v ; DIN 12876-3-K1 : 1 Nenntemp: 95°C; SCHUTZART DIN EN 60529-IP20 ;
- Centrifugeuse (SIGMA 2-16) ;

## Matériel et méthode

---

- Four à moufle (WISETHERM), Digital PID Control, Digital Timer Function;  
DENVER-Instrument M-220D  $\pm 10^{-4}$ g ;

-- Etuve Memmert 600 D 06062 ;

### VI-3)- Produits chimiques

**Tableau13:** produits utilisés au laboratoire.

Formule	Dénomination	Fabriquant	Pureté	Mr (g/mol)
<b>Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O</b>	Nitrates de Cadmium	Pro analysis MERCK	99%	308,47
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Acide Nitrique	Panreac	69%	63,01
<b>NaOH</b>	Hydroxyde de sodium	MERCK	98%	40
<b>PH=7,01</b>	Solution étalon	HANNA instruments	$\pm 0,01$ (25°C)	-
<b>PH= 4,01</b>	Solution étalon	HANNA instruments	$\pm 0,01$ (25°C)	-
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	Méthanol	Riedel-de Haen	99,7%	32,04

## V-Méthodes

### V-1- Caractérisation de l'argile

#### V-1-A. Caractérisation physico-chimique

##### V-1-A.1.Humidité

La mesure de l'humidité permet de déduire le poids sec de notre argile. Cette mesure est normalisée par la norme NF X 31-102, elle consiste à sécher une masse connue d'argile dans une étuve (modèle Memmert 600 D 06062) à une température de 40°C jusqu'à stabilisation de la masse ( $m_1$ ) et de faire une première pesée. La quantité ( $m_1$ ) obtenue est remise à l'étuve à  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  jusqu'à ce que la masse se stabilise ( $m_2$ ) et effectuer une seconde pesée. L'humidité résiduelle est donnée par :

$$Hr (\%) = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100 \quad (03)$$

**$m_1$** : Masse de l'argile (g) après séchage à 40°C ;  **$m_2$** : Masse après séchage à 105°C.

La masse obtenue lors du séchage à 105°C ne correspond pas uniquement à la perte d'eau mais aussi à l'évaporation de certaines matières organiques volatiles à partir de 60°C (**Ramaroson, 2008**).

Pour une meilleure précision, l'opération a été répétée 3 fois.

## Matériel et méthode

---

### V-1-A-2-La matière organique

Cette analyse nous permet de connaître le taux de Carbone organique aussi le pourcentage exacte de la matière organique dans l'argile. Pour cela une méthode est souvent utilisée pour le dosage de la matière organique.

Cette mesure consiste à calciner un échantillon sec (argile préalablement séchée à 103°C pendant 24h) ayant une masse de 2g à 600°C pendant 2heures dans un four à moufle, le retirer du four et le laisser refroidir dans un dessiccateur, puis procéder à une pesée. La perte de masse observée est attribuée à la matière organique.



Figure 7 : four à moufle réglé à 600°C

Le taux de matière organique totale est donné par la relation suivante :

$$M_{Ot} (\%) = [(M_{sèche} - M_{calcinée}) / M_{sèche}] \times 100 \quad (04)$$

### V-1-A-3- pH d'équilibre

Le pH de l'argile est une donnée très importante dans notre étude car il est lié à la toxicité d'autant plus que la mobilité des éléments chimiques peut également en dépendre.

De plus le pH est lié à l'existence d'une phase minérale. Pour mesurer le pH, on prend 5g d'argile, lui ajoute 100 ml d'eau distillée et d'agiter la solution pendant 2h en utilisant un agitateur magnétique à température ambiante, ceci permet de mettre en suspension la totalité de l'échantillon et d'obtenir ainsi un équilibre entre la phase solide et liquide, tout en mesurant le pH chaque 30min avec un pH mètre.

La moyenne des pH est considérée comme le pH de notre échantillon.

### V-1-B .Caractérisation physique :

#### V-1-B-1-Densité:

La densité est le rapport de la masse par le volume occupé par le solide. La mesure de ce paramètre se fait par le pycnomètre dont le principe repose sur la détermination de la différence de masse entre le volume du solide étudié et celui d'un fluide inerte (n'assurant aucun gonflement pour notre matériau soit le méthanol pour notre étude). L'argile est séchée au préalable à  $105\pm 2^\circ\text{C}$  afin de le déshydrater.

Trois essais sont réalisés pour chaque densité



Figure 8 : Pycnomètre

#### \*La densité apparente

La mesure de la densité apparente de l'argile consiste à remplir un pycnomètre de 25 ml avec une certaine quantité M de notre matériau et de procéder à une pesée.

Pour minimiser les erreurs, il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter les vides.

$$D_{\text{app}} (\text{g/cm}^3) = (m_{\text{pyc rem}} - m_{\text{pycvid}}) / (V_p \times \rho) \quad (05)$$

#### \*la densité réelle

On introduit une masse connue d'argile, puis remplir le pycnomètre jusqu'au débordement avec du méthanol, et peser. Après 24h, le niveau de méthanol dans le pycnomètre baissera.

Les pesées à effectuer sont respectivement :

- la masse du pycnomètre vide ; ( $m_{\text{pycvid}}$ ) en g ;

## Matériel et méthode

---

- la masse du pycnomètre rempli d'argile; ( $m_{\text{pyc rem}}$ ) en g ;
- la masse du pycnomètre avec l'argile et le méthanol; ( $m_{\text{pm}}$ ) en g ;
- la masse du pycnomètre avec l'argile et le méthanol après 24h ; ( $m_{\text{p24}}$ ) en g ;

La densité réelle est donnée par l'expression suivante :

$$D_r = M_a / (V - [(m_{\text{p vid}} + m_a + m_{\text{méth}}) - (m_a + m_{\text{p vid}}) + \Delta_m] / \rho_{\text{méth}}) \quad (06)$$

$\Delta m$ : La masse de méthanol perdue (g)

La mesure a été effectuée sur 3 échantillons (pour plus de précision).

## V-2- Etude de l'adsorption du Cadmium sur l'argile

### V-2-1- Essai en batch

Elles sont utilisées pour étudier le comportement des polluants (généralement sédiments organiques et inorganiques) dans les sols (sédiments) afin de déterminer les facteurs (température, pH...etc.) qui contrôlent leur fixation (**Agbenin et Olojo, 2004**).

Le principe des essais en batch, repose sur la mise en contact d'une phase solide avec une phase liquide dans un dispositif qui permet de disperser toutes les particules solides dans la solution, ceci sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre.

Durant ces expériences, les principaux paramètres à fixer sont : la température du système qui est suivie est considérée comme étant constante ; le temps de contact et les conditions d'agitation (type horizontal et intensité maximale) afin d'assurer une agitation correcte des particules dans la solution tout en évitant le relargage des polluants adsorbés ; le ratio liquide/solide ; la composition du liquide et la séparation liquide/solide (centrifugation).

Leur simplicité, la facilité et la rapidité de leur mise en oeuvre sans avoir recourt à un coût d'investissement élevé font que les essais en batch est l'une des principales méthodes pour l'étude de l'adsorption mais cela n'empêche que l'hydraulique de ce système ne reflète pas les conditions réelles rencontrées dans le milieu naturel.

### V-2-1-1- Préparation de la solution métallique

Introduire une certaine quantité de nitrate de Cadmium ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) dans un litre (1l) d'eau bi-distillée (dé ionisée et ultra-pure) avec des concentrations en Cadmium pur. A partir de la solution mère de 1g/l d'autre solution fille est préparée avec concentration 50 mg/l.

## Matériel et méthode

---

### V-2-1-2- Mode opératoire des essais en batch

Préparer une série d'erlenmeyers en verre de 100 ml, et dans lesquels une masse d'argile est introduite à laquelle est ajoutée 50 ml de la solution polluante fille de concentration initiale 50mg/l. Les erlenmeyers sont fermés avec du papier aluminium afin d'éviter toute contamination externe, et/ou perte par évaporation de la solution sous l'effet de la température et de l'agitation, par la suite ils sont placés dans un dispositif à multipostes muni d'un agitateur (modèle Memmert SV 1422) à oscillation horizontale, fixé à 164 coups par minutes (cps/min) avec un bain thermostaté rempli préalablement avec de l'eau distillée afin d'éviter toute corrosion et programmé à l'avance à une température 20C°, ceci pendant un temps de contact précis (4h Pour notre étude).

A la fin de l'agitation, un certain volume de l'échantillon est centrifugé dans une centrifugeuse pendant 30min, ensuite le surnageant est récupéré dans des flacons en verre préalablement conditionnés pour le besoin des analyses de Torche à plasma et dont les résultats obtenus sont considérés comme étant les concentrations à l'équilibre



Figure9 :La centrifugeuse

Les essais ont été réalisés au laboratoire de l'ENSSMAL, alors que les analyses au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

Les principales expériences menées sont :

- La variation du temps de contact.
- La variation de la température.
- La variation du ratio liquide/solide en faisant varier la quantité de l'argile.

## Matériel et méthode

---

- La variation du pH de la solution métallique.

Tous les essais ont été dupliqués pour une meilleure fiabilité des résultats.

### V-2-1-3- Protocoles expérimentaux

#### A. Etude de l'effet du temps de contact sur la fixation du Cadmium

Les études de la cinétique sont menées afin de déterminer les quantités fixées de l'adsorbat (argile dans notre cas) depuis sa mise en contact jusqu'à un temps précis d'agitation.

Pour une série de 12 erlenmeyers, les masses de l'adsorbant ainsi que les concentrations initiales du micropolluant métallique sont toutes identiques. Un erlenmeyer sans adsorbant a servi de témoin pour cette étude (eau distillée + la même quantité de la solution polluante), chaque échantillon a été prélevé à un intervalle de temps différent afin de suivre la cinétique des réactions sur une période totale de 4 heures.



Figure10 : dispositif à multipostes muni d'un agitateur (modèle Memmert SV 1422)

Les différents temps d'essais sont : 5min, 10min, 20min, 30min, 40min, 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 3h30, 4h, dans les conditions expérimentales suivantes

## Matériel et méthode

**Tableau 14:** Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique d'adsorption

Conditions expérimentales	
Ratio liquide/solide	1/10
Masse de l'argile (mg)	500
Concentration métallique initiale (mg/l)	100
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	Horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	5±0,5
Température(°C)	20±0,2

### B. Isothermes d'adsorption et influence de la température sur la rétention du cadmium :

La fixation de la molécule étudiée est réalisée pendant un temps de contact maximum afin d'éviter toute erreur d'analyse pour déterminer la concentration à l'équilibre.

Pour une série de 6 erlenmeyers, le ratio Liquide/solide est le même pour chacun tandis que les concentrations initiales du micropolluant sont différentes. La gamme de  $C_0$  utilisée est de : 25 , 50, 75, 100, 150, 200 (mg/l). Et ce dans les conditions expérimentales suivantes (voir Tab 15) :

**Tableau15 :** condition expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'influence de la température

Conditions expérimentales	
Ratio liquide/solide	1/10
Masse de l'argile (mg)	500
Concentration métallique initiale (mg/l)	25, 50, 75 ,100 , 150, 200
Volume de la solution (ml )	50
Type d'agitation	horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	5±0,5
Température (°C)	20, 30, 40, 50 ±0,2
Temps de contact (heures)	4

### C. Influence de la quantité de l'argile sur la rétention du cadmium

Afin de mettre en évidence le rôle que peut avoir la quantité de masse utilisée sur l'adsorption métallique, on a fait varier le rapport liquide/solide.

En effet pour une série de 6 erlenmeyers, les concentrations initiales de la solution sont identiques, tandis que la gamme des masses de l'argile utilisée est de : 50, 100,

## Matériel et méthode

200, 300, 400, 500, (mg) pour 50 ml de la solution contaminée, et ce dans les conditions expérimentales suivantes :

**Tableau 16:** condition expérimentales concernant l'influence de la quantité de l'argile sur la rétention du cadmium

Conditions expérimentales	
Ratio liquide/solide	1, 1/ 2, 1/ 4, 1/6, 1/8, 1/10, 1/12, 1/14, 1/16, 1/18, 1/20
Masse de l'argile (mg)	50, 100, 200, 300, 400, 500,
Concentration métallique initiale (mg/l)	100
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	5±0,5
Température (°C)	20 ±0,2
Temps de contact (heures)	4

### D. Influence du pH sur la rétention du cadmium

Le pH joue un rôle primordial dans la fixation des métaux et leur cinétique. C'est un facteur déterminant de la spéciation chimique des ions métalliques en solution.

Pour une série de 5 erlenmeyer, la concentration initiale du cadmium est identique pour chacun ainsi que le ratio liquide/solide, tandis que le pH est différent pour chaque échantillon. La gamme utilisée est de : 2, 3, 5, 6 , 8. Cette gamme de pH est choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes à différents pH, mais il est à noter qu'au-delà de 8 (Aytas et al, 2009), les métaux précipitent.

Le pH a été ajusté avant chaque expérience à l'aide d'un pH-mètre de paillasse calibré, de type HANNA instruments avec des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 5M et d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) à 2M afin de jouer sur l'acidité et la basicité des solutions. Le reste des conditions est expérimentales est résumé dans le tableau suivant.

## Matériel et méthode

**Tableau17:** conditions expérimentales concernant l'influence de la variation du pH.

Conditions expérimentales	
Ratio liquide/solide	1/10
Masse de l'argile/charbon (mg)	500
Concentration métallique initiale (mg/l)	100
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	2, 3, 5, 6, 8±0,5
Température (°C)	20±0,2

### V-3 Méthode de quantification des métaux lourds :

#### V-3-1- La spectrométrie d'émission à plasma

##### V-3-1-1- Définition :

La spectrométrie d'émission à plasma est une technique physico-chimique d'analyse quantitative et semi-quantitative des échantillons organiques et inorganiques, soit prélevés tels quels (milieu aqueux), soit obtenus après extractions spécifiques de matériaux solides (analyses des roches, sédiments, sols végétaux). On utilise fréquemment le terme ICP (Inductively Coupled Plasma). (voir figure 2 –annexe 4)

Dans la pratique l'analyse par spectrométrie d'émission à plasma disponible dans le laboratoire peut être effectuée de deux manières différentes :

- Analyses séquentielle, élément par élément,
- Analyse simultanée permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément (37 éléments).

L'appareil est de marque française, Jobin Ivon (JY32). Le principal point fort de JY32 est d'être pratiquement insensible aux effets de matrice.

L'appareil est doté d'un réseau holographique original de 3600 tr/min, spécialement conçu pour travailler dans l'UV lointain. Il dispose à la fois d'une haute résolution et d'un domaine spectral très étendu qui varie entre 1700 Å. L'appareil peut analyser 37 éléments, ont les limites de détection sont consignées dans le tableau suivant :

## Matériel et méthode

**Tableau 18** : limites de détection par le spectromètre d'émission à plasma (JY32)

C (ng/ml)	Elément
1	Ba,Be,Ca,Mg,Mn,Sr,Ti,V,Zn
01-05	Ag,Cd,Cr,Cu,Fe,Li,Mo,Zr
05-10	Al, Bi, Co, Hf, Ru, Si, Th
10-20	As, K, Nb, Ni, P, Se, Sn, W
20-50	Na, Ta, Y
50-100	U

Ces limites fines détections ne peuvent être atteintes que si les conditions d'analyses, paramètres analytiques et environnement de l'équipement, sont adéquates.

### V-3 -1-2-Le principe :

Une radiation haute fréquence (générateur) est utilisée pour chauffer un courant d'argon et former un plasma par l'intermédiaire d'une bobine d'induction. La température atteinte varie entre 5000 et 10000K. L'échantillon induit dans le plasma est réduit à l'état d'atomes indépendants. Ces atomes, excités par le plasma, réémettent l'énergie ( $\Delta E$ ) qu'ils ont acquise sous forme d'un rayonnement électromagnétique. Cette variation d'énergie  $\Delta E$  va subir des conversions successives en signaux : photomultiplicateurs, intégrateurs, compteurs, blocs électronique et informatique.

$$\Delta E = h \cdot \gamma = h \cdot c / \lambda \quad (')$$

h : constante de Plank ( $4.119 \cdot 10^{-18} \text{keV} \cdot \text{s}$ )

c : vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ )

$\gamma$  : fréquence (Htz)

### V-3-2- Validation des modèles de la cinétique d'adsorption :

L'applicabilité d'un modèle de cinétique pour décrire le processus d'adsorption a été déterminé selon le coefficient de corrélation  $R^2$ , mais aussi par la NSD (Normalized Standard Deviation) et l'ARE (Average Relative Error). Ces erreurs ont été calculées comme suit :

$$NSD = 100. \sqrt{\left(\frac{1}{N-1}\right) \sum_{i=1}^n \left[\frac{Qe \text{ exp} - Qe \text{ cal}}{Qe \text{ exp}}\right]^2} \quad (7)$$

$$ARE = 100/N. \sum_{i=1}^n \left[\frac{Qe \text{ exp} - Qe \text{ cal}}{Qe \text{ exp}}\right] i \quad (8)$$

$Qe_{exp}$  et  $Qe_{cal}$ : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g)  
 $N$  : nombre de mesures effectuées.

Plus la valeur de ces erreurs est petite, plus l'estimation des quantités adsorbées à l'équilibre ( $Qe$ ) est précise (**Kumaret al.,2008 inBehnamfard, 2009**)

### **V-3-3 Validation des modèles d'isothermes d'adsorption**

En plus du coefficient de corrélation qui est un très bon indicateur de l'efficacité d'un modèle à représenter le phénomène d'adsorption, la MPSD (Marquardt's percent standard deviation) et l'HYBRID (Hybriderrorfunction) ont été calculées comme suit :

$$MPSD = 100. \sqrt{\left(\frac{1}{N-Pm}\right) \sum_{i=1}^n \left[\frac{Qe \text{ exp} - Qe \text{ cal}}{Qe \text{ exp}}\right]^2} \quad (9)$$

$$HYBRID = \frac{100}{N-Pm} \sum_{i=1}^n \left[ (Qe \text{ exp} - Qe \text{ cal})^2 / Qe \text{ exp} \right] i \quad (10)$$

$Qe_{i \text{ exp}}$  et  $Qe_{i \text{ cal}}$  : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g)  
 $N$  : Le nombre de mesures effectuées ;



# Chapitre 3

## Résultats et discussions

## Résultats et discussions

### VI- Résultats et discussions :

#### VI-1- Caractérisation de l'argile :

##### VI-1-A- caractérisation chimique :

##### VI-1-A-1- Humidité, teneur en matière organique :

**Tableau 19** : teneur en eau et en matière organique obtenues.

Echantillon	Humidité (%)	Matière sèche (%)	cendres (%)	Matière organique (%)
1	0,218	0,782	96,79	3,21
2	0,087	0,913	87,37	12,63

Le taux d'humidité obtenu est de l'ordre de 0,218%, et 0,087% pour les échantillons 1 et 2 respectivement, cette valeur peut s'expliquer par la présence d'une fraction fine qui est connue pour ces propriétés hydrophiles.

Les argiles sont en grande partie constituées de minéraux silicatés cela expliquera la teneur en cendres (matière minérale) présente dans notre matériau et qui est estimée à 96,79% pour l'échantillon 1 et à 87,37% pour l'échantillon 2. (Allouche et al, 2011 in Keraghel et Khelfani, 2011).

##### VI-1-A-2- Le pH d'équilibre

La valeur moyenne du pH d'équilibre obtenue pour l'argile est basique de l'ordre de 9,37 et 8,44 pour les échantillons 1 et 2 en raison de la présence des carbonates, et de groupements de surface de nature basique. De plus, les hydroxyles relâchés dans l'eau sont de bons fixateurs de cations métalliques en solution.

**Tableau 20**: Comparaison entre les pH de différentes argiles :

Adsorbant	PH	Références
Zéolite	6,1	Sprynskyy, 2009
Argile 1	9,37	Présente étude
Argile 2	8,44	Présente étude
Argile verte	8,67	Berrached 2012
Bentonite	8,59	BALLA, 2013

## Résultats et discussions

---

### VI-1-B- Caractérisation physique

#### VI-1-B-1- Densité

**Tableau 21** : Résultats de mesure de la densité

Echantillon	Densité réelle (g/cm <sup>3</sup> )	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )
1	2,283	1,248
2	2,099	1,056

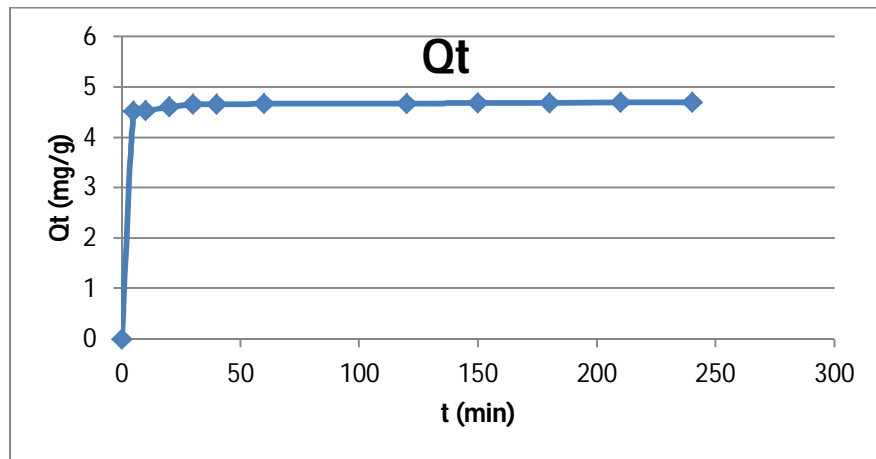
La densité réelle et la densité apparente ont été estimées respectivement à 2,283g/cm<sup>3</sup> et 1,248 g/cm<sup>3</sup> pour l'échantillon 1 et à 1,056g/cm<sup>3</sup>, 2,099 g/cm<sup>3</sup> pour l'échantillon 2. La densité réelle est supérieure à celle de l'eau (1g/cm<sup>3</sup>) ce qui se traduit par une précipitation du matériau. Cette valeur élevée de densité réelle pourrait éventuellement être liée à la taille des grains, en effet plus les grains sont fins plus ils deviennent compacts ce qui minimise la présence d'air entre les particules (**Lahmer, 2010**). A titre de comparaison, la bentonite a une densité réelle de 2,71 g/cm<sup>3</sup> (**Balla, 2013**).

### VI-2- Etude de l'adsorption du cadmium

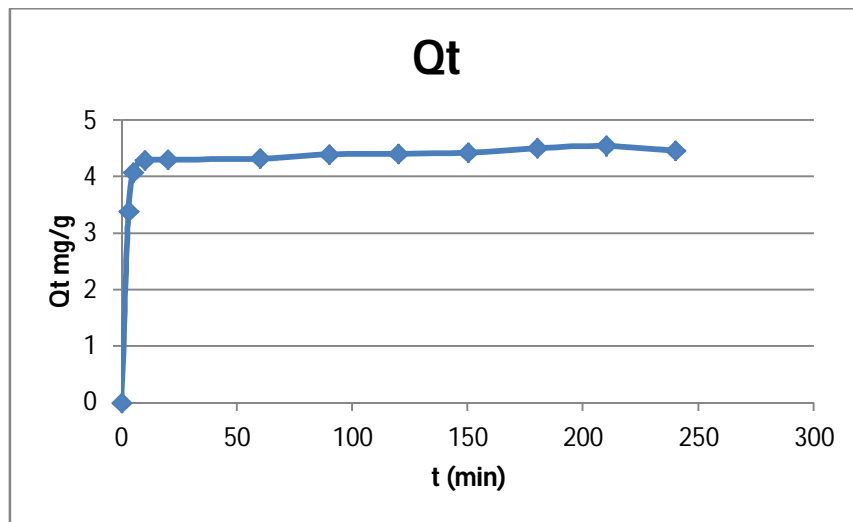
#### VI-2-1- Cinétique d'adsorption

L'importance de la détermination du temps de contact réside dans le fait qu'il correspond à l'équilibre d'adsorption ou un état de saturation du support par le substrat, et qui permet de déterminer les isothermes à l'équilibre, essentiels pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption, et pour l'identification du type d'adsorption devant ce produit en mono ou en multicouche (**Baghriche, 2008**).

## Résultats et discussions

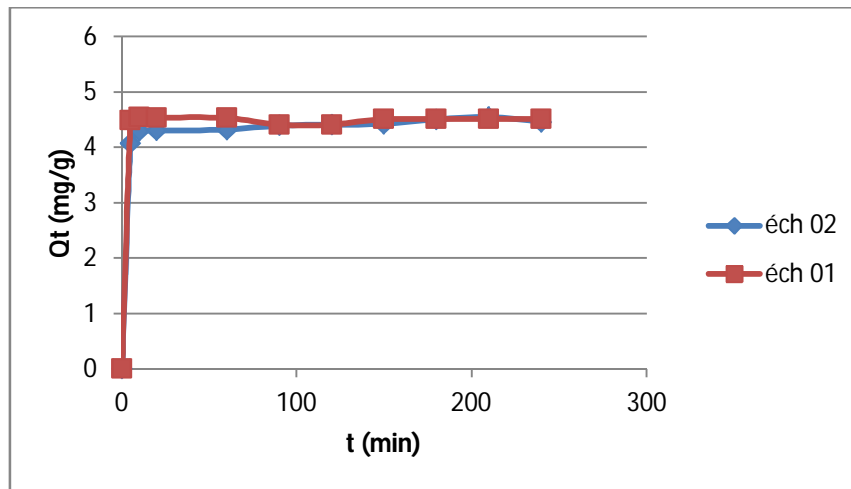


**Figure 11:** Cinétique d'adsorption de Cd<sup>2+</sup> sur l'argile échantillon 1; T=20°C  
pH=5±0,5 ; temps de contact= 4h ; C0=50mg/L



**Figure 12:** Cinétique d'adsorption de Cd<sup>2+</sup> sur l'argile échantillon 2; T=20°C  
pH=5±0,5 ; temps de contact= 4h ; C0=50mg/L

## Résultats et discussions



**Figure 13 :** Courbe de la cinétique d'adsorption de  $Cd^{+2}$  sur les deux argiles 1 et 2 ;  $T=20^{\circ}C$   $pH=5\pm 0,5$  ; temps de contact = 4h ;  $C_0=50mg/L$

Les figures 11 et 12 représentent respectivement les cinétiques d'adsorption du  $Cd^{+2}$  sur les échantillons 1 et 2.

Les courbes obtenues présentent :

\*Les mêmes allures et montrent deux phases dans le processus d'adsorption. La première phase (la phase courte et rapide) est caractérisée par une forte adsorption du cadmium lors des premiers temps de contact solution/argile, pour atteindre un palier pratiquement horizontal. Ce plateau représente la deuxième phase (phase longue) où l'adsorption du soluté est maximale. Elle correspond à l'établissement d'un équilibre physico-chimique entre la phase liquide et la phase solide (**Gourdon, 1991**).

Cette évolution peut être expliquée par l'existence d'une première étape d'adsorption du cadmium sur des sites facilement accessibles suivie d'une diffusion moléculaire de celui-ci vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

La fixation rapide pourrait s'expliquer par la grande affinité (ou fortes interactions des forces de Van Der Waal) du support à la rétention du  $Cd^{+2}$ , particulièrement pour l'argile, et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces deux adsorbants.

\*Un temps de contact et des rendements différents.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, est d'environ 60 minutes pour les deux types d'argile, correspondant à une élimination

## Résultats et discussions

quasitotale du Cadmium, avec des rendements de fixation de l'ordre de 93,38% pour l'argile 1 et de l'ordre de 86,5% pour l'argile 2.

La comparaison des allures des deux figures 11 et 12 et le temps de contact ainsi que les rendements de fixation nous permet facilement de conclure que l'argile 1 est plus rentable que celle de l'échantillon 2; dans la mesure où presque toute la quantité de  $Cd^{+2}$  mise en solution est adsorbée (rendement à 93,38%).

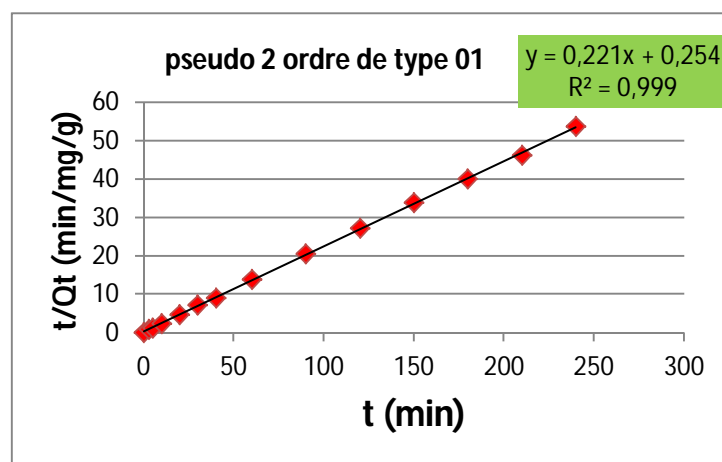
### VI-2-2-Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour la modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption, les modèles décrits dans le chapitre Synthèse documentaire (Tab.6-7) ont été testés afin de déterminer le modèle le plus représentatif qui décrit le mieux le phénomène étudié.

L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficients de corrélations  $R^2$  (plus il est proche de 1 plus le modèle est convenable) et d'autre part sur les pourcentages de déviation de l'erreur NSD (Normalisation Standard Déviation) et ARE (Average Relative Error) calculés respectivement par les équations 7 et 8 (plus NSD et ARE sont faibles plus le modèle est représentatif).

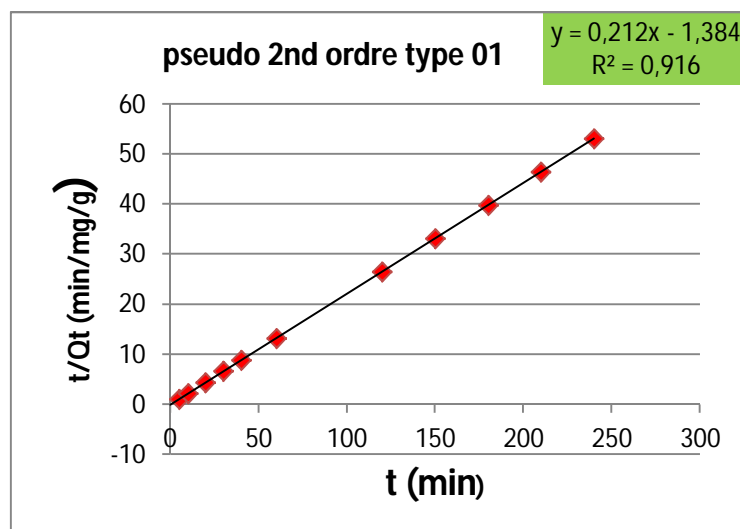
En effet les cinétiques étudiées sont correctement décrites par le modèle de la cinétique du pseudo-second ordre de type 01, qui remplit les conditions précédentes, pour l'argile 1 et l'argile 2.

Les deux modèles sont représentés respectivement dans les figures 14 et 15.



## Résultats et discussions

**Figure 14:** Représentation graphique du modèle de pseudo- Second ordre de type 01 pour l'argile 1.



**Figure 15:** Représentation graphique du modèle de pseudo- second ordre de type pour l'argile 2.

Pour les autres modèles les faibles valeurs des coefficients de corrélations et les valeurs élevées de NSD et de ARE indiquent la mauvaise description de la cinétique d'adsorption du  $Cd^{+2}$  par ces modèles.

L'adsorption du Cadmium sur les deux adsorbants est conforme aux hypothèses de pseudosecondordre de type 1. En effet selon Ho et McKay (2000), dans le cas des ions métalliques, la rétention se fait avec la formation de liaison de valence entre les fonctions de surface du matériau et les différents métaux étudiés. En outre plusieurs auteurs montrent que le modèle de pseudo- secondordre est beaucoup plus adapté que le modèle de pseudo- premier ordre

**Tableau 22 :** Résultats de calcul des paramètres du modèle de pseudo second ordre de type 1.

Cinétique du pseudo second ordre type 1			
	$K_2(g.mg^{-1}.mn^{-1})$	$q_e^{cal}(mg.g^{-1})$	Hmg/g.min-1
<b>Ech 1</b>	57,756	5,638	745,453
<b>Ech 2</b>	54,534	7.93	645,756

V-2-3 Etude des Isothermes d'adsorption

Les figures 16 et 17 représentent les isothermes d'adsorption du Cadmium sur l'argile 1 et 2 réalisés à 20, 30, 40 et 50 °C qui montrent la relation entre la quantité de  $Cd^{+2}$  adsorbée par unité de masse de l'argile et la quantité initiale en  $Cd^{+2}$ .

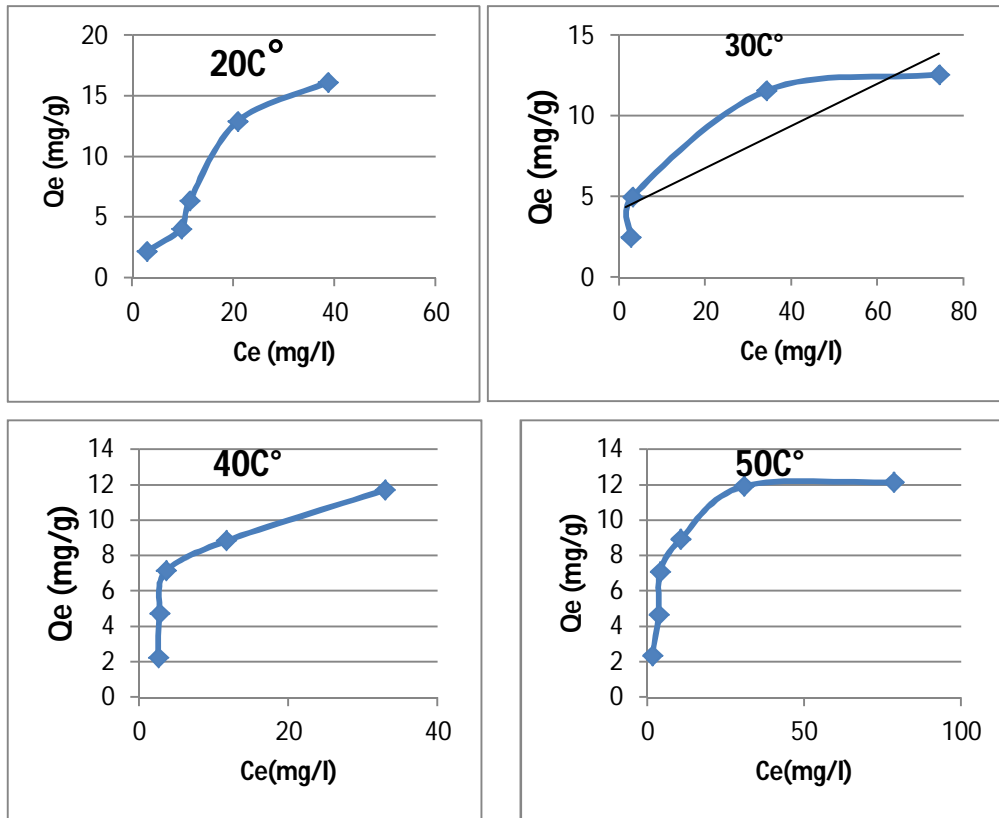
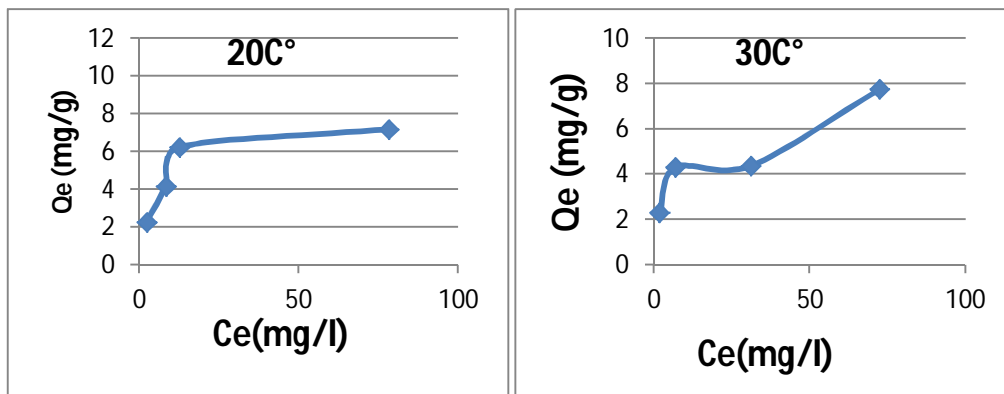
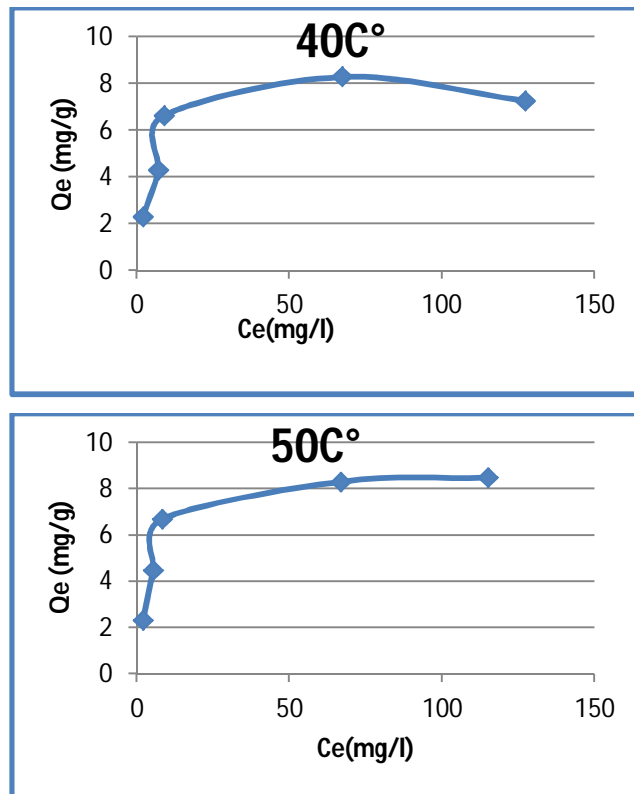


Figure 16: Isotherme d'adsorption du Cd sur l'argile 01 ( $m=0,5g$ ,  $pH=5 \pm 0,5$ ,  $t=4h$ ).



## Résultats et discussions



**Figure17:** Isotherme d'adsorption du Cd sur l'argile 2 ( $m= 0,5g$ ,  $pH=5\pm 0,5$ ,  $t=4h$ )

Selon les deux figures précédentes, on conclut qu'il y a une valeur optimale de température qui est favorable pour l'adsorption du Cadmium, Cette température se situe à 20°C, et que l'augmentation de la température de 20°C à 50°C induit à une diminution plus au moins importante de la capacité d'adsorption car il y a une déstabilisation des forces physiques (Cousin, 1980).

Il est à noter que toutes les isothermes, présentent un profil non linéaire.

D'après la classification de Giles et al (1974) (Errais, 2011), l'allure des isothermes indique que les capacités d'adsorptions sont très importantes que ce soit pour les concentrations faibles, intermédiaires ou élevées cela signifie que l'argile a une grande affinité pour le Cadmium. Les valeurs fortes des rendements le confirment.

### VI-2-4-Modélisation des isothermes d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption a été réalisée en appliquant les modèles à deux paramètres.

## Résultats et discussions

La détermination du modèle qui représente et décrit le mieux le type d'isotherme d'adsorption est faite en se basant d'une part sur les coefficients de détermination ( $R^2$ ) et d'autre part sur les pourcentages de déviations de l'erreur MPSD (Marquardt's Percent Standard Deviation) et l'HYBRID (Hybrid Error Function) calculés respectivement par les équations 8 et 9. Les résultats sont considérés convenables pour décrire le processus d'adsorption pour des  $R^2$  les plus proches de 1 et pour des MPSD et des HYBRID les plus faibles possible.

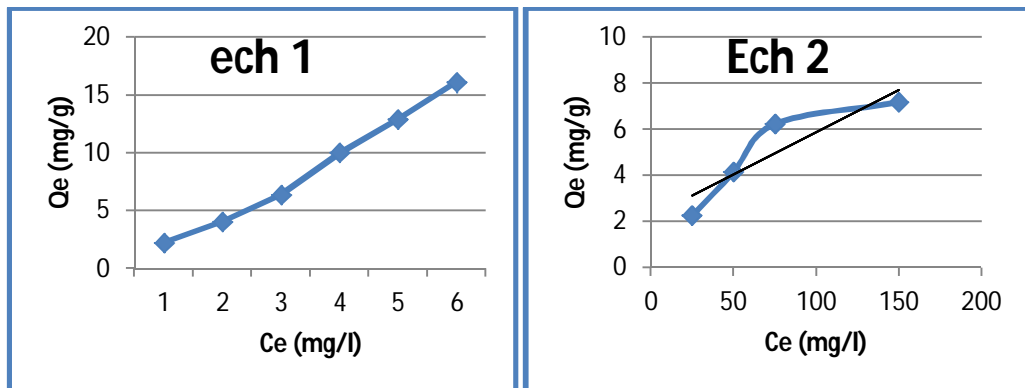
A partir de ces résultats on déduit que les modèles les plus représentatifs des isothermes d'adsorptions à différentes températures pour l'adsorption du cadmium sur les deux type d'argile sont les modèles de Langmuir (1-2) avec les  $R^2$  les plus élevés et les pourcentages de déviation d'erreurs les plus faibles.

**Tableau 24:** Paramètres des isothermes d'adsorption les plus adéquats

Isothermes	Langmuir 1				Langmuir 2			
	Qm(mg/g)		K <sub>L</sub> (L/mol)		Qm(mg/g)		K <sub>L</sub> (L/mol)	
	Ech 1	Ech 2	Ech 1	Ech 2	Ech 1	Ech 2	Ech 1	Ech 2
T=20C°	-	13,514	-	5,534	17,699	-	2,164	-
T= 30C°	25,645	9,937	3,135	7,968	-	-	-	-
T=40C°	22,792	-	2,967	-	-	7,324	-	8,198
T=50C°	19,165	11,983	5,713	9,148	-	-	-	-

## Résultats et discussions

### VI.3. Influence de la concentration initiale sur la rétention Cadmium :



**Figure 18** : Evaluation des quantités adsorbées du  $Cd^{+2}$  sur l'argile 1 et sur l'argile 2 en fonction de la concentration métallique initiale ( $m=0,5g$ ,  $T=20^{\circ}C$ ,  $pH=5\pm 0,5$ ,  $t=4h$ )

D'après la figure ci-dessus, on remarque que l'augmentation de la concentration initiale en  $Cd^{+2}$ , entraîne une augmentation appréciable de sa quantité adsorbée pour les deux types d'argiles, cela définit une parfaite proportionnalité entre la quantité adsorbée et la concentration initiale de cadmium.

L'évolution des quantités adsorbées semble indiquer qu'en augmentant la concentration du  $Cd^{+2}$  dans la solution, cela incitera les molécules à diffuser beaucoup plus vers la surface des sites des particules du support et par conséquent, la rétention devient plus importante. Selon Adebowale *et al.* (2006) avec l'augmentation des concentrations initiales des ions métalliques, il y a une augmentation des quantités adsorbées, qui serait dû à l'accroissement de la force motrice des ions, les conduisant ainsi vers les sites actifs de la surface de l'adsorbant.

Il est à remarquer que la saturation des sites actifs au niveau des surfaces de nos matériaux n'a pas été atteinte, ce qui signifie qu'en continuant l'expérimentation avec des concentrations plus élevées le seuil de la rétention du cadmium pourra être déterminée. Les mêmes tendances ont été retrouvées pour la rétention du cadmium, du plomb et du zinc sur la montmorillonite (Gupta *et al.*, 2008), aussi sur l'adsorption du nickel sur les cendres de la canne à sucre (Gupta *et al.*, 2003).

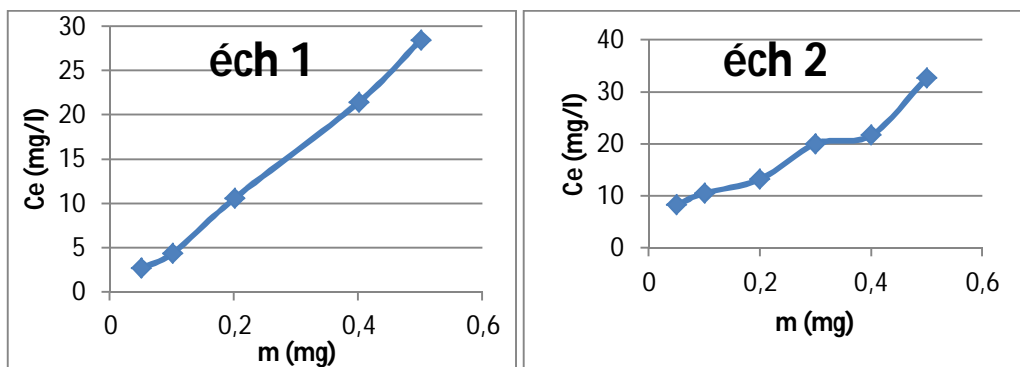
## Résultats et discussions

Pour les mêmes concentrations il apparaît que les deux adsorbants n'adsorbent pas le  $\text{Cd}^{+2}$  avec la même capacité.

### VI.4. Influence de la quantité de l'adsorbant sur la rétention du cadmium

L'étude de l'influence de la masse du solide appliquée sur la capacité de l'adsorption du  $\text{Cd}^{+2}$ , nous a conduits à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant (50mg à 500 mg) tout en conservant la concentration initiale du métal en solution dans un volume constant (50 ml) Correspondant aux rapports liquide- solide,  $L/S = 1 ; 1/2 ; 1/4 ; 1/6 ; 1/10 ; 1/12 ; 1/14 ; 1/16 ; 1/18 ; 1/20$ . L'étude de ce paramètre est ressentie au niveau de la concentration de saturation.

La figure ci-dessous représente l'élimination du Cd de la solution en fonction de la masse de l'argile



**Figure 19 :** évolution de la quantité adsorbée du  $\text{Cd}^{+2}$  en fonction de la variation de la quantité de la masse. Argile 1 et 2 ( $C_0=50\text{mg/l}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5\pm 0,5$ ,  $t=4\text{h}$ )

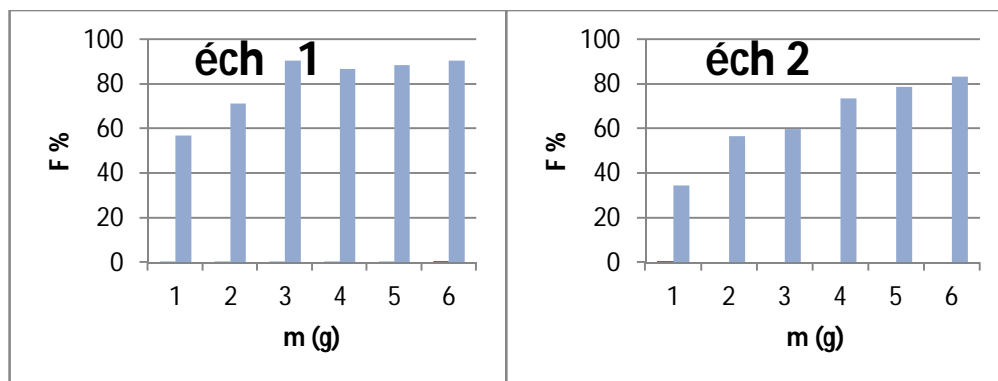
Il apparaît à travers les résultats que la rétention du cadmium augmente avec l'accroissement de la masse de l'argile dans le milieu réactionnel jusqu'à la stabilité de la quantité retenue correspondant à l'apparition d'un palier.

Cette proportionnalité entre l'augmentation des  $Q_e$  et la quantité de l'adsorbant peut être expliquée par le fait que l'augmentation de la masse accroît la surface d'échange, donc plus la masse du solide dans la solution est importante plus le nombre de site d'adsorption le sont ce qui réduit la saturation de ces sites. De ce fait la probabilité de rencontre (Cd- site d'adsorption) augmente (**Shukla et al.**,

## Résultats et discussions

2002), ce qui nous mène à constater que la vitesse de transfert du Cadmium est proportionnelle à la surface d'échange.

L'analyse des graphes permet de constater que Le palier est obtenu avec de légères variations de quantités retenues conduisant à une stabilisation correspondant à un maximum d'efficacité des adsorbants. En effet, une très grande quantité de l'adsorbant crée une agrégation des particules résultant de la diminution de la surface d'échange et une augmentation de la durée de la diffusion ce qui peut contribuer à la diminution de la quantité adsorbée par unité de masse (Shukla *et al.*, 2002).



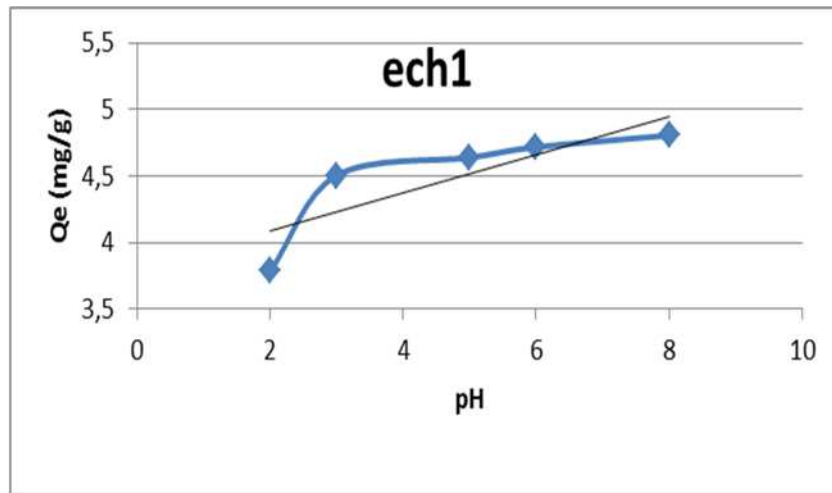
**Figure 20:** Evolution des rendements de fixation du Cadmium en fonction de la variation de quantité de l'adsorbant.

D'après les histogrammes les rendements varient de 56,96% à 90,544 % pour l'argile 1 et de 34,52% à 83,3% pour l'argile 2. Le rendement de fixation correspondant à un ratio de 1/2 est de 90,544 % pour l'argile 1 et à un ratio de 1/2 est de 83,3 % pour l'argile 2.

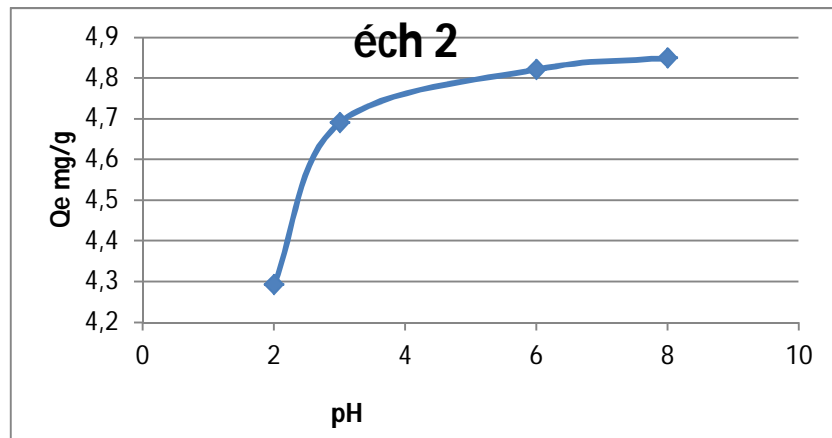
On conclut que la capacité d'adsorption du cadmium sur l'argile 1 est plus importante que celle de l'argile 2 et ce dans une même gamme de masse, cela pourrait être attribué à la constitution de notre adsorbant assurant une bonne capacité de rétention résultant de la grande substitution isomorphique entre ses feuillets tétraédriques et octaédriques (Chantawang *et al.*, 2003).

## Résultats et discussions

### VI-5- Etude de l'effet de la variation du pH initial



**Figure 21 :** Evaluation de la capacité d'adsorption du  $\text{Cd}^{+2}$  sur l'argile1 en fonction du pH des solutions utilisées (( $\text{C}_0=50\text{mg/L}$ ,  $\text{T}=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{m}=500\text{mg}$ ,  $\text{t}=4\text{h}$ )



**Figure 22:** évaluation de la capacité d'adsorption du  $\text{Cd}^{+2}$  sur l'argile 2 en fonction du pH des solutions utilisées (( $\text{C}_0=50\text{mg/L}$ ,  $\text{T}=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{m}=500\text{mg}$ ,  $\text{t}=4\text{h}$ )

Au vu des résultats, il y a lieu de penser que le pH peut représenter un paramètre fondamental dans la fixation du Cadmium sur l'argile. Il est lié directement à la capacité de concurrence des ions Hydrogène avec des ions métalliques dans les sites actifs (**Ruhan et al., 2009 in Benssalem, 2010**).

En effet la quantité de Cadmium adsorbée sur l'argile croît avec la diminution graduelle de l'acidité puisque elle passe de  $3,70\text{mg/g}$  ( $\text{pH}=2$ ) à  $4,80\text{mg/g}$  ( $\text{pH}=8$ ) l'adsorption est minimale à pH acide, s'améliore à chaque fois que le pH croît (figure 21). Les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique, il n'y a pas de signe de précipitation des hydroxydes de cadmium.

## Résultats et discussions

---

L'évolution des quantités adsorbées en cadmium peut être interprétée par le fait qu'à :pH acide ( $\text{pH} < 6$ ), il y a concurrence entre les ions  $\text{H}^+$  et les ions  $\text{Cd}^{+2}$ . Ce sont les ions  $\text{H}^+$  qui sont préférentiellement fixés sur les sites d'adsorption de l'argile (**Gupta et Battacharyya, 2008**), il pourrait y avoir aussi une dissolution de ces composés alumino-silicatés qui se traduit par une compétition entre les ions  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  relargués par les argiles en solution acide (**Cousin, 1980 in Achour et Youcef, 2003**) et qui fait diminuer l'adsorption (**Gould et Genetelli, 1978 ; Cousin, 1980**).

Le cadmium en présence des ions  $\text{CO}_3^{3-}$  et  $\text{OH}^-$ , qui sont produits par la dissolution de la Calcite (**Sigg et al, 1992**) et avec l'élévation du pH, précipitent ce qui favorise leur adsorption et/ou leur rétention.

Aussi il a été observé qu'avec l'augmentation du pH, l'adsorption des ions métalliques est favorisée en raison d'une moindre concurrence avec les  $\text{H}^+$  pour les sites actifs d'adsorption en surface (**Cole et Yong, 2002 in Lahmer, 2010**), ajouté à cela un accroissement du nombre de sites comme les groupements carboxyles et la déprotonation des particules de l'adsorbant et accroît de ce fait la fixation des cations sur ce dernier par un phénomène d'attraction électrostatique.

*Conclusion*

## Conclusion

---

Notre étude avait comme objectif l'étude des performances de deux types d'argile à éliminer le Cadmium par adsorption dans un milieu aqueux.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme de rétention du Cadmium, une démarche a été adoptée pour réaliser cette étude et qui consiste en une caractérisation de notre argile suivi par une évaluation de la capacité de rétention à l'égard du cadmium, en faisant varier plusieurs paramètres tels que : la température, le pH, le ratio S/L...etc.

La caractérisation de l'argile a été réalisée avant d'entamer les essais en batch de l'adsorption, cela nous a permis de connaître la composition et de déduire les principales propriétés physico-chimiques de notre matériau et ce pour une meilleure interprétation des résultats expérimentaux et la compréhension des phénomènes associés. En effet, l'étude du pH a fait ressortir la nature basique (pH=9,37 pour l'échantillon 1 et pH=8,44 pour l'échantillon 2) de l'argile définissant son pouvoir de rétention, Bien qu'il y est des impuretés revenant à sa formation à partir du milieu

Les essais d'adsorption en batch ont été utilisés pour étudier la complexité des interactions entre l'argile et le cadmium.

D'une part par des études de cinétiques d'adsorption, d'autre part, par des études mettant en évidence le rôle de la température, de la concentration initiale, du pH et de la masse de l'adsorbant sur la rétention du cadmium sur l'argile.

Les performances d'élimination des deux argiles ne sont pas différentes. Les résultats de la cinétique ont montré que la rétention des métaux est rapide, où l'équilibre est atteint au bout de 60 min.

L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de montrer que le modèle du pseudo-second ordre de type (1) est le plus adapté pour décrire les cinétiques d'adsorption des deux types d'argile étudiés avec des coefficients de corrélation  $R^2 = 0,999$ , pour l'échantillon 1 et  $R^2 = 0,916$ , pour l'échantillon 2.

Concernant l'étude de la modélisation des isothermes, elle a démontré que c'est le modèle de Langmuir (1) ou (2) qui convient à la modélisation de l'adsorption dans le cas de l'argile avec un  $R^2 = 0,997$ , pour l'échantillon 1 et  $R^2 = 0,9978$ , Pour l'échantillon 2 ce qui nous laisse penser qu'il y aurait une existence

## Conclusion

---

d'interaction indirecte adsorbat-adsorbat, et qui se traduit par une adsorption en monocouche et des sites de sorption énergétiquement homogènes.

Il a été également démontré que la rétention du cadmium dépend de la variation de la masse et du pH. En effet, on remarque une amélioration du taux d'adsorption avec l'augmentation de la masse initiale et de pH de l'argile. Le premier phénomène s'explique par le fait qu'il y aurait un apport plus élevé de sites actifs, le deuxième serait dû à la diminution de la compétition entre le cadmium et les ions  $H^+$  pour ces sites à pH basique.

Pour ce qui est de la variation de la concentration initiale du cadmium on remarque une augmentation linéaire du taux d'adsorption qui est due à l'accroissement de la force motrice des ions, les conduisant ainsi vers les sites actifs de la surface de l'adsorbant.

La comparaison des résultats de rétention du cadmium à différentes températures (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) relève des écarts peu importants supposant que l'augmentation de la température diminuerait légèrement l'adsorption pour les deux types d'argile,

On a pu déduire que l'argile est un très bon adsorbant du cadmium, et que l'échantillon 1 a une capacité d'adsorption plus forte que l'échantillon 2.

La démarche multi-échelle adoptée dans cette étude a permis de comprendre un peu plus les mécanismes qui régissent et qui influencent l'adsorption. A l'issue des résultats qui ont été obtenus, il serait intéressant de :

- Essayer d'améliorer le rendement de cette argile bien qu'elle soit déjà rentable en choisissant le procédé de modification le plus adéquat, soit par activation au NaOH pour accroître les groupements basiques à sa surface ; soit par l'insertion d'espèces chimiques ( $Al^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ...) dans l'espace interfoliaire de l'argile afin d'augmenter l'espace entre les feuillets donc le volume poreux.
- Tester la rétention d'autres éléments métalliques voir même des éléments radioactifs afin de voir leurs affinités avec cette argile.
- Etudier le devenir de l'argile qui est chargée par les polluants métalliques pour éviter la contamination du milieu extérieur.
  - Etudier l'adsorption en mode dynamique sur ce matériau pour élucider l'aspect hydrodynamique et les phénomènes associés.

# *Bibliographie*

**Alloway, B. (1995)** : The mobilisation of trace element in soils. Biogeochemistry of trace elements : Contaminated soils, 3<sup>rd</sup>., Paris. R. Prost Ed : 133-145 .

**Agbenin, J.O, Olojo, L.A. (2004)**. Competitive adsorption of Copper and Zinc by bt horizon of savanna alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. Geoderma. 119: 85-95.

**Aytas, S. Yurtlu, M., Donat, R. (2009)**. Adsorption characteristic of U (VI) ion onto thermally activated bentonite. Journal of Hazardous Materials. 172: 667-674.

**Barral, C. (2008)**. Etude des transferts d'eau et de gaz dans les géomatériaux argileux utilisés dans les couvertures des Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND). Thèse de doctorat. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

**Bayard, R. (1997)**. Etude de l'adsorption/désorption des polluants organiques dans les sols.

Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Doctorat en science et technique des déchets. L'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon. France.

**Bougdah, N. (2007)**. Etude de l'adsorption des micropolluants organiques sur la bentonite. Thèse de magister. Spécialité chimie. Université de Skikda.

**Bouziane, N. (2007)**. Elimination du 02- mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Thèse de magister université de Boumerdes .

**Berka, N. (2008)**. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse de doctorat. Université IBN ZOHR. Agadir. Maroc .

**Benssalem, S., Hamadouche, S. (2007)**. Elimination des hydrocarbures (gasoil) dans différentes matrices d'eau par adsorption sur charbon actif granulé. Mémoire d'ingénieur en sciences de la mer « environnement ». ENSSMAL.

**Blanchard, C. (2000)** : caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, thèse de Doctorat INSA Lyon :241P.

**Bonnet, C. (2000)**. Développement des bio-essais sur sédiments et application de l'étude au laboratoire de la toxicité des sédiments dulçaquicoles contaminés, thèse de doctorat Université de Metz.

**Bougdah, N. (2007)**. Etude de l'adsorption des micropolluants organiques sur la bentonite.

Thèse de magister. Spécialité chimie. Université de Skikda.

**Boudoukhana, H. (2008).** Impact des margines sur les eaux de oued Bouchtata (wilaya de Skikda). Mémoire de Magister en chimie, option : pollution chimique et environnement. Université du 20 août 1955. Skikda: 101p

**Behnamfard, A. Saliariad, M.M. (2009).** Equilibrium and kinetic Studies on free cyanid adsorption from aqueous solution by actived carbon. Journal of Hazardous Materials.pub:10.1016/.04.124.

**Brindly, G.W. and G. Brown (1980)** Grystal structure of clay minerals and their identification. Mineralogical Society Monograph NO.5.Mineralogical Society, London.

**Calvet, R. (2003).** Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Editions France agricole. France.

**Chifolleau, et al. (1999)** Le comportement d'un contaminant métallique en estuaire. IFREMER.

**Cossa, D., Lassus, P. (1989).** Le cadmium dans le milieu marin: biogéochimie et écotoxicologie. Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer. IFREMER.

**Cousin, S. (1980).** Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation, Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris V, France

**Cases, J.M., Villieras, F. Michot, L. (2000).** Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide –Solution aqueuse : Connaissance des Propriétés Structurelles, Texturales et superficielles des solides. Académie des Sciences. Paris. Earth and Planetary Sciences. 331: 763-733.

**Caillere, S Henin ,S(1982).**Minéralogie des argiles : tome I. et II, paris,

**Chitour S. (1992).**E Physico chimie des surfaces. Ed.OPU

**Chantawong, V., Harvey, N.W., Bashkin, V.N., 2003.** Comparison of heavy metal adsorptions by thai kaolin and ballclay. Water, Air and Soil Pollution. 148, 111–125.

**Clark. (1970) :** Elimination du plomb dans l'eau par adsorption sur des diatomées fossiles.

**Deschamps,T .(2006) :**Mécanisme de rétention des métaux lourds en phase solide :Cas de stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, Vertige O, Vol 7(2) :11P .

**Duffus, J. (2002).** Heavy Metals- A meaningless Term. IUPAC Technical Repport. Pur App. Chem. V74, N°05: 793-807.

**Denhez, F. (2005).** Les pollutions invisibles, Delachaux et Niestlé ,paris,p 68,69).

**Errais, E. (2011)** Réactivité de surface d'Argiles naturelles étude de l'adsorption de colorant

anionique, Thèse Doctorat. Université de Strasbourg

**Evans, J.L. 1989** : Chemistry of metal retention by soil. *Eviron Sci Technol*(23) :1046-1056 .

**Eslinger et Peaver** .Clay minerals for petroleum geologists and engineers,SEPM shor

**Grim, R.E. (1953)**. Clay mineralogy. Mac Graw-Hill. New York 384 P.

**Gupta, V.K., Jain, C.K., Ali, I., Sharma, M., Saini, V.K., 2003**. Removal of Cadmium and Nickel from wastewater using bagasse fly ash a sugar industry waste. *Water Research*. 37: 4038-4044.

**Giles, O.H., D'Silva, A.P , et Easton, A., (1974)** :General treatment and classification of the solute adsorption isotherm, *J. Colloid inters Sci*, (1) :147,755 .

**Gautier, M. (2008)** :Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets .Cas de molécules à courtes chaines ,thèse de Doctorat, université d'Orléans :274P .

**Gharbi, N. (2008)** Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par les matériaux naturels. Thèse de doctorat. Université de Constantine

**Ho, Y.S., Mckay, G. (2000)**. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, 34: 735-742

**Keraghel, M., khelfani, D. (2011)**. Etude de la valorisation d'une biomasse marine, *Posidonia oceanica*, en tant que biosorbant des ions métalliques  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ . Mémoire d'ingénieur en sciences de la mer. Option Environnement .ENSSMAL

**Limousin G et Al. (2004)** .Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, vol 22, 2007, pp.294-275 .

**Liy. B, Lix.** adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye Reactive Brilliant Red K-2BP. *Journal of Hazardous materials* 164.2009. PP .1098-1104

**Lapparent J** , formules structurales et classification des argiles. *Zeitschr. Krist* ,98 ,1937 ,pp 223-258 .

**Lahmer, N., 2010** : Etude du comportement des métaux lourds Pb, Zn, Cu, et Cd en surface d'une matrice de type sédiment, Thèse Magister. ENSSMAL. Algérie.

**Lin, J.G et Chen ,S.Y., 1998** :The relation ship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environement international*. Vol 24(3) :345-352 .

Kribi., 2005 : Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage, thèse de Doctorat INSA Lyon : 220P.

**Lassabatere,L.(2002)** :Modification du transfert de trois métaux lourds (Zn,Pb et Cd) dans un sol issu d'un dépôt fluvio-glaciaire carbonate par l'introduction de geotextiles,thèse de Doctorat philosophiae INSA Lyon :224P.

**Lions, J., 2004** : Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt : expérimentation, études, in situ et modélisation. Thèse de doctorat ENSM paris : 248p.

**Lagergren, S., Sevenska, B. K. (1898)**. Ventemskapakahandl, vol. 24.

**Miquel, G. (2001)**. Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France

**Méring J** .On the hydratation of montmorillonite. Faraday Soc.42B, 1946, PP .205-219.

**Marot, F. (1998)**. Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métallique. Thèse de Doctorat BRGM Paris

**Mc Kenzie, R.C. (1975)**. The classification of soil silicates and oxydes. In soil component vol 2: inorganic component. Ed: Gieseking, J.E. Spring-Verlag. New York, Berlin, Heidelberg.

**Martin-Garin, A., Simon, O. (2004)**. Fiche radionucléide : Cadmium 109 et environnement. IRSN.

**O. Ferandon, G. Mas, M.T. Waais**, Tribune de l'Eau 51 (1998)25.

**OMS, (1972)**. Technical documents on arsenic, cadmium, lead, manganese and mercury.

**Pedro,G.** Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie.2 Constituants et propriétés du sol.Eds.Duchaufour ph. Et southeir B.Masson, 1994, paris 665p.

**Pedro, G. (1984)**. La genèse des argiles pédologiques ses implications minéralogiques, physico- chimiques et hydriques. Sciences géologiques- minéraux argileux. Institut de géologie, université de Strasbourg.

**Ramaroson, J. (2008)**. Calcination des sédiments de dragage contaminés : étude des propriétés physico-chimiques. Thèse de doctorat. Ecole doctorale : chimie Lyon. L'institut national des sciences appliquées de Lyon.

**Ramade, F., 2000** : dictionnaire encyclopédique des pollutions, les polluants de l'environnement à l'homme .Ed :Ediscience International :690P .

**Rossi, N. (2008)**. Ecologie des communautés planctoniques méditerranéennes et étude des métaux lourds (Cuivre, Plomb, Cadmium) dans différents compartiments de deux écosystèmes côtiers (Toulon, France). Thèse de doctorat. Discipline: biologie de l'environnement, des populations, de l'écologie. Université du sud Toulon- Var.

**S. Peker, S. Yapar, N. Besun**, Colloid. Surf. A 104 (1995) 249.

**Sun, L.M et Meunier, F., 2003** : Adsorption .Aspects théoriques, les techniques de l'Ingénieur-Opérations Unitaire- Génie de la réaction chimique, traité génie des procédés 2 730 :16P .

**Shukla, A., Zhang, Y.-H., Dubey, P., Margrave, J.L., Shukla, S.S., 2002**. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. Journal of Hazardous Materials 95, 137–152.

**Sigg, L., Stumm, W., Behra, P. (1992)**. Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. (3<sup>ème</sup> ed.). Dunod. France : 567p.

**Urano, K. et Tachikawa, H. (1991)**. Process development for removal and discovery of Phosphorus from waste water by a new adsorbent. Ind. Eng. Chem. Res. 62:1723-1732

**Wakim, J. (2005)**. Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de Doctorat. Ecole des Mines de Paris.

**Whitte**. Principales and practice of soil science. The soil as a natural resource. Blackwell, 1999 ..

*Annexes*

**Tableau 01** : Principales caractéristiques des 03 familles d'argiles.

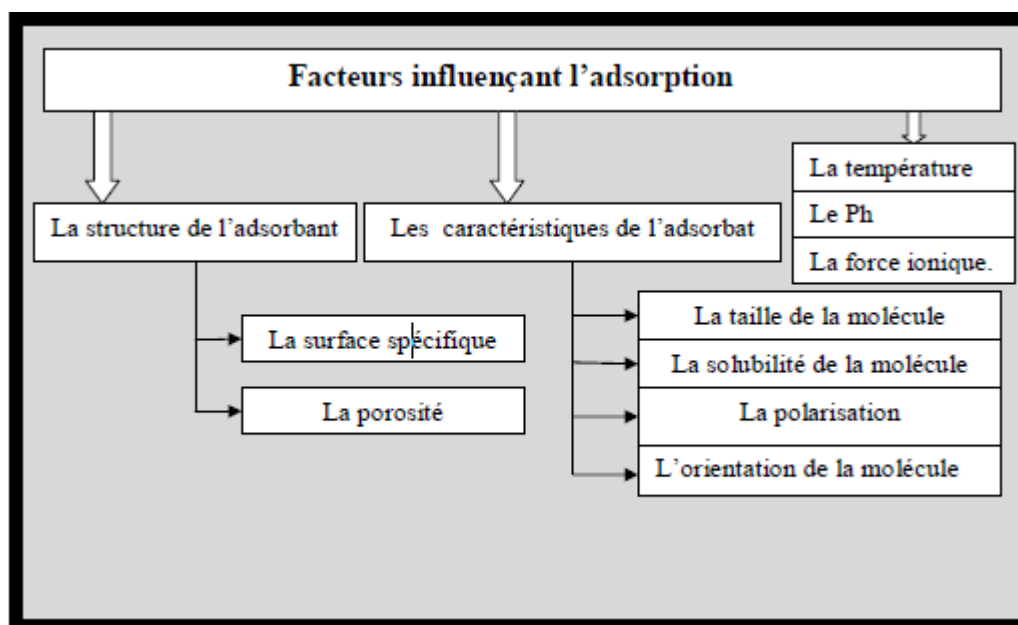
Caractéristiques	Kaolinite	Illite	Sméctite
Type	1 :1 - 07A°	2 :1 -10A°	2 :1-10A°
Nombre de feuillets Par particule	100-200	1-10	1
Diamètre d'une particule (Um)	0.1-4	0.1-1	0.1
Epaisseur d'une particule (Um)	1-10	0.003-0.01	0.001
Surface spécifique (m2/g)	10-20	65-100	700-840
CEC ( meq 100g)	3-15	10-40	80-150
Gonflement	Non gonflante	Non gonflante	gonflante

**Tableau2** : Le cadmium et ses composés (Bignon ; Malherbe et Soleille, 2004).

Nom	Formules
Cadmium métal	Cd
Acétate de cadmium	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> CdO <sub>4</sub>
Chlorure de cadmium	CdCl <sub>2</sub>
Hydroxyde de cadmium	Cd(OH) <sub>2</sub>
Nitrate de cadmium	CdNO <sub>3</sub>
Oxyde de cadmium	Cdo
Sulfate de cadmium	CdSO <sub>4</sub>
Sulfite de cadmium	CdSO <sub>3</sub>
Sulfure de cadmium	Cds

**Tableau 03** : Principales utilisations du cadmium (Miquel, 2001).

Cadmium	Pourcentage(%)
Production Mondiale	20 mt
Batteries et accumulateurs	70
Pigments 13	13
Plasturgie 8	8
Autres	9



**Figure 01:** Les facteurs influençant l'adsorption

**Tableau04 :** les systèmes d'adsorption.

	Système 01	Système 02	Système 03
La nature de matériau adsorbant	Matériaux solide non poreux	Le matériau est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes totalement accessibles.	le matériau poreux est complexe avec l'existence de pores de taille différente (micro-mésomacropores).
La vitesse d'adsorption	Il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles. l'adsorption peut être considérée comme instantané.	la vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dit et de la diffusion dans les espaces poreux.	la vitesse d'adsorption dépend de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et les macropores.

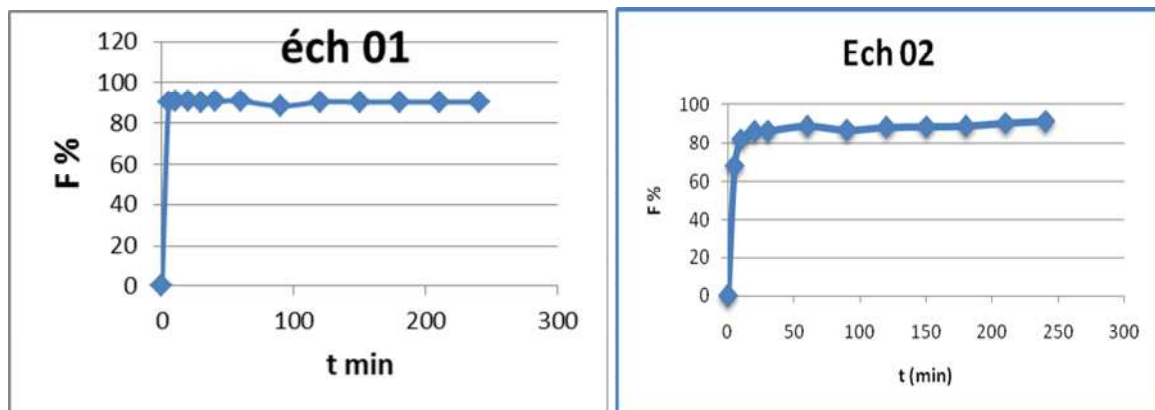


**Fig 02 - Spectromètre d'émission a plasma JY32 (ICP)**

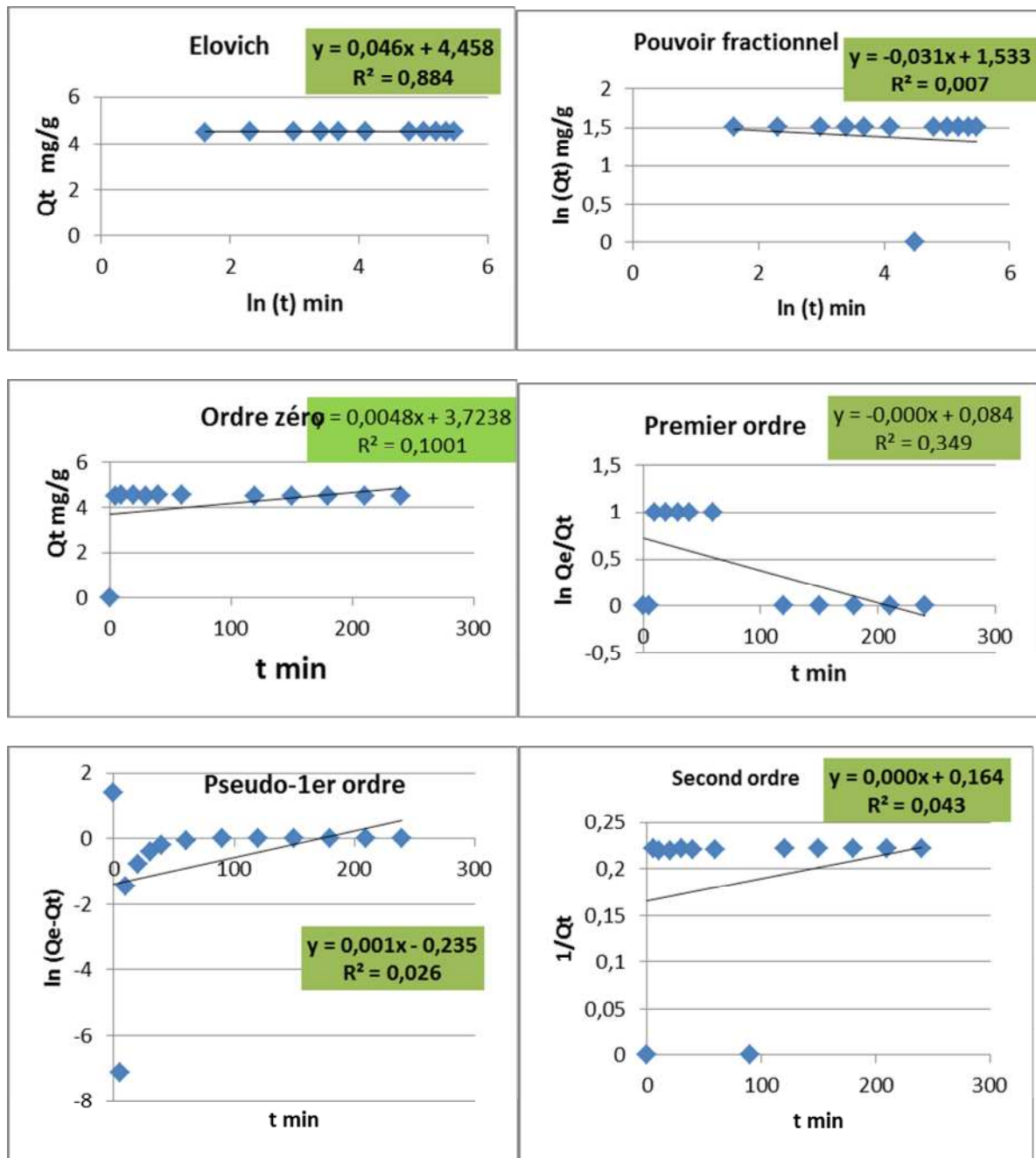
**Tableau 05:** Résultat de calcul des  $Q_t$  (mg/g) et des (F%) du  $Cd^{+2}$  ;

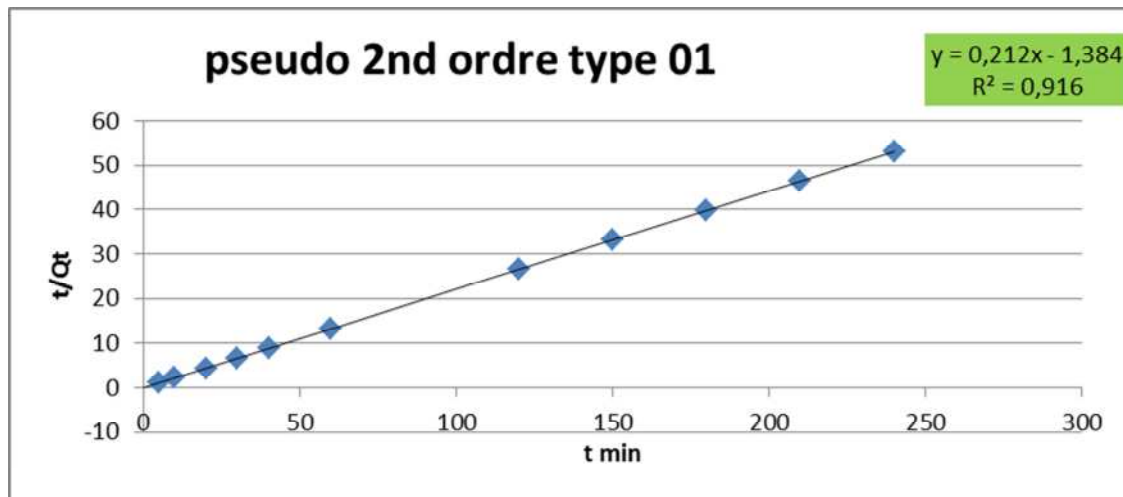
$T=20C^\circ$  ;  $m=500mg$  ;  $pH=5\pm 0,5$  ; temps de contact total 4h ;  $C_0=50 Mg/L$ .

t (min)	$C_t$ (Mg/L)		$Q_t$ (Mg/g)		F%	
	éch 01	éch 02	éch 01	éch 02	éch 01	éch 02
0		0	0	0	0	0
5	4,83	9,2	4,517	4,08	90,34	81,6
10	4,68	7,07	4,532	4,293	90,64	85,86
20	3,95	6,94	4,605	4,306	92,1	86,12
30	3,42	7,75	4,658	6,4525	93,16	84,5
40	3,39	5,7	4,661	7,7656	93,22	88,6
60	3,31	6,75	4,669	4,325	93,38	86,5
90	3,45	6,02		4,398	93,1	87,96
120	3,23	5,88	4,677	4,412	93,54	88,24
150	3,15	5,71	4,685	4,429	93,7	88,58
180	3,09	4,94	4,691	4,506	93,82	90,12
210	3,02	4,49	4,698	4,551	93,96	91,02
240	2,99	5,36	4,701	4,464	94,02	89,28

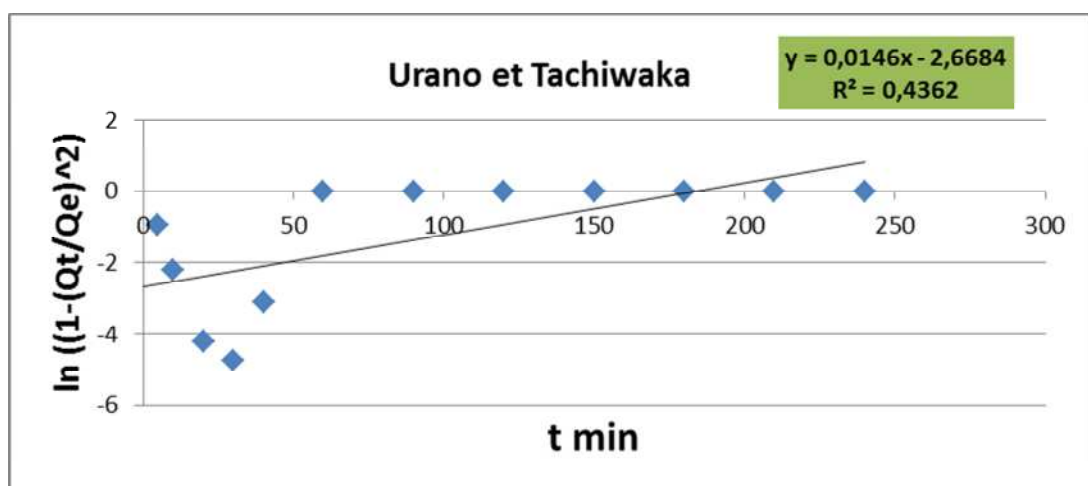
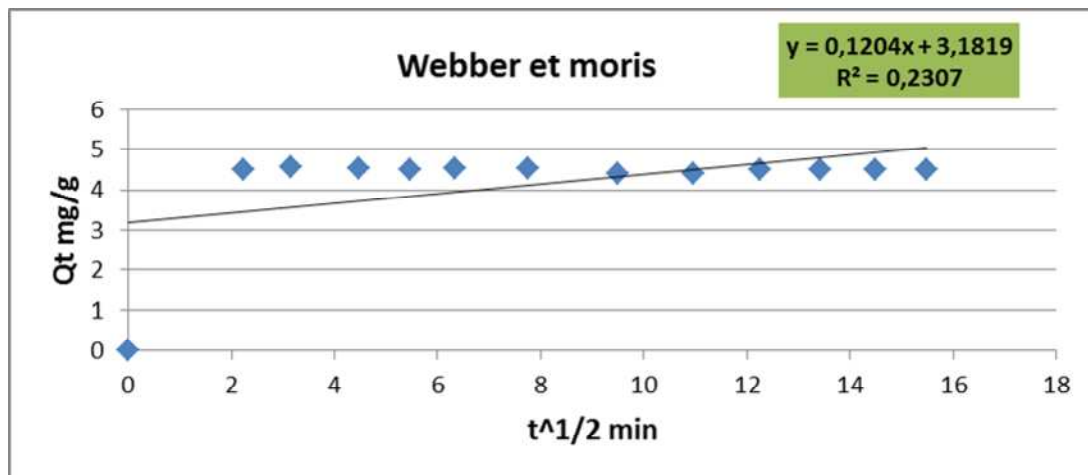


**Figure 03 :** Représentation graphique des rendements de fixation (%) du  $cd^{2+}$  sur l'argile (éch 01) et (éch 02) en fonction de temps (min).

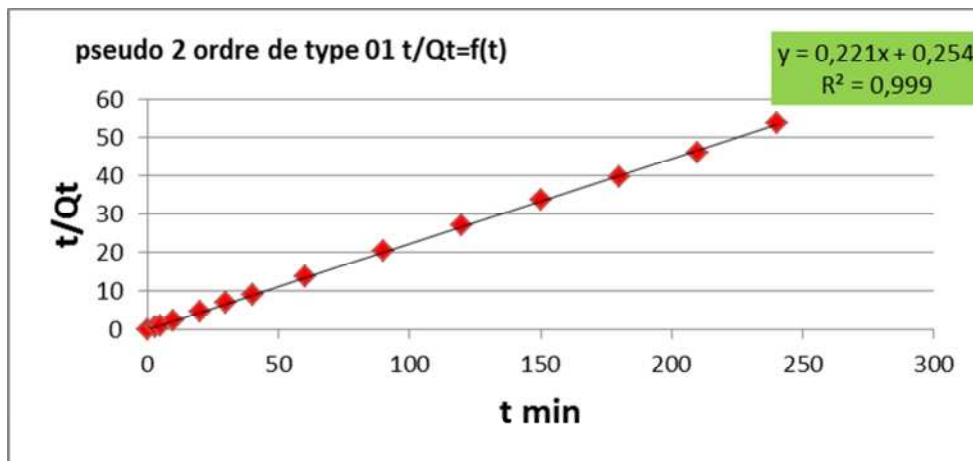
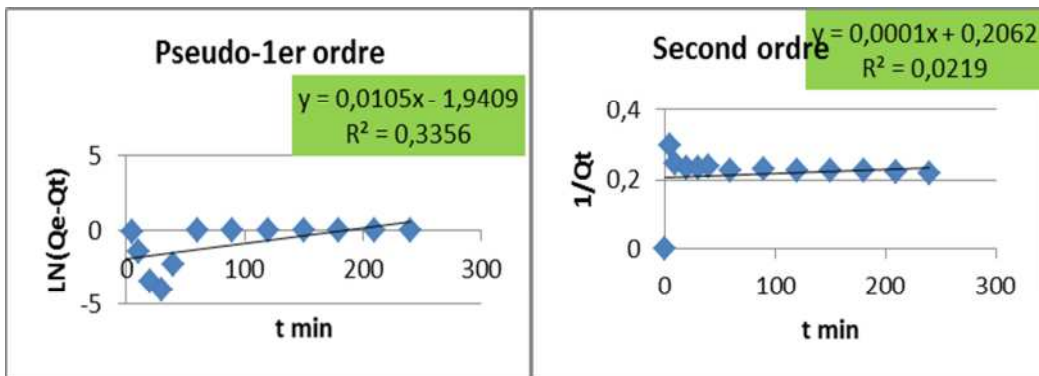
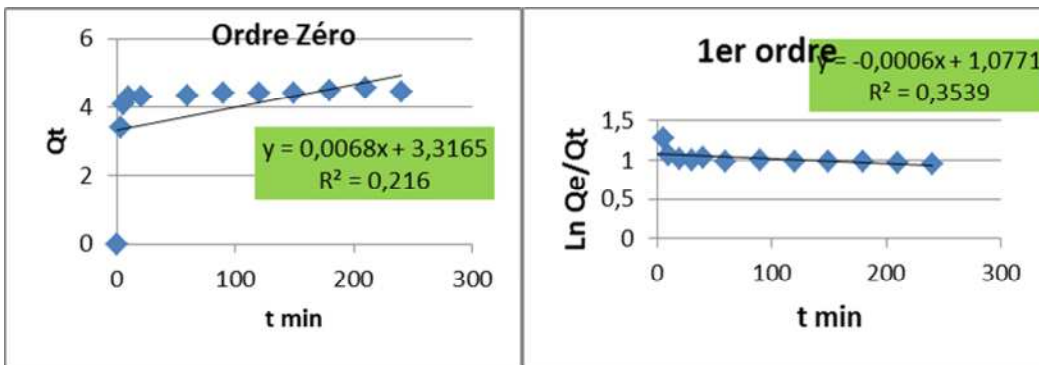
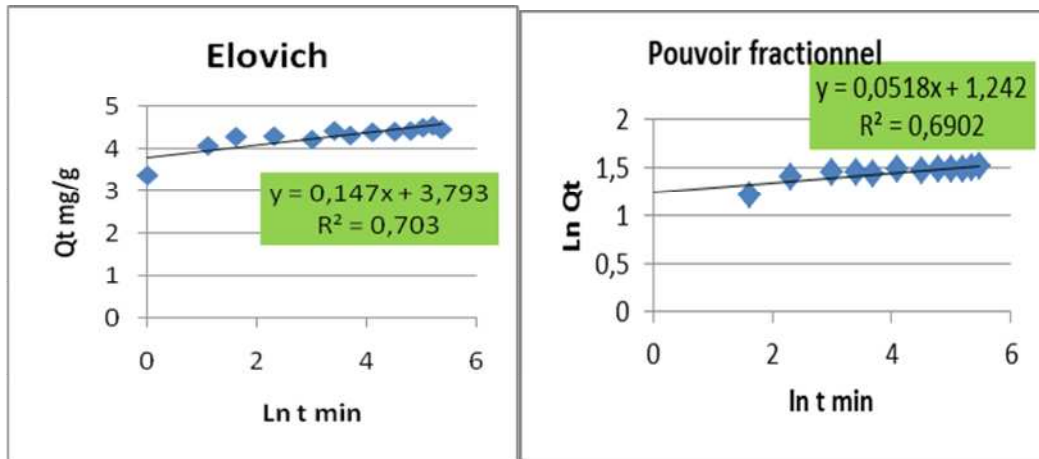




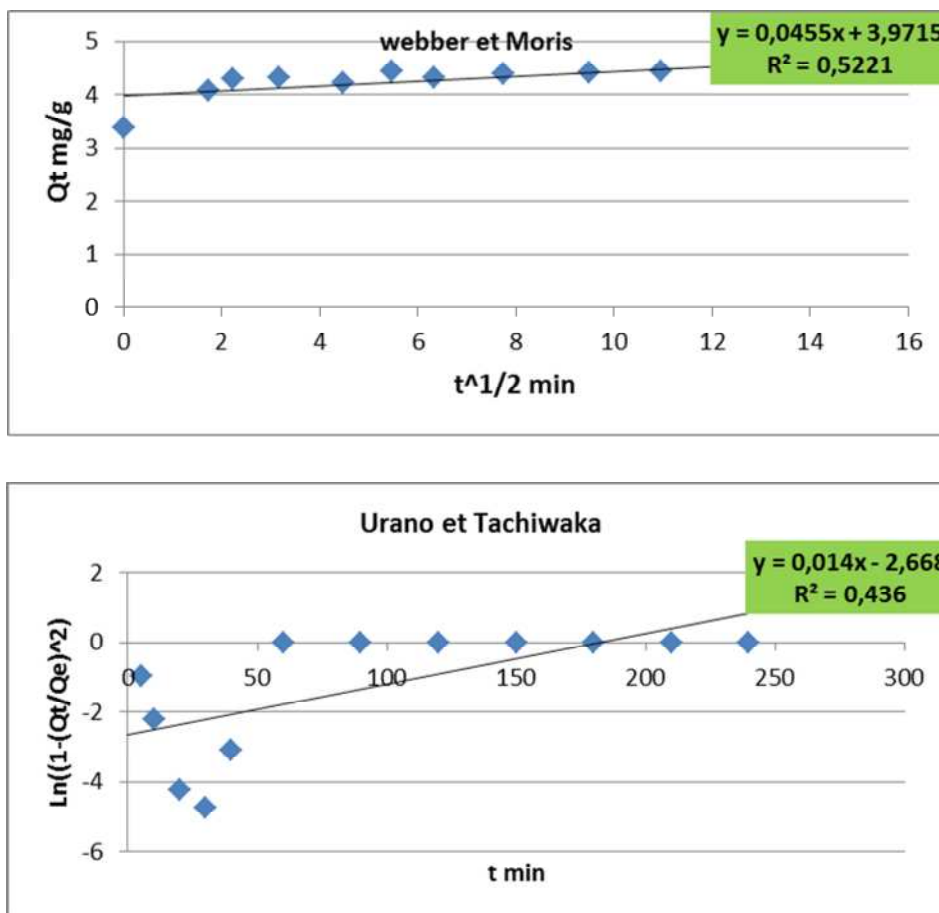
**Figure 04:** Représentations graphiques des modèles cinétiques basés sur la composition des milieux de l'adsorption du Cd sur l'argile (éch 01).



**Figure 05 :** Représentation graphique des modèles cinétiques basés sur la diffusion de l'adsorption du Cd sur l'argile (éch 01).



**Figure 06** : Représentation graphique des modèles cinétiques basés sur la composition des milieux de l'adsorption du Cd sur l'argile (éch 02).



**Figure 07** : Représentation graphique des modèles cinétiques basés sur la diffusion de l'adsorption du Cd sur l'argile (éch 02).

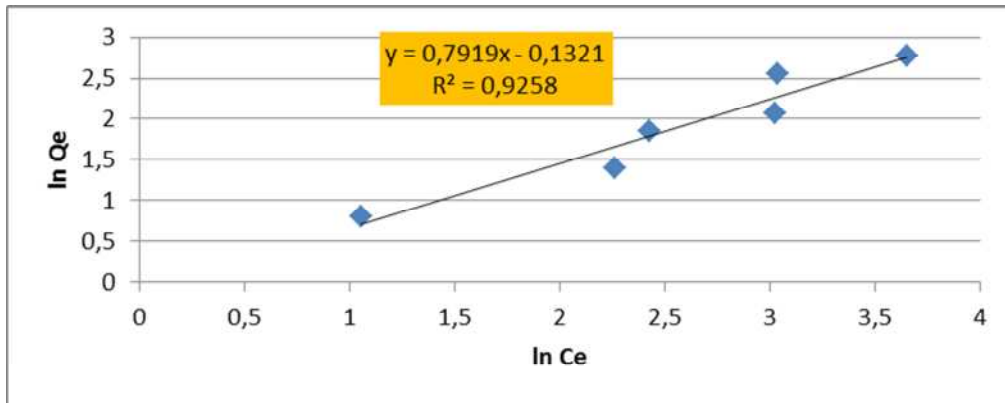
**Tableau 06** : Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption du  $Cd^{+2}$  sur l'argile (éch 02) à trois paramètres.

modèles	équation linéaire	R <sup>2</sup>	NSD	ARE
Eloviche	$Q_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \cdot \ln(t)$	0,7032	43,412	68,61
Pouvoir fractionnel	$\ln Q_t = \ln(K) + (v \ln(t))$	0,6902	5,106	25,45
Ordre zéro	$Q_t = Q_e - K_0 \cdot t$	0,216	12,846	37,647

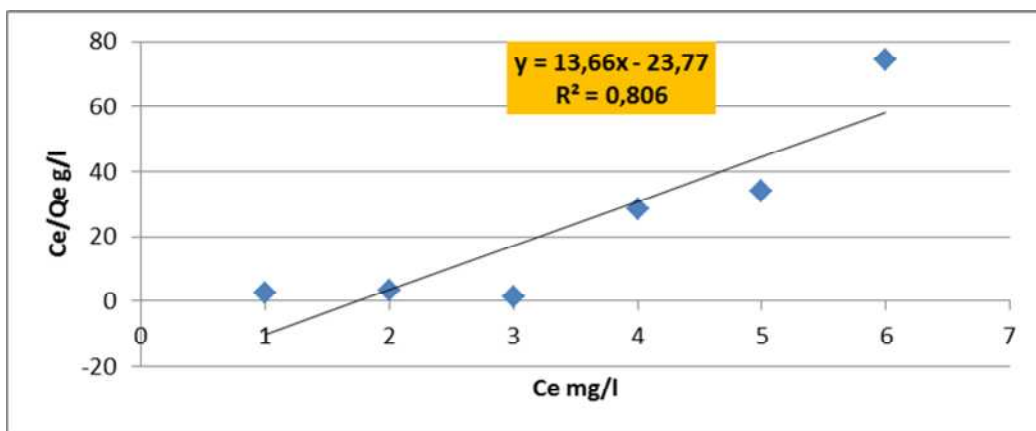
Premier ordre	$\text{Ln}(Q_e/Q_t)=(k_1 \cdot t)$	0,3539	100,295	94,765
Pseudo-premier ordre	$\text{ln}(Q_e-Q_t)=\text{ln}(Q_e)-K_{1P} \cdot t$	0,3356	288,317	263,345
Second ordre	$(1/Q_t)=(1/Q_e)+K_2 \cdot t$	0,0219	16,206	44,78
Pseudo second ordre T1	$t/Q_t=(1/K_{2P} \cdot Q_e^2)+(t/Q_e)$	0,999	91,334	35,56
webber et Moris	$Q_t=K_p \cdot t^{1/2}+C$	0,5221	6,662	24,54
Urano et Tachiwaka	$\text{ln}((1(Q_t/Q_e)^2)=(4\Pi^2 \cdot Du/2.3dp^2) \cdot t)$	0,436	137,10	123,657

**Tableau 07** :Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption du  $\text{Cd}^{+2}$  sur l'argile(éch 01) à trois paramètres.

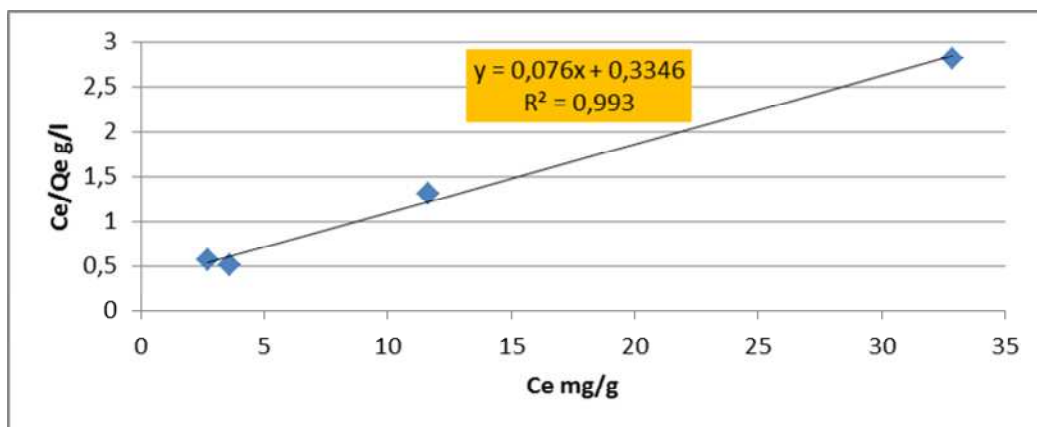
modèles	équation linéaire	R <sup>2</sup>	NSD	ARE
Eloviche	$Q_t=\beta \cdot \text{ln}(\alpha \cdot \beta)+\beta \cdot \text{ln}(t)$	0,884	103,39	96,4622
Pouvoir fractionnel	$\text{Ln} Q_t=\text{ln}(K)+(v \text{ ln}(t))$	0,007	2,157	1,7615
Ordre zéro	$Q_t=Q_e-K_0 \cdot t$	0,1	47,645	48,3992
Premier ordre	$\text{Ln}(Q_e/Q_t)=(k_1 \cdot t)$	0,349	101,24	263,24
Pseudo-premier ordre	$\text{ln}(Q_e-Q_t)=\text{ln}(Q_e)-K_{1P} \cdot t$	0,026	88,32	78,56
Pseudo-Second ordre T1	$t/Q_t=(1/K_{2P} \cdot Q_e^2)+(t/Q_e)$	0,916	76,45	45,76
Second ordre	$(1/Q_t)=(1/Q_e)+K_2 \cdot t$	0,021	107,34	7,71100
webber et Moris	$Q_t=K_p \cdot t^{1/2}+C$	0,45	73,87	87,65
Urano et Tachiwaka	$\text{ln}((1(Q_t/Q_e)^2)=(4\Pi^2 \cdot Du/2.3 dp^2) \cdot t)$	0,345	44,89	98,78



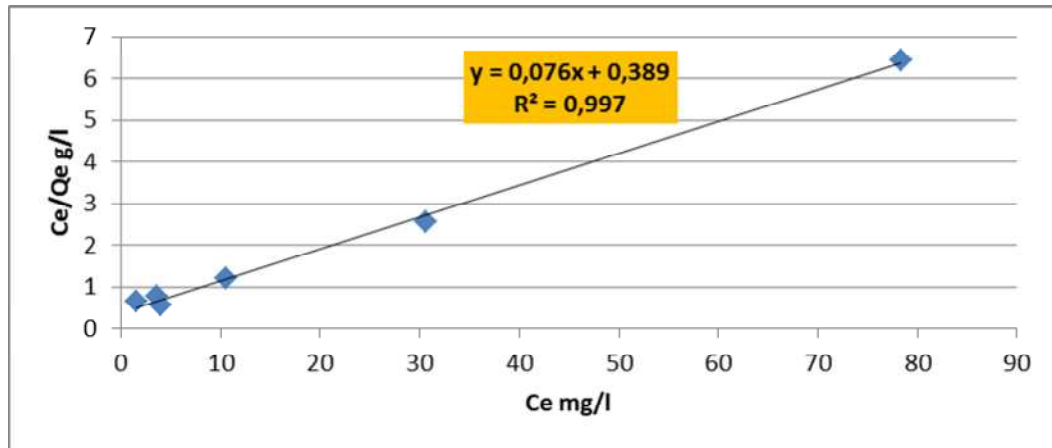
**Figure 08 :** Représentation graphique du modèle de **Freundlich**. Modélisation de l'adsorption du Cd sur l'argile (éch 01) à 20°C



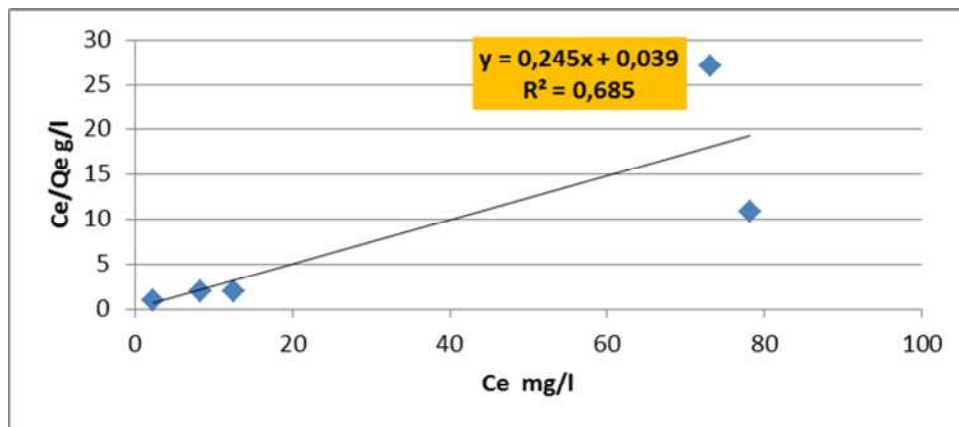
**Figure 09 :** Représentation graphique du modèle **Langmuir 1**. Modélisation de l'adsorption du Cd sur l'argile (éch 01) à 30°C



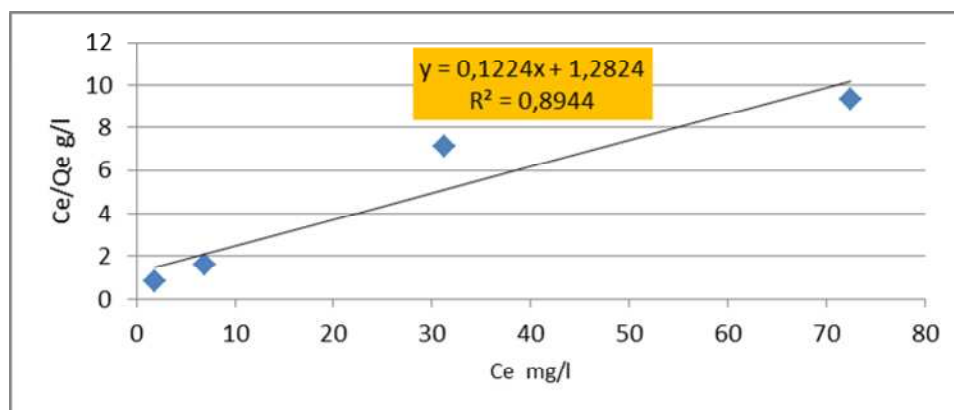
**Figure 10:** Représentation graphique du modèle **Langmuir 1**. Modélisation de l'adsorption du Cd sur l'argile (éch 01) à 40°C



**Figure 11 :** Représentation graphique du modèle **Langmuir 1**. Modélisation de l'adsorption du Cd sur l'argile (éch 01) à 50°C.



**Figure 12 :** Représentation graphique du modèle **Langmuir 1**. Modélisation de l'adsorption du Cd sur l'argile (éch 02) à 20°C.



**Figure 13:** Représentation graphique du modèle **Langmuir 1**. Modélisation de l'adsorption du Cd sur l'argile (éch 02) à 30°C.

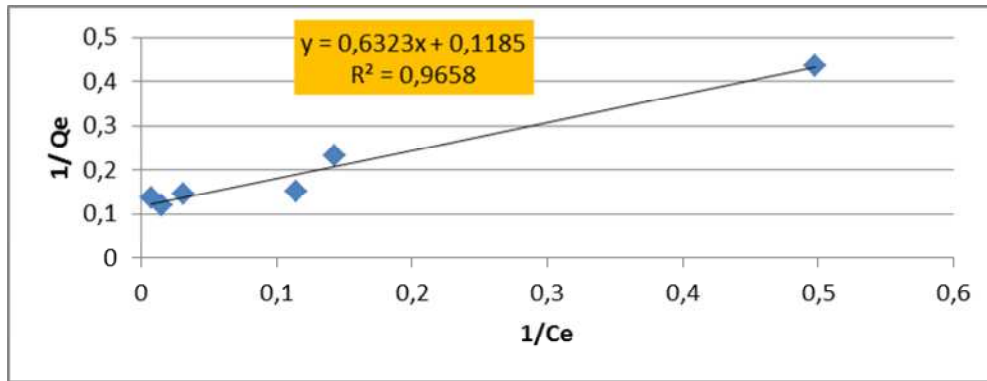


Figure 14 : Représentation graphique du modèle **Langmuir 2**. Modélisation de l'adsorption du Cd sur l'argile (éch 02) à 40C°

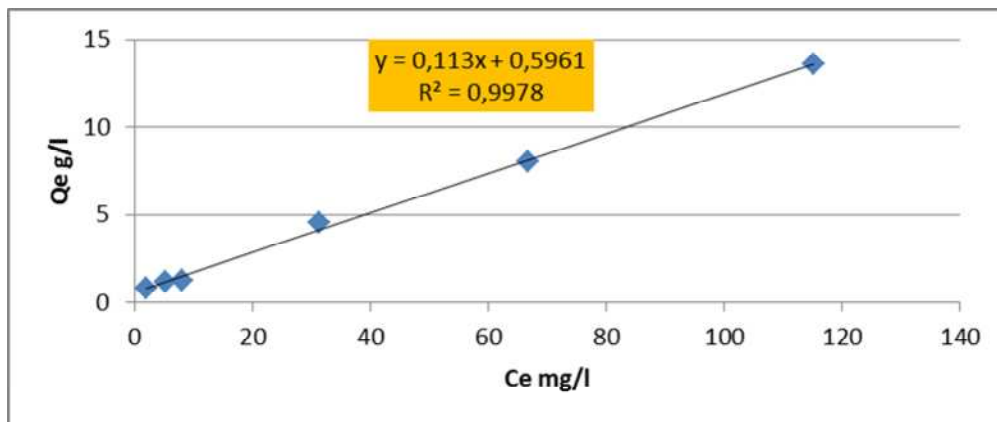


Figure 15 : Représentation graphique du modèle **Langmuir 1**. Modélisation de l'adsorption du Cd sur l'argile (éch 02) à 50C°

**Tableau 08** : Résultat de la modélisation des isothermes d'adsorption du Cd sur l'argile (éch 02) par les modèles à deux paramètres .

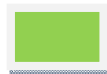
Isothermes	Freundlich			Langmuir 1			Langmuir 2			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBR	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRI	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRI	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBR	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBR
T=20C°	0,18	120,1	671,46	0,685	59,128	629,7	0,44	52,3	105,2	0,18	60,0	212,9	0,42	104,5	336,8
T= 30C°	0,864	131,0	841,24	0,894	47,003	74,9	0,77	30,7	45,39	0,80	24,9	29,6	0,73	68,87	405,7
T=40C°	0,744	116,8	833,50	0,992	26,326	23,4	0,96	13,7	12,1	0,94	77,5	393,3	0,86	111,4	426,6
T=50C°	0,801	116,9	872,39	0,997	11,163	8,32	0,97	75,1	432,9	0,88	21,4	16,7	0,89	78,9	449,6



Le modèle le plus adéquat.

**Tableau 09**: Résultat de la modélisation des isothermes d'adsorption du Cd sur l'argile (éch 01) par les modèles à deux paramètres.

Isotherme	Freundlich			Langmuir 1			Langmuir 2			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBR	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRI	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRI	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBR	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBR
T=20C°	0,925	116,2	1187,1	0,292	25,48	41,6	0,929	18,2	77,97	0,79	71,78	131,7	0,63	56,6	214,4
T=30C°	0,488	118,2	1090,7	0,806	120,3	1125,8	0,126	99,7	231,2	0,60	107,06	169,7	0,07	99,6	321,7
T=40C°	0,665	123,6	1096,0	0,993	42,44	64,4	0,587	33,8	120,3	0,85	49,45	75,98	0,82	33,4	45,1
T= 50C°	0,966	108,8	1054,8	0,997	18,81	14,8	0,962	7,9	38,58	0,92	14,15	25,3	0,87	28,0	48,1



Le modèle le plus adéquat.

**Tableau 10** : Résultat de calcul des capacités d'adsorption et des rendements de fixation du Cd sur l'argile (éch 01 et 02) sous l'effet de la variation de la masse.

m(mg)	Ce mg/L		Qe mg/l		F%	
	éch 01	éch 02	éch 01	éch 02	éch 01	éch 02
0,05	28,48	32,74	21,52	17,26	56,96	34,52
0,1	21,43	21,73	14,285	14,135	71,43	56,54
0,2	31,16	20,08	4,71	7,48	90,58	59,84
0,3	10,55	13,22	6,575	6,13	86,85	73,56
0,4	4,32	10,58	5,71	4,9275	88,58	78,84
0,5	2,72	8,35	4,728	4,165	90,544	83,3

**Tableau 11** : Résultat de calcul des capacités d'adsorption et des rendements de fixation du Cd sur l'argile (éch 01 et 02) sous l'effet de la variation de la pH.

pH	Ce mg/L		Qe mg/l		F%	
	éch 01	éch 02	éch 01	éch 02	éch 01	éch 02
2	12,14	7,077	3,786	4,2923	75,72	85,846
3	4,94	3,1	4,506	4,69	90,12	93,8
5	3,6		4,64		92,8	
6	2,82	1,79	4,718	4,821	94,36	96,42
8	1,94	1,5	4,806	4,85	96,12	97