

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

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



Mémoire

en vue d'obtention du Diplôme de Master en Science de la Mer

Sujet :

Etude thermodynamique de la rétention du cadmium dans un milieu aqueux sur une argile brute algérienne.

Présenté par :

DAHMOUNE Bouchra

Soutenu le 20 /10/2012 devant le jury suivant :

LOUANCHI F.	Professeur	ENSSMAL	Présidente
BOUMAAZA S.	Maître Assistante	ENSSMAL	Examinatrice
ALOUACHE S.	Maître de conférences	ENSSMAL	Examinatrice
MELLAH A.	Directeur de recherche	CRNA	Promoteur
BENTCHIKOU L.	Maître Assistante	ENSSMAL	Co-promotrice

Promotion : 2012-2013

Remerciements :

En préambule à ce mémoire, je souhaitais adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur MELLAH qui a accepté de m'encadrer. Je le remercie pour sa générosité et la grande patience dont il a su faire preuve malgré ses charges académiques et professionnelles.

Mes remerciements s'adressent également à Madame BENTCHIKOU. Je tiens à exprimer ma reconnaissance d'avoir co-dirigé ce mémoire. Elle s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Je tiens à remercier Madame LOUANCHI pour m'avoir honoré de sa présence autant que présidente du jury. Qu'elle veuille bien trouver ici l'assurance de ma profonde estime

Un grand merci également à Madame ALLOUACHE et Madame BOUMAZA d'avoir accepté d'être présentes dans ce jury et d'apporter leurs critiques pertinentes et leurs suggestions. Merci pour votre grandeur scientifique et votre modestie.

J'exprime ma gratitude à tous les consultants et internautes rencontrés lors des recherches effectuées et qui ont accepté de répondre à mes questions avec gentillesse.

Je n'oublie pas mes parents, mes frères et sœurs pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches amis(es), qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Liste des acronymes

Symbole	Définition
ARE	Average Relative Error
Cd ²⁺	Cadmium
C AG	Charbon actif en grain
CRNA	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger
CRNB	Centre de Recherche nucléaire de Bérine
Fig	Figure
HYBRID	Hybrid Error Fonction
g	Gramme
O ₂	Oxygène
K	Kelvin
pH	Potentiel hydrogène
PSA	Procèdes à variation de pression
Tab	Tableau
N ₂	Azote moléculaire
NSD	Normalisation Standard Deviation
TO	Tétraèdre - Octaèdre
TOI	Tétraèdre – octaèdre - Interstratifié
TOT	Tétraèdre – Octaèdre - Tétraèdre
TOTI	Tétraèdre – Octaèdre – Tétraèdre-Interstratifié
T SA	Procèdes à variation de température

Liste des formules

Pages

(1)	Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG^0)	15
(2)	Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG^0).....	16
(3)	Calcul de Ln de K_d	17
(4)	Calcul de de K_d	17

Liste des symboles

Symbole	Définition	Dimension
$1/n$	Exposante de Freundlich	-
ΔG^0	L'enthalpie libre de Gibbs	KJ/mol
ΔH^0	L'enthalpie	KJ/mol
ΔS^0	L'entropie	J/mol
C	Concentration de la substance	Mol/L
C_0	Concentration initiale de l'adsorbat	mg/l
F	Rendement	%
Gonf	Gonflement	%
K_{2P}	Constante cinétique de pseudo seconds ordre	mg/.min ⁻¹
K_d	Coefficient de distribution	L/g
K_f	Constante de freundlich	Mg/g
K_L	Constante de langmiur	L/mol
K_T	Constante de Temkin	L/mg
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	g/g
Q_m	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
R^2	Coefficient de corrélation	-
Q_t	Quantité adsorbé à un temps t	mg/g
T	Température	°C ou K
t	Le temps de contact	min
t_{ref}	La plus grande durée basée sur les expériences de la cinétique	min

Listes des figures :

Figure 1 : Les étapes du mécanisme d'adsorption	5
Figure 2 : Le schéma de la structure multi-échelles des argiles. Les empilements de feuillets formant des particules(a)qui suggèrent en structures plus large(b).	8
Figure 3 : Conséquence de variation ΔH^0 et de ΔS^0	14
Figure 4 : Cinétique d'élimination de Cd sur l'argile verte	19
Figure 5 : Représentation graphique du modèle de pseudo- Second ordre de type Modélisation de la cinétique d'adsorption d'argile.....	20
Figure 6 : Isotherme d'adsorption du Cd sur l'argile à 20 °C, 30° C, 40 °C et 50 °C	21
Figure 7: Classifications des isothermes d'après Slasli,2002	22
Figure 8 : Représentation graphique du modèle de Temkin à 20 °C	22
Figure 9 : Représentation graphique du modèle de Freundlich à 30 °C	23
Figure 10 : Représentation graphique du modèle de Freundlich à 40 °C	23
Figure 11: Représentation graphique du modèle de Freundlich à 50 °C	24
Figure 12 : Quantités du cadmium éliminées pour des doses variable en argile. ...	25
Figure 13 : Histogramme représentant l'évolution des rendements de fixation du Cadmium en fonction de la variation de quantité d'argile.	26
Figure 14 : Evaluation des quantités adsorbé du Cd sur l'argile en fonction de la concentration métallique initiale à 20°C.	26
Figure15 : Evaluation de la capacité d'adsorption du Cd ⁺² sur l'argile en fonction du pH des solutions utilisées	26
Figure16 : Variation de l'enthalpie libre ΔG^0 (KJ/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/L) : 30, 50,100,200,300,500 pour les quatre températures (C^0) :20,30,40,50	31
Figure 17 : Variation de l'enthalpie ΔH^0 (J/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/L) :30,50,100,200,300, 500 pour les quatre températures (C^0) :20,30,40,50	33
Figure 18 : Variation de l'entropie ΔS^0 (J/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/L) :30,50,100,200,300,500 pour les quatre températures (C^0) :20,30,40,50	34

Liste des tableaux :

Tableau 1: Différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique	3
Tableau 2 : Les facteurs influençant l'adsorption.	4
Tableau 3 : Les applications de procédé d'adsorption	6
Tableau 4 : Les propriétés des matériaux argileux naturels, améliorés ou non, destinés à être utilisés en barrières argileuses ouvragées	10
Tableau 5 : Conditions expérimentaux de l'étude d'adsorption du cadmium sur l'argile	13
Tableau 6 : Les énergies de liaison des différents mécanismes d'adsorption	15
Tableau 7 : Caractérisation de l'argile.....	18
Tableau 8 : Résultats de calcul des coefficients de corrélation(R^2), des pourcentages de déviation et des équations linéaires pour le modèle de Pseudo second ordre de type 1 appliqué à la modélisation de la cinétique d'adsorption du Cd sur l'argile.....	19
Tableau 9: Résultats de calcul des paramètres du modèle de pseudo second ordre de type.01.....	20
Tableau 10 : Les équations linéaires et les coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption de l'argile	21
Tableau 11 : Paramètres du modèle de Temkin	22
Tableau 12 : Paramètres du modèle de Freundlich	20
Tableau 13 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium à $C_0=30\text{mg/l}$	27
Tableau 14 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à $C_0=50\text{mg/l}$	27
Tableau 15 : les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à 100mg/l	27
Tableau 16 : les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à 200mg/l	27
Tableau 17 : les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à 300mg/l	27
Tableau 18 : les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à 500mg/l	27
Tableau 19 : Les paramètres thermodynamiques de la rétention du cadmium sur une argile verte	30
Tableau 20 : Valeurs d'enthalpies pour différentes concentrations de solution polluante.....	32

Tableau 21 : Valeurs d'enthalpies pour différentes concentration de la solution polluante	34
Tableau 22 : Comparaison des résultats thermodynamiques de l'adsorption sur les deux matrices	35

Sommaire

Introduction	01
Chapitre I : Généralités	
I.1. Adsorption	03
I.1.1. Généralité sur l'adsorption	03
I.2. Les adsorbants et la dépollution	04
I.2.1 Les principales applications de l'adsorption liées à la préservation de L'environnement	06
I.2.1. Avantages et inconvénients	07
I.2. Argile et Adsorption	08
I.2.1. Généralité sur l'argile	08
I.2.2. Le rôle dépolluant de l'argile	09
I.2. 3.L'adsorption sur la surface d'argile	10
Chapitre II: Matériels et méthodes	
II.1. Etude de l'adsorption du cadmium sur l'argile	12
II.1.1. Protocoles expérimentaux	12
II.2. Effet de la température et thermodynamique d'adsorption	14
II.2.1. Effet de la température	14
II.2.2. La thermodynamique d'adsorption	14
L'enthalpie (ΔH^0)	15
L'entropie (ΔS^0)	16

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Caractérisation de l'argile	18
III.2. Etude de l'adsorption de cadmium sur l'argile	19
III.2.1. Cinétique d'adsorption	19
III.2.2. Isotherme d'adsorption	20
III.2.2.1. Effet de la température	20
III.2.3. Influence de la quantité de l'argile sur la rétention du cadmium	24
III.2.4. Influence de la concentration initial sur la rétention	25
III.2.5. Influence du pH sur la rétention du cadmium	26
III. 3. Etude thermodynamique	27
III.3.1. Etude de l'enthalpie libre	30
III.3.2. Etude de l'enthalpie	31
III.3.3. Etude de l'entropie	33
Conclusion	36

Introduction

Introduction

La qualité adsorbante de l'argile vis-à-vis de nombreux polluants lui a valu l'attention des chercheurs, qui ont entrepris de pousser plus loin l'étude de cette propriété.

L'intérêt accordé à la rétention sur cette matrice se justifie par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger des cations et une large disponibilité dans la nature (Kwolek et *al.*, 2003), et le fait que le procédé d'adsorption constitue une technologie simple, efficace et peu coûteuse avec un aspect non polluant.

Plusieurs travaux (Cousin, 1980 ; Mellah et Chegrouche, 1997; Echeverria et *al.*, 2002 ; Sun Gupta et *al.*, 2008) ont montré que le rôle anti-polluant de l'argile brut dans le milieu aqueux est très important, et que l'étude de l'aspect thermodynamique est crucial pour approfondir les connaissances dans le domaine d'adsorption et quantifier les échanges d'énergie, qui s'opère au sein du système. (Sharma, 2008 et Susmta, 2008 Bentouamie et *al.*, 2012 ; Ozdes et *al.*, 2011 ;).

Les notions de thermodynamique vont être importantes pour des aspects plus fondamentaux comme par exemple décrire les réactions chimiques ou les transformations de la matière, prédire le sens d'une réaction ou prévoir la stabilité d'un système particulier. En effet il est important de savoir si les réactions sont spontanées ou non, pour connaître les évolutions, de qualifier leurs aspects thermiques : exothermique ou endothermique ; et d'indiquer le degré de désordre d'un système. Tout en s'appuyant sur l'étude de l'enthalpie libre de Gibbs ΔG^0 , l'enthalpie ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 .

Notre étude s'inscrit dans cette perspective, en considérant comme adsorbant une argile brut algérienne et comme adsorbat le cadmium.

En effet le cadmium apparaît comme un poison cumulatif très toxique (Achour et Youcef, 2003). Il est transmis par différentes voies dans le milieu aquatique ainsi que d'autres réservoirs géochimiques et atteint le vivant où ces propriétés chimiques

particulières lui confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants des règnes animal et végétal.

L'objectif est alors de mieux décrire le procédé de rétention du cadmium sur une argile, à base d'une étude thermodynamique, pour mieux comprendre le déroulement des réactions de sorption, qui constituent la base de plusieurs procédés applicables au traitement des pollutions chimiques (métaux lourds) aqueuses.

Une méthodologie théorique adaptée a été mise en œuvre afin de répondre à cet objectif. Cette méthodologie se décline sous la forme suivante :

Le premier chapitre : est consacré à une synthèse bibliographique où un bref rappel sur l'adsorption, l'argile, l'effet de la température et l'étude thermodynamique est décrit.

En complément, un second chapitre, centré sur la description des résultats obtenus concernant le phénomène d'adsorption du cadmium sur l'argile étudié dans le cadre d'ingénierat.

Dans le troisième chapitre sont donnés et analysés les résultats obtenus au cours de ce travail, où un traitement mathématique des mesures d'adsorption a été développé à partir de plusieurs équations afin de déterminer les paramètres thermodynamiques.

Enfin, dans la conclusion générale, nous faisons le bilan des résultats de ce travail, tout en présentant les points les plus marquants, apparus tout au long de l'étude.

Chapitre 1

Généralités

I.1. Adsorption

I.1.1. Généralité sur l'adsorption

Quand un solide est plongé dans une solution, certaines molécules de la solution peuvent se fixer sur le solide sous l'effet des forces d'attraction intermoléculaires, sans qu'il y ait réaction chimique. Il y a **adsorption**.

L'adsorption est un phénomène de surface par le quel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Une telle fixation se fait sur des sites actifs selon divers processus. Cette propriété est liée à la structure du solide adsorbant ou substituée en surface des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes, (Reungoat, 2007) .

En effet selon Barka, (2008), L'adsorption est un phénomène spontané qui provient de l'existence à la surface de solides, des forces non compensées qui dépendent à la fois de l'interface et des propriétés physico - chimiques de l'adsorbat. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, se nomme la **désorption**.

On distingue deux types d'adsorption selon le type d'interaction adsorbant-adsorbat, les liaisons formées et l'énergie dégagée lors de la rétention de la molécule à la surface du solide: l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption).

Le tableau 1 illustre les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau 1 : Différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique (Cardot, 2005 [modifier]).

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Energie d'adsorption	20 à 200kcal/mol	Inférieure à 20 kcal/mol
Température du processus	Elevée	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat
Nature de liaison	Chimique	Physique
La désorption	Difficile	Plus au moins parfaite
Energie d'activation	Peut être mise en jeu	Non appréciable
La cinétique	Lente	Très rapide
Etat de surface	Formation d'une monocouche	Formation de multicouche
Spécificité	Spécifique	Peu spécifique.
La structure moléculaire	Peu modifiée	Modifiée significativement

Les étapes de l'adsorption selon Cardot (2005) sont au nombre de quatre (figure 1).

- ✓ Etape 01 : Advection ou dispersion ;
- ✓ Etape 02 : Diffusion extra granulaire ;
- ✓ Etape 03 : Diffusion intra-granulaire ;
- ✓ Etape 04 : Adsorption.

Les facteurs influençant l'adsorption sont liés d'une part aux propriétés de l'adsorbant qu'à celles de l'adsorbat d'autre part aux conditions du milieu aqueux. Ils influencent la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support (in Bouziane, 2007).

Le tableau suivant présente les facteurs les plus importants qui peuvent influencer l'adsorption.

(Pour leurs effets voir Tab.01 en annexe 1).

Tableux0 2: Les facteurs influençant l'adsorption.

La structure de l'adsorbant	Propriétés de l'adsorbat	Condition du milieu aqueux
<ul style="list-style-type: none"> • Surface spécifique • La porosité 	<ul style="list-style-type: none"> • La taille de la molécule • La solubilité de la molécule • la polarisation • l'orientation de la molécule 	<ul style="list-style-type: none"> • La température • Le pH et condition d'oxydo- réduction • la force ionique et les ion compétitive .

I.1.2. Les adsorbants et la dépollution

Les principaux adsorbants utilisés dans les mécanismes de dépollution sont : le charbon actif (en grain, en poudre), les zéolithes, les alumines activés, les gels de silice, les argiles (bruts ou activées).

Les critères de performance d'un adsorbant sont selon Ruthven (1984) :

- La capacité d'adsorption pour les composants à retenir ;
- La sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer ;
- La désorbabilité (capacité à la désorption dans des conditions de température et de pressions acceptables) des composants retenus qu'il est nécessaire de récupérer lorsque l'adsorbant est saturé.

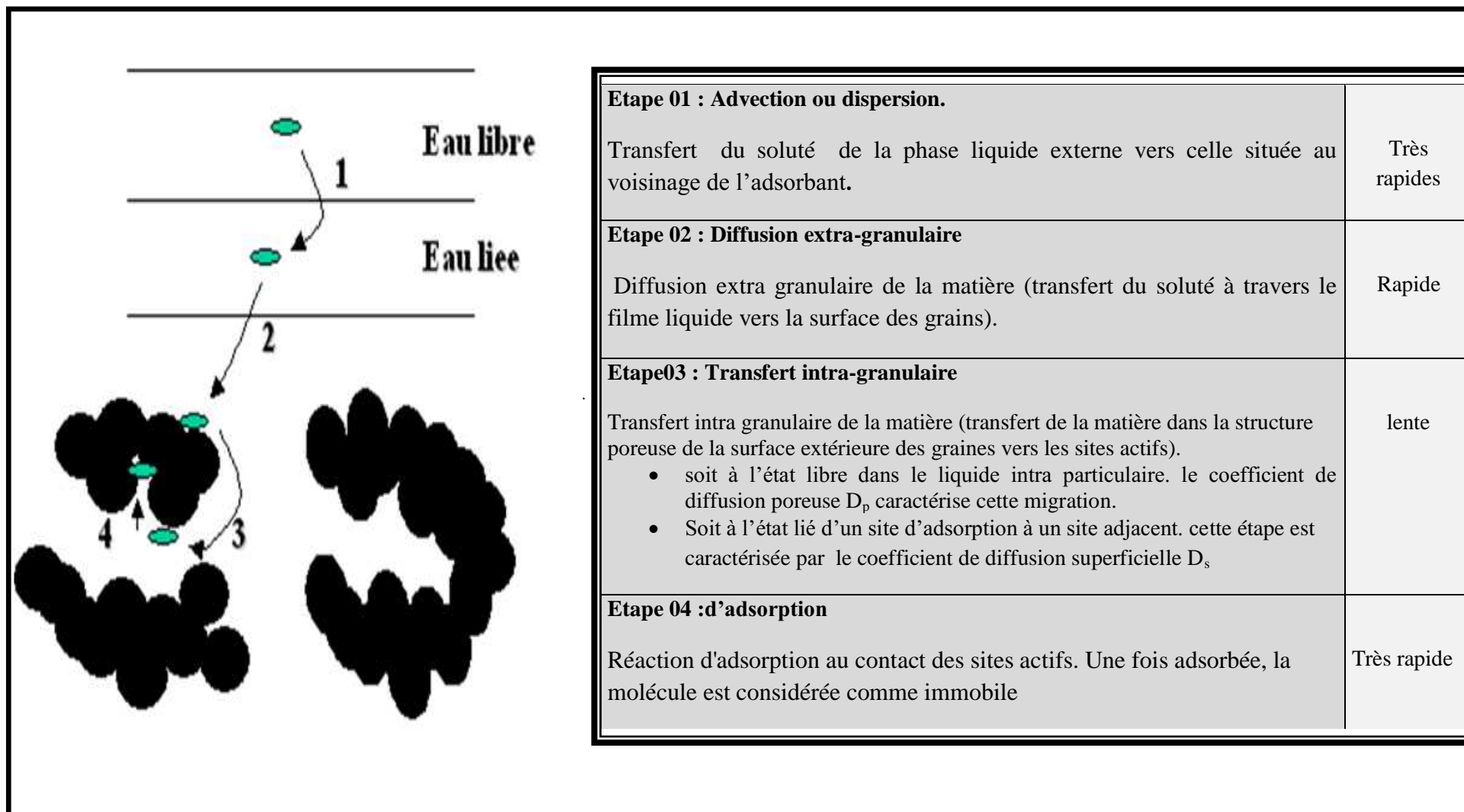


Figure 1 : Les étapes du mécanisme d'adsorption(Cardot, 2005).

Trois types de procédés à adsorption « physique » sont utilisés, suivant la nature et les conditions du traitement (Yang, 1987)

- Les procédés à variation de pression (PSA) pour les gaz. Dans ce cas, l'adsorption est réalisée à pression haute, et la désorption a lieu par abaissement de pression.
- Les procédés à variation de température (TSA) pour les gaz et liquides. La désorption est effectuée par élévation de température et balayage de fluide.
- Les procédés à charge perdue. L'adsorbant est éliminé après saturation.

Le choix du procédé réside dans la concentration du composant à éliminer, son affinité vis-à-vis de l'adsorbant, et bien-sûr de la nature du fluide à traiter. (Yang, 1987).

I.1.3. Les principales applications de l'adsorption liées à la préservation de l'environnement.

Le procédé d'adsorption est utilisé afin :

- **De purifier les liquides**

Les applications sont multiples. On trouve par exemple :

- ✓ Le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les goûts et les odeurs résiduelles.
- ✓ La décoloration des liqueurs de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.
- ✓ L'élimination de polluants (métaux lourds par exemple) dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires.

Les autres applications sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Les applications de procédés d'adsorption.

Domaines	Applications
Production de dioxygène à partir de l'air, par procédé à variation de pression (PSA).	. Les zéolithes. . Peuvent séparer les gaz N ₂ et O ₂ , grâce à la polarité plus forte de N ₂ . . La zéolithe capte le diazote et laisse passer le dioxygène.
Purification de gaz par procédé à variation de température.	.Charbon actif ou des zéolithes Hydrophobes. .Peuvent éliminer les vapeurs organiques présentes dans l'air par adsorption. .L'adsorption permet de purifier les gaz jusqu'à des niveaux inférieurs à la partie par millions (ppm).
Récupération du gaz carbonique des fumées industrielles.	.Le charbon actifs et des zéolithes. . pourraient être employés pour adsorber le CO ₂ issu de la combustion des hydrocarbures, et le désorber sous une forme pure facilitant son stockage.

I.1.4. Avantages et inconvénients

L'adsorption est une méthode non destructive qui 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 trouve son intérêt technique et économique dans les applications d'épuration avec récupération des produits donc permet d'adopter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène de travail.

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

Le choix de matériaux adsorbants est très important pour augmenter les avantages et réduire les inconvénients du procédé d'adsorption.

De ce fait, actuellement des efforts sont faits pour développer des technologies originales pour avoir des techniques plus favorables à la préservation de l'environnement, tout en utilisant des matériaux d'origine naturelle ou biologique ayant l'aptitude de fixer des quantités importantes en polluants à partir de solution d'où le choix d'une argile brut pour effectuer cette étude.

L'étude vise à éliminer un cation métallique le cadmium qui un poison cumulatif très toxique, à partir d'un certain seuil de contamination, et un élément perturbateur pour les écosystèmes.

I.2. Argile et Adsorption

I.2.1. Généralité sur l'argile

Le mot argile peut avoir plusieurs significations, mais désigne en principe des minéraux silicatés hydratés feuilletés cristallisés et finement divisés restreint à des phyllithes gonflantes (Fripiat et Gatineau, 1984).

Un critère est souvent évoqué pour définir les minéraux argileux c'est celui de la taille : L'argile fait référence à des matériaux minéraux constitués principalement de grains fins dont la taille est inférieure à deux microns (Marot, 1998 Chamley, 2000).

La micro structuration d'une argile brut (Argile utilisée dans ce travail) peut - être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités : le feuillet, la particule et l'agrégat (Gautier, 2008). Figure 2).

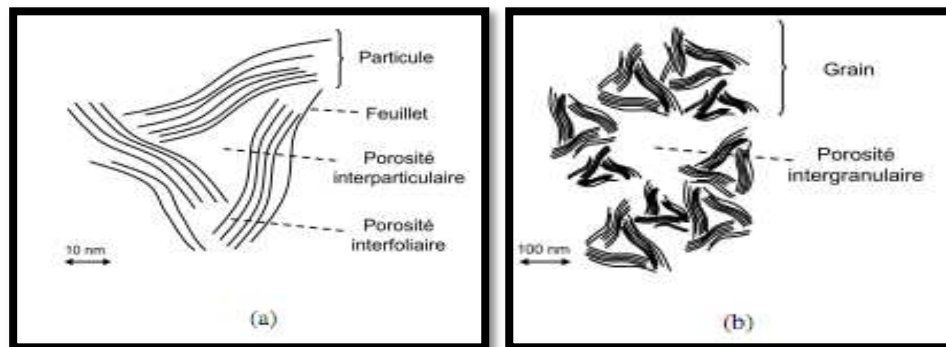


Figure 2 : Le schéma de la structure multi-échelle des argiles. Les empilements de feuillets formant des particules(a)qui suggèrent en structures plus large(b). (Gautier,2008).

Le feuillet élémentaire

Les phyllosilicates sont formés de couches d'oxydes de silicium tétra coordonnées (les tétraèdres de Silice (SiO_2) T) et d'oxydes d'aluminium octa coordonnées (Octaèdres d'Alumine(Al_2O_3)).

Le feuillet est l'origine d'une structure multi-échelle complexe issue de l'assemblage des feuillets.

Les particules élémentaires

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. (Sylvain, 2004 ; Hibon, 2009).

La distance inter feuillet, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic, qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires.

L'agrégat :

Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne de 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats. (Moulaheene, 2008).

Les argiles sont classées en groupes, sous groupes, et espèces. Elles sont différenciées par la structure, les espacements, et le type de superposition des feuillets, ainsi que la nature et le nombre des cations existants entre les feuillets. Les cations les plus souvent rencontrés sont : K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , NH_4^+ . (Voir tab.2 en annexe 02).

I.2.2. Le rôle dépolluant de l'argile

Les recherches fondamentales sur les argiles ne cessent d'élargir l'éventail de leurs emplois dans les domaines de dépollution.

En effet, les intérêts des argiles en géo-ingénierie résident dans leurs utilisations autant que rampants des pollutions. Elles ont la capacité d'adsorber de nombreux éléments (à la surface de leurs feuillets), du fait de leur grande surface et des charges qu'elles portent. Elles ont ainsi une grande capacité d'échange cationique (C.E.C.), On en tire partie pour en faire des pièges à cations polluants tels que, Cuivre, zinc, ou métaux lourds. Leurs imperméabilité en fait aussi un matériau intéressant pour l'isolement des déchets et le confinement des liquides qui peuvent se former au cours de leur dégradation. (Voir propriétés des argiles en tab.03 en annexe 2). Elles peuvent piéger efficacement les composés radiogéniques et radioactifs d'où Leurs emploi comme agent de confinement des déchets radioactifs.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels.

En effet, les matériaux argileux naturels, améliorés ou non, destinés à être utilisés en barrières argileuses ouvragées, doivent présenter certaines caractéristiques leurs permettant de remplir leurs fonctions dans des conditions satisfaisantes.

Le tableau suivant résume ces caractéristiques :

Tableau 04 : Les propriétés des matériaux argileux naturels, améliorés ou non, destinés à être utilisés en barrières argileuses ouvragées.

	Les caractéristiques	Les effets
Nature et propriétés des minéraux argileux	La capacité d'échange cationique CEC	Cette propriété constitue un environnement qui permet d'adsorber et d'absorber les polluants durant une période plus au moins longue.
	La perméabilité	La valeur de la perméabilité dépend de l'usage en barrière étanche ou couverture.
Nature et propriétés de L'ouvrage argileux.	L'ouvrabilité	la capacité à être mise en œuvre correctement sans recours à des techniques exceptionnelles et dans les conditions météorologiques locales.
	La teneur mécanique	compressibilité, résistance,...), y compris la résistance à l'érosion.
	La stabilité mécanique	en particulier la résistance aux actions des lixiviats et à celles des eaux sous-jacentes (dans le cas d'utilisation en couche d'isolation) ou des gaz (dans les cas d'utilisation en couche d'étanchéité) et, éventuellement, au séchage.

Selon Tessier (2000) Ces caractéristiques sont fonction de :

- la nature du matériau (granulométrie, composition minéralogique, CEC, cations échangeables, pH, composition chimique : Fe, Mn, S, matière organique) ;
- l'homogénéité à l'échelle de l'exploitation, la possibilité d'amélioration ou d'homogénéisation ;
- l'état initial et la mise en œuvre (compactage, humidité,...) ;
- la nature des fluides susceptibles d'être mis en contact.

II.3. L'adsorption sur la surface d'argile

Selon Sposito, (1984) , l'adsorption se manifeste sur la surface d'argile lorsque les particules argileuses sont en suspension dans l'eau dans la mesure où les surfaces, grâce à leurs charges électriques, peuvent réagir avec les ions présents dans l'eau et cela en absence d'accumulation de matériel ou de formation de précipité à la surface solide-liquide. En effet Les particules présentent une charge superficielle globalement négatives, ces dernières vont donc s'entourer d'un certain nombre

d'ions de signes opposés, se répartissant selon une double couche de manière à respecter l'électro-neutralité (ou l'équilibre) du système.

On admet donc que l'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure de feuillet d'argile. (Zhou et Gunter, 1992).

Selon Tombacàcz et *al.* (2004), la surface possède deux types de phases : les phases basales et les phases latérales.

Les phases basales où on distingue des charges négatives qui ont pour origine les déficits de charges positives dus aux substitutions ioniques au sein de la masse cristalline d'où l'appellation de charge permanente de l'argile.

Les phases latérales où l'équilibre des charges entre cations et anions n'est pas assuré. Au niveau des bordures on trouve des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH peuvent s'ioniser plus au moins selon le pH de la solution. Certains auteurs parle alors de charge dépendant du pH.

Dans la littérature deux types de modélisations des phénomènes d'interaction des ions en solution avec les argiles ont été relevés (Kraepiel, 1999). Le premier c'est le modèle de complexation de surface et le deuxième c'est le modèle d'échange d'ions.

Le modèle de complexation de surface : considère à la fois le mécanisme de complexation de surface et l'interaction électrostatique entre les ions et la surface chargée du matériau. Il explique la formation des couches plus ou moins structurées d'ions quand une particule solide est immergée dans une solution (Derjogouim et landaut, 1941) . En effet les ions adsorbés à la surface des particules solides peuvent diffuser légèrement et forme une double couche ionique.

La double couche est composée :

D'une couche compacte à proximité de la surface du solide constituée des ions de charge opposés à la surface de solide.

D'une couche diffuse au fur et à mesure de l'éloignement de la surface qui contient des contre-ions qui annulent progressivement la charge représentée par la couche compacte.

Le modèle d'échange d'ion considère des phénomènes macroscopiques. En effet, la phase solide présente dans un liquide développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont compensés par des charges de signe opposés apportés par les ions de la solution.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

II.1. Etude de l'adsorption du Cadmium sur l'argile

II.1.1. Protocoles expérimentaux

Les principales expériences déjà menées, dans le cadre d'ingénierat, sont la variation du temps de contact, la variation de la température, la variation du ratio liquide/solide et la variation du pH de la solution métallique.

Tous les essais ont été dupliqués pour une meilleure fiabilité des résultats et ont été réalisés au laboratoire de l'ENSSMAL en appliquant l'une des principales méthodes pour l'étude de l'adsorption, les essais en batch.

La quantification et le dosage de cadmium est faite par la Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) au Centre de Recherche Nucléaire de Bérine (CRNB).

Le tableau 5 résume les conditions expérimentales pour l'étude de chaque paramètre.

Tableau 5 : Conditions expérimentaux de l'étude d'adsorption du cadmium sur l'argile.

Condition expérimentales de l'étude de l'effet de temps de contact	
Les différents temps d'essais sont : 10min, 20min, 30min, 40min, 50min, 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 3h30, 4h, 4h30, 5h, 5h30, et 6h.	
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	5±0,5
Température (°C)	20±0,2
Condition expérimentales de l'étude des isothermes	
Ratio liquide/solide	1/10
Masse de l'argile/charbon (mg)	500
Concentration métallique initiale (mg/l)	30, 50, 70,100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450,500.
Volume de la solution (ml)	
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)	6
Condition expérimentales de l'influence de la masse d'argile et de pH	
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
Température (°C)	20±0,2
Masse de l'argile/charbon (mg)	50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 900 700, 800,1000 à pH=5 ±0,5
pH solution	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ±0,5 à un Ration solide/liquide de 1/10

II.2. Effet de la température et thermodynamique d'adsorption

II.2.1. Effet de la température

Parmi les facteurs du milieu aqueux qui influencent l'adsorption la température (T) est une variable majeure de fait qu'elle affecte la solubilité de l'adsorbat.

Pour étudier l'effet de la température en traçant Q_e (quantité adsorbée à l'équilibre) en fonction de la température. Tout en commençant les essais d'adsorption par la température la plus basse ce qui permet d'augmenter la capacité d'adsorption et d'optimiser les rendements de fixation.

Selon Larson et *al* (1995), la température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption. Une augmentation de température peut entraîner soit :

- Une augmentation de la quantité adsorbé qui peut-être expliquée par le fait que l'élévation de la température favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution (Larson, 1995) et l'augmentation de la mobilité des ions ce qui permet aux molécules adsorbées de pénétrer plus loin. (Guilland et *al.*, 1997 ; Chiffoleau et *al.*, 2003).
 - La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces adsorptives entre les sites actifs sur l'adsorbant et l'adsorbat. (Chiffoleau, 1999).

II.2.2. La thermodynamique d'adsorption

L'étude thermodynamique s'effectue par le calcul des grandeurs thermodynamiques de système considéré à partir de l'aspect microscopique ou moléculaire, c'est-à-dire des données expérimentales et théoriques sur les particules individuelles qui constituent le système.

L'étude des propriétés thermodynamiques d'un système est très importante car elle permet d'expliquer des aspects fondamentaux comme par exemple décrire les réactions chimiques ou les transformations de la matière, prédire le sens d'une réaction ou prévoir la stabilité d'un système (Ramash, 2005)

Le phénomène de l'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique (Ramash, 2005) et la mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface et elle atteint un minimum à une certaine distance de la surface près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle, caractérisé par l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0). Elle est associée au deuxième principe de la thermodynamique, (principe de l'évolution des systèmes physico chimiques) .En effet et de façon générale une variation ou transformation d'un système

s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs . Cette variation qualifie la spontanéité de la réaction, elle indique une adsorption spontanée lorsqu'elle est négative ($\Delta G^0 < 0$), et non spontanée lorsqu'elle est positive ($\Delta G > 0$) ; (Bilge et al, 2009 ; Aytas et al 2009).

Une réaction spontanée est une réaction sans action d'agent extérieur (pas nécessairement rapide) et devrait minimiser une certaine énergie.

L'énergie libre de Gibbs est composée de deux termes l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0).

$$\Delta G^0 \text{ (KJ/mol)} = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \dots\dots\dots(01).$$

L'enthalpie (ΔH^0) : Exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante et représente la quantité de chaleur dégagée lors de l'adsorption d'une molécule.

L'enthalpie est un paramètre essentiel de premier principe de la thermodynamique .Il qualifie la nature de la réaction.

En effet il indique une nature endothermique de la réaction pour les valeurs positives ($\Delta H^0 > 0$) et une nature exothermique pour les valeurs négatives ($\Delta H^0 < 0$). (Ramesh et al, 2005 ; ; Aytasse et al 2007 Bilge et al, 2009).

Le type d'adsorption et la variation d'enthalpie

De façon générale, l'enthalpie de la physisorption est beaucoup moins importante que celle de la chimisorption (20kJ/mol et 200kJ/mol respectivement) a l'exception de quelques cas, la chimisorption est exothermique. Si la valeur de l'enthalpie est petite (-25 kJ/mol), c'est une physisorption alors que si elle est plus petite que (-40kJ /mol) c'est une chimisorption(Kelesoglo,2007).

Tableau 6: es énergies de liaison des différents mécanismes d'adsorption (Kelesoglo, 2007).

Interaction adsorbant adsorbant	Enthalpie en kJ/mol		Type d'adsorption
	$-\Delta H$	$+\Delta H$	
Liaison électrostatique	>40	>200	Chimisorption
Interaction de dispersion et liaisons hydrogènes	8-40	-	Physisorption
Interaction dipôle-dipôle	<8	<20	Physisorption

Une réaction exothermique : réaction qui dégage de l'énergie.

Une réaction endothermique : réaction qui adsorbe de l'énergie.

L'entropie (ΔS^0) : est un paramètre essentiel du deuxième principe de la thermodynamique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. Elle mesure donc, le degré de désordre d'un système au niveau microscopique (Lorenceanu et Restagno, 2003). En effet, plus sa valeur est grande est positive, plus le désordre est important, plus sa valeur est petite et négative, moins le désordre est conséquent, et plus c'est favorable pour la réaction d'adsorption, (Ramesh et al., 2005 ; Aytasse et al., 2007 ; Hutaf, 2007 ; Bilge et al., 2009).

En fait, l'évolution d'un système sera un compromis entre :

- la stabilité qu'il acquiert. Exothermicité
- la répartition statistique des molécules. Désordre ou Entropie

Donc :

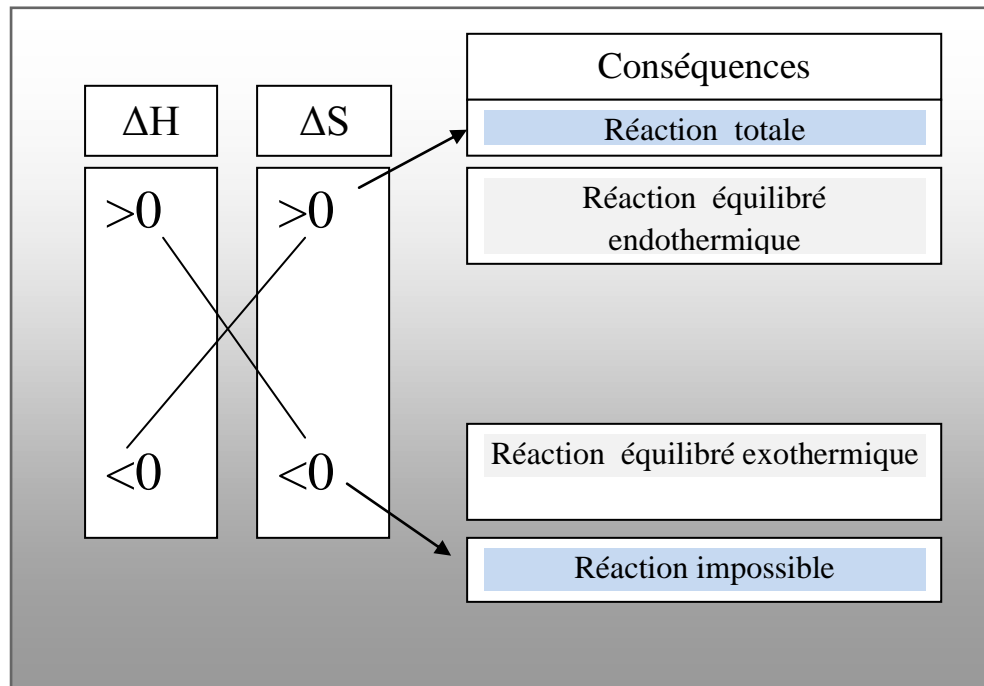


Figure 3: Conséquence de la variation ΔH^0 et de ΔS^0

Il est à noter que le système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétiquement plus bas (in Khan et al., 1995).

La relation thermodynamique (01) associée à la relation de Van't Hoff (in Khan et al., 1995)

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_d) \dots \dots \dots (02)$$

R : la constante des gaz parfaits 8,3145 J/mol

T : la température absolue en Kelvin K.

K_d : est une constante d'équilibre standard qui caractérise l'adsorption

nous permet d'aboutir à l'équation d'Ering (in Laider et Meiser, 1999).

$$\ln K_d = ((\Delta S_a^0)/R) - ((\Delta H_a^0)/RT) \dots \dots \dots (03)$$

Les paramètres thermodynamiques peuvent être déterminés en utilisant la constante d'équilibre (Coefficient de distribution) qui dépend de la température. Il représente la variation du partage liquide-solide d'un élément en fonction de sa concentration totale dans un système maintenu constant (Muller, 2006).

$$K_d = (Q_e/C_e) \dots \dots \dots (04)$$

Q_e : la quantité adsorbée par masse de l'adsorbant (mg/g).

C_e : la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/l).

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH° (pente de la droite) et de ΔS° (ordonnée à l'origine).

Chapitre 3

Résultats et discussions

La connaissance des caractéristiques de l'argile est nécessaire pour contribuer à la compréhension de phénomène d'adsorption. Les paramètres visés par cette étude sont les paramètres physico-chimiques et les paramètres physiques.

Le tableau 7 représente quelques unes des caractéristiques les plus importantes.

Tableau7 : Caractérisation de l'argile.

Caractérisation physico-chimiques	
Humidité (%)	1,298%
Matière sèche (%)	98,701%
Matière organique (%)	5,55%
Cendres (%)	94,45%
Le pH	8,67%
Le gonflement	89,33%
La caractérisation physique	
Densité apparente (g/cm ³)	0,996%
Densité réelle (g/cm ³)	2,569 g/cm ³
Volume poreux totale (V.P.T) (cm ³ /g)	1,004 cm ³ /g
Porosité%	13,445%
La diffraction aux rayons X	Quartz et la Calcite(impuretés). La montmorillonite , la kaolinite, goethite.

III.2. Etude de l'adsorption du cadmium sur l'argile

III.2.1. Cinétique d'adsorption

Les résultats obtenus pour l'évaluation des rendements de fixation (F%) de cadmium en fonction de temps à 20 C⁰ apparaissent sur la figure(04).

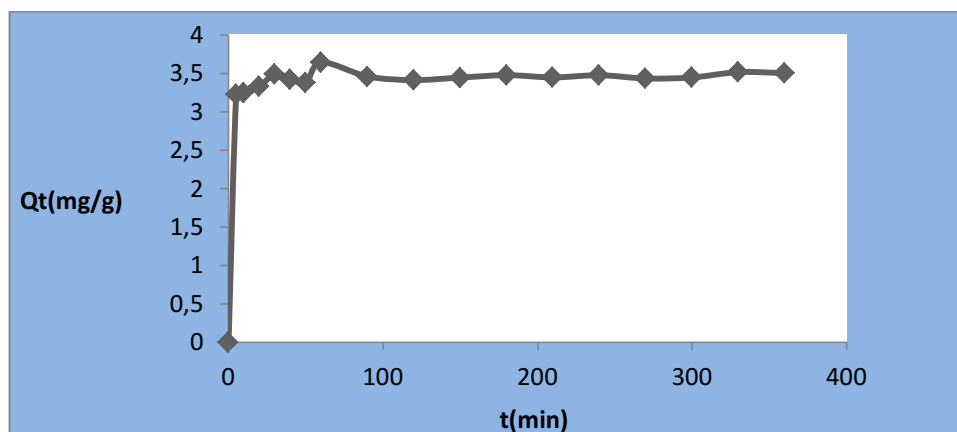


Figure 4 : Cinétique d'élimination de Cd²⁺ sur l'argile verte.

L'examen des résultats obtenus permet de déduire que la fixation du cadmium sur l'argile est très rapide. Le temps d'équilibre est d'environ 30 minutes avec un rendement de fixation de 95,559 % correspond aux maximum d'efficacité de l'adsorption du cadmium et donc au minimum des teneurs en cadmium résiduel.

Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le modèle cinétique le plus représentatif et qui décrit le mieux le phénomène étudié est celui du pseudo- second ordre de type 01 avec un coefficient de corrélation le plus élevé et de NSD (Normalisation Standard Deviation) et de ARE (Average Relative Error) les plus faible voir tableau 8.

Tableau 8: Résultats de calcul des coefficients de corrélation (R²), des pourcentages de déviation et des équations linéaires pour le modèle de Pseudo second ordre de type 1 appliqué à la modélisation de la cinétique d'adsorption du Cd sur l'argile.

Adsorbant	Modèle	Elément métallique	R ²	NSD	ARE
L'Argile	pseudo second-ordre	Cd ²⁺	0,9998	3,468	1,704

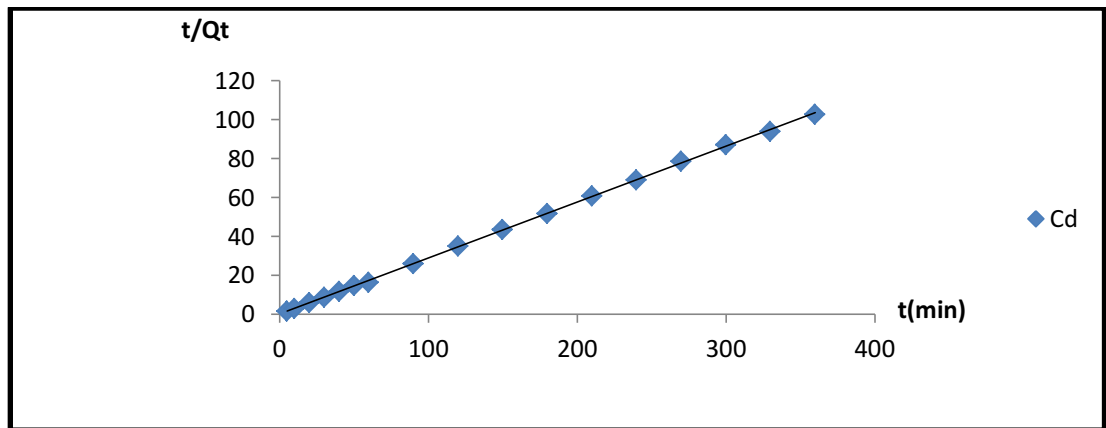


Figure 5: Représentation graphique du modèle de pseudo- Second ordre de type 01. Modélisation de la cinétique d'adsorption d'argile.

Les résultats de calcul des paramètres du modèle de pseudo-second ordre de type 1 sont présentés dans le tableau 9 :

Tableau9: Résultats de calcul des paramètres du modèle de pseudo second ordre de type.

Adsorbant	Pseudo première-ordre type 01				
	K_{2p} (mg/g.min)	Q_e (mg/g)	H (mg/g/min)	R_w	t_{ref} (min)
Argile	54,735	3,487	665,480	1,455	360

K_{2p} : Constante cinétique de pseudo second ordre (mg/g/min). Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g). H :Vitesse initiale d'adsorption (mg/g/min).

R_w : Facteur d'approche à l'équilibre. t_{ref} : La plus grande durée basée sur les expériences de la cinétique (min).

II.2.3. Isothermes d'adsorption

Les variations de la température peuvent influencer significativement le phénomène d'adsorption.

II.2.3.1. Effet de la température

La relation entre la quantité du cadmium adsorbée par unité de masse de l'argile à des températures différentes 20 ° C, 30 ° C, 40° C, 50 ° C est représentée dans la figure 6.

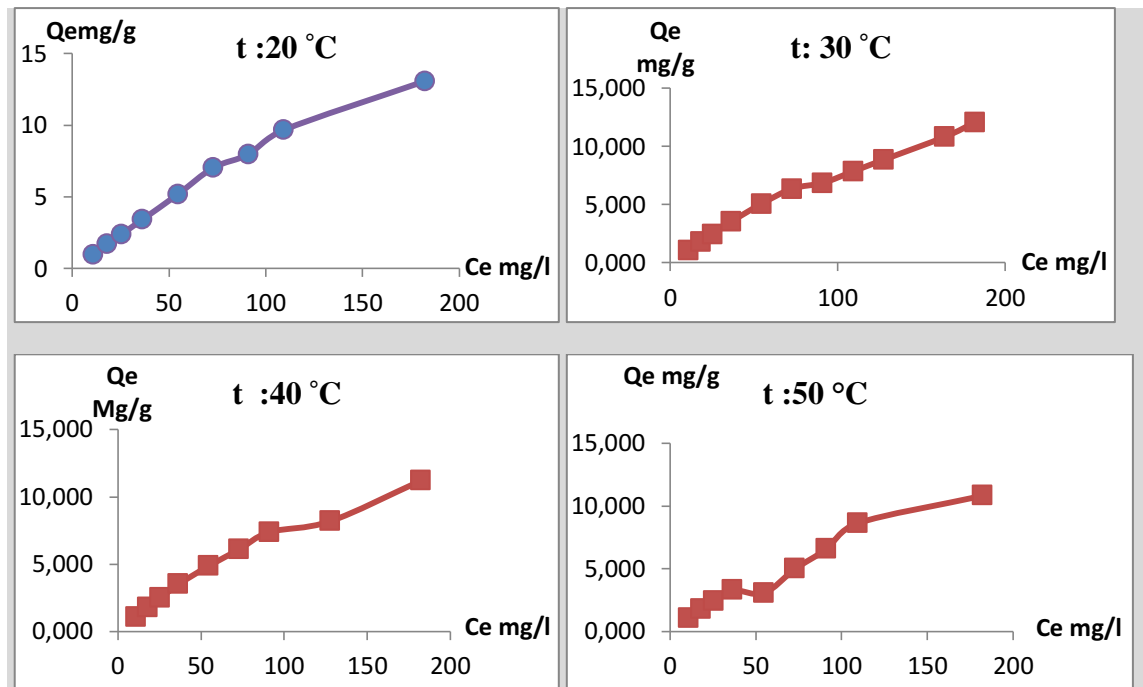


Figure 6: Isotherme d'adsorption du Cd sur l'argile à 20° C, 30° C, 40° C et 50° C.

L'analyse des résultats permet de constater que la capacité maximale d'adsorption est marquée à 20 °C qui représente la température favorable pour l'élimination de polluant métallique.

Tableau10 : Les équations linéaires et les coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption de l'argile.

	Isotherme 20	Isotherme 30	Isotherme 40	Isotherme 50
Argile	Equation linéaire Y= 0.0729x + 0.841 R ² =0.9719	Equation linéaire Y=0.0616x +1.0709 R ² = 0.9852	Equation linéaire Y= 0.0579x + 1.1947 R ² =0.9679	Equation linéaire Y= 0.0593x +0.7697 R ² = 0.9565

L'allure des isothermes d'après la classification de Gill et *al* (1947) correspond à l'isothermes de type H (sous groupe 03, sans plateau de saturation).

Voir la figure suivante 7

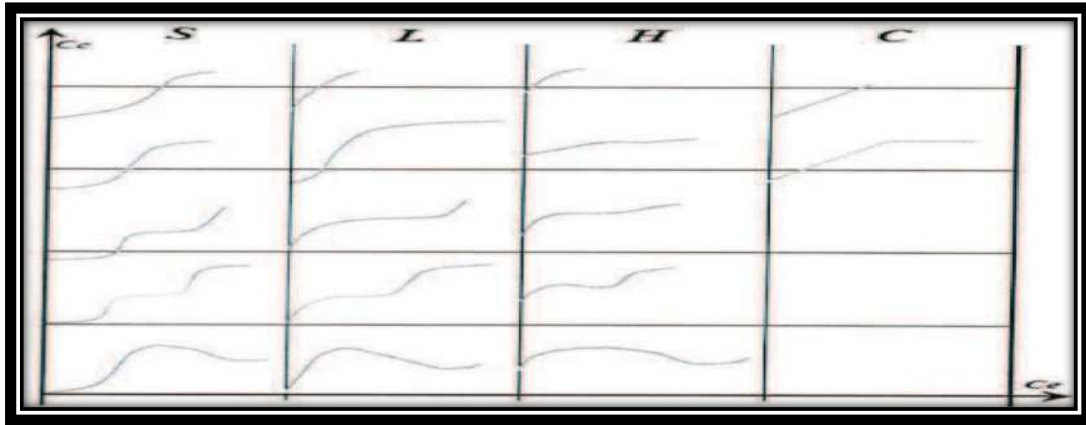


Figure 7: Classifications des isothermes d'après Slasli, 2002.

La modélisation des isothermes d'adsorption :

L'exploitation des résultats obtenus montrent que les modèles les plus adéquats sont le modèle de Freundlich et Temkin avec les R^2 les plus élevés et les pourcentages de déviation d'erreurs les plus faibles.

Les figures 8, 9, 10 et 11 représentent le modèle adéquat pour chaque température.

Les diverses constantes déduites de l'application des formes linéarisées des lois de Temkin et de Freundlich sont regroupées dans les tableaux 11,12

Tableau 11 : Paramètres du modèle de Temkin.

Isothermes	Temkin	
	Q_m (mg/g)	K_T (L/g)
20 °C	2,968	1,539

Q_m : Capacité maximale d'adsorption , K_T : Constante de Temkin.

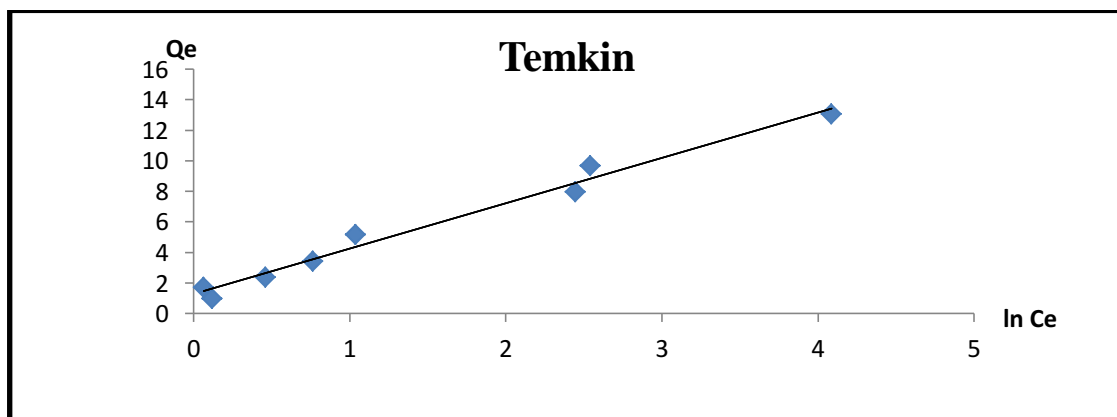


Figure 8 : Représentation graphique du modèle de Temkin à 20 °C.

Tableau12 : Paramètres du modèle de Freundlich.

	Freundlich	
	K_f (mg/g)	$1/n$
30 °C	2,591	0,3489
40 °C	2,862	0,304
50 °C	1,981	0,3903

K_f : constante de Freundlich, $1/n$: Exposante de Freundlich.

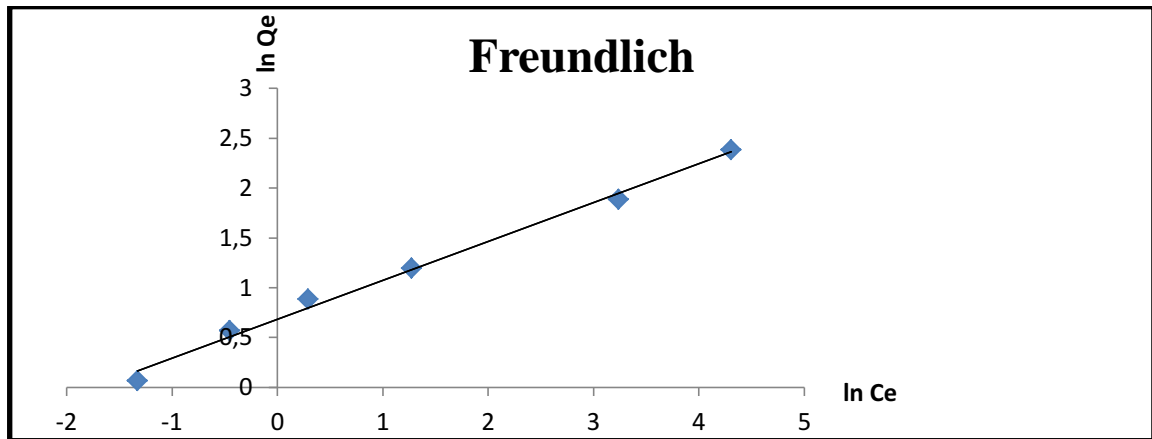


Figure 9 : Représentation graphique du modèle de Freundlich 30 à °C.

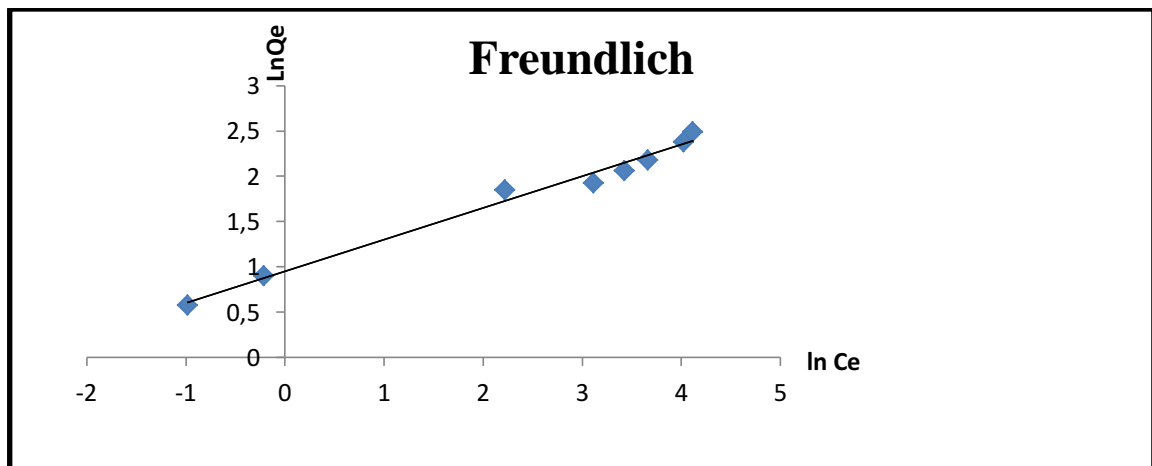


Figure10 : Représentation graphique du modèle de Freundlich à 40 °C.

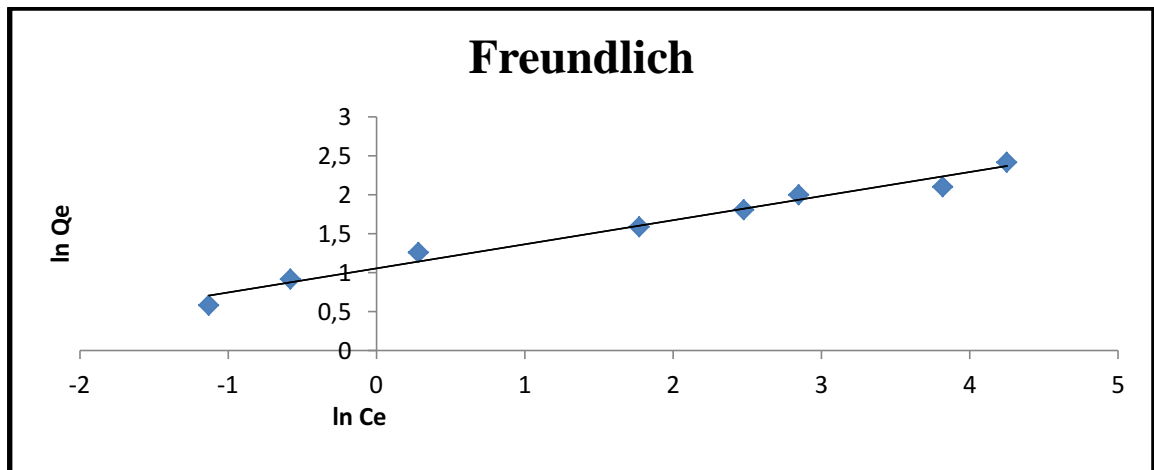


Figure11: Représentation graphique du modèle de Freundlich à 50°C.

II.2.3. Influence de la quantité de l'argile sur la rétention du cadmium

L'influence de ce paramètre est suivie pour une teneur initiale constante en cadmium et pour des doses variables de l'argile.

Les résultats obtenus apparaissent sur les figures montrent respectivement l'évolution de l'élimination du Cd⁺² en fonction de la masse de l'argile et le rendement de fixation de ce composé.

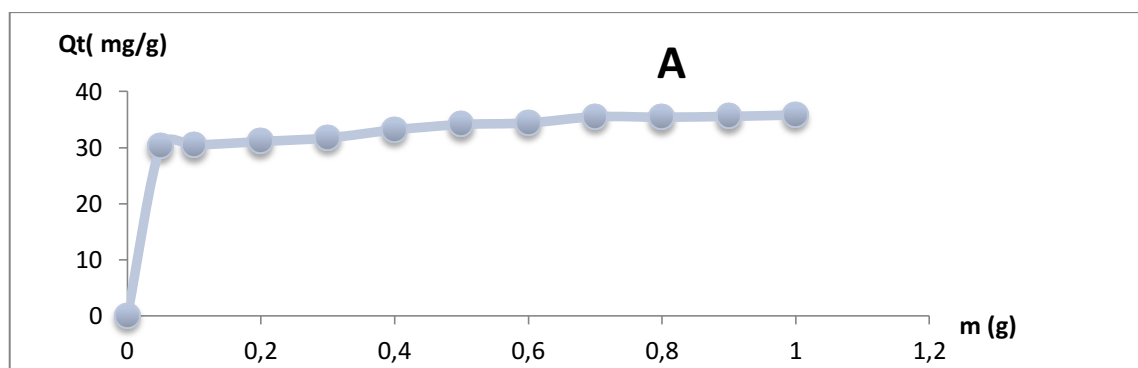


Figure12 : Quantités du cadmium éliminées pour des doses variable en argile.

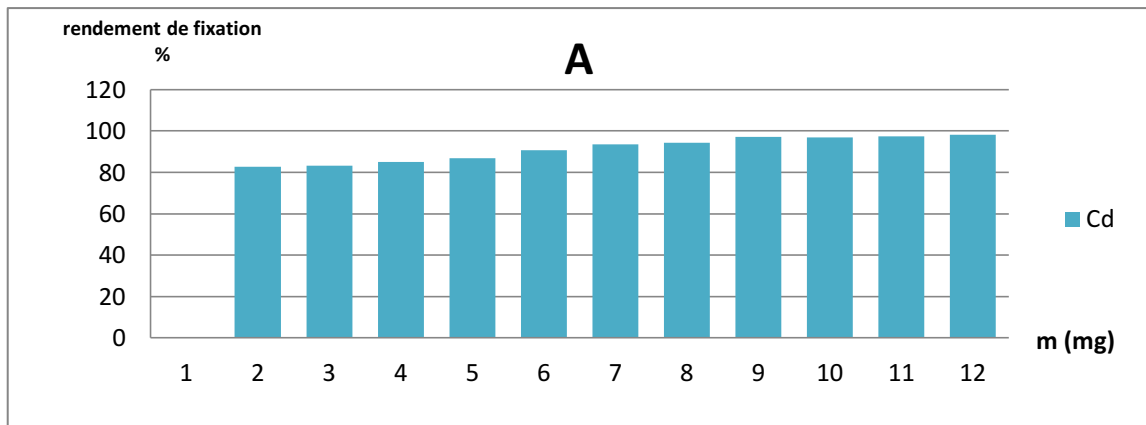


Figure13: Histogramme représentant l'évolution des rendements de fixation du Cadmium en fonction de la variation de quantité d'argile.

D'après l'histogramme les rendements varient de 82,8% à 98,1%.

Le rendement de fixation à un ratio solide liquide égale 1/10 est de 95,558% .

A partir de ratio 1/14 l'écart entre les rendements commence à s'amoinrir et se stabilise autour de 0,2 %.

Il apparait 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.

Une variation de la masse des adsorbants dans la fourchette de 50 mg à 1 g entraîne une diminution de la concentration résiduelle du Cd^{2+} . Dans le cas de l'argile elle décroît d'une concentration de 36,509mg/l de Cadmium initial dans la solution à 6,27 mg/L pour 50 mg d'argile et à 0,689 mg/l pour 1g d'argile.

II.2.4. Influence de la concentration initiale sur la rétention

L'étude de ce paramètre est ressentie au niveau de la concentration de saturation.

La figure 14 présente l'évaluation de quantités adsorbées du Cd sur l'argile.

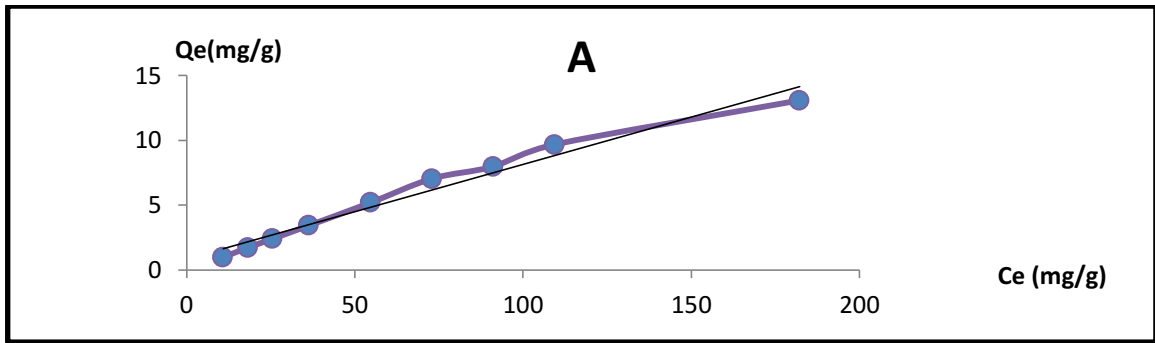


Figure 14 : Evaluation des quantités adsorbé du Cd^{2+} sur l'argile en fonction de la concentration métallique initiale à 20°C.

Les résultats obtenus montrent une corrélation entre la quantité adsorbée et la concentration initiale de cadmium dans la gamme des concentrations utilisées et que la saturation n'est pas atteinte.

II. 2.5. Influence du pH sur la rétention du cadmium

Le pH peut représenter un paramètre fondamental dans la fixation du Cadmium sur l'argile.

D'après la figure 15 qui représente la variation des quantités adsorbées en fonction de pH on constate que la quantité de cadmium adsorbée sur l'argile croît avec la diminution graduelle de l'acidité puisqu' elle passe de 3mg/g à 3,55mg/g soit une différence de rendement de 15%, l'adsorption est minimale à pH acide, s'améliore à chaque fois que le pH croît (fig 16). Les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique, il n'y a pas de signe de précipitation des hydroxydes de Cadmium.

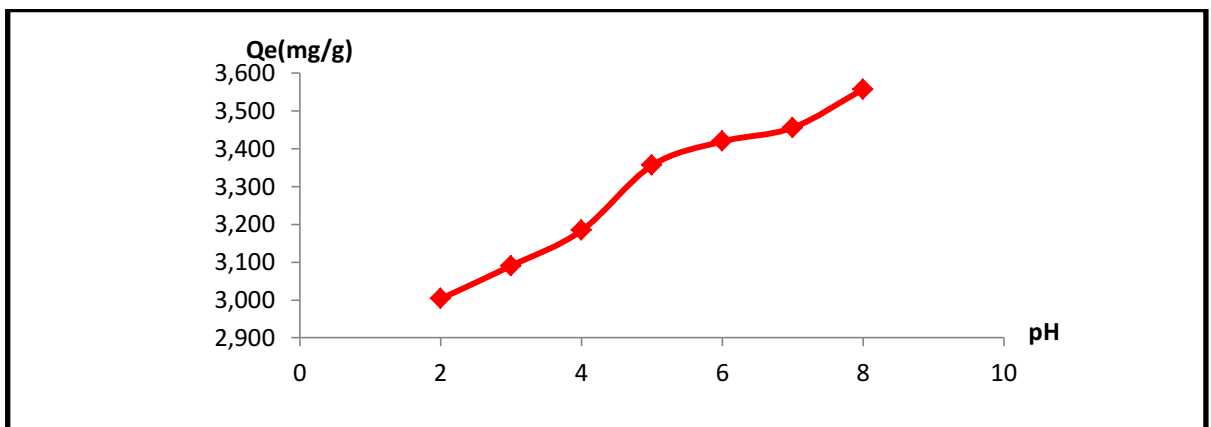


Figure15: Evaluation de la capacité d'adsorption du Cd^{2+} sur l'argile en fonction du pH des solutions utilisées.

II.3. Etude thermodynamique

Pour quantifier l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption et qualifier ce processus, le calcul des paramètres thermodynamique est indispensable. En effet selon Baker (2009), les paramètres thermodynamiques peuvent évaluer l'orientation et la faisabilité des réactions physico-chimiques d'adsorption.

Afin de mettre en évidence l'aspect thermodynamique, nous avons calculé pour quatre concentrations différentes de la solution polluante (30mg/l, 50mg/l, 100mg/l, 200mg/L, 300mg/l et 500mg/l) le coefficient de distribution K_d qui va nous permettre d'obtenir l'énergie libre de Gibbs ΔG° (kJ/mol), l'enthalpie d'adsorption ΔH° (kJ/mol) et l'entropie d'adsorption ΔS° (kJ/mol/K) grâce au tracé des droites de $\ln(k_d) = f(1/T)$.

Les résultats de calcul des coefficients de distribution pour les différentes concentrations de cadmium, de l'enthalpie libre de Gibbs et de ΔS° et ΔH° obtenues à partir des droites de régression, sont regroupés dans les tableaux, 13, 14, 15, 16, 17, 18.

Tableau 13 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à 30 mg/l.

T(K)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/l)	K_d (l/g)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔH° (J/mol/K)
239,15	1,127	0,980	0,870	0,340	139,027	440.408
303,15	0,387	1,054	2,724	-2,525		
313,15	0,248	1,068	4,306	-3,801		
323,25	0,265	1,067	4,026	-3,742		

Tableau 14: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à 50 mg/l.

T(K)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/l)	K_d (l/g)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔH° (J/mol/K)
239,15	1,0654	1,716	1,611	-1,162	58,097	14,830
303,15	0,3745	1,786	4,769	-3,937		
313,15	0,324	1,791	5,527	-4,451		
323,25	0,636	1,759	2,765	-2,733		

Tableau 15: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à 100 mg/l.

T(K)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/l)	K _d (l/g)	ΔG ⁰ (kJ/mol)	ΔS ⁰ (J/mol)	ΔH ⁰ (J/mol/K)
239,15	2,15	3,43	1,595	-1,138	-39,393	-13,736
303,15	1,097	3,535	3,222	-2,949		
313,15	1,331	3,512	2,639	-2,526		
323,25	3,583	3,287	0,918	0,231		

Tableau 16: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à 200 mg/l.

T(K)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/l)	K _d (l/g)	ΔG ⁰ (kJ/mol)	ΔS ⁰ (J/mol)	ΔH ⁰ (J/mol/K)
239,15	2,58	7,034	2,726	-2,444	-207,933	-63,003
303,15	9,23	6,863	0,744	0,747		
313,15	11,94	6,098	0,511	1,749		
323,25	23,06	4,986	0,216	1,115		

Tableau 17: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à 300 mg/l.

T(K)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/l)	K _d (l/g)	ΔG ⁰ (kJ/mol)	ΔS ⁰ (J/mol)	ΔH ⁰ (J/mol/K)
239,15	12,7	9,661	0,761	0,665	-6,633	-17,842
303,15	30,76	7,862	0,256	3,438		
313,15	31,495	7,789	0,247	3,368		
323,25	23,1	8,629	0,374	2,646		

Tableau 18: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium à 500 mg/l.

T(K)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/l)	K _d (l/g)	ΔG ⁰ (kJ/mol)	ΔS ⁰ (J/mol)	ΔH ⁰ (J/mol/K)
239,15	51,5	13,08	0,258	3,340	-6,214	-148,035
303,15	61,4	12,09	0,197	4,096		
313,15	70,2	11,21	0,160	4,776		
323,25	74,1	10,82	0,146	5,169		

Les paramètres thermodynamiques déterminés dans ce cas correspondent aux paramètres standards de la thermodynamique et non pas aux paramètres totaux.

D'après les résultats obtenus nous pouvons constater :

- Une diminution de la valeur de ΔG^0 avec l'augmentation de la température de 20 °C à 50 °C pour les faibles concentrations (30mg/l, 50 mg/l), et cela peut être attribué à la taille des pores et/ou l'activation de la surface de l'adsorbant (Saha *et al.*, 2007 ; Baker, 2009).
- Une diminution de la valeur de ΔG^0 avec l'augmentation de la température de 20 °C à 40 °C pour la concentration de 100mg/l, avec une augmentation de cette valeur à 50 °C est ce la peut être due aux interactions spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- Une augmentation de la valeur de ΔG^0 avec l'augmentation de la température de 20 °C à 50 °C pour les concentrations élevées (200mg/l, 300mg/l et 500mg/l).
- Les valeurs ΔG^0 sont soit négatives ou positives selon la température et la concentration initiale de l'adsorbat, donc l'adsorption de cadmium sur l'argile peut être spontanée ou non spontanée.
- Les valeurs positives de ΔS^0 et de ΔH^0 aux concentrations faibles (30 mg/l et 50 mg/l) indiquent l'augmentation de désordre de système et la nature endothermique de la réaction.
- Les valeurs négatives de ΔS^0 aux concentrations élevées (100mg/l, 200mg/l, 300 mg/l et 500 mg/l) confirment la diminution de l'aspect aléatoire (le désordre) du système en indiquant une réaction favorable pour l'adsorption (Khani *et al.*, 2008). Ces chiffres s'accordent avec le fait que la mobilité des molécules de l'adsorbat sur l'adsorbant devienne plus restreinte et comparable avec celle des cations présents dans la solution contaminant (Sharma, 2008).
- Aux concentrations élevées les valeurs de ΔH^0 sont négatives se qui indique la nature exothermique de la réaction. Elles sont aux dessous des énergies correspondantes aux réactions de chimie-sorption (ΔH^0 généralement >40KJ/mol), ce qui suggère que les sorptions physiques telles que les interactions de dispersion et des liaisons hydrogènes accompagnent la plupart des réactions et que l'adsorption se fait en multicouche. (Ozdes *et al.*, 2008).

En considérant les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus par différents auteurs de l'adsorption des cations sur une argile brute, non traitée, comme c'est le cas pour notre matrice adsorbante, nous avons établi le tableau ci-après, évaluant ces paramètres expérimentés.

Tableau19 : Les paramètres thermodynamique de la rétention du cadmium sur une argile brute.

Matrice	polluant	T (K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol/K)	Ref
Argile brute	Cd ²⁺	293,15	-4,689	-8,715	-23,849	Présente étude
		303,15	-3,363			
		313,15	-2,172			
		323,15	-0,870			
bentonite	Cd ²⁺	303,15	-3,20	-9,24	-22,9	Ozdes et al., 2008
		313,15	-3			
		323,15	-2,94			
illite	Cd ²⁺	303,15	-16,3	-19,6	-11,2	Bentoamie et al., 2006
		313,15	-16,1			
		323,15	-16			
illite	Pb ²⁺	303,15 313,15 323,15	-3,20	-9,24	/	Sharma, 2008

III.3.1. Etude de l'enthalpie libre

La figure 16 montre l'évolution de ΔG^0 en fonction des concentrations initiales à différentes températures.

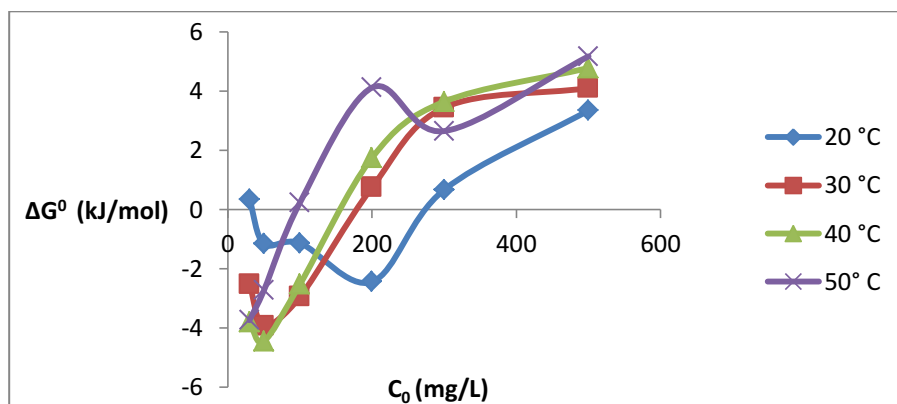


Figure16 : Variation de l'enthalpie libre ΔG^0 (KJ/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 :30, 50, 100,200, 300,500 (mg/L) pour les quatre températures (C^0) :20, 30, 40, 50.

Expérimentalement d'après les résultats de ΔG° obtenus dans les tableaux précédents :

- L'adsorption est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) pour la gamme de concentration allant de 30mg/l à 100 mg/l et non spontanée ($\Delta G^\circ > 0$) pour la fourchette des concentrations élevées (200mg/l, 300 mg/l et 500 mg/l) à 30 °C et à 40 °C.
- A 20 °C, la réaction est spontanée sur les concentrations de 50 mg/l, 100mg/l et 200mg où on obtient un $\Delta G^\circ < 0$. A faible concentration (30mg/l) et aux concentrations élevées (300mg/l et 500mg/l) les valeurs ΔG° sont positives de ce qui nous fait dire que la réaction est non spontanée
- A 50°C, on observe une non-spontanéité de la réaction sur les concentrations allant de 100 mg/l à 500 mg/l, et une spontanéité à 30 mg/l et 50mg/l.

La figure 16 montre nettement l'augmentation de la valeur de ΔG° (KJ/mol) avec la température et la proportionnalité entre l'augmentation de l'enthalpie libre ΔG° (KJ/mol) et l'élévation de la concentration initial du cadmium (C_0 mg/L).

Selon Benaissa (2002), Une réaction est beaucoup plus spontanée aux faibles ΔG° et aux faibles concentrations de solution polluante. Donc selon les résultats obtenus l'adsorption du cadmium sur l'argile est plus spontanée aux faibles concentrations et le degré de spontanéité diminue avec l'augmentation de la température de 20 °C à 40 °C. Cela peut s'expliquer par les interactions spécifiques entre le métal et sa matrice (Christianal *et al.*, 2009).

L'enthalpie libre ΔG° est positive pour les concentrations élevées à différentes températures 20 °C, 30 °C, 40 °C et 50 °C. Ceci indique l'adsorption non spontanée du cadmium sur l'argile dans ces conditions.

En effet, Ozdes *et al.*, (2011), Sharma *et al.*, (2008), Gupta *et al.*, (2008) et Baker *et al.*, (2009) trouvent des ΔG° négatives lors de l'étude de l'adsorption du cadmium sur l'illite, une argile brute, une montmorillonite et des minéraux silicatés, mais cela ne confirme pas que l'adsorption de cadmium sur les argiles ou d'autres adsorbants est toujours spontanée car Olu- Owolabi, Unuabonal (2008) trouvent pour des températures différentes, des valeurs de ΔG° positives, donc une adsorption non spontanée.

III.3.2. Etude de l'enthalpie

Selon le tableau(20), et la figure(17) qui représentent l'évolution de l'enthalpie en fonction de la concentration initiale ; on remarque que :

- Les valeurs de ΔH^0 obtenues sont positive pour les faibles concentrations donc l'adsorption est endothermique et se fait en multicouches.
- Aux concentrations élevées les valeurs de ΔH^0 sont toutes négatives ce qui prouve la nature exothermique du phénomène d'adsorption étudiée quand la concentration de cadmium dépasse 100 mg/l.
- l'adsorption de cadmium sur l'argile est de type physique car les valeurs de ΔH^0 sont inférieures à 80kJ/mol.
- les valeurs de ΔH^0 diminuent brutalement d'une valeur positive ($\Delta H^0 = 40,408$ kJ/mol) à 30 mg/L à une valeur négative à 200mg/L ($\Delta H^0 = -63,033$) pour augmenter à 300 mg/l et diminuer au de la de cet concentration .

Ceci peut avoir une explication au niveau des sites actifs, en effet aux faibles concentrations les sites actifs les plus énergétiques vont interagir brutalement avec les ions métalliques impliquant des énergies d'interaction élevé donc un dégagement de chaleur relativement important suite à la formation de liaisons. (Saha et *al.*, 2007 ; khalili et *al.*, 2003). Aux grandes concentrations, on marque que les valeurs de l'enthalpie diminuent encore et que le palier est absent est ce la est probablement due au fait que la chaleur absorbée lors de la réaction d'adsorption ne devient pas constante et uniforme au niveau des sites d'adsorption, car ces sites ne son pas saturés (Baker,2009). En, l'étude de l'influence de la concentration métallique initiale sur l'adsorption de cadmium sur l'argile prouve la non saturation des sites d'adsorption.

Gupta et Sharma, (2002) in Ramesh et *al.*, (2005) trouvent aussi des valeurs d'enthalpie négative avec un $\Delta H^0 = -85,94$ KJ/mol sur l'adsorption du Cd^{+2} sur des boues rouges. Les mêmes résultats sont obtenus par Ozdo, (2011) et Bentoami, (2012) voir tableau 16. Cependant plusieurs chercheurs trouvent que le phénomène d'adsorption du cadmium sur les argiles est endothermique avec des valeurs de ΔH^0 négatives. (Baker, 2009 : $\Delta H^0 = 45,7981$ KJ/mol.)

Tableau 20: Valeurs d'enthalpies pour différentes concentrations de la solution polluante.

La concentration initiale (mg/L)	L'enthalpie ΔH^0 (kJ/mol).
30	40,408
50	14,830
100	-13,736
200	-63,033
300	-17,842
500	-148,035

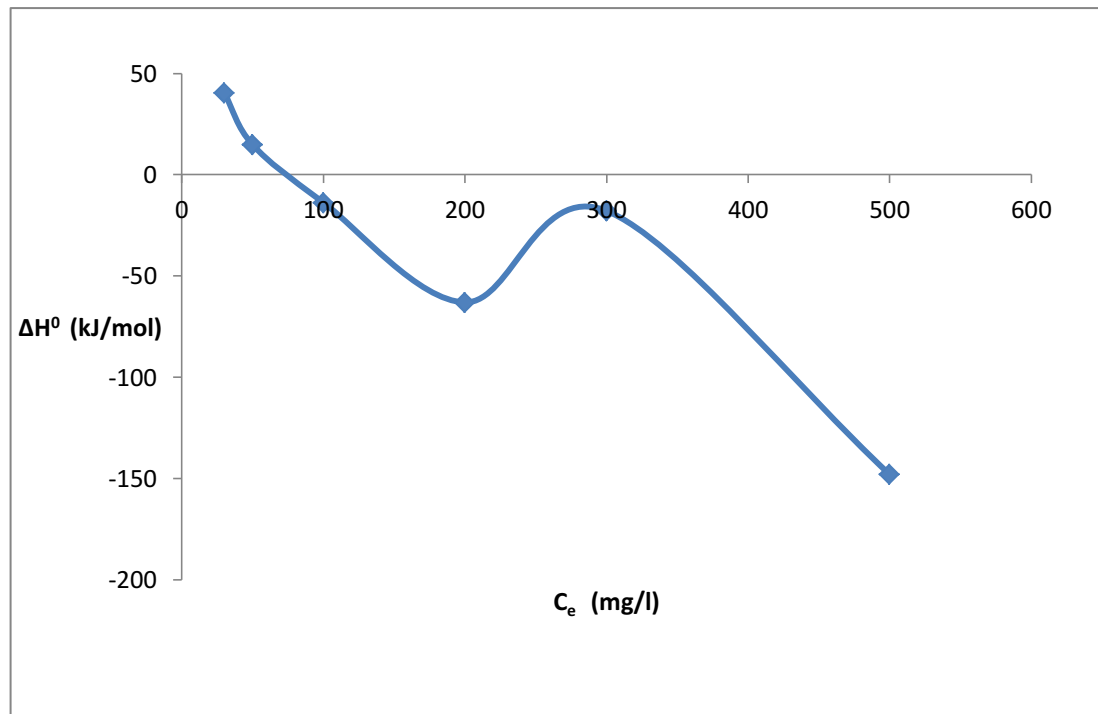


Figure 17 : Variation de l'enthalpie ΔH° (J/mol) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/L) : 30, 50, 100, 200, 300 et 500 mg/L pour les quatre températures (C°) : 20, 30, 40, 50.

III.3.3 .Etude de l'entropie

Les valeurs de ΔS° représentés sur le tableau sont positives uniquement pour deux concentrations (30 mg/l et 50mg/l) ce qui indique que le désordre de système est important. Par contre, ces valeurs sont négatives, (à partir de 100 mg/l) ce qui nous permet de conclure que le désordre est moins conséquent et que la réaction d'adsorption est favorable. Ozdes (2011) et Bentoamie, (2006) trouvent les mêmes résultats (Voir tab.20). Cependant Baker 2009 trouve une valeur de ΔS° positive ($\Delta S^\circ = 228,4637$ J/mol) ce qui signifie que le désordre peut être important lors de l'adsorption du Cd sur l'argile.

D'après la figure(18) qui présentent la corrélation entre l'entropie et la concentration initiale en constate :

- Entre 30 et 200 mg/l : Une diminution de l'entropie due probablement à la forte perturbation de système
- Aux concentrations (300 et 500 mg/l) élevés un plateau est formé avec de légère diminution de l'entropie alors le système à tendance à gagner un ordre et ce ci est lié probablement à la fixation de cadmium par les sites actifs. (Saha et al, 2007).

Tableau 21 : Valeurs des entropies pour différentes concentrations de la solution polluante.

La concentration initiale en mg/L	L'entropie en ΔS^0 (J/mol/K).
30	139,026
50	58,096
100	-39,393
200	-207,933
300	-6,633
500	-6,214

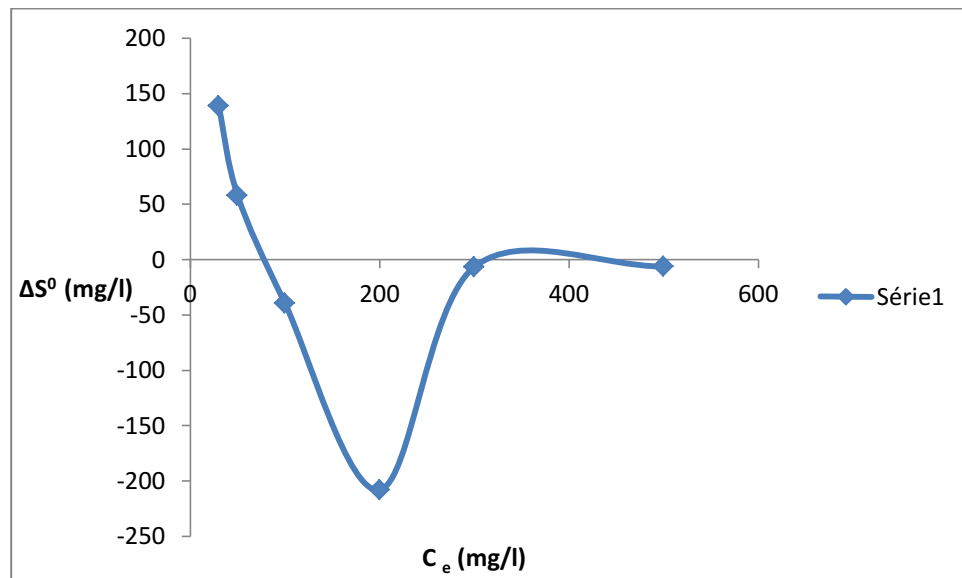


Figure 18 : Variation de l'entropie ΔS^0 (J/mol/k) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/L) : 30, 50, 100, 200, 300, 500 pour les quatre températures (C^0) : 20, 30, 40, 50.

On conclusion, on peut dire que l'adsorption du Cd^{+2} sur notre argile est de type physique avec toutes les conséquences qui découlent :

- L'adsorption est plus ou moins parfaite ;
- L'énergie d'activation est non appréciable ;
- Une modification significative de la structure moléculaire ;
- Cinétique très rapide (confirmé par le temps d'équilibre 30minutes).

Elle est spontanée ou non, exothermique ou endothermique suivant la concentration initiale du cadmium et la température, avec un degré de désordre variable.

Le tableau 22 représente une différence entre notre présente étude et celle d'une étude expérimentale faite dans le cadre de ce master sur le même contaminant

(Cd²⁺) mais sur une autre matrice qui est un charbon actif commercial. Ces résultats nous ont permis de déduire que l'adsorption du cadmium diffère selon les matrices.

Tableau 22 : Comparaison des résultats thermodynamiques de l'adsorption sur les deux matrices.

Matrice	polluant	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol/k⁻¹)	Type d'adsorption
CAG	Cd ²⁺	Non spontanée	exothermique	Désordre moindre	chimisorption
Argile brute	Cd ²⁺	Spontanée, Non spontanée	Exothermique Ou endothermique	Désordre variable	physiosorption

Conclusion

Conclusion

Cette présente étude avait pour objectif principal la détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption qui présentent les paramètres essentiels pour l'évaluation de la température qui permet la compréhension ultime du comportement de l'argile vis-à-vis du cadmium. Il a mis en exergue cet aspect afin de qualifier le phénomène de sorption, de mieux comprendre les réactions qui régissent ce mécanisme et de fournir des perspectives afin de pouvoir optimiser les mécanismes d'adsorption.

Ce travail qui s'est déroulé en trois étapes successives qui consiste en une étude bibliographique, suivi d'un chapitre matériel, méthode et enfin résultats et discussions où en une mise à profit des résultats obtenus lors de notre précédente étude plus précisément les isothermes d'adsorption et l'influence de la température afin d'effectuer un bilan de l'étude thermodynamique.

La détermination des paramètres thermodynamiques, l'enthalpie libre de Gibbs, l'enthalpie et l'entropie à partir du tracé de $\ln K_d$ (coefficient de distribution) en fonction de l'inverse de température ($1/T$), nous a permis de quantifier les échanges d'énergies opérant dans le système et de mettre en évidence le type de phénomène de sorption.

En conclusion on 'a pu dégager les conclusions suivantes :

- L'étude de l'enthalpie libre a mis en évidence le caractère spontané et non spontané de la réaction.
- l'étude de l'enthalpie montre que le phénomène de sorption peut être exothermique ou endothermique et que l'adsorption est de nature et réversible.
- l'étude de l'entropie montre que le degré de désordre du système argile-cadmium est variable.

Cette étude se voulait un complément descriptif important de la rétention du Cadmium sur l'argile par le biais de l'étude thermodynamique établie. La démarche adoptée a permis de comprendre un peu plus les mécanismes d'adsorption de cadmium sur l'argile et de prévoir la stabilité de système cadmium –argile.

Enfin, à l'issue des résultats qui ont été obtenus, il serait intéressant de poursuivre cette étude, d'approfondir nos connaissances sur cette argile et de l'utiliser dans des procès d'adsorption du fait qu'elle est rentable.

Bibliographie

Achour, S., Youcef, L. (2003). Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique. Larhyss Journal, 02: 68-81.

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

Baker, M. (2009). A study of the binding strength and thermodynamic aspects of cadmium and lead ions with natural silicate minerals in aqueous solution. Desalination, 242:115-127.

Bamidele, I., Owolabi, O., Emanuel, I., Unuabouah, M .2011. Kinetic and thermodynamic of the removal of Zn^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution by sulfate and phosphate –Modified Bentonite Clay. Journal of Hazardous Materials ,51: 170-173.

Benaissa, H., Benguella, B. (2002). Effet des anions et cations sur la cinétique de sorption du cadmium en solution par la chitine. Proceeding of International Symposium on Environment Pollution Control and Waster Management. Algérie. Water Research, 36: 2463-2474.

Bentouami, A., Oali M, S.(2006). Cadmium removal from aqueous solution by hydroxy -8 quinoline interacted bentonite. Journal of Hazardous Matériels, 293:270-277.

Bilge, E., Adnan, O., Ozer, G., Safa, O.(2009). Immobilization of 2,2-dipyridyl onto Bentonite and its adsorption behavior of copper (II) ions. Journal of Hazardous Materials, 163:418-426.

Berrached, C., Dahmoune, B. (2012). Rétenion du cadmium dans un milieu aqueux sur une argile brute Algérienne : Etude comparative avec un charbon actif en grain. Mémoire d'ingénieur en Sciences de la Mer spécialité « environnement ». ENSSMAL. Algerie. 66 p.

Boparie, H.M., Joseph, M., O'Carroll, M.D. (2011). Kinetic and thermodynamic of cadmium ions removal by adsorption onto nano zerovalents. Advanced Power Technology, 186:558-465.

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 Boumerdès, Mohamed Bouguer, P :184.

Chamley, H. (2000). Base de sédimentologie. Ed : Dunod. 2^{ème} édition: 224p.

Cardot, C. (2005). Les traitements des eaux, procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus. Technosup (les filières technologiques des enseignements supérieurs). Ellipses. France. 256p.

Chifolleau, J.F., Gonzalez, J.L., Thouvenin, B. (1999). Le Cadmium : Le comportement d'un contaminant métallique en estuaire, Rapport scientifiques et techniques de l'Ifremer .France :3-31.

Christianah, O.I., Baek, M.H., Su- Kim, D (2009). Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutios. Journal of Hazardious Materials,166: 538-456.

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^{ème} cycle, Université Paris V, France. 260p.

Derjoguin, B.W., Landaut, L. (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of adhesion of strongly charged particules in solution charged of electrolytes. Acta physicochimie, URSS, Vol .14: 633-662.

Fripiat, J.J., Gatineau, L. (1984). Interaction eau- argile. Mémoire, ISSN 0302-2684, sciences géologiques-minéraux argileux-institut de géologie, Université de Louis Pasteur, Strasbourg. France.283p.

Gautier, M. (2008). Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, thèses de doctorat, Université d'Orléans, France.274p.

Giles,C.H. D'Silva, A.P et Easton, I.A.J.(1974). A general classification of the solute adsorption isotherms II. Journal of Colloidal interface Science,47: 766-778.

Guillard, H. Lachheb, A. Houase. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J-M. Herrmann, J.(2003) Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 158-1, 27-36.

Hibon, S. (2009) .Elaboration de formulation Polyuréthane / nanocharges minérales : influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, INSA de Lyon. France. 187p

Khani, H.M., Keshtkar,A.R., Ghannadi, M., Pahlavanzaleh.(2008). Equilibrium, Kinetic and thermodynamic study of the biosorption of the uranium onto *cystoseria indica algae*. Journal of harzardous Materials,150:3-7.

Kelesoglo, S.(2007). Comparative adsorption studies of heavy metal ions on chitin and chitosane biopolymers.Thèse de master. Engineering and Science of Izmir Institue of Technology. Turkcic.138p.

Kraepiel, A. M.L., Keller, K., Morel, F.M.M.(1999). A model for metal adsorption on montmorillonites. *Journal of Colloidal and Interface Science*.Vol. 210.pp.43-54.

Kwolek, T., Hodorowicz, M., Stadnicka, k., Czapfiwicz, J. (2003). Adsorption isotherms of homologous alkydimethylenzylamonium bromides on sodium montmorillonite. *Journal colloidal and.Interface Science*. Vol :264: 14-19.

Larson, A.A., Widegren,J.A ., Falconer, J.L., Catal,J (1995). Transient studies of 2-propanol photo catalytic oxidation in titania. *Journal of catalysis*, 157:611- 625.

Marot, F. (1998). Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. Thèse de Doctorat .Paris.France.330 p.

Mellah, A., Chegrouche, S., (1997). The removal of Zinc from aqueous solutions by natural bentonites. *Water Research*, 31: 621-629.

Moulahece, F. (2008). Elaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose/montmorillonite, thèse de magister, Université *M'Hamed Bougara* - Boumerdes, Algerie. **142 pp.**

Unuabonah, E.I. Adebowale , K.I.,Olo-Owolab, B.I., Yang, L.Z., Kong L.X.(2008). Adsorption of Pb(II) and (Cd) from aqueous solution into sodium tetraborate – Modified kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies,93:1-9.

Ozdes, D., Duran,C., Senturk, H.B. (2011).Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, 92: 3082-3090.

Olu-Owalabi, B. I., Unuabonah, E. I. (2010). Kinetic and thermodynamics of removal of Zn^{+2} and Cu^{+2} from aqueous solution by sulfate and phosphate- modified Bentonite clay, *Journal of Hazardious Materials*, 184: 731-738.

Ramesh,A., Alee,D.J., Won,G.J.(2005). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from water with low-cost adsorbant. *Journal of colloid and Interface Science*.291.pp 588-592.

Reungoat, J. (2007). Etude d'un précédés hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de doctorat en Ginie des procédés et l'environnement. Université de Toulouse. France.**239p.**

Ruthven, D.M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. Edition: John Wiley and Sons, Grand Bretagne. 464p.

Roux, P.(1998). Thermodynamique physique et chimique.Ed :Ellipses-Paris :368p.

Saha, U.M., Tamguchi, S., Sakurai,K.,(2007). Synthesis, Characterization and adsorption capacity of Mof-5. *Journal of Hazardous Materials*,65: 691-703).

Sharma, Y.C.(2008).Thermodynamics of removal of cadmium by adsorption on an indigenous clay. *Chemical Engineering Journal*.Vol,145:64-68.

Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K. G. (2008). Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, 87: 46–58.

Sposito, G. (1984).The surface chemistry of solid. Oxford university Press. Grand Bretagne.242.

Sylvain, B.(2004).Développement de formulations polyoléfines/ silicates, thèse de doctorat, INSA de Lyon. France. **301p.**

Shifu, C. Xueli, T. Yaowu, Z. Mengyue, J. Chem. Tech(1998). Photocatalytic degradation of trace gaseous acetone and acetaldehyde using TiO₂ supported on fiberglass cloth .*Journal of Chemical Technology and Biotechnology*,73:264-268.

Slasli,A.M. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux :Approche théorique et expérimentale. These de doctorat.Université de Neuchatel.**Suisse**.133 pp.

Tombacz, E.,Szerkeres,M. (2004). Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Science Direct*, 34:105-124.

Maracoen, J., Thhore J., Manjoie,A. (2000). Manuel relatif aux matières naturelles pour barrières argileuses ouvragées.). Ministère de la région Wallonne Version1 .Bielgique.Rapport d'expertise :2001-2192.

Yang,R.T. (1987). *Gas separation by adsorption processes*.Ed: Butterworths.Etat-Unis, 132p.

Zhou, Z., Gunter,W.D.(1992).The nature of surface charge of kaolinite. *Clay and clay miner*, 40: 365-368.

ANNEXE

Tableau 01: les facteurs influençant l'adsorption.

Facteurs		Effets
La structure de l'adsorbant	la surface spécifique	L'adsorption est lui proportionnelle.
	La porosité	La porosité est liée a la répartition de la taille des pores elle reflète la structure interne des adsorbant microporeux . Selon Masschelen,(1996) la surface spécifique s'accroît lorsque le support est poreux.
Les caractéristiques De l'adsorbat.	la taille de la molécule.	Il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle –ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.
	La solubilité	D'après la règle de LUNDENIUS : 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.
	L'orientation de la molécule	il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, il dépend des interactions entre la surface et la molécule adsorbée.
La température	Comme l'adsorption est phénomène exothermique une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant influence la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption.	
Le Ph	Effet sur l'adsorbat (effet directe) : influence la mobilité des métaux Effet sur l'adsorbant et sur le milieu liquide (effet non direct) :il détermine la charge de surface des particules solides	
Les conditions d'oxydoréduction	Influence la solubilité des métaux et leurs mobilité. Influence le Ph.	
La force ionique	La forte force ionique diminue la capacité d'adsorption car il accroît la solubilité des métaux.	

Source : Berrached et Dahmoune, 2012.

Tableau02 : Principales caractéristiques des 03 familles d'argiles.

Caractéristiques	Kaolinite	Illite	Sméctite
Type	1 :1 07A ⁰	2 :1 10A ⁰	2 :1 10A ⁰
Nombre de feuillets par particule	100-200	1-10	1
Diamètre d'une particule (μm)	0.1-4	0.1-1	0.1
Epaisseur d'une particule (μm)	1-10	0.003-0.01	0.001
Surface spécifique (m^2/g)	10-20	65-100	700-840
CEC (meq/100g)	3-15	10-40	80-150
Gonflement	Non gonflante	Non gonflante	gonflante

Tableau 02: Classification des argiles.

Type de feuillet		Niveau interfoliaire	groupe	Occupation de la couche octaédrique	Charge de feuillet	La localisation de substitution	Distribution des substitutions	Cations compensateurs	Références bibliographiques
TO 1:1	TO	Vide	Kaolinite		$X = 0$				Bougdah,2007. Mckenzie, 1975. Brindley,1995 <i>In</i> Errias,2011.
	TOI	H ₂ O	Serpentine		$X \sim 0$				
TOT 2:1	TOT	Vide	Talc Pyrophyllite	02	$X \sim 0$	Aucune substitution	-	Aucun	
	TOTI	Cations +H ₂ O	Sméctite	02 à 03 selon l'espèce	$0.2 < X < 0.6$	Tétraèdres ou octaèdres selon l'espèce	Ordonnée	Mg ²⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ hydratés	
			Sous groupe montmorillonite	02	$0.25 < X < 0.6$	tétraèdres	Ordonnée	Mg ²⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ hydratés	
			Vermiculite	02 à 03 selon l'espèce	$0.6 < X < 0.9$	tétraèdres	désordonnée	Mg ²⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ hydratés	
		Cations	Mica	02 ou 03 selon l'espèce	$X \sim 1$	tétraèdres	Désordonnée	K ⁺ anhydre	
			Illite	02	$0.6 < X < 0.85$	tétraèdres	désordonnée	K ⁺ anhydre	
Mica dur	02 ou 03 selon l'espèce	$X \sim 2$	tétraèdres	désordonné	Ca ²⁺ anhydre				

x :est la charge interfoliaire par formule unitaire.

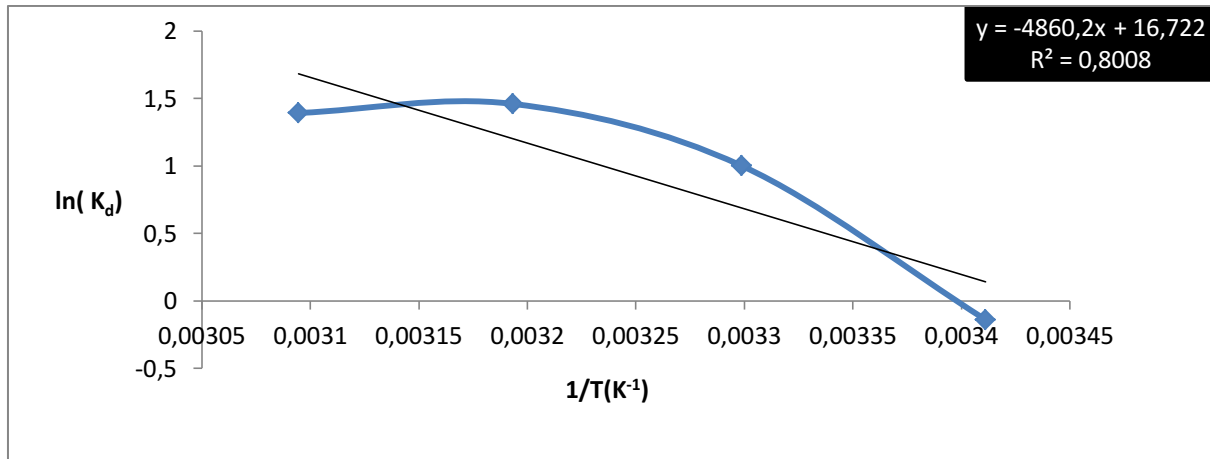


Figure 1 : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température
à $C_0 = 30\text{mg/l}$.

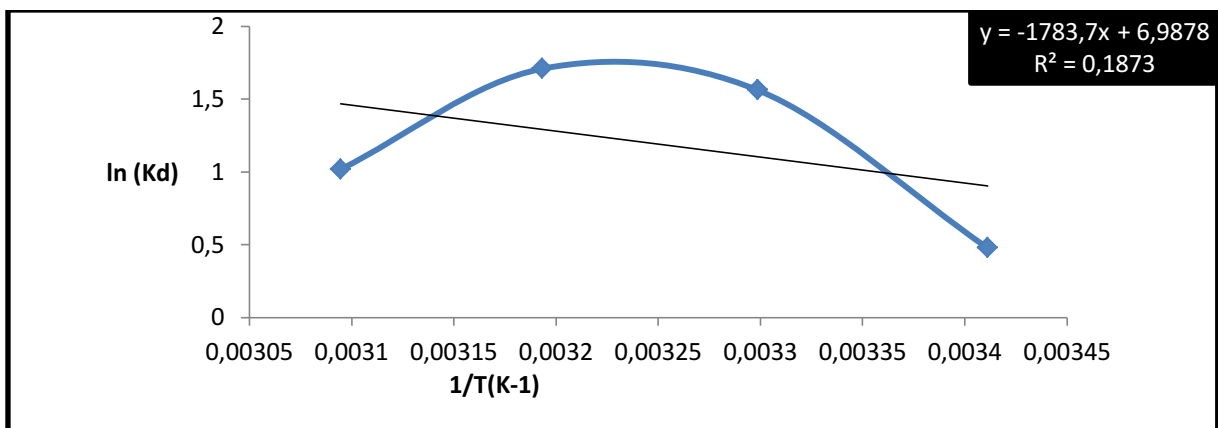


Figure 2 : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température
à $C_0 = 50\text{mg/l}$.

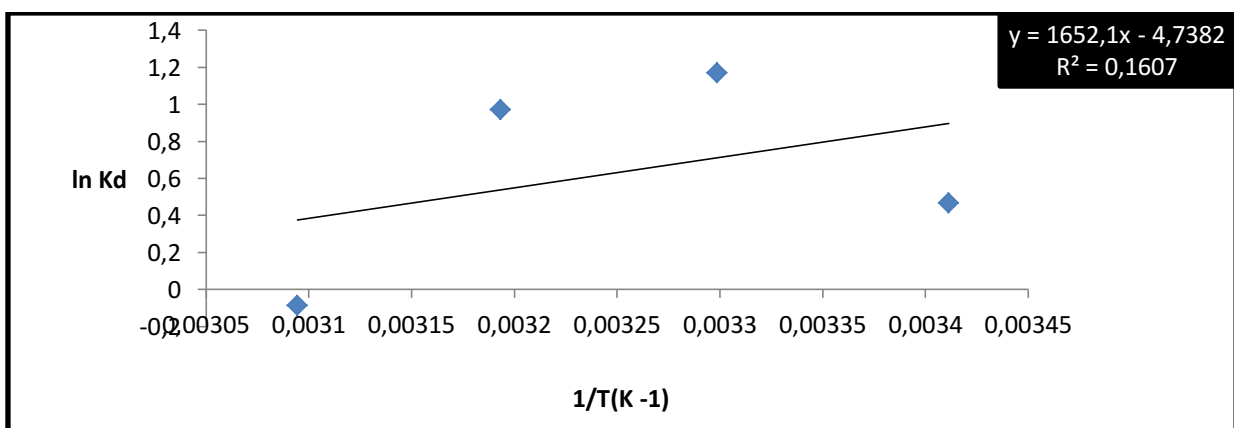


Figure 3 : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température
à $C_0 = 100\text{mg/l}$.

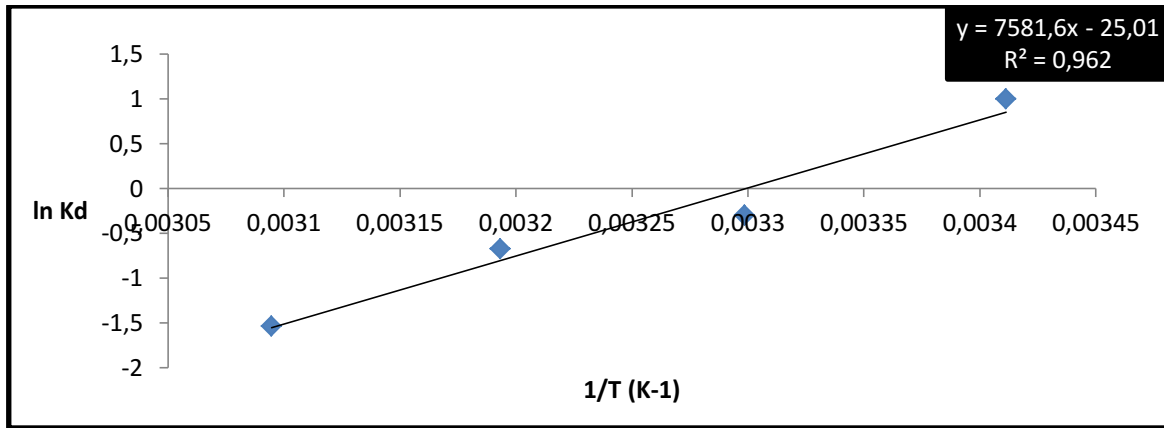


Figure 4 : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température
à $C_0 = 200\text{mg/l}$.

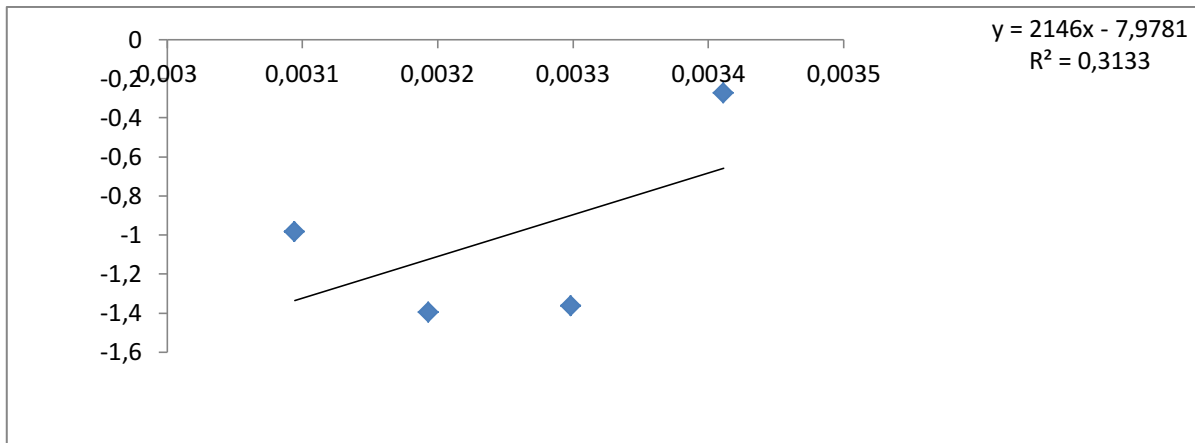


Figure 5 : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température
à $C_0 = 300\text{ mg/l}$.

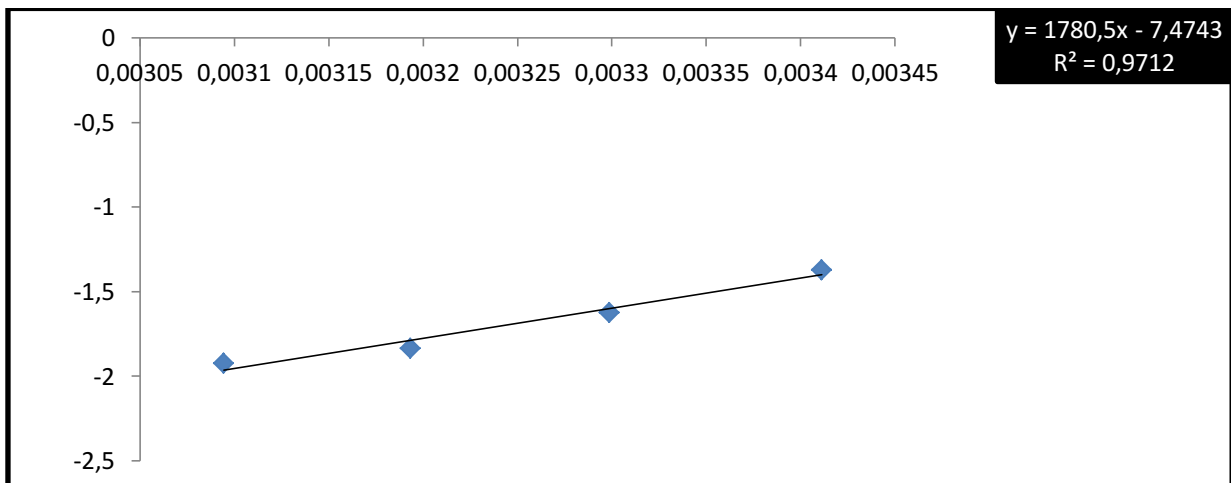


Figure 6 : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de la température
à $C_0 = 500\text{ mg/l}$.