

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
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 وتهيئة الساحل
École Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



Mémoire

En vue d'obtention du grade de Master en sciences de la mer

Option : Environnement

Thème :

**Modélisation de l'adsorption de métaux lourds
sur une argile brute algérienne
Etude cinétique et thermodynamique**

Présenté par :

Mr. Mohamed AROUA

Soutenu le 29/10/2014 devant le jury suivant :

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

Promotion : 2013/2014

ملخص

من خلال هذا العمل المتواضع، قمنا بدراسة خصائص امتزاز الكاديوم والنيكل على الصلصال الخام الجزائري في النظامين الأحادي والثنائي، وهذا بتغيير درجة الحموضة الابتدائية، كمية الصلصال، زمن الالتقاء (التفاعل) ودرجة حرارة المحلول. الإزالة القصوى للكاديوم بلغت في النظام الثنائي 72,24 بالمئة، أما بالنسبة للنيكل فبلغت هذه النسبة 68,2 بالمئة عند درجة الحموضة 5 مع كمية الصلصال 0,5 غ. في النظام الأحادي، بلغت هذه الإزالة 93,1 بالمئة بالنسبة للكاديوم و93,32 بالمئة بالنسبة للنيكل. بالنسبة لامتزاز المعدنين، تم تطبيق بعض النماذج الحرارية، وأظهرت النتائج أن نموذج لانغمير هو الأمثل بالنسبة للمعطيات التجريبية بالمقارنة مع النماذج الأخرى. لقد قمنا بتقييم المعطيات التجريبية لدراسة الحركية، وأظهرت نتائج التطبيقات أن معادلات الحركة من الدرجة الثانية هي الأنسب فيما يخص عملية امتزاز المعدنين. معاملات الديناميكا الحرارية مثل تغيرات الطاقة الحرة (ΔG°)، الحرارة (ΔH°) والعشوائية (ΔS°) تم حسابها بالنسبة لكل معدن. النتائج أظهرت أن امتزاز المعدنين على الصلصال الخام تلقائي وذو طبيعة مكتسب للحرارة من 20 إلى 50 درجة مئوية. الامتزاز الأقصى للكاديوم والنيكل حدث عند درجة الحموضة 7 وعند كمية الصلصال 1 غ. الكلمات المفتاحية: صلصال خام، الكاديوم، النيكل، الحركية، الديناميكا الحرارية.

Résumé

Les caractéristiques d'adsorption du cadmium et du nickel sur l'argile brute Algérienne à partir de la solution aqueuse en système simple et binaire ont été étudiées en faisant varier les valeurs de pH initial, la quantité de l'adsorbant, le temps de contact et la température de la solution. L'élimination maximale du Cd (II) en système binaire est de 72,24%, tandis que pour le Ni (II), elle est de 68,2% à pH 5 avec une quantité d'argile de 0,5g. En système simple, cette élimination atteint 93,1% pour le Cd (II) et 93,32% pour le Ni (II). Pour l'adsorption des deux métaux, le modèle de Langmuir est le mieux adéquat aux données expérimentales que les modèles de Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. Les données expérimentales sont également évaluées en termes de cinétique et il a été constaté que le processus d'adsorption pour les deux ions métalliques est approprié au modèle de la cinétique du pseudo-second ordre. Les paramètres thermodynamique, à savoir, la variation d'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) d'adsorption sont également calculées pour chaque ion métallique. Les résultats montrent que l'adsorption de ces ions métalliques sur l'argile est spontanée et de nature endothermique à 20-50°C. L'adsorption optimale du Cd (II) et Ni (II) s'est produite à pH 7 et 1g d'argile. Mots-clés : Argile brute; Cadmium; Nickel; Adsorption; Cinétique; Thermodynamique.

Abstract

The adsorption characteristics of cadmium and nickel onto Algerian naturel clay from aqueous solution in the simple and binary systems have been investigated with respect to changes in pH of solution, adsorbent dosage, contact time and temperature of the solution. The maximum removal of Cd (II) in the binary system is 72.24%, while for Ni (II), it is 68.2% at pH 5 and exposure to 0.5g of naturel clay. In the simple system, the maximum removal of Cd (II) is 93.32%, while for Ni (II), it is 93.32%. For the adsorption of both metals, the Langmuir isotherm model fitted the equilibrium data better than the Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models. Experimental data are also evaluated in terms of kinetic characteristics of adsorption and it was found that the adsorption process for both metal ions follows well pseudo-second-order kinetics. Thermodynamic functions, the change of free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) of adsorption are also calculated for each metal ion. The results show that the adsorption of these metal ions on natural clay is spontaneous and endothermic at 20-50°C. The Maximum adsorption of Cd (II) and Ni (II) occurred at a pH 7 and 1g of adsorbent. Keywords: Natural clay; Cadmium; Nickel; Adsorption; Kinetics; Thermodynamic.

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم في وصفه للتراب بأنه
(طهور)، فكل كلمة نطق بها خير البشر هي الحق، وهكذا تأتي
هذه الدراسة بحقائق علمية لم تكن معروفة من قبل، كقدرة التربة
في تطهير المياه من المواد الملوثة مثل المعادن الثقيلة. هذه
الحقائق تثبت وتؤكد صدق النبي وصدق رسالة الإسلام.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de mon frère Salim et oncle Hakim ;

*A ceux qui m'ont éclairci le chemin de la vie et ne cesse de m'encourager... mes chers
parents, que Dieu les protège ;*

*A celle qui m'a été le soutien moral pendant ce projet... ma femme ; qu'elle trouve dans ce
modeste travail mes gratitude et reconnaissances ;*

A mes Sœurs ;

A ma belle-famille ;

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu tout puissant, qui m'a donné la force de mener à terme ce travail.

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de chimie et pollution marine de l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral.

Elle a été dirigée par Madame Latifa BENTCHIKOU, maître-assistante (A) à l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral, à qui, j'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide précieuse et son soutien, qu'elle m'a apporté en vue de concrétiser ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Rabah BELKESSA, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral, qui me fait l'honneur de présider ce jury de ce mémoire.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Mme Fouzia HOUMA BACHARI, Professeur et Directrice des études à l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral, ainsi qu' à Monsieur Mostefa BOULAHDI, Professeur et Directeur du laboratoire de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral, pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous qui m'ont aidé à réaliser le travail du laboratoire et en particulier, Youssef et Houda.

Enfin, à tous qui m'ont apporté leur aide, et contribué de proche ou de loin dans l'élaboration de ce mémoire... MERCI

Table des Matières

Introduction	15
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Les argiles	18
I.1.1. Définition	18
I.1.2. Composition des minéraux argileux	19
I.1.3. Structure et classification des minéraux argileux	19
I.1.3.1. Structure des minéraux argileux	19
I.1.3.2. Classification des minéraux argileux	20
I.1.4. Propriétés des minéraux argileux	21
I.1.4.1. Surface spécifique des argiles	21
I.1.4.2. Capacité d'échange cationique	21
I.1.4.3. Charge des surfaces argileuse	21
I.2. Les métaux lourds	23
I.2.1. Définition	23
I.2.2. Hydrolyse des métaux	23
I.2.3. Origine des métaux lourds	24
I.2.4. Les normes en vigueur	24
I.2.5. Caractéristiques générales des métaux lourds étudiés	25
I.2.5.1. Le cadmium	25
I.2.5.1.1. Utilisations	25
I.2.5.1.2. Toxicité du cadmium	25
I.2.5.2. Le Nickel	26
I.2.5.2.1. Utilisations	26
I.2.5.2.2. Principales sources d'exposition	26
I.2.5.2.3. Toxicité du Nickel	27
I.2.6. Procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds	27
I.3. L'adsorption	28
I.3.1. Définition	28
I.3.2. Types d'adsorption	29
I.3.2.1. L'adsorption physique (Physisorption)	29
I.3.2.2. L'adsorption chimique (Chimisorption)	29
I.3.3. Mécanisme d'adsorption	30
I.3.4. Facteurs affectant l'adsorption	30
I.3.5. Application de l'adsorption	31
I.3.6. Cinétique d'adsorption	31
I.3.7. Etude thermodynamique	32
I.3.8. Isothermes d'adsorption	33
I.3.8.1. Classification des isothermes d'adsorption	33

Chapitre II : Matériel et méthodes

II.1. Matériel	35
II.1.1. Solutions et produits utilisés	35
II.1.2. Petit matériel	35
II.1.3. Appareillage	35
II.2. Méthodes	35
II.2.1. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption	35
II.2.1.1. Test en BATCH	35
II.2.1.2. Suivi de la cinétique d'adsorption	36
II.2.2. Effet de la quantité de l'adsorbant	36
II.2.3. Effet de la charge initiale en ion métallique	36
II.2.4. Effet du pH initial sur l'adsorption	37
II.2.5. Spectrométrie d'émission à plasma	37
II.2.5.1. Généralités.....	37
II.2.5.2. Principe de fonctionnement	37
II.2.5.3. Limite de détection et dynamique de mesure	38
II.2.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption	38
II.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	38
II.2.8. Validation des modèles appliqués	40

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Cinétique d'adsorption	42
III.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	44
III.1.1.1. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre.....	45
III.2. Etude thermodynamique	47
III.3. Isothermes d'adsorption	49
III.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	50
III.3.1.1. Modèle de Langmuir	51
III.3.1.2. Modèle de Freundlich	52
III.3.1.3. Modèle de Temkin	53
III.3.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich	53
III.4. Effet de la concentration initiale en métaux lourds	54
III.5. Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption	55
III.6. Effet de la quantité d'adsorbant sur la rétention des ions métalliques	57
Conclusion	60
Références bibliographiques	63
Annexes	71

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile	19
Tableau 2 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces..	20
Tableau 3 : Origine des métaux lourds	24
Tableau 4 : Normes de rejet d'effluent en Algérie	24
Tableau 5 : Concentration ubiquitaire du Nickel	26
Tableau 6 : Efficacité des procédés d'élimination des métaux lourds	27
Tableau 7 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	29
Tableau 8 : Facteurs affectant l'adsorption liés aux propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat	30
Tableau 9 : Modèles proposés de la cinétique et d'isotherme d'adsorption	39
Tableau 10 : Présentation des fonctions d'erreur	40
Tableau 11 : Valeurs expérimentales au début de l'équilibre des capacités d'adsorption et les taux d'élimination du Cd (II) et Ni (II) en systèmes simple et binaire	43
Tableau 12 : Propriétés de sélection des métaux lourds	44
Tableau 13 : Résultats de calcul des Paramètres de cinétique d'adsorption de Cd (II) et Ni(II) en systèmes simple et binaire sur l'argile	45
Tableau 14 : Résultats de calcul des différents paramètres thermodynamiques	48
Tableau 15 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Cd (II) et Ni (II) en système simple sur l'argile à T = 50°C	50
Tableau 16 : Ajustement des différentes modèles d'isotherme aux données expérimentales à l'équilibre par l'utilisation des fonctions d'erreurs à T = 50°C	51
Tableau 17 : Comparaison des résultats de la capacité maximale d'adsorption q_m du Cd (II) et Ni (II) en système simple sur l'argile avec différents adsorbants	52

Liste des Figures

Figure 1 : Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles	19
Figure 2 : Transport des éléments traces par les colloïdes	22
Figure 3 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide	28
Figure 4 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	30
Figure 5 : Classes des isothermes d'après Giles et Coll	33
Figure 6 : Cinétique d'adsorption du Cd (II) et Ni (II) sur l'argile : (a) séparément, (b) simultanément ($C_0 = 50\text{mg/l}$; $m_a = 0,5\text{g}$; $T = 20 \pm 0,2^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$)	42
Figure 7 : Taux d'élimination du Cd (II) et Ni (II) par l'argile en système simple et binaire ($C_0 = 50\text{mg/l}$; $m_a = 0,5\text{g}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 20\text{ min}$)	44
Figure 8 : Application du modèle du pseudo-seconde ordre aux résultats des cinétique d'adsorption du Cd (II) en systèmes simple et binaire sur l'argile	46
Figure 9 : Application du modèle du pseudo-seconde ordre aux résultats des cinétique d'adsorption du Ni (II) en systèmes simple et binaire sur l'argile	46
Figure 10 : Effet de la température de la solution sur le taux d'élimination du Cd (II) et Ni (II) par l'argile en système simple ($C_0 = 150\text{mg/l}$; $m_a = 0,5\text{g}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$).....	47
Figure 11 : Isothermes d'équilibre des ions Cd (II) et Ni (II) retenues par l'argile en système simple ($C_0 = 25$ à 200mg/l ; $T = 20$ à 50°C ; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$)	49
Figure 12 : Effet de la concentration initial en Cd (II) et Ni (II) en système simple sur l'argile ($m_a = 0,5\text{g}$; $T = 50^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$)	54
Figure 13 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cd (II) et Ni (II) par l'argile: (a) séparément, (b) simultanément ($C_0 = 50\text{mg/l}$; $m_a = 500\text{mg}$; $T = 20 \pm 0,2^\circ\text{C}$; $t = 4\text{h}$)	56
Figure 14 : Variation de la distribution des espèces du Cadmium en fonction du pH	57
Figure 15 : Effet de la quantité initiale en argile sur l'adsorption du Cd (II) et Ni (II) : (a) séparément, (b) simultanément ($C_0 = 50\text{mg/l}$; $T = 20 \pm 0,2^\circ\text{C}$; $t = 4\text{h}$)	58

Liste des Tableaux et Figures : Annexes

Annexe I-1

- Figure 1** : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:171
- Figure 2** : Structures communes des argiles phylliteuses trouvées dans les sols, schématisées avec les feuillets de tétraèdre et octaèdre71

Annexe I-2

- Figure 1** : Représentation schématique du cation métallique Ni (II) dans l'eau, entourée de ses sphères d'hydratation interne et externe72
- Tableau 1** : Intoxication chez l'homme par le cadmium et le nickel72
- Tableau 2** : Méthodes de traitement des principaux métaux lourds73
- Tableau 3** : Propriétés physico-chimiques du cadmium et du nickel73

Annexe I-3

- Figure 1** : Différents systèmes de rétention d'un solide74
- Tableau 1** : Différentes classes d'isothermes74

Annexe II

- Tableau 1** : Résultats de calcul des paramètres de la cinétique d'adsorption des ions métalliques Cd (II) et Ni (II) en systèmes simple et binaire75
- Figure 1** : Application des modèles aux résultats de la cinétique d'adsorption du Cd (II) en système simple76
- Figure 2** : Application des modèles aux résultats de la cinétique d'adsorption du Ni (II) en système simple77
- Figure 3** : Application des modèles aux résultats de la cinétique d'adsorption du Cd (II) en système binaire78
- Figure 4** : Application des modèles aux résultats de la cinétique d'adsorption du Ni (II) en système binaire79
- Figure 5** : Tracé du $\ln(k_d)$ en fonction de $1/T$ pour le Cd (II) en système simple80
- Figure 6** : Tracé du $\ln(k_d)$ en fonction de $1/T$ pour le Ni (II) en système simple81
- Figure 7** : Isothermes d'adsorption du Cd (II) en système simple sur l'argile ($C_0 = 25$ à 200mg/l ; $m_a = 0,5\text{g}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$)82
- Figure 8** : Isothermes d'adsorption du Ni (II) en système simple sur l'argile ($C_0 = 25$ à 200mg/l ; $m_a = 0,5\text{g}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$)82
- Tableau 2** : Résultats de calcul des fonctions d'erreurs et les paramètres d'isothermes d'adsorption du Cd (II) et Ni (II) en système simple sur l'argile83
- Figure 9** : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Cd (II) en système simple sur l'argile ($C_0 = 25$ à 200mg/l ; $m_a = 0,5\text{g}$; $T = 50^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$)84
- Figure 10** : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Ni (II) en système simple sur l'argile ($C_0 = 25$ à 200mg/l ; $m_a = 0,5\text{g}$; $T = 50^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$)84

Liste des Formules

Formule 1 : Calcul de la quantité adsorbée au temps t	31
Formule 2 : Calcul du taux d'élimination	31
Formule 3 : Relation de Gibbs-Helmholtz	32
Formule 4 : Relation de Vant'Hoff	32
Formule 5 : Equation d'Eyring	32
Formule 6 : Calcul de la quantité adsorbée à l'équilibre	33
Formule 7 : Limite de détection d'un élément	38
Formule 8 : Limite de détection d'un élément	38
Formule 9 : Calcul de la vitesse initiale d'adsorption	45
Formule 10 : Calcul du coefficient de distribution de sorption (K_d).....	47
Formule 11 : Calcul du paramètre de séparation R_L	51
Formule 12 : Calcul de l'énergie moyenne d'adsorption E'	54

Liste des Symboles

Symbole	Définition	Dimension
1/n	Exposante de Freundlich	-
α	Coefficient d'Elovich (taux d'adsorption initial)	mg/g.min
β	Constante d'Elovich (reliée à la surface externe)	g/mg.min
ε	Potentiel de Polanyi	-
A_T	Constante d'isotherme D'équilibre de Temkin	l/mg
b_T	Constante d'isotherme de Temkin	-
B_T	Contante de Temkin relié à la chaleur d'adsorption	J/mol
C_0	Concentration initiale de l'adsorbat	mg/l
C_e	Concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre	mg/l
E	Taux d'élimination	%
E'	Energie moyenne d'adsorption	KJ/mol
h	Vitesse initiale d'adsorption	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K	Constante de pouvoir fractionnel	g.mg ⁻¹ .min ⁻¹
K_{1P}	Constante de la cinétique de pseudo-premier ordre	min ⁻¹
K_{2P}	Constante de la cinétique de pseudo-second ordre	g.mg ⁻¹ .min ⁻¹
K_d	Coefficient de distribution d'adsorption	l/g
K_{D-R}	Constante d'isotherme D-R liée à l'énergie d'adsorption	mol ² /KJ ²
K_f	Constante d'équilibre de Freundlich	l/g
K_L	Constante d'équilibre de Langmuir	l/mg
K_{int}	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire	mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}
m_a	Masse de l'adsorbant	g
n	Mesure de la linéarité de l'adsorption	g/l
NDP	Nombre de mesures effectuées	-
P_m	Le nombre de paramètre du modèle de régression	-
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
$q_e \text{ cal}$	Quantité adsorbée à l'équilibre calculée à partir du modèle	mg/g
$q_e \text{ exp}$	Quantité adsorbée à l'équilibre obtenue de l'expérience	mg/g
q_m	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
q_t	Quantité adsorbée à un temps t	mg/g
q_{mD-R}	Capacité de saturation d'isotherme	mg/g
R	Constante de gaz parfait	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
R_L	Facteur de séparation à l'équilibre	mol/mg
T	Température	°C ou K
t	Temps de contact	min
X	masse adsorbée à l'équilibre	mg
ΔG°	Variation de L'enthalpie libre de Gibbs	KJ/mol
ΔH°	Variation de L'enthalpie	KJ/mol
ΔS°	Variation de L'entropie	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

Liste des Abréviations

Abréviation	Définition
Å	Angström
AIPEA	Association Internationale Pour l'Etude des Argiles
ARE	Average Relative Error
Cd (II)	Cation du cadmium
CRNA	Centre de recherche nucléaire d'Alger
ERRSQ	The Sum of the Squares of the errors
ICP	Spectrométrie d'émission à plasma
HYBRID	The Hybrid Fractional Error Function
MPSD	Marquardt's Percent Standard Deviation
NDP	Number of data points
Ni (II)	Cation du nickel
pH	Potentiel Hydrogène
ppm	Partie par million
SE	Standard Error

Introduction

Introduction

La qualité de l'eau, à travers l'histoire, a été un facteur important pour assurer le bien être humain, qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, le milieu marin ou le sol, est devenue un problème et un souci majeur pour les pouvoirs publique.

La qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des déchets des industries chimique déversés dans la nature. Parmi les matières qui présentent un risque potentiel pour la nature, figure les métaux lourds, qui sont des micropolluants de nature à entrainer des nuisances même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faible, car leur toxicité se développe par bioaccumulation. Cependant, l'industrie reste responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux, sous leurs différentes formes dans l'eau. Les métaux qui se trouvent dans les eaux usée sont en générale le Cd, Ni, Cu, As, Zn, Pb, Al, Co, Mn, Cr, etc.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur et tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce et la protection de l'environnement marin. Ceci a donc stimulé et encourager l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, comme l'enlèvement des cations métallique par électrodéposition, électrocoagulation, osmose inverse, précipitation à la chaux, échange d'ions, la cimentation, l'adsorption sur charbon actif.

Cependant, un privilège particulier est accordé ces dernières années à l'utilisation des produits d'origine naturelle comme l'argile, qui a fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption.

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique.

L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et une large disponibilité dans la nature (plus de 99% de la composition du sol).

A partir de cela est venue l'idée principale de cette étude qui consiste à étudier les propriétés adsorbantes d'une argile brute algérienne, ainsi que les paramètres influençant la rétention des deux cations métalliques Cd (II) et Ni (II) pour un système d'adsorption simple et binaire en batch.

La technique adoptée, faisant l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux métallifères. Elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de ces métaux véhiculés par certains effluents industriels.

Ce travail est constitué de trois parties :

La première partie est une synthèse bibliographique concernant les argiles, les métaux lourds et l'adsorption.

La deuxième partie est dédiée au matériel et méthodes utilisés pour la réalisation de l'expérience :

- Une application des procédés de dépollution (des essais d'adsorption en batch sur l'argile brute mise en contact avec des solutions métalliques contenant du cadmium et/ou du nickel en système simple et en système d'adsorption binaire).
- Des modèles de cinétiques et d'isothermes d'adsorption basés sur des équations mathématiques, sont appliqués pour ajuster les données expérimentales.
- Des techniques d'optimisation non linéaire (Fonctions d'erreurs) ont été appliquées, afin de déterminer et d'évaluer l'ajustement des équations d'isothermes à des données expérimentales.
- un traitement mathématique des mesures d'adsorption a été développé à partir de plusieurs équations afin de déterminer les paramètres thermodynamiques.

La troisième partie est dédiée aux résultats de ces dernières accompagnées d'interprétation et de discussion.

Enfin, une conclusion rassemble les résultats pertinents de cette contribution avec une proposition de quelques perspectives.

Etude
Bibliographique

I.1. Les argiles

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom.

Les argiles représentent 82% des roches sédimentaire provenant de la décomposition lente des minéraux primitifs tels que : feldspath, micas, amphiboles, pyroxène...etc.

Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$).

Les argiles évoluent perpétuellement 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 (Errais, 2011).

On trouve les minéraux argileux très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les Illites ou les Chlorites sont fréquents dans la fraction siliceuse des roches magmatiques et métamorphiques.

I.1.1. Définition

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 ».

Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses.

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 2 micromètres quel que soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles dans le monde se justifie par :

- Leur abondance dans la nature ;
- L'importance des surfaces qu'elles développent ;
- La présence de charges électriques sur ses surfaces ;
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles .

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (Kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de (Benguella, 2009) :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferri-fères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .

- Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Matières organiques.

I.1.2. Composition des minéraux argileux

L'argile contient en moyenne les éléments présentés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile.

Elément	Pourcentage (%)
Silice	40 à 60
Alumine	15 à 48
Fer	0,5 à 4
Calcium	0,15 à 5
Potassium	0,85 à 4
Magnésium	0,05 à 2
Autres sels minéraux	4 à 15

I.1.3. Structure et classification des minéraux argileux

I.1.3.1. Structure des minéraux argileux

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxydes, constituent le réseau cristallin fondamental. Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres constitue une couche correspondant à des combinaisons de feuillets et le cristal est un empilement de plusieurs couches (Ibn Ghazala, 2009).

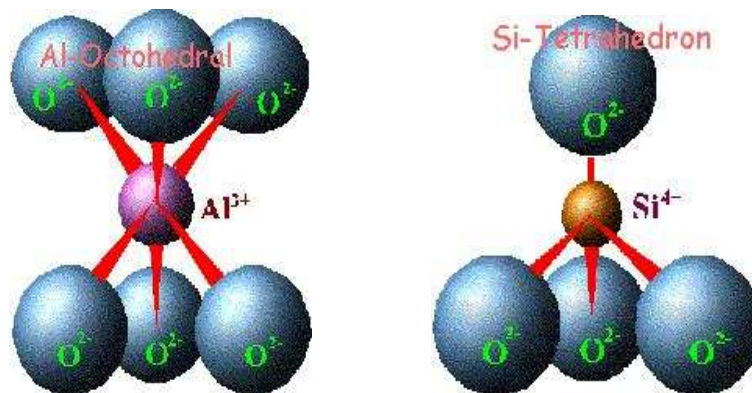


Figure 1 : Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles (Benguella, 2009).

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace inter foliaire et être remplacés par d'autres cations.

I.1.3.2. Classification des minéraux argileux

Les travaux de l'AIPEA de 1966 à 1972 (Caillère et al, 1982) et plus tard, ceux de Pédro (Pédro, 1994), ont permis d'aboutir à une classification des argiles (voir Tableau 2) qui repose sur l'utilisation des critères suivants : la structure et l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes :

- ❖ Les minéraux de type 1.1 (feuillet à deux couches ou série T-O) : appelés aussi série à 7Å, correspondent au groupe de la kaolinite.
- ❖ Les minéraux de type 2.1 (feuillet à trois couches ou série T-O-T) : appelés aussi série à 10Å. Les feuillets comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) ; l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15Å. Cette série se divise en deux sous-groupes :
 - a) Groupes avec espace interfoliaire constant, cas des micas $d = 10\text{Å}$ avec des cations K^+ dans l'espace interfoliaire.
 - b) Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec $d = 15\text{Å}$.
- ❖ Les minéraux de type 2.1.1 (feuillet à quatre couches ou série T-O-T-O) : appelés aussi série à 14Å ; ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques avec un espace interfoliaire constitué par une couche octaédrique et correspondent au groupe du chlorite $d = 14\text{Å}$.
- ❖ Minéraux interstratifiés: un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives. Un minéral interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des feuillets est aléatoire.

Tableau 2 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Benguella, 2009).

Type	Groupe	Espèce minérale	Structure T : Couche de tétraèdre O : Couche d'octaèdre
1 : 1	kaolinites	Kaolinite Dichite Halloysite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
2 : 1	Smectites Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T ↑ H ₂ O, cations
2 :1 :1	Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

I.1.4. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable.

I.1.4.1. Surface spécifique des argiles

Les argiles se présentent sous formes hexagonales, leur surface spécifique est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire (voir Figure 1 en Annexe I-1).

Les argiles par leurs petites tailles confèrent une surface importante allant de 5 à 800m²/g. Cette particularité conditionne un bon nombre de propriétés à l'échelle macroscopique telle que la capacité de sorption des argiles due à la présence de sites SiOH et AlOH à la surface et en bordure des feuillets.

I.1.4.2. Capacité d'échange cationique

Les minéraux argileux peuvent avoir des charges variables induites par des substitutions isothermiques, pouvant être tétraédrique (Si⁴⁺ par Al³⁺) ou octaédrique (Al³⁺ par Fe²⁺ ou bien Mg²⁺ par Li⁺), créant un déficit de charges positives au sein du cristal. Ce déficit est compensé par la présence des cations interfoliaire (Na⁺, Ca²⁺ ...etc.) liés électrostatiquement aux feuillets, généralement en surface, ces faibles liaisons permettent à ces cations de s'échanger avec les cations de la solution externe. La concentration en cations échangeables est dite capacité d'échange cationique, souvent mesurée en milliéquivalent par 100 grammes d'argiles.

I.1.4.3. Charge des surfaces argileuse

Cette charge est variable et dépend de la structure du feuillet.

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible. Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals. Pour les smectites, le feuillet est chargé négativement à cause des substitutions isomorphiques. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

Enfin pour l'illite, les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeable ce qui donne une capacité d'échange cationique faible (voir Figure 2 en annexe I-1).

Les argiles se différencient aussi par leur propriétés absorbante et adsorbantes :

- Les argiles à structure fibreuse ont un pouvoir absorbant élevé. Elles peuvent absorber jusqu'à 40% de leurs poids en liquide. Elles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les impuretés ou éliminer les mauvaises odeurs.
- Les argiles à structure en feuillet ont un pouvoir adsorbant élevé, de ce fait, elles ont un intérêt important pour traiter les problèmes de pollution des eaux par les métaux lourds.

Des propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions.

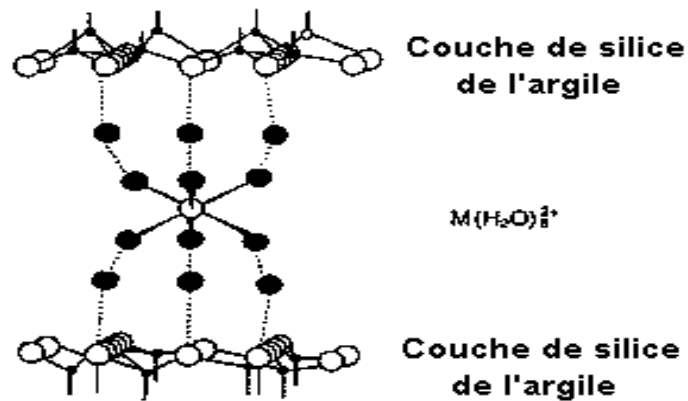


Figure 2 : Transport des éléments traces par les colloïdes (Parker et Rae, 1989 *in* Ibn Ghazala, 2009).

I.2. Les métaux lourds

Parmi les polluants pouvant contaminés les eaux, figurent, les micropolluants métalliques, plus précisément, les métaux lourds (Naseem et Tahir, 2001). Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés Organo-halogénés, présentent toute fois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable.

En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulièrement importante sur l'environnement (Mimane et al., 2000).

I.2.1. Définition

Bien que le terme « Métaux lourds » soit abondamment utilisé et ce, même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue.

Certains auteurs utilisent le terme « Métaux lourds » pour un ensemble d'éléments ayant une densité élevée de plus de 5 g/cm³, ou selon leur densité minimum (de 3,5 à 6g/cm³) ; pour d'autres, selon leur masse atomique ou leur numéro atomique.

Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on trouve : Le vanadium, le Chrome, le Cobalt, le Cadmium, le Nickel, le Mercure, ...etc. le terme « Eléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les solides.

Il y a certaines caractéristiques communes à l'ensemble des métaux lourds et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants (Dinetto, 1997) :

- Les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps ;
- Ils sont toxiques dans des limites de tolérance ;
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques.

I.2.2. Hydrolyse des métaux

En milieu aqueux, les cations métalliques existent sous une forme hydratée.

L'attraction et l'organisation des molécules d'eau autour des ions sous l'effet des interactions dipolaires s'exercent sur plusieurs couches. Cependant, il se trouve que l'eau se comporte comme une base de Lewis en se coordonnant à l'ion métallique par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, et aussi comme un acide de Lewis, en formant des liaisons Hydrogènes. Il existe deux sphères d'hydratation entourant le cation métallique : une couche d'hydratation interne qui regroupe les molécules d'eau directement liées au cation métallique central, et une couche d'hydratation externe, de structure bien ordonnée, mais non directement liée au cation.

Par ailleurs, la cohésion entre les deux sphères est assurée par des liaisons hydrogène (Andrès et al., 2007 *in* Ferhat, 2012) (voir Figure 1 en annexe I-2).

I.2.3. Origine des métaux lourds

Il existe de nombreuses sources de métaux lourds de natures différentes : produits agricoles, déchets urbains et industriels, retombées atmosphériques, etc. Le tableau récapitule l'origine de quelques métaux.

Tableau 3 : Origine des métaux lourds (Juste, 1979).

Métaux	Leurs provenances	(1)	(2)
Chrome Cr	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, ...etc.	*	*
Cadmium Cd	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastique, fabrication de caoutchouc, colorants.		*
Zinc Zn	Produits pharmaceutique ou domestique, conduites d'eau, fabrication de piles ; galvanisation.	*	*
Nickel Ni	Fabrication d'acier et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métallique par électrolyse, fabrication des peintures.		*

(1) Oligo-élément nécessaire jusqu'à un seuil ;

(2) Élément toxique et/ou phytotoxique au-delà d'une certaine limite.

I.2.4. Les normes en vigueur

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous formes solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvement écologique dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels.

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Tableau 4 : Normes de rejet d'effluent en Algérie.

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(II)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
C (mg/l)	5	0,2	0,3	0,1	5	1	0,01	5	1	3	5

I.2.5. Caractéristiques générales des métaux lourds étudiés

Les caractéristiques générales données, ne concernent que les métaux lourds retenus dans cette étude, à savoir : le cadmium (Cd) et le nickel (Ni).

I.2.5.1. Le cadmium

Elément métallique de symbole Cd et de numéro atomique 48 (voir tableau 3 en annexe I-2). Le cadmium est naturellement présent dans la croûte terrestre, relativement rare 0,15g/t, soit environ 0,000015% c'est un métal trace. Sa découverte remonte à 1817 et sa production industrielle à 1829. Il est lié géochimiquement au zinc dans les minéraux avec un apport qui se situe entre 1/100 et 1/1000 (Cossa et Lassus, 1989).

Il est blanchâtre, argenté, à reflet bleu pâle. Il est mou et ductile, se manifeste par des taches jaunâtres dans les minerais de sulfure de zinc (la blende).

I.2.5.1.1. Utilisations

Le cadmium issu de l'industrie est un sous-produit de l'extraction du zinc et accessoirement du plomb et notamment utilisé dans les batteries. Le cadmium a été abondamment employé dans des utilisations diffuses pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage) et comme alliage pour la protection des métaux, pour les planques des accumulations alcalines et dans les réactions nucléaires (adsorption de neutrons), il est même employé par les vétérinaires, car c'est un bon fongicide.

I.2.5.1.2. Toxicité du cadmium

Selon leur solubilité, et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme, les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables.

Du fait de sa toxicité et en fonction de sa spéciation, le cadmium peut constituer un élément perturbateur pour les écosystèmes et il peut constituer un réel problème pour la santé publique, et cela à partir d'un certain seuil de contamination.

Chez l'homme

Le cadmium se range parmi les métaux les plus toxiques pour l'homme à une faible dose (100µg/jour), son temps de demi-vie est estimé à 20 ans dans l'organisme et les principaux sites d'accumulation et de toxicité sont les reins et le foie. Sa toxicité est liée à la perturbation du métabolisme du zinc et secondairement d'autres éléments essentiels tels que le calcium, le Fer et le cuivre.

Ce métal cause deux types d'intoxications (voir Tableau 1 en annexe I-2) :

- Une intoxication aiguë
- Une intoxication chronique

I.2.5.2. Le Nickel

Elément métallique de numéro atomique 28 et de symbole Ni (voir tableau 3 en annexe I-2). Le nickel est abondant dans les météorites et à l'intérieur du globe terrestre (manteau et noyau), où il se classerait au cinquième rang par ordre d'abondance. Il arrive au vingt-troisième rang dans la croûte terrestre.

Il est blanc argenté à reflet gris, Le nickel est obtenu principalement à partir de minerais de nickel sulfurés (pyrrhotite nickeliféreuse, pentlandite, chalcopirite) dans lesquels sont également présents le Fer et le Cuivre (Gillet et Pichard, 2006).

I.2.5.2.1. Utilisations

L'utilisation du nickel a permis la réalisation de techniques de pointe et de performances élevées dans des domaines aussi divers que les industries aérospatiale, nucléaire, chimique et pétrochimique (Le chlorure de nickel est employé comme réactif de laboratoire. Il sert également à piéger l'ammoniac dans les masques à gaz). Les grands pays industriels et les compagnies privées ont recherché activement les gisements et les techniques d'extraction leur permettant d'accroître la production de ce métal d'un intérêt économique et technique incontestable.

I.2.5.2.2. Principales sources d'exposition

La présence de nickel dans l'environnement est naturelle et anthropique. Le nickel représente 0,8 à 0,9% de la croûte terrestre. Il est présent dans divers minerais : la chalcopirite, la pentlandite, la garniérite et secondairement la niccolite et la millerite. Les principales sources anthropiques sont la combustion de charbon ou de fuel, l'incinération des déchets, l'épandage des boues d'épuration, l'extraction et la production de nickel, la fabrication de l'acier, le nickelage et les fonderies de plomb.

Les composés du nickel sont présents sous forme particulière dans l'atmosphère, excepté le nickel tétracarbonyle qu'on trouve exclusivement en phase vapeur. Le nickel est un des constituants des poussières en suspension dans l'atmosphère. Le tableau suivant présente les concentrations du Nickel dans les différentes matrices :

Tableau 5 : Concentration ubiquitaire de Nickel (Gillet et Pichard, 2008).

Milieu	Concentration
Air	< 3ng/m ³
Eau :	
- eau douce de surface	< 10µg/L
- eau de mer	< 0,5µg/L
- eau de pluie	< 1µg/L
Sols	20mg/kg
Sédiments	< 20mg/kg

I.2.5.2.3. Toxicité du Nickel

Le Centre international de recherche sur le cancer classe le nickel dans les substances possiblement cancérigènes pour l'homme. L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer du poumon. Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. Plus de 12 % de la population y est allergique.

Chez l'homme

Le nickel et ses composés sont absorbés par les voies respiratoires et dans une moindre mesure par le tube digestif. Environ 20 à 35% du nickel inhalé (sous forme de composés peu solubles) sont absorbés dans le sang à partir des voies respiratoires (ATSDR, 1997). Les composés solubles du nickel (chlorure, sulfate) sont plus facilement absorbés par le tractus respiratoire.

Ce métal cause deux types d'intoxications voir (voir Tableau 1 en annexe I-2) :

- Une intoxication aiguë
- Une intoxication chronique

I.2.6. Procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds

Les procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds ainsi que leur efficacité sont données d'après le rapport (2000-2001) de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifique et technologique (voir Tableau 2 en annexe I-2).

Tableau 6 : Efficacité des procédés d'élimination des métaux lourds.

Procédés	Hg	Ag	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Co
Pré chloration	Améliore l'élimination de tous les métaux lourds								
Coagulation	*	***	***	***	**	**	-	-	-
Filtres à sable	***	***	***	***	***	-	-	***	-
Echangeur d'ions	**	**	***	**	**	-	***	***	**
Charbon actif	***	***	**	**	**	**	**	**	**

- : Pas d'effet / * : Peu d'effet / ** : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur / *** : Excellent.

Bien que la filtration, l'adsorption, l'osmose inverse et les techniques de séparation membranaires soient largement utilisées dans l'extraction des métaux lourds des solutions aqueuses, la précipitation chimique reste la technique conventionnelle. L'adsorption est notée comme la méthode la plus économique (Peterlene et al., 1999 ; Dakiky et al., 2002).

I.3. L'adsorption

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux polluées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux usées (Losi et al., 1994). En effet, l'adsorption des métaux sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité (Puls et al., 1994). Ajouté à cela, son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi (Weckhuysen et al., 1996).

I.3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide, le phénomène est général pour les surfaces. Selon weber : « tout solide est un adsorbant potentiel » (Edeline, 1998).

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de matière de la phase aqueuse vers la surface solide à laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier. L'énergie de liaison est matérialisée par la chaleur d'adsorption propre au système considéré (Boeglin, 2002).

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide, elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions (Benguella, 2009).

Par ailleurs, la description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales (Inglezakis et Grigoropoulou, 2004 *in* Ferhat, 2012).

- Les quantités adsorbées à l'équilibre formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution, il s'agit donc du phénomène de désorption.

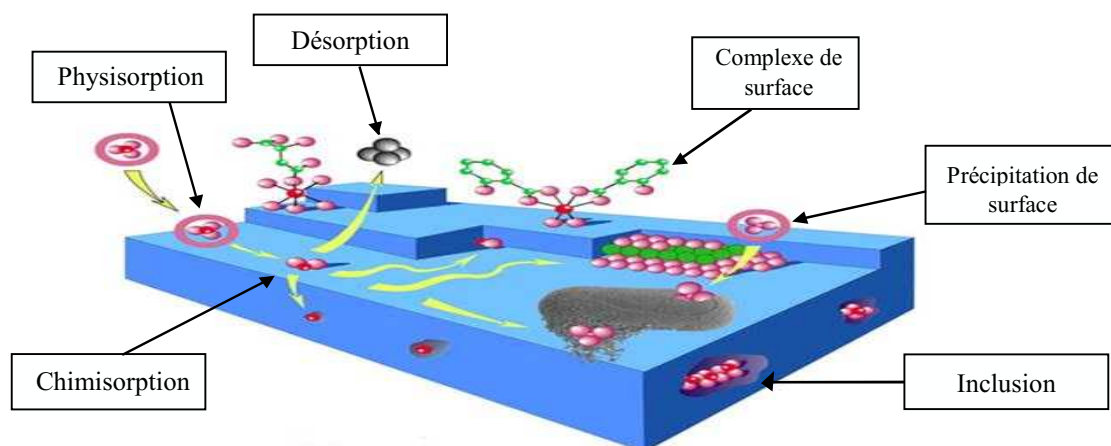


Figure 3 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Magali, 2007).

I.3.2. Types d'adsorption

Selon la nature des forces impliquées, l'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et adsorption chimique :

I.3.2.1. L'adsorption physique (Physisorption)

Les forces de Van Der Waals agissent entre le composé adsorbé et l'adsorbant. Ce processus dégage une chaleur comprise entre 0 et 40 KJ/mol.

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation des molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température (Arris, 2008).

I.3.2.2. L'adsorption chimique (Chimisorption)

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée (Arris, 2008). Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/mol (Mancuso, 1991).

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères, l'ensemble de ces critères est regroupé dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Adamson et Bowden, 1978).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température de l'adsorbât	Plus élevée que la température de l'adsorbat
Individualité des molécules	Conservation	Destruction
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieure à 10 Kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

I.3.3. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 4 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

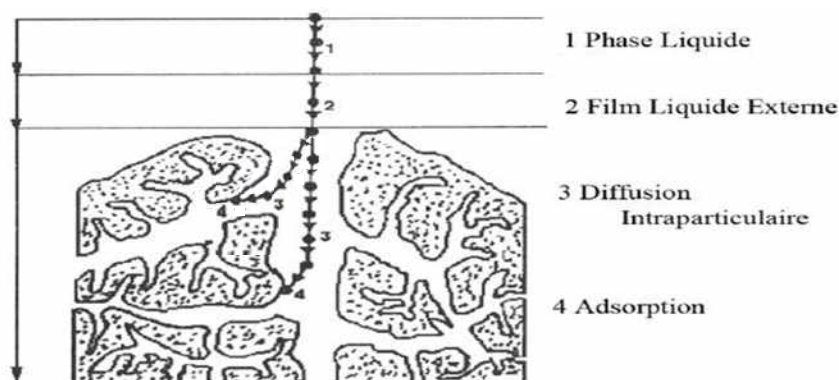


Figure 4 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux (De flora et Wetterhahn, 1989).

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.3.4. Facteurs affectant l'adsorption

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat (Lajoie, 1999) :

Tableau 8 : Facteurs affectant l'adsorption liés aux propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat.

Propriétés de l'adsorbat	Propriétés de l'adsorbant
Le taux d'adsorption augmente lorsque : - La polarité diminue ; - La concentration de l'adsorbat augmente ; - L'ionisation ou la dissociation diminue ; - La solubilité diminue ; - La température augmente : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique).	Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorption doivent être considérées : - La surface spécifique ; - La distribution des tailles de pores ; - La nature physico-chimique de la surface ; - Le pH : le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant.

I.3.5. Application de l'adsorption

Les procédés d'adsorption sont employés dans beaucoup de domaines comme :

- La séparation de composés chimiques,
- La décoloration des jus sucrés,
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales,
- Le traitement des eaux,
- La dessiccation de produits organiques industriels...etc.

I.3.6. Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbé.

Les relations (1) et (2) représentent respectivement la quantité (q_t) adsorbée à un temps (t) et le taux d'élimination (E) :

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m_a \quad (1)$$

$$E (\%) = (C_0 - C_t)/C_0 \cdot 100 \quad (2)$$

q_t : quantité adsorbée à un temps t (mg/g) ;

V : volume de la solution (l) ;

m_a : Masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbé (mg/l) ;

C_t : concentration de l'adsorbé à un temps t (mg/l).

Toutes les études d'adsorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié (Gherbi, 2008), Une représentation simple peut se faire par trois modèles (Errais, 2011) :

1. Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (situation rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite).
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux (situation fréquemment rencontrée avec des particules de minéraux argileux constituées de cristaux et possédant des espaces interfoliaires accessibles).
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro et macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et convection-diffusion dans les macropores (voir Figure 1 en annexe I-3).

I.3.7. Etude thermodynamique

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final : ΔG (enthalpie libre de l'état final - enthalpie libre de l'état initial).

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG (KJ/mol), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas.

Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG soit négatif.

La chaleur d'adsorption est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3)$$

ΔH : variation d'enthalpie (KJ/mol) ;

ΔS : variation d'entropie ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) (Sun et Meunter, 2003).

La mesure de la chaleur d'adsorption (ΔH) est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre 0 et 40 (KJ/mol), cependant, la chimisorption est comprise entre une gamme de 40 à 200 (KJ/mol).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation (5).

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ associée à la relation de Vant'Hoff :

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4)$$

Nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{H}{RT} \quad (5)$$

Avec :

K_d : Constante de distribution de sorption ;

R : Constante de gaz parfaits ($8,31447 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) ;

T : Température en Kelvin.

I.3.8. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante, il s'agit de relations non cinétique $q_e = f(C_e)$.

En générale, la concentration de l'adsorbé retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) est donnée par l'équation suivante (Liu et al., 2013) :

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m_a \quad (6)$$

Soit :

$q_e = \frac{X}{m_a}$: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

X : masse adsorbée à l'équilibre (mg) ;

m_a : masse d'adsorbant (g) ;

V : volume de la solution (l) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbé (mg/l) ;

C_e : Concentration d'adsorbé dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

I.3.8.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbé-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et Coll En quatre principales classes (voir Tableau I en annexe I-3). Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation (Sun et Meunter, 2003).

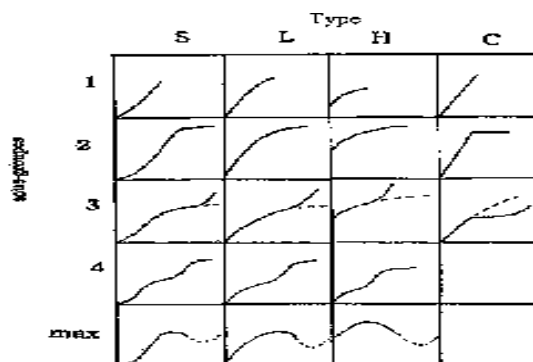


Figure 5 : Classes des isothermes d'après Giles et Coll (Hamouche, 2013).

S : Sigmoïde ; L : Langmuir ; H : Haute affinité ; C : Partition constante.

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant dont les plus importantes sont : La forme de l'isotherme, L'existence des paliers sur les isothermes, Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire), L'orientation des molécules adsorbées.

Matériel
Et
Méthodes

II.1. Matériel

II.1.1. Solutions et produits utilisés

- Sulfate de cadmium ($3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$) et chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) pour la préparation des solutions synthétiques ;
- Acide nitrique (HNO_3) concentré à 2M et Hydroxyde de sodium (NaOH) concentré à 5M pour l'ajustement du pH.

II.1.2. Petit matériel

- Verrerie de laboratoire : Fiole jaugée (25, 50, 100, 250 et 1000 ml), Bêchers (50, 100 et 250 ml), Pipettes (5, 10 et 20 ml), Erlenmeyers (100, 200 et 1000 ml), Cristallisoir ;
- Parafilm (Bemis), NEENAH, WI 54956.16.

II.1.3. Appareillage

- Spectromètre d'émission à plasma (ICP), Spectro-Analyseur JY32 (Join Yvon) ;
- Bain thermostaté de marque Memmert WNB 22 muni d'un agitateur mécanique MEMMERT ;
- Centrifugeuse, de marque (SYGMA 2-16) ;
- pH mètre de marque HANNA instrument, pH 211 muni d'un Microprocesseur ;
- Agitateur magnétique avec plaque chauffante (STUART CB 162) ;
- Balance électronique de précision à quatre chiffres de marque KERN (EW220-3nm) ;
- Etuve Memmert 600 D.

II.2. Méthodes

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination de métaux lourds (cadmium et nickel) par une argile brute algérienne.

II.2.1. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption

Préalablement à l'expérience d'adsorption, une solution synthétique de l'ion métallique en question est préparé, et ce en diluant une masse adéquate de sulfate de cadmium et du chlorure de nickel dans un volume d'eau Bi-distillée. Une solution mère de 1g/l est préparée. Nous avons préparés ensuite des solutions filles de chaque métal à partir de la solution mère à une concentration de 50mg/l. D'autres solutions filles sont préparées selon les besoins de l'expérience avec des concentrations allant de 25 à 200mg/l.

II.2.1.1. Test en BATCH

Les essais en batch sont largement utilisés dans le domaine des sols pollués. Ils étaient initialement conçus pour déterminer certains paramètres physico-chimiques du sol comme le pH et la capacité d'échange cationique, et dont le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre.

Ils sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement (temps de contact) et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Ils sont aussi utilisés pour

évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : rapport solide/liquide, pH, vitesse d'agitation, température, concentration initiale, etc.

Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer : Essai simple, facilité de mise en œuvre, Mode opératoire rapide et coût relativement faible. Alors que l'inconvénient majeur de ces essais réside dans le fait que le processus général du système est très loin des conditions réelles sur site (Hlavackova, 2005).

Dans notre expérience d'adsorption en mode batch, et afin d'étudier la sélectivité et la compétitivité de ce deux métaux, une quantité déterminée d'adsorbant (argile) de 0,5g est mise en contact dans un Erlenmeyer de 100ml sous agitation à 164coups/min dans un agitateur secouer avec une solution synthétique de cadmium et de nickel prise séparément (système simple) et simultanément (système binaire), de concentration équimolaire (50mg/l) et de volume connu (50ml).

Afin d'éviter toute éventuelle contamination externe, et/ou perte par évaporation de la solution sous l'effet de la température et de l'agitation, Les erlenmeyers ont été fermés avec du parafilm transparent.

Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre, la suspension est ensuite centrifugée, le surnageant prélevé est ensuite analysé par spectrométrie d'émission à plasma pour déterminer la concentration résiduelle en ion métallique. Toutes les analyses ont été effectuées au CRNA.

II.2.1.2. Suivi de la cinétique d'adsorption

Pour étudier les cinétiques d'adsorption du cadmium et du nickel en systèmes simple et binaire sur l'argile, un volume de 50ml de solution métallique à la concentration de 50 ppm de chaque ion est mis en contact avec une quantité précise d'argile, à raison de 0,5g. Et ce à différents temps d'essais (1, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 80, 90, 120, 150, 180, 210 et 240 min).

Au bout de chaque test, la concentration résiduelle de l'ion métallique en question est mesurée afin d'en suivre l'évolution dans le temps. Et Pour mieux caractériser l'efficacité de l'adsorbant étudié, la modélisation de la cinétique d'adsorption de chaque ion métallique dans les deux systèmes est réalisée (voir tableau 9 des modèles proposés).

II.2.2. Effet de la quantité de l'adsorbant

L'influence de la concentration en adsorbant sur le taux d'élimination du Cd (II) et Ni (II) dans les deux systèmes, a été étudiée en mettant an contact chaque solution de 50mg/l en ion métallique avec des masses allant de 40 à 1200mg d'adsorbant (Argile), et ce dans les conditions suivantes : une température de 20°C, agitation de 164 coups/min et un temps de contact de 4 heures.

II.2.3. Effet de la charge initiale en ion métallique

Pour chaque ion métallique, des solutions de concentrations allant de 25 à 200mg/l sont préparées, puis mises chacune en contact avec l'adsorbant (argile) à la quantité de 0,5g pendant 4 heures. A la fin de l'adsorption, les concentrations à l'équilibre sont déterminées.

II.2.4. Effet du pH initial sur l'adsorption

Pour évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité de l'adsorption et déterminer le pH optimal de celle-ci, et pour éviter l'hydrolyse et la précipitation des métaux, l'adsorption des deux métaux sur l'argile a été réalisée à des pH acides à légèrement alcalins (2 à 8) ; et ce dans les conditions expérimentales suivantes : une charge initiale en ion métallique de 50mg/l, une masse d'adsorbant de 0,5g, une température de 20°C et un temps de contact de 4 heures. A l'équilibre, la concentration résiduelle en ion métallique est à son tour mesuré par ICP.

II.2.5. Spectrométrie d'émission à plasma

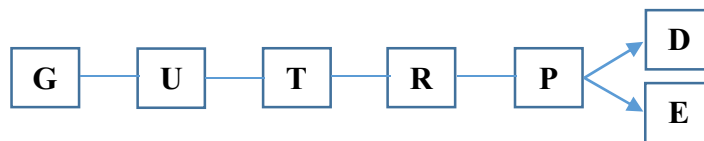
II.2.5.1. Généralités

Le spectromètre d'émission à plasma utilisé est le spectro-analyseur JY32 (Jobin Yvon) est un appareil multicanal à lecture directe conçu pour l'analyse élémentaire quantitative des échantillons liquide à partir d'un spectre d'émission. Cette technique d'analyse existe dans son application sous deux versions (version plasma et version étincelle).

II.2.5.2. Principe de fonctionnement

Toutes les analyses par spectrométrie d'émission à plasma s'effectuent en trois étapes :

- Emission d'un signal lumineux ;
- Son passage à travers le système ;
- Acquisition et traitement des résultats.



Avec :

G : Générateur (fréquence 27.12 MHz et puissance de sortie 2000W) ;

U : Unité de couplage ;

T : Cellule d'excitation (plasma) ;

R : Réseau holographique ;

P : Photomultiplicateur ;

E : Enregistreur (Acquisition et traitement des données sous formes de spectres) ;

D : Affichage digital (Acquisition des données sous forme digital).

Le plasma est constitué d'argon partiellement ionisé porté à une température qui peut atteindre 10000 K. ce milieu est un réservoir d'énergie qui sert :

- 1- A passer l'aérosol contenant l'échantillon à l'état atomique (Atomisation) ;
- 2- A provoquer l'ionisation et l'excitation des atomes.

Sous l'influence d'excitation, les atomes émettent un rayonnement polychromatique qui sera dirigé vers le spectromètre. Juste à l'entrée du spectromètre, une fente primaire focalise ce rayonnement vers un réseau holographique qui permet de disperser ce rayonnement polychromatique en rayonnement monochromatiques (en fonction des longueurs d'ondes) qui seront dirigés vers les photomultiplicateurs, ces derniers convertissent les énergies lumineuses en signaux électrique qui seront traités par la partie électronique et détectés par l'ordinateur soit par affichage digital, soit par enregistrement.

II.2.5.3. Limite de détection et dynamique de mesure

La limite de détection d'un élément, dans sa signification conventionnelle, est définie comme égale à la concentration de l'élément analysé donnant lieu à un signal net équivalent à deux fois la déviation standard du fond se trouvant en dessous de la raie spectrale. Dans des conditions normales d'analyse et d'une manière générale, l'incertitude (déviation standard ou écart type sur le fond spectral est de l'ordre de 0,2% à 1% de l'intensité du fond I_0 . Avec une valeur de l'écart type approximativement égale à $0,01 I_0$, la limite de détection est donnée par la formule suivante :

$$LD (2\sigma) = 2 \cdot (0,01 I_0) \cdot C / (I - I_0) \quad (7)$$

$$LD (2\sigma) = 2 \cdot (0,01) \cdot C / (I_n / I_0) \quad (8)$$

Soit :

C : Concentration du standard ;

I : Intensité de réponse du standard de concentration C ;

I_0 : intensité du blanc ;

I_n : $I - I_0$ Intensité nette du signale ; **2 (0,01 I_0)** : Intensité sur le fond à 2σ .

II.2.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Parmi les modèles de la cinétique d'adsorption, il y'a des modèles basés sur (Gherbi, 2008) :

- ❖ **L'énergie des liaisons** : la vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de solutés et les surfaces, la diffusion moléculaire n'intervient pas ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbantes non poreuse ;
- ❖ **La composition des milieux** : 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 de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

Cependant, notre étude se concentra sur les modèles basés sur la composition des milieux et la diffusion qui sont présentés dans le tableau 9.

II.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante.

Les modèles les plus répondus, sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Modèles proposés de la cinétique et d'isotherme d'adsorption.

Modèle	Equation non linéaire	Equation linéaire	Tracé	Référence	
Cinétique	Pouvoir fractionnel	$q_t = K t^v$	$\ln(q_t) = \ln(K) + v \ln(t)$	$\ln(q_t) \text{ vs } \ln(t)$	Dalal, 1974 ; Aharoni, 1991 ; Ho et McKay, 2003
	Pseudo 1 ^{er} ordre	$q_t = q_e[1 - \exp(-K_{1P} t)]$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - (K_{1P}/2,303) t$	$\ln(q_e - q_t) \text{ vs } t$	Lagergren, 1898 ; Ho, 2004
	Pseudo-second ordre	$q_t = \frac{K_{2P} q_e^2 t}{(1 + q_e K_{2P} t)}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{2P} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ Type 1	$\frac{t}{q_t} \text{ vs } t$	Ho et Mckay, 1998
			$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_{2P} q_e^2} \left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{q_e}$ Type 2	$\frac{1}{q_t} \text{ vs } \frac{1}{t}$	Ho et McKay, 2003 ; Ho, 2004 ; Vasanth Kumar et Sivanesan, 2006 in Behnamfard et Salarirad, 2009
			$q_t = q_e - \left(\frac{1}{K_{2P} q_e}\right) \left(\frac{q_t}{t}\right)$ Type 3	$q_t \text{ vs } \frac{q_t}{t}$	
			$\frac{q_t}{t} = K_{2P} q_e^2 - K_{2P} q_e q_t$ Type 4	$\frac{q_t}{t} \text{ vs } t$	
Elovich	$q_t = \beta \ln(\alpha \beta t)$	$q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln(t)$	$q_t \text{ vs } \ln(t)$	Elovich et Larionov, 1962	
Intraparticule (Weber et Morris)	$q_t = K_{int} t^{1/2} + x_i$	$q_t = K_{int} t^{1/2} + x_i$	$q_t \text{ vs } t^{1/2}$	Weber et Morris, 1963	
Isotherme	Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$\ln(q_e) \text{ vs } \ln(C_e)$	Freundlich, 1906
	Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m}$	$\frac{C_e}{q_e} \text{ vs } C_e$	Langmuir, 1916 ; Langmuir, 1917 ; Langmuir, 1918
	Temkin	$q_e = B_T \ln(A_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C_e)$	$q_e \text{ vs } \ln(C_e)$	Temkin et Pyzhev, 1940
	Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_{mD-R} \exp(-K_{D-R} \varepsilon^2)$ Avec : $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$	$\ln(q_e) = \ln(q_{mD-R}) - K_{D-R} \varepsilon^2$	$\ln(q_e) \text{ vs } \varepsilon^2$	Dubinin et Radushkevich, 1947

II.2.8. Validation des modèles appliqués

L'applicabilité d'un modèle pour décrire le processus d'adsorption a été déterminée selon le coefficient de corrélation R^2 .

Cependant, la linéarisation des équations utilisant ces données, modifient implicitement la structure d'erreur et pourront également altérer l'erreur de la variance et la normalité des hypothèses des standards des moindres carrés (Allen et al., 2004).

Des techniques d'optimisation non linéaire ont été appliquées pour déterminer le modèle d'isotherme le plus adéquat au procédé d'adsorption. Une fonction d'erreur est défini pour permettre le processus d'optimisation afin de déterminer et d'évaluer l'ajustement des équations des isothermes à des données expérimentales. Dans le cadre de notre étude en cours, cinq fonctions d'erreur différentes ont été utilisés.

Tableau 10 : Présentation des fonctions d'erreurs.

Fonction d'Erreur	Expression	Référence
ARE	$\frac{100}{NDP} \sum_{i=1}^{NDP} \left \frac{q_e \text{ cal} - q_e \text{ exp}}{q_e \text{ exp}} \right _i$	Torab-Mostaedi et al., 2010
ERRSQ	$\sum_{i=1}^{NDP} (q_e \text{ cal} - q_e \text{ exp})_i^2$	Allen et al., 2004
HYBRID	$\frac{100}{NDP - P_m} \sum_{i=1}^{NDP} \left[\frac{(q_e \text{ exp} - q_e \text{ cal})_i^2}{q_e \text{ exp}} \right]_i$	Allen et al., 2004
MPSD	$100 \sqrt{\frac{1}{NDP - P_m} \sum_{i=1}^{NDP} \left[\frac{(q_e \text{ exp} - q_e \text{ cal})_i^2}{q_e \text{ exp}} \right]_i}$	Mrquardt, 1963 in Allen et al., 2004 Srivastava et al., 2006
SE	$\sqrt{\frac{1}{NDP - P_m} \sum_{i=1}^{NDP} (q_e \text{ cal} - q_e \text{ exp})_i^2}$	Tsai et juang, 2000 ; Ho et al., 2005

Avec :

- $q_e \text{ exp}$: quantité adsorbée à l'équilibre obtenue de l'expérience (mg/g) ;
- $q_e \text{ cal}$: quantité adsorbée à l'équilibre calculée à partir du modèle (mg/g) ;
- NDP : nombre de mesures effectuées ;
- P_m : nombre de paramètres du modèle de régression.

Les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le processus d'adsorption pour des coefficients de corrélation les plus proche de 1, et pour des valeurs d'erreurs les plus faibles possible.

Résultats
Et
Discussion

III.1. Cinétique d'adsorption

Les résultats de l'étude de la cinétique d'adsorption du cadmium et du nickel dans les deux systèmes (simple et binaire) sont exploités en deux grandes étapes :

- Déterminer le temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre, puis les capacités d'adsorption à l'équilibre vis-à-vis de chaque ion métallique dans les deux systèmes ;
- Modéliser cette cinétique et déterminer les paramètres, à savoir, la capacité d'adsorption à l'équilibre et la vitesse initiale d'adsorption.

Les essais effectués, nous permettent d'établir la figure 6 où sont reportées les évolutions des capacités d'adsorption des ions métalliques dans les deux systèmes au cours du temps de traitement sur l'argile. Nous constatons que l'adsorption du cadmium et du nickel se fait très rapidement que ce soit en système simple ou binaire.

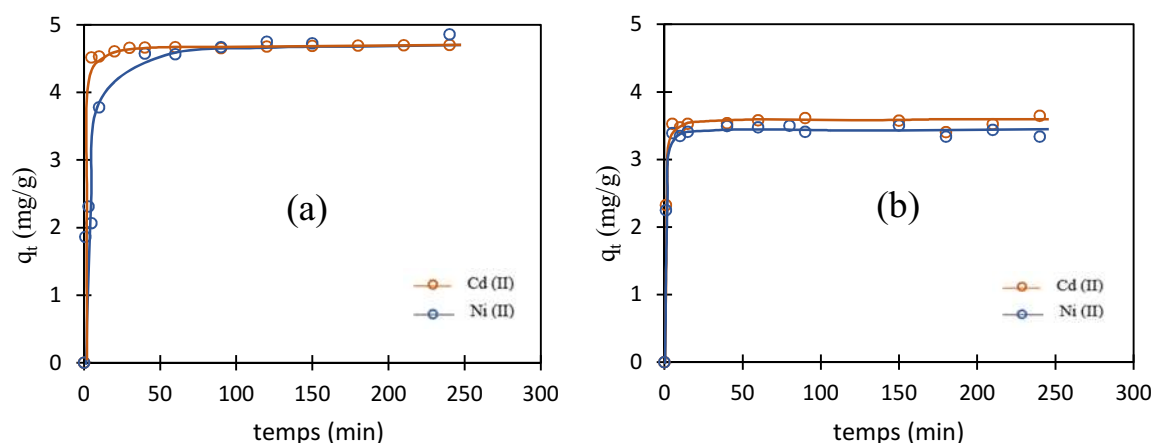


Figure 6 : Cinétique d'adsorption du Cd (II) et Ni (II) sur l'argile : (a) séparément, (b) simultanément ($C_0 = 50\text{mg/l}$; $m_a = 0,5\text{g}$; $T = 20 \pm 0,2^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$).

L'adsorption des métaux séparément, montre qu'au bout de 20 minutes de contact seulement, le taux d'élimination du Cadmium est de 92,1% avec une capacité d'adsorption correspondante de 4,6mg/g et le taux d'élimination du Nickel avoisine les 70,36% avec une capacité d'adsorption correspondante de 3,51mg/g, toutefois, l'adsorption du Cd (II) et Ni (II) après 60 min de traitement atteint respectivement 93,38% et 91,28%.

Quant à l'adsorption des métaux en système binaire, on remarque que les cinétiques d'adsorption du cadmium et du nickel testés sur l'argile présentent les mêmes allures, par ailleurs, on constate que l'argile étudiée fixe d'avantage le cadmium que le nickel. Les taux d'élimination singuliers du Cd (II) et Ni (II) après 60 minutes du temps de contact diminuent pour atteindre 71,64% et 69,54% respectivement, avec des capacités d'adsorption singulières correspondante à 3,58 et 3,47mg/g. Ces diminutions constatées sont dues à la compétition des métaux entre eux du fait qu'il partagent les mêmes sites d'adsorption (Miretzky et al., 2006).

Toutefois, ces diminutions observées dans le système binaire, ne reflètent pas la capacité d'adsorption de l'argile, en effet, le pouvoir adsorbant augmente, puisque les deux métaux sont présents simultanément à des concentrations initiales de 50mg/l chacun, et mis en contact avec 0,5g d'argile (voir effet de la concentration initiale en métaux lourds).

Nous constatons sur la figure 6 qu'une élimination relativement rapide a lieu au début du traitement et suivi d'une élimination corrélativement longue durant laquelle le processus d'adsorption continu jusqu'à atteindre l'équilibre (l'établissement du palier).

De ces remarques, nous pouvons déduire que l'adsorption des métaux sur l'argile se fait en trois étapes :

- 1- Adsorption relativement rapide des ions en solution due à la présence des sites libres à la surface des particules de l'argile qui traduit l'augmentation linéaire de la capacité d'adsorption avec le temps. Cette étape dure presque 5 min pour les deux métaux dans les deux systèmes (simple et binaire).
- 2- Diminution de la vitesse d'adsorption reflétée par une augmentation très faible de la capacité d'adsorption due à la diminution de la quantité d'ions en solution et du nombre de sites disponibles pour l'adsorption. Cette étape dure 5 à 60 minutes dépendamment de l'ion métallique utilisé simultanément et de 5 à 30 minutes pour le cadmium en système simple par rapport au nickel qui dure 5 à 60 min.
- 3- Stabilité de la capacité d'adsorption, et équilibre du système. Dans cette étape finale, aucune amélioration en capacité d'adsorption n'est constatée, ceci est dû probablement à l'occupation quasi-totale des sites d'adsorption disponible (Al-Degs et al., 2007), L'établissement du palier traduit donc cette étape.

Néanmoins, on constate sur la figure 6 que l'adsorption des ions métalliques sur l'argile se fait d'une manière similaire sans aucune spécificité mais, avec une affinité un peu plus élevée pour le cadmium. De cette remarque, on peut suggérer que l'adsorption du Cd (II) et Ni (II) se fait sur des sites d'adsorption identique.

D'après ces résultats, nous constatons que la capacité d'adsorption de l'argile quant à l'adsorption du cadmium et du nickel ainsi que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, sont influencés par la présence simultanée de ces deux métaux.

Tableau 11 : Valeurs expérimentales au début de l'équilibre des capacités d'adsorption et des taux d'élimination du Cd (II) et Ni (II) en systèmes simple et binaire.

Métal	Système	Capacité d'adsorption au début de l'équilibre (mg/g)	Taux d'élimination au début de l'équilibre (%)	Temps au début de l'équilibre (min)
Cd (II)	Simple	4,66	93,16	30
	Binaire	3,58	70,8	40
Ni (II)	Simple	4,56	91,42	40
	Binaire	3,47	69,9	40

Cependant, pour toutes les expériences ultérieures, nous optons pour un temps de contact d'une heure et demi afin de s'assurer que l'équilibre soit bien atteint et ce, pour les deux métaux et dans les deux systèmes (voir tableau 13).

Ces résultats nous permettent d'avoir un aperçu rapide sur l'efficacité de l'adsorbant (argile) tant à l'adsorption des ions métalliques en systèmes simple et binaire, ainsi qu'à leurs compétitivité et leur sélectivité. Pour mieux visualiser cette compétitivité et cette

sélectivité, les taux d'élimination des ions métalliques dans les deux systèmes après un temps de contact de 20 min sont présentés sur les histogrammes de la figure 7.

Ce temps de 20 minutes est jugé adéquat, car il est très pratique pour les procédés industriels (20 à 30 minutes généralement), Et au-delà de ce temps, l'amélioration des capacités d'adsorption n'est que 10% au maximum dans tous les cas observés.

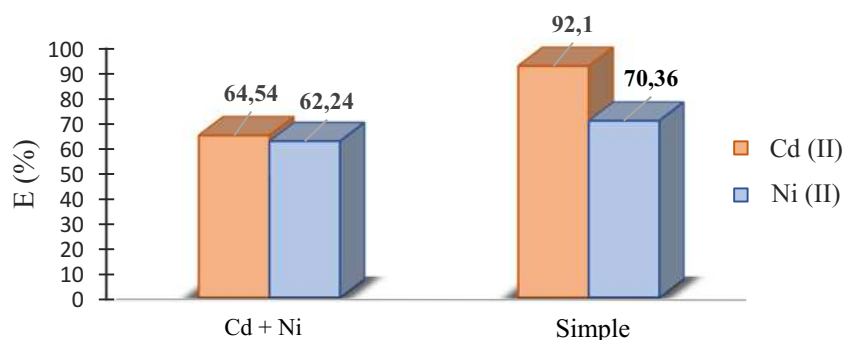


Figure 7 : Taux d'élimination du Cd (II) et Ni (II) par l'argile en systèmes simple et binaire ($C_0 = 50\text{mg/l}$; $m_a = 0,5\text{g}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 20 \text{ min}$).

D'après ces histogrammes, il est clair que l'argile a un pouvoir adsorbant très important pour les métaux testés dans les deux systèmes.

L'ordre de sélectivité des ions métalliques est : Cd (II) > Ni (II).

Cette compétitivité des ions métalliques étudiés, peut être justifiée par le fait que l'adsorption de l'ion métallique sur le solide, est fonction de son rayon ionique et de son électronégativité (dans notre cas, l'affinité est plus élevée pour l'ion possédant un rayon plus grand). On remarque cependant, une contradiction compte tenu les résultats qui ont été rapportés dans la littérature où l'affinité est pour le métal possédant le rayon le plus petit. Les rayons ioniques du Cd (II) et Ni (II) sont respectivement $0,97\text{\AA}$ et $0,69\text{\AA}$, et les électronégativités sont respectivement 1,69 et 1,91 (Roy et Bhattacharyya, 2013 ; Arshadi et al., 2014).

Tableau 12 : Propriétés de sélection des métaux lourds (Arshadi et al., 2014).

Ion métallique	Rayon ionique (\AA)	Rayon ionique hydraté (\AA)	Electronégativité (P)
Cd (II)	0,97	4,26	1,69
Ni (II)	0,69	4,04	1,91

III.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des différents modèles cités auparavant dans le tableau 9.

L'application de ces modèles de cinétique d'adsorption des métaux sur l'argile, permet de déterminer les constantes de vitesses, ainsi les concentrations à l'équilibre. Ces résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 13 : Résultats de calcul des Paramètres de cinétique d'adsorption du Cd (II) et Ni (II) en systèmes simple et binaire sur l'argile.

Modèle de cinétique	Cd (II)		Ni (II)	
	Simple	Binaire	Simple	Binaire
Pseudo-premier ordre (Lagergren)				
q_e cal (mg/g)	8,05	9,35	3,22	3,17
K_{1P} (min ⁻¹)	0,0001	0,0004	0,01	0,001
R^2	0,5753	0,1419	0,6059	0,1419
Pseudo-second ordre (Type I de Ho et McKay)				
q_e exp (mg/g) à l'équilibre	4,65	3,61	4,66	3,41
q_e cal (mg/g)	4,70	3,56	4,95	3,43
K_{2P} (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,47	0,49	0,034	7,22
h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	10,54	6,33	0,84	84,74
R^2	1	0,9987	0,9976	0,9992
Elovich				
α	1,1 .10 ⁴³	1,8 .10 ⁷	24,67	3.10 ⁶
β	0,04	0,14	0,62	0,15
R^2	0,8811	0,4917	0,8805	0,5237
Intraparticule (Weber et Morris)				
K_{int} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	0,011	0,035	0,212	0,039
X_i	4,5	3,14	2,32	3,02
R^2	0,7233	0,2438	0,7335	0,2567

III.1.1.1. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (Ho et McKay, 1998). Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible (Errais, 2011).

La vitesse de réaction du pseudo-second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité à l'équilibre. L'équation de la cinétique du pseudo-second ordre obéit à la relation citée dans le tableau 9.

A partir de l'équation représentative de la cinétique du pseudo-second ordre et sa forme linéaire, la constante de vitesse K_{2P} est calculée graphiquement en traçant t/q_t en fonction de t . Il a été possible aussi d'estimer la vitesse initiale d'adsorption h (mg.g⁻¹.min⁻¹) par la formule :

$$h = K_{2P} q_e^2 \quad (9)$$

Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption (K_{2P}), les valeurs de vitesse initiales (h), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e cal) sont groupées dans le même tableau 13.

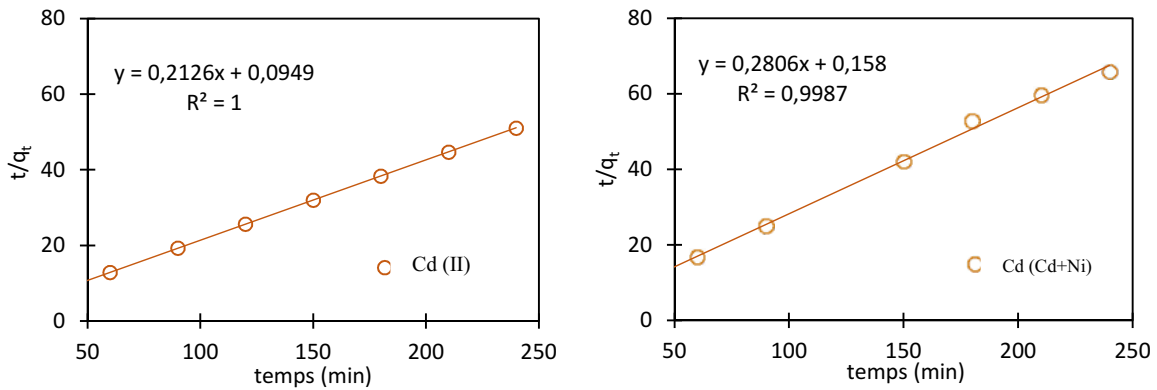


Figure 8 : Application du modèle du pseudo-seconde ordre aux résultats des cinétiques d’adsorption du Cd (II) en systèmes simple et binaire sur l’argile.

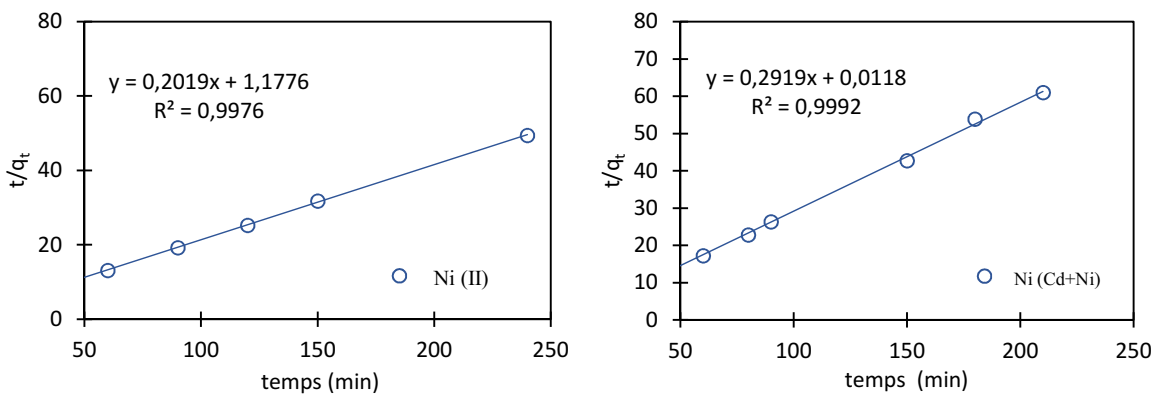


Figure 9 : Application du modèle du pseudo-seconde ordre aux résultats des cinétiques d’adsorption de Ni (II) en systèmes simple et binaire sur l’argile.

D’après les résultats du tableau 13, nous remarquons que la capacité d’adsorption théorique (q_e cal mg/g) de chaque ion, est similaire à sa capacité expérimentale (q_e exp mg/g). Ainsi, la vitesse initiale d’adsorption de ces métaux dans les deux systèmes s’accorde avec l’évolution de leur capacité d’adsorption mentionnée dans la figure 6.

Comme il a été montré dans le tableau 13 et les figures 8 et 9, le modèle cinétique du pseudo-second ordre de Ho et McKay, convient très bien à l’adsorption des ions Cd (II) et Ni (II) sur l’argile que ce soit en système simple ou binaire.

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-seconde ordre, notamment les capacités d’adsorption à l’équilibre (q_e mg/g), suggère que la fixation des métaux dans les deux systèmes sur l’argile est en majeure partie imputable à la chimisorption (Ho et McKay, 1998).

En effet, Ho et McKay (1998), indiquent que les cinétiques d’adsorption de la plus part des ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle du pseudo-second ordre.

III.2. Etude thermodynamique

Le résultat de l'effet de la température sur l'adsorption des métaux séparément est présenté dans la figure suivante :

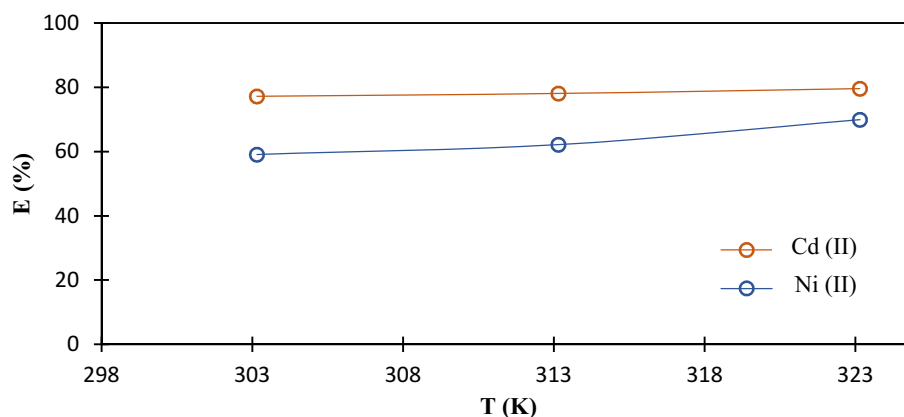


Figure 10 : Effet de la température de la solution sur le taux d'élimination du Cd (II) et Ni (II) par l'argile en système simple ($C_0 = 150\text{mg/l}$; $m_a = 0,5\text{g}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$).

D'après cette figure, on constate une légère augmentation de l'adsorption des ions avec l'augmentation de la température de solution. Ceci montre que le processus d'adsorption est de nature endothermique et pourraient être élucidés par la disponibilité des sites les plus actifs par l'élargissement et l'activation de la surface de l'adsorbant (Arshadi et al., 2014).

Par ailleurs, l'augmentation du taux d'élimination (E) avec l'augmentation de la température jusqu'à 323K (50°C) est peut être dû à une plus grande énergie de cinétique acquise par les ions métalliques, entraînant une diffusion plus facile de ces ions à partir de la solution synthétique vers la surface de l'argile (Dawodu et Akpomie, 2014).

Afin de mieux comprendre l'effet de l'augmentation de la température sur l'adsorption des ions Cd (II) et Ni (II) sur l'argile, Les paramètres qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre de Gibbs (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide-liquide.

Le calcul de ces paramètres est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention. A partir du coefficient de distribution de sorption, qui peut être calculée par l'équation 10 et donc tous les paramètres thermodynamiques pour le cadmium et le nickel (Fujiwara et al., 2007 ; Doyurum et Celik, 2006 *in* Gherbi, 2008).

$$K_d = \frac{q_e \left(\frac{m}{V} \right)}{\left[C_0 - q_e \left(\frac{m}{V} \right) \right]} \quad (10)$$

Ces paramètres thermodynamiques ont été déterminés en se basant sur l'équation 10, et par la suite, par l'application des équations 3, 4 et 5.

Le tracé du $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ présentés sur les figures 5 et 6 en annexe II, donne une droite de pente $\Delta H^\circ/R$, et une ordonné à l'origine $\Delta S^\circ/R$. les résultats obtenues sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 14 : Résultats de calcul des différents paramètres thermodynamiques.

Adsorbat	C ₀ (mg/l)	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R ²	- ΔG° (KJ/mol)			
					20°C	30°C	40°C	50°C
Cd (II)	25	16,32	0,07	0,6615	4,98	5,32	5,51	7,37
	50	9,27	0,05	0,9949	6,25	6,81	7,36	7,83
	75	6,03	0,04	0,9237	7,01	7,77	8,38	-
	100	29,34	0,11	0,6946	2,23	5,11	5,32	5,73
	150	7,57	0,03	0,9596	2,58	3,07	3,31	3,65
	200	7,72	0,02	0,9996	-	0,85	1,14	1,41
Ni (II)	25	1,27	0,03	0,0946	8,89	9,09	9,27	10
	50	40,78	0,15	0,9291	5,99	6,96	9,65	10,4
	75	44,59	0,15	0,9964	1,75	3,42	4,76	6,58
	100	24,93	0,08	0,934	1,67	1,97	3,16	4,32
	150	19,25	0,06	0,9249	-	0,92	1,29	2,26
	200	7,72	0,02	0,8052	-0,56	-	-0,35	0,26

Sur la base des paramètres thermodynamiques calculés dans le tableau précédent, les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) à toutes les températures étudiées, indique la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption du cadmium et du nickel sur l'argile, avec un apport énergétique provenant de l'extérieur du système (Liu et al., 2013).

Les plus grande valeurs négatives de ΔG° sont obtenues à des températures élevées pour les deux ions métalliques, ce qui reflète que l'adsorption est thermodynamiquement favorable avec l'augmentation de la température (Boujelben et al., 2009 ; Arshadi et al., 2014).

Les valeurs positives de la variation d'enthalpie standard (ΔH°) suggèrent que le processus d'adsorption semble être endothermique (Dawodu et Akpomie, 2014), comme il a été souligné auparavant où la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la température (voir Figure 10). D'où la nécessité d'une grande quantité de chaleur pour éliminer les ions métalliques de la solution (Arshadi et al., 2014).

La variation de ΔH° donne des informations sur le type de sorption. Lorsque il s'agit d'une physisorption, la chaleur fournie se situe généralement entre 0 et 40 KJ/mol tandis que la chaleur de chimisorption se situe généralement entre 40 et 200 KJ/mol (Mancuso, 1997).

D'après le tableau 14, les valeurs de ΔH° pour le cadmium sont comprises entre 7,573 et 16,257KJ/mol, tandis que pour le nickel, ils se situent entre 1,279 et 44,594KJ/mol. Ces valeurs révèlent que la physisorption domine le processus d'adsorption à l'exception du Ni (II) où ΔH° est négative pour les concentrations de 50 et 75mg/l, indiquant que l'adsorption est à la limite de nature chimique.

D'une manière générale, les résultats obtenus ne correspondent pas au Modèle du pseudo-second ordre, qui est basée sur une capacité d'adsorption qui prévoit plutôt la validité de la chimisorption qui contrôle la cinétique.

Cette faible consommation d'énergie, en tant que processus de physisorption exigent habituellement une barrière énergétique faible à surmonter par le cadmium et le nickel pour l'établissement des liaisons sur la surface de l'argile, et conduit également à une désorption facile de ces deux métaux de la surface, lorsque la régénération de l'adsorbant est requise (Dawodu et Akpomie, 2014).

La variation d'entropie (ΔS°) est une mesure de désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas, Les valeurs positives de ΔS° reflète l'affinité de l'argile pour les deux métaux, et révèle le caractère aléatoire à l'interface solide/liquide durant l'adsorption (Boujelben et al., 2009). Ce phénomène est peut être expliqué par l'immobilisation du cadmium et du nickel sur les sites actifs de l'adsorbant (argile) par la libération partielle des ions de solvation à partir de molécules de solvant avant l'adsorption (Arshadi et al., 2014). Pendant que les valeurs faibles de ΔS° indiquent qu'aucun changement remarquable sur l'entropie ne s'est produit (Dawodu et Akpomie, 2014).

III.3. Isothermes d'adsorption

Afin de déterminer les mécanismes impliqués dans l'adsorption des métaux testés en système simple sur l'argile, ainsi que les paramètres d'adsorption, nous avons établi les isothermes d'adsorption du cadmium et du nickel à partir des données expérimentales d'équilibre, qui ont été obtenus en faisant varier les concentrations de ces deux ions à différentes températures, avec une mise en contact avec une quantité d'argile de 0,5g pendant 4 heures et à un pH égale à 5. Les isothermes d'équilibre sont présentées graphiquement dans les figures 7 et 8 en annexe II et regroupées dans la figure suivante :

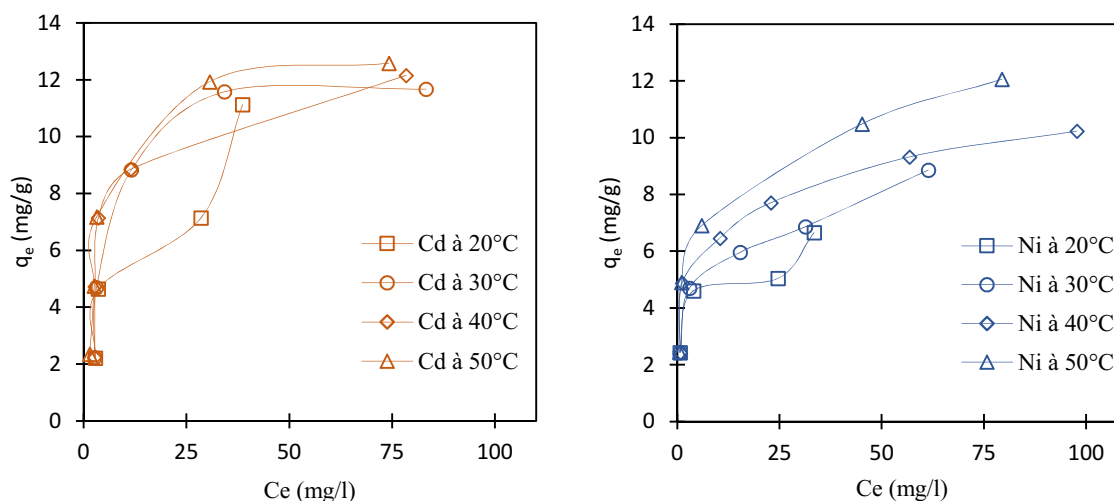


Figure 11 : Isothermes d'équilibre des ions Cd (II) et Ni (II) retenues par l'argile en système simple ($C_0 = 25$ à 200mg/l ; $T = 20$ à 50°C ; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$).

Les résultats présentés sur la figure 11, montrent que les isothermes des deux métaux ont une allure généralement similaire, notamment pour les faibles concentrations. A des concentrations plus importantes, les isothermes du cadmium sont caractérisées par une pente qui décroît en fonction de la concentration de l'ion métallique en question, tandis que l'allure des isothermes de nickel sont étendues pour les concentrations élevées.

Ces isothermes correspondent sans ambiguïté à des isothermes de type L2 pour le cadmium et de type L1 pour le nickel, selon la classification de Giles et Coll (Hamouche, 2013). Ces isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Les isothermes de type L (ou isotherme de type Langmuir) sont associés généralement à l'adsorption des substrats ioniques (par exemple, les cations métalliques) avec une faible concurrence des molécules de solvant (Giles et Smith, 1974 in Boujelben et al., 2009).

III.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'optimiser la conception d'un système d'adsorption, il est important d'établir le modèle d'isotherme le plus approprié. Diverses équations d'isothermes comme ceux de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich ont été utilisées pour décrire les caractéristiques d'équilibre d'adsorption du cadmium et du nickel sur l'argile.

Comme on l'a pu constater dans l'étude thermodynamique, La température joue un rôle important dans le mécanisme d'adsorption. Si on compare les isothermes obtenues, l'augmentation de la température, a une incidence significative sur la rétention des deux ions par l'argile, avec une adsorption plus favorable à 50°C.

Les paramètres d'adsorption pour chaque ion métallique obtenue à partir de la mise en place des différents modèles d'isotherme avec les données expérimentales à T : 50°C, ainsi le calcul des fonctions d'erreurs, sont présentées respectivement dans les tableaux 15 et 16, et Concernant les autres températures, les résultats d'application des différents modèles d'isotherme sont répertoriés dans le tableau 2 en annexe II.

Tableau 15 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Cd (II) et Ni (II) en système simple sur l'argile à T = 50°C.

Métal	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L	R^2	$1/n$	n (g/l)	K_f (l/g)	R^2
Cd (II)	13,09	0,19	0,09	0,997	0,38	2,63	2,91	0,8085
Ni (II)	12,21	0,29	0,06	0,9943	0,27	3,7	3,75	0,9003
	Modèle de Temkin				Modèle de Dubinin-Radushkevich			
	B_T (J/mol)	A_T (l/mg)	b_T	R^2	q_{mD-R} (mg/g)	K_{D-R} (mol ² /KJ ²)	E' (KJ/mol)	R^2
Cd (II)	2,55	2,38	969	0,9201	9,94	1 E-07	0,7	0,8758
Ni (II)	1,78	9,37	1391	0,9781	9,66	2 E-07	1,58	0,9105

Tableau 16 : Ajustement des différentes modèles d'isotherme aux données expérimentales à l'équilibre par l'utilisation des fonctions d'erreurs à T : 50 °C.

Modèle d'isotherme	MPSD	HYBRID	ARE	SE	ERRSQ
	Cd (II)				
Langmuir	18,73	14,89	11,76	0,91	3,31
Freundlich	32,56	63,71	11,21	2,34	15,35
Temkin	24,76	25,40	9,72	1,24	6,19
D-R	27,76	46,88	17,64	1,89	14,4
	Ni (II)				
Langmuir	29,97	41,15	18,42	1,45	6,35
Freundlich	24,21	21,44	15,01	0,99	2,96
Temkin	17,92	11,05	10,32	0,67	1,36
D-R	27,10	52,45	18,61	2,08	13,07

III.3.1.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est théoriquement appliqué à une surface parfaitement homogène et répond aux conditions suivantes (Errais, 2011) :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- Le mécanisme impliqué serait donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants.

La validité de l'équation de Langmuir (voir Tableau 9) est d'abord testée en traçant C_e/q_e en fonction de C_e (voir figures 9 et 10 en annexe II).

Le tableau 15 indique que le modèle de Langmuir répond parfaitement à l'allure des courbes obtenus des isothermes d'adsorption du Cd (II) et Ni (II) avec un coefficient de régression R^2 égal à 0,9973 et 0,9943 respectivement.

Il apparaît d'après ces résultats, que le modèle de Langmuir est le plus adéquat dans le cas de la rétention du cadmium et du nickel sur l'argile.

Les caractéristiques essentielles de paramètres de l'isotherme de Langmuir peuvent être utilisées pour prédire l'affinité entre l'argile et les ions métalliques utilisant le facteur de séparation ou d'un paramètre d'équilibre sans dimension (R_L) qui est calculé selon l'équation suivante (Kumar et al., 2011) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (11)$$

La valeur du paramètre de séparation R_L fournit des informations importantes sur la nature de l'adsorption. La valeur de R_L indique si l'adsorption peut être irréversible ($R_L = 0$), Favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou défavorable ($R_L > 1$).

Le calcul de R_L donne 0,086 pour le Cd (II) et 0,063 pour le Ni (II). Ces valeurs sont dans la gamme de 0 à 1 qui indiquent que l'adsorption est favorable.

La capacité d'adsorption maximale de monocouche d'argile est estimée à 13,09 mg/g pour le cadmium et 12,21 mg/g pour le nickel à 50 °C.

La comparaison de la capacité maximale d'adsorption du cadmium et du nickel sur divers adsorbants est présentée dans le tableau suivant :

Tableau 17 : Comparaison des résultats de la capacité maximal d'adsorption q_m du Cd (II) et Ni (II) en système simple sur l'argile avec différents adsorbants.

Matériau adsorbant	Cd (II)	Ni (II)	Référence
Cendre volante de bagasse	2,00	1,7	Gupta et al., 2003
Cendre volante de bagasse	6,19	6,48	Srivastava, 2006
Montmorillonite	30,7	21,1	Gupta et bhattacharyya, 2008
Kaolinite	6,8	7,1	Gupta et bhattacharyya, 2008
Kaolinite acide activée	11,4	11,9	Bhattacharyya et Gupta, 2009
Perlite expansée	1,79	2,24	Torab-Mostaedi et al., 2010
Magnetite nanorods	88,39	95,42	Karami, 2013
γ -Fe ₂ O ₃ nanotubes	94,33	86,20	Roy et Bhattacharyya, 2013
Tourmaline	8,85	3,46	Liu et al., 2013
Cendres de paille d'orge	1,42	8,25	Arshadi et al., 2014
Argile brute	13,09	12,21	Présente étude

On peut voir que les capacités d'adsorption diffèrent largement dans leurs différentes valeurs pour les adsorbants. Il est donc nécessaire de faire preuve de prudence lors de l'utilisation de ces valeurs de paramètres d'isothermes dans la conception de systèmes d'adsorption.

La comparaison des valeurs de q_m montre que l'argile présente une capacité d'adsorption raisonnable des deux métaux à partir des solutions aqueuses compte tenu des conditions expérimentales différentes qui ont été rapportés dans la littérature.

III.3.1.2. Modèle de Freundlich

Le deuxième modèle utilisé, est celui de Freundlich. Ce modèle s'applique à une adsorption sur des surfaces hétérogènes, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possible interaction entre les molécules adsorbés sur la surface avec des énergies de fixation différentes.

L'équation de Freundlich suppose que les sites de liaison du solide sont tous occupés et que la première force de liaison diminue avec l'augmentation de degré d'occupation des sites (Khambhaty et al., 2009).

La validité de cette équation (voir Tableau 9) sur l'élimination des métaux par l'argile, est d'abord testée en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ qui est présenté sur les figures 9 et 10 en annexe II.

Les résultats de cette étude indiquent que le modèle de Freundlich ne correspond pas aux données expérimentales puisque les valeurs de coefficient de corrélation R^2 est de 0,7925 pour le Cd (II) et 0,9003 pour le Ni (II).

Par ailleurs, la forme de l'isotherme de Freundlich dépendra de la valeur de $1/n$. selon la valeur de $1/n$ diffère les allures des isothermes, ainsi on distingue :

$1/n = 1$ L'isotherme linéaire de type C, $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S, $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L, $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

Les valeurs de $1/n$ pour le cadmium et le nickel sont comprises entre 0,2 et 0,5 (voir tableau 2 en annexe II). Ces valeurs répondent parfaitement à l'isotherme convexe de type L en conformité avec l'allure des courbes obtenus dans la figure 11.

Inversement, la valeur de n indique le degré de non linéarité entre la concentration de la solution et l'adsorption de la façon suivante : lorsque $n = 1$, L'adsorption est linéaire ; $n < 1$, le processus chimique domine l'adsorption ; $n > 1$, la physisorption domine l'adsorption (Kumar et al., 2011). D'après Les résultats obtenus, les valeurs de n sont supérieures à 1, indiquant que le processus physique domine l'adsorption du Cd (II) et Ni (II) sur l'argile.

III.3.1.3. Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich (Kumar et al., 2011), et cette linéarité est due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme ;
- L'hétérogénéité de la surface (El-sadaawy et Abdelwahab, 2014).

La validité de l'équation de Temkin (voir Tableau 9) est testée en traçant q_e en fonction de $\ln(C_e)$ présentés dans les figures 9 et 10 en annexe II.

D'après les figures 9 et 10 en annexe II, et les résultats mentionnés dans le tableau 15, il est clair que l'équation de Temkin n'est pas applicable dans le cas de la rétention des ions métalliques sur l'argile. Même si elle présente des coefficients de corrélation proche de 1 avec 0,9781 pour le nickel et 0,9201 pour le cadmium.

III.3.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores.

Les paramètres d'isotherme de Dubinin-Radushkevich représentés par la constante K_{D-R} liée à l'énergie d'adsorption calculé à partir de la pente du tracé de $\ln(q_e)$ en fonction de ε^2 (voir figure 9 en annexe III), et l'énergie moyenne d'adsorption E' (KJ/mol) obtenue à partir des valeurs de K_{D-R} . Les résultats de calcul de ces paramètres à $T = 50$ °C sont présentés dans le tableau 15 et à différentes températures dans le tableau 2 en annexe II.

Les résultats de l'application des modèles montrent que l'équation de Dubinin-Radushkevich ne correspond pas aux données expérimentales puisque le coefficient de corrélation R^2 est de 0,8758 et 0,9105 respectivement pour le Cd (II) et Ni (II).

Par ailleurs, Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E') calculée selon la formule 12, Fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés (El-Sadaawy et Abdelwahab, 2014).

$$E' = \frac{1}{\sqrt{2K_D - R}} \quad (12)$$

Lorsque $E' < 8$ KJ/mol : la physisorption domine le mécanisme d'adsorption ; $8 < E' < 16$ KJ/mol : l'échange ionique est le facteur dominant ; $E' > 16$ KJ/mol : la sorption est dominée par la diffusion moléculaire.

Le résultat de calcul de E' donne 0,7 et 1,58 KJ/mol pour le Cd (II) et Ni (II) respectivement. Ces valeurs sont inférieures à 8 KJ/mol, ce qui indique que l'adsorption de ces deux métaux sur la surface de l'argile est de type physique (Kundu et Gupta, 2006 in Kumar et al., 2011).

III.4. Effet de la concentration initiale en métaux lourds

Cette investigation permettra de :

- Déduire l'efficacité du présent système d'adsorption avec des effluents métallifères de concentration et composition variable.
- D'étudier le mécanisme mis en jeu à travers les différentes isothermes d'adsorption.

Les graphes de la figure 12 montrent la variation des capacités d'adsorption à l'équilibre de l'argile en fonction des concentrations en cadmium et en nickel de 25 à 200mg/l en système simple.

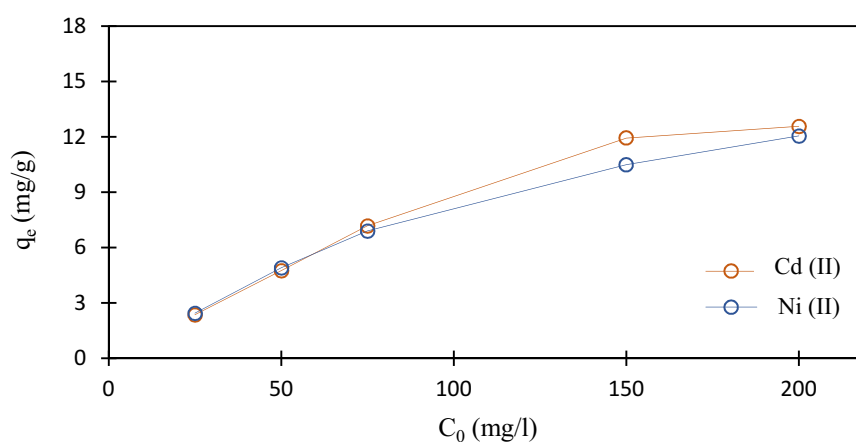


Figure 12 : Effet de la concentration initiale en Cd (II) et Ni (II) en système simple sur l'argile ($m_a = 0,5g$; $T = 50 \pm 0,2^\circ C$; $pH = 5 \pm 0,2$; $t = 4h$).

D'après cette figure, la capacité d'adsorption à l'équilibre de l'argile augmente avec l'augmentation de la charge initiale en métaux lourds. Ceci est dû aux interactions établies par les ions métalliques et l'adsorbant qui fournit une force motrice qui dépasse la résistance au transfert de masse des métaux entre la phase aqueuse et la phase solide (Dawodu et Akpomie, 2014).

Cependant, l'augmentation de la capacité d'adsorption peut être due à l'augmentation des interactions électrostatiques (adsorption physique, relative aux liaisons covalentes) qui implique une affinité progressive des sites actifs aux métaux lourds jusqu'au point de saturation (Arshadi et al., 2014).

Toutefois, nous remarquons que l'augmentation de l'adsorption s'achève quand l'argile atteint sa capacité maximale illustrée par l'établissement d'un palier à partir d'une concentration initiale en cadmium de 150mg/l. Ceci est probablement dû à la saturation des sites superficiels d'adsorbant (argile) (Gherbi, 2008).

Par ailleurs, le taux d'élimination du nickel continue de croître à une concentration beaucoup plus élevée, ceci peut être expliqué par le fait que l'ion en question semblait être exclusivement adsorbé par un mécanisme d'échange d'ions (Arshadi et al., 2014).

En effet, à partir des données du tableau 12, le rayon d'hydratation du Ni (II) est plus petit que celle du Mg (II) (rayon ionique du Mg (II) est 0,72Å) favorisant l'adsorption du nickel par échange d'ions, lorsque les sites actifs commencent à se saturer, de sorte que son enlèvement est le plus élevé.

De même, le rayon d'hydratation du Cd (II) est plus grand que celui du Mg (II), donc il est difficile de réagir par échange d'ions, de sorte que son élimination est la plus faible (Arshadi et al., 2014).

III.5. Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption

L'adsorption des ions métalliques est un phénomène qui est fortement influencé par le pH de la solution. ceci est dû d'une part à l'implication des mécanismes qui sont à leur tour très dépendants du pH, tels que l'échange d'ions, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques (Abollino et al., 2003), et d'autre part, à l'ion Hydrogène, principale concurrent des solutés et à la spéciation chimique des ions métalliques sous l'influence du pH de la solution (Srivastava et al., 2006).

Pour évaluer l'effet du pH sur l'adsorption du cadmium et du nickel en systèmes simple et binaire, des expériences séparées ont été effectuées à différentes valeurs de pH initiales, une concentration métallique initiale de 50mg/l, une masse d'adsorbant (argile) de 0,5g et pendant un temps d'équilibre de 4 heures. La concentration de chaque ion métallique à l'équilibre a été déterminée à différents pH_i . Les résultats sont présentés graphiquement sur la figure 13.

D'après la figure 13, on observe que les ions métalliques présentent une faible adsorption à des pH acide. Cela est dû au fait que la charge de surface mis au point à faible pH_i n'est pas adapté à l'adsorption de ces métaux (Srivastava et al., 2006).

Autrement, une répulsion électrostatique significative existe entre la surface chargée positivement de l'argile et les ions cationiques des métaux. Par ailleurs, une plus forte concentration de H^+ dans la solution entraîne une compétition avec ces métaux pour les sites d'adsorption, Ces ions hydronium sont donc plus adsorbés que les ions métalliques vu leurs grande mobilité (Abollino et al., 2003 ; Ruhan et al., 1999).

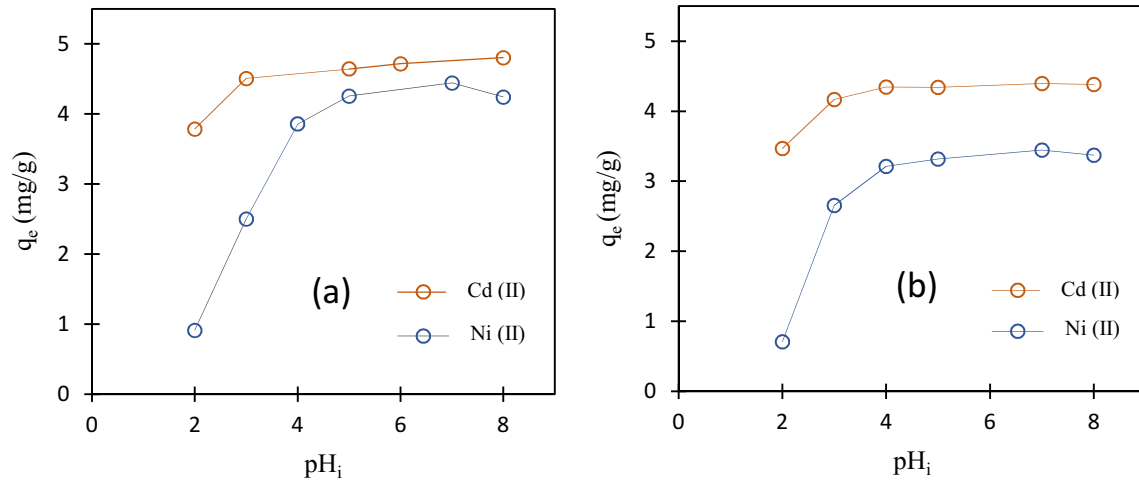


Figure 13 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cd (II) et Ni (II) par l'argile : (a) séparément, (b) simultanément ($C_0 = 50\text{mg/l}$; $m_a = 500\text{mg}$; $T = 20 \pm 0,2^\circ\text{C}$; $t = 4\text{h}$).

D'après cette figure, on observe qu'une forte augmentation de l'adsorption a eu lieu dans une gamme de pH comprise entre 2 et 3. Ce comportement est reproduit par les deux métaux dans les deux systèmes, cela indique que l'argile a une bonne capacité d'élimination des métaux lourds même à des pH acide. Par exemple, à pH 3, les taux d'éliminations du cadmium et du Nickel en système simple est respectivement 90,12% et 50,04%.

Au-dessus d'un pH 3, l'adsorption du cadmium s'est révélé être pratiquement constante, tandis que l'adsorption du nickel continuée à augmenter à un rythme plus lent jusqu'à pH 4 dans les deux systèmes.

A des pH légèrement acide (4-6), l'effet compétitif des ions H^+ diminue d'autant plus que le pH augmente, ajoutant à cela l'accroissement des sites chargés négativement, ce qui explique l'adsorption élevée de ces deux métaux dans cette gamme de pH. L'élimination est due en grande partie à l'adsorption proprement dite par échange d'ions qui se fait entre les ions métalliques en question et les métaux alcalins et alcalin-terreux (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) de l'argile (Ferhat, 2012).

Autrement, les sites de surface chargée négativement de l'argile favorisent l'adsorption d'ions métalliques cationiques en raison de l'attraction électrostatique. Des Théories similaires ont été proposées par Mathialagan et Viraraghavan (Mathialagan et Viraraghavan, 2002) pour l'adsorption des métaux sur les cendres volantes de charbon.

A partir d'un pH 7, on observe une stabilisation de l'adsorption suivie d'une diminution de l'adsorption des ions en solution par l'argile.

Cette diminution de la capacité d'adsorption s'explique par le fait que Les espèces de cadmium sont présentes dans l'eau désionisée sous des formes variées : Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, etc. (Srivastava et al., 2006).

La concentration du cadmium dissout dépend de la concentration en cadmium et le pH de la solution. La répartition des différentes espèces hydrolysées du cadmium en fonction du pH est présentée sur la Figure 14.

Les ions Cd^{2+} sont les seules espèces ioniques présentes dans la solution à $\text{pH} < 6$. Il est évident que la précipitation alcalin joue un rôle essentiel dans l'élimination du Cd^{2+} qui conduit à la formation de précipité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (S). De même, selon le diagramme construit par Mavros et al (Mavros et al., 1993) ont montré que Ni^{2+} sont les seuls ions présents dans la solution de nickel à $\text{pH} < 6$.

La précipitation de Ni^{2+} en $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a lieu à un $\text{pH} > 7$, Ceci est également confirmé dans la présente étude et par d'autres chercheurs (Ricou et al., 1998 ; Al-Rub et al., 2004).

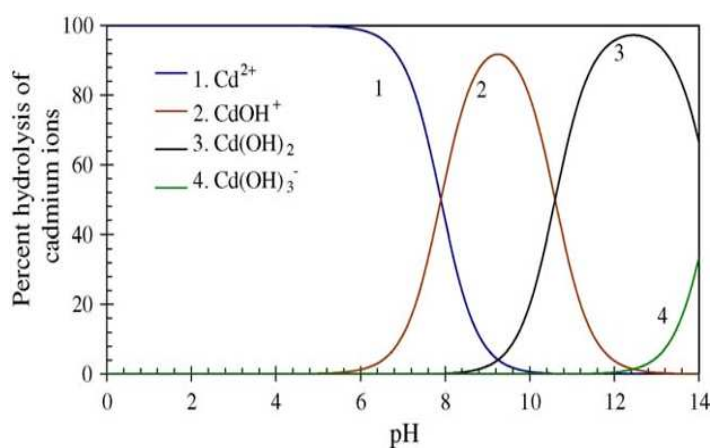


Figure 14 : Variation de la distribution des espèces du Cadmium en fonction du pH (Srivastava et al., 2005).

Toutefois, d'après la figure 13, il est constaté, que la capacité d'adsorption atteint son maximum à pH 7. par ailleurs, on remarque que le taux d'élimination du cadmium est nettement plus important que celui du nickel, Cela suggère que les sites d'adsorption de ces ions métalliques par l'argile sont identique, qui se traduit par une dominance de l'adsorption du Cd (II) sur le Ni (II) (Liu et al., 2013). De plus, les capacités d'adsorption à l'équilibre de ces ions en système binaire étaient plus faible contrairement à celles précédemment rapportées pour les soluté en système simple à la même valeur de pHi (El-Naas et al., 2007 ; Zhang, 2011).

III.6. Effet de la quantité d'adsorbant sur la rétention des ions métalliques

La quantité de l'adsorbant est l'un des paramètres importants dans les procédés d'adsorption, car il permet de déterminer la quantité optimale en argile pour éliminer les ions métalliques.

Nous avons opté pour la représentation des réponses en termes de taux d'élimination. La figure 15 montre l'effet de la quantité d'argile sur la rétention du cadmium et du nickel en systèmes simple et binaire.

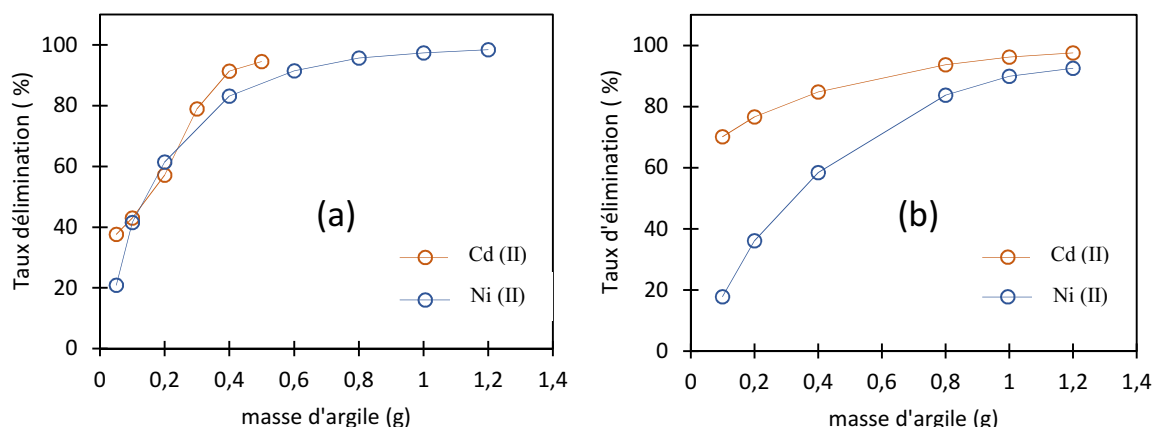


Figure 15 : Effet de la quantité initiale en argile sur l'adsorption du Cd (II) et Ni (II) : (a) séparément, (b) simultanément ($C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $T = 20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 4 \text{ h}$).

Nous constatons d'après cette figure, que le taux d'élimination des métaux par l'argile dans les deux systèmes augmente avec la quantité d'adsorbant mise en solution. Ce taux peut atteindre 98% pour le Ni (II) en système simple et 92% en système de mélange binaire. En effet, plus la quantité d'adsorbant est élevée, plus le nombre de sites de rétention à la surface de l'adsorbant est grand (Vieira et al., 2010 *in* El-Sadaawy et Abdelwahab, 2014).

Cette figure montre que le taux d'élimination des ions métalliques devient relativement constant entre 1 et 1,2 g de la masse d'argile. Ceci indique que l'adsorption est maximale à un optimum de masse correspondant à 1g.

En effet, la diminution de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant est un comportement généralement observé (Gupta et Bhattacharyya, 2008). Cette diminution de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant est peut être attribué à deux raisons :

- Une quantité importante d'adsorbant provoque la saturation des sites actifs et de façon correspondante, le nombre de ces sites par unité de masse diminue, entraînant relativement une faible adsorption à des quantités d'adsorbant plus important ;
- Plus la quantité d'adsorbant est élevée, plus l'agrégation des particules est grande, ce qui entraîne une diminution de la surface totale et une augmentation de la longueur du trajet de diffusion, ce qui contribue à une diminution de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Shukla et al., 2002 *in* Gupta et Bhattacharyya, 2008).

Malgré des conditions expérimentales similaires, il est intéressant de noter que les capacités de fixation étaient aussi différentes selon le métal adsorbé.

Les capacités relatives d'adsorption des espèces concurrentielles pour les sites de surface de l'argile sont régies par des facteurs intrinsèques comme la valence, le rayon ionique, le pH et l'activité de la solution (Arshadi et al., 2014).

Etant donné, que le pH de la solution a été maintenu constant, et les ions utilisés sont des cations divalents, la sélectivité dépend entièrement du rayon ionique hydraté et de l'électronégativité de Pauling, qui montre que l'argile de la présente étude fixe d'avantage le cadmium que le nickel, résultat confirmé par les expériences de la cinétique et d'isotherme d'adsorption.

Conclusion

Conclusion

L'objectif principal du présent travail, concerne l'étude de la performance de l'argile brute algérienne dans l'élimination de métaux lourds tels que le cadmium et le nickel dans une solution aqueuse synthétique de différents mélanges (simple et binaire), et ceci dans différentes conditions expérimentales en mode batch.

Dans cette étude, le processus d'adsorption a été trouvé dépendant de nombreux facteurs tels que le pH, la température, le temps de contact et la quantité d'adsorbant.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle du laboratoire, confirment l'intérêt d'utilisation de l'argile dans le cadre du traitement des eaux métallifères.

L'étude de l'adsorption des cations métalliques dans les deux systèmes sur l'argile, a révélé que ce processus est efficace et peu coûteux pour éliminer ces métaux, avec comme détail, les points suivants :

- La cinétique d'adsorption sur l'argile a été très rapide, particulièrement dans le système binaire ;
- L'ordre d'affinité de l'argile vis-à-vis les métaux pris séparément et simultanément est de l'ordre : Cd (II) > Ni (II).
- Les paramètres de la cinétique d'adsorption ont été analysés en utilisant plusieurs modèles comme ceux du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et le modèle de la diffusion intraparticulaire ;
- Cette modélisation a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre de Ho et McKay.
- Le taux d'élimination des ions métalliques croît avec l'augmentation de la température ;
- L'analyse thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est spontané et de nature endothermique ;
- La variation d'enthalpie (ΔH°) indique qu'un mécanisme de physisorption a eu lieu dans le processus d'adsorption des métaux sur l'argile.
- Les données d'équilibre ont été testées en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich ;
- Les paramètres des modèles de Freundlich et D-R indiquent que la physisorption domine le processus d'adsorption.
- L'étude de l'effet des isothermes d'adsorption des métaux testés en système simple sur l'argile a révélé une bonne adsorption selon le modèle de Langmuir qui a donné un meilleur ajustement avec des faibles valeurs d'erreurs, montrant un procédé d'adsorption favorable.

- En outre, les capacités d'adsorption de l'argile vis-à-vis du cadmium et du nickel sont respectivement 13,09 et 12,21mg/g, suggère que l'argile peut être utilisée comme un adsorbant à faible coût pour l'élimination de ces métaux lourds dans une solution aqueuse.
- L'étude de l'effet du pH et de la quantité d'adsorbant a donnée comme résultats un pH optimal de 7 et une quantité d'adsorbant optimal de 1g.
- L'étude de la cinétique en système binaire et l'effet de la concentration initiale en métaux lourds, ainsi, la validité du modèle de Langmuir, ont révélés que l'argile brute algérienne, a une surface parfaitement homogène, où les sites d'adsorption sont identiques et indépendants.

Au final ; les résultats de notre étude peuvent être qualifiés d'encourageant et originaux, tous en mettant un accent sur la valorisation des déchets pour la préservation de l'environnement.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'investigation de la faisabilité du traitement en continu ; puis l'essai du traitement d'effluents industriels réel par les mêmes matériaux utilisés, et d'autre part, la valorisation des boues argileuses par exemple issues de la briqueterie ainsi, qu'à la valorisation de l'eau traitée dans l'industrie ou dans l'irrigation.

*Références
Bibliographiques*

ABOLLINO, O. et al. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substance. *Water research*, vol. 37. pp. 1619-1627.

ADAMSON, I.Y.R., BOWDEN, D.H. (1978). The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest*, vol. 30. pp. 35-42.

AHARONI, C. et al. (1991). Kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models, *Soil Sci. Soc. Am. J*, vol. 55. pp. 1307–1312.

AL-DEGS, Y. et al. (2007). Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. *Chemical Engineering Journal*, vol. 128. pp. 163-167.

AL-RUB, F.A.A. et al. (2004). Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells, *Process Biochem*, vol. 39. pp. 1767–1773.

ALLEN, S.J. et al. (2004). Adsorption isotherm models for basic adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 208. pp. 322-333.

ARRIS, S. (2008). Etude expérimentale de l'élimination des polluants organique et inorganique par adsorption sur des sous-produits de céréales [En ligne]. Université de Constantine, Algérie. [Consulté le 23 septembre 2014]. Disponible sur : < <https://www.umc.edu.dz/buc/these/ch-ind/CHE5270.pdf> >.

ARSHADI, M. et al. (2014). Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash. *Water Resources and Industry*, vol. 6. pp. 1-17.

ATSDR. (1997). Toxicological Profiles for nickel ». Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. U.S.A: Department of Health and Human Services, Public Health Services.

BEHNAMFARD, A. SALARIRAD, M.M. (2009). Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170. pp. 127-133.

BENGUELLA, B. (2009). Valorisation des argiles Algériennes, application à l'adsorption des colorants textiles en solution. [En ligne]. Université de Tlemcen. Algérie. [Consulté le 04 juillet 2014]. Disponible sur : < <https://www.univ-telemcen.dz/Tizaoui/memoire.pdf> >.

BHATTACHARYYA, K.G., GUPTA, S.S. (2009). Adsorptive accumulation of Cd (II), Co (II), Cu (II), Pb (II) and Ni (II) Ions from water onto kaolinite: influence of acid activation. *Adsorpt. Sci. Technol*, vol. 27. pp. 47–68.

BOEGLIN, J.L. (2002). Lutte contre la pollution de l'eau, traitement physico-chimique de la pollution soluble. *Techniques de l'ingénieur*, G 1271.

BOUJELBEN, N. et al. (2009). Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163. pp. 376–382.

CAILLERE, S. et al. (1982). Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimique. Tome II. Edition Masson.

COSSA, D., LASSUS, P. (1989). Le cadmium dans le milieu marin : biogéochimie et écotoxicologie. Istitut français de recherche pour l'exploitation de la mer. France: IFREMER, vol. 16. 111 p.

DAKIKY, M. et al. (2002). Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Adv. Environ. Res*, vol. 6. pp. 533 – 540.

DALAL, R.C. (1974). Desorption of phosphate by anion exchange resin, *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, vol. 5. pp. 531–538.

DAWODU, F.A., AKPOMIE, K.G. (2014). Simultaneous adsorption of Ni (II) and Mn (II) ions from aqueous solution unto a Nigerian kaolinite clay. *Journal of materials research and technology*, vol. 3. pp. 129-141.

DE FLORA, S., WETTERHAHN, K.E. (1989). Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Life Chemi Report*, vol. 7. pp. 169-244.

DINETTO, M. (1997). Dossier SAM : les métaux lourds. Ecole nationale supérieure des mines de Saint Etienne, France.

DUBININ, M.M., RADUSHKEVICH, L.V. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Dokl .Akad. Nauk Sssr*, vol. 55. pp. 327-329.

EDELIN, F. (1998). L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie. 4^{ème} édition. CEBEDOC. SPRI. Liège, Belgique.

EL-NAAS, M.H. et al. (2007). Effect of competitive interference on the biosorption of lead (II) by *Chlorella vulgaris*. *Chem. Eng. Process*, vol. 46. pp. 1391-1399.

EL-SADAAWY, M., ABDELWAHAB, O. (2014). Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat. *Alexandria Engineering Journal*, vol. 53. pp. 399–408.

ELOVICH, S. Y., LARIONOV, O. G. (1962). Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, vol. 2. p. 209.

ERRAIS, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anionique. [En ligne]. Université de Strasbourg. France. [Consulté le 26 juin 2014]. Disponible sur : < https://www.scd-these.u-strasbourg.fr/2117/01/errais_emna_2011r.pdf >.

FERHAT, M. (2012). Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence des flocculants minéral et biologique. [En ligne]. Université de Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou, Algérie. [Consulté le 4 juillet 2014]. Disponible sur : < https://www.ummo/.dz/img/mémoire_de_magister/Ferhat_Mourad.pdf >.

FREUNDLICH, H.M.F. (1906). Uber die adsorption in lasugen, *J. Phys. Chem*, Vol. 57. pp. 385–470.

FUJIWARA, K. et al. (2007). Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146. pp. 39–50.

GILLET, C., PICHARD, A. (2006). Nickel et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, France : INERIS.

GHERBI, N. (2008). Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. [En ligne]. Université Mentouri de Constantine, Algérie. [Consulté le 6 juillet 2014]. Disponible sur : < <https://www.umc.edu.dz/buc/these/ch-ind/GHE5243.pdf> >.

GUPTA, V.K. et al. (2003). Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Water Research*, vol. 37. pp. 4038–4044.

GUPTA, S.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*, vol. 87. pp. 46–58.

HAMOUCHE, A. (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. [En ligne]. Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Algérie. [Consulté le 6 juillet 2014]. Disponible sur : < <https://www.univ-boumerdes.dz/Hamouche> >.

- HLAVACKOVA, P. (2005).** Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France.
- HO, Y.S. (2004).** Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, vol. 59. pp. 171–177.
- HO, Y.S. et al. (2005).** Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust, *Bioresour. Technol.*, vol. 96. pp. 1285–1291.
- HO, Y.S., MCKAY, G. (2003).** Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, *Process Biochem.*, vol. 38. pp. 1047–1061.
- HO, Y.S., MCKAY, G. (1998).** A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Institution of chemical Engineers*, vol. 76. pp. 332-340
- JUSTE, C. (1979).** Valorisation agricole des boues issues du traitement des eaux usées urbaines. *Trib. Cebedeau*, vol. 432. pp. 461-467.
- IBN GHAZALA, M. (2009).** Synthèse es complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. [En ligne]. Université mohammed V. Rabat, Maroc. [Consulté le 4 juillet 2014]. Disponible sur : < <https://www.toubkal.imist.ma /THESE-IBN Ghazala.pdf> >.
- KARAMI, H. (2013).** Heavy metals removal from water by magnetite nanorods. *Chem. Eng. J.*, vol. 219. pp. 209–216.
- KUMAR, S.P. et al. (2011).** Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*, vol. 167. pp. 122–131.
- KHAMBHATY, Y. et al. (2009).** Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal*, vol. 145. pp. 489–495.
- LAGERGREN, S. (1898).** Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *K. Sven. Vetenskapsakad Handl*, vol. 24. pp. 1–39.
- LAJOIE S. (1999).** Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite. Mémoire de maitre des sciences de l'université de Laval, France.

LANGMUIR, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem. Soc, vol. 38. pp. 2221–2295.

LANGMUIR, I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids, J. Am. Chem. Soc, vol. 39. pp. 1848–1906.

LANGMUIR, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc, vol. 40. pp. 1361–1403.

LIU, H. et al. (2013). Competitive adsorption of Cd (II), Zn (II) and Ni (II) from their binary and ternary acidic systems using tourmaline. Journal of Environmental Management, vol. 128. pp. 727-734.

LOSI, M.E. et al. (1994). Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate – contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. J. Environ. Qual, vol. 23. pp. 141 – 1150.

LUCKHAM, P.F., ROSSI, S. (1999). Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions Adv. Colloid interface Sci, vol. 82. pp. 43-92.

MAGALI, S. (2007). Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique. Approche de l'impact toxicologique des poussières. [En ligne]. Lieu : Université Paul Cézanne. Aix-Marseille III, France. [Consulté le 24 septembre 2014]. Disponible sur web < <https://www.tel.archives-ouvertes.fr/document/Magali.pdf>>.

MANCUSO, T.F. (1997). Consideration of chromium as an industrial carcinogen. Int. Conf. Heavy Metals Environment. Toronto, Canada, vol. 27-31. pp. 343-356.

MIMANE, G. et al. (2000). Etude comparative de l'adsorption de polluants métalliques sur tissus de carbone active en phase aqueuse et sur bentonite sodée. Mémoire de magister. Université El Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès, Algérie.

MAVROS, P. et al. (1993). Removal of metal ions from wastewaters. The case of nickel, J. Environ. Technol, vol. 14. pp. 83–91.

MATHIALAGAN, T., VIRARAGHAVAN, T. (2002). Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. J. Hazard. Mater, vol. 94. pp. 291–303.

MIRETZKY, P., SARALEQUI, A., CIRELLI, A.F. (2006). Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. Chemosphere, vol. 62. pp. 247-254.

NASEEM, R.O., TAHIR, S.S. (2001). Removal of pb(II) from aqueous/acide solution by using bentonite as an adsorbent. *Water Res*, vol. 35. pp. 3982-3986.

PETERLENE, W.S. et al. (1999). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) on to functionalized formic lignin from sugar can bagasse, *Bioresour. Technol*, vol. 68. pp. 95 – 100.

PEDRO, G. (1994). Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. France : Edition Masson.

PULS, R.W. et al. (1994). Transport and transformation of hexavalent chromium through soils into ground water. *Journal of soil contamination*, vol. 3. pp. 203 – 224.

RICOU, P. et al. (1998). Influence of pH on removal of heavy metallic cations by fly ash in aqueous solution, *Environ. Technol*, vol. 19. pp. 1005–1016.

ROY, A., BHATTACHARYA, J. (2013). A binary and ternary adsorption study of wastewater Cd (II), Ni (II) and Co (II) by γ -Fe₂O₃ nanotubes ». *Separation and Purification Technology*, vol. 115. pp. 172–179.

RUHAN, A.A. et al. (1999). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 151, Issues 1–3. pp. 255–261.

SRIVASTAVA, V.C. et al. (2006). Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chemical Engineering Journal*, vol. 117. pp. 79–91.

SUN, L.M., MEUNTER, F. (2003). Adsorption, Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur, opération unitaire*, J2730.

TEMKIN, M.J., PYZHEV, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms, *Acta Physchim. USSR*, vol. 12. p. 217.

TORAB-MOSTAEDI, M. et al. (2010). Removal of cadmium and nickel from aqueous solution using expanded perlite. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. vol. 27, No. 02. pp. 299 – 308.

TSAI, S.C., JUANG, K.W. (2000). Comparison of linear and non-linear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. Vol. 243. pp. 741–746.

VASANTH KUMAR, K., SIVANESAN, S. (2006). Selection of optimum sorption kinetics: Comparison of linear and non-linear method. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 134. pp. 277–279.

WEBER, W.J., MORRIS, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.*, vol. 89. pp. 31–60.

WECKHUUSEN, B.M. et al. (1996). Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. *Chem. Rev.*, vol. 96. pp. 3327 – 3349.

ZHANG, M., (2011). Adsorption study of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. *Chem. Eng. J.*, vol. 172. pp. 361-368.

DECRET EXECUTIF N°93-160 Du 10 Juillet 1993 règlement les rejets effluent liquides industriels.

Annexes

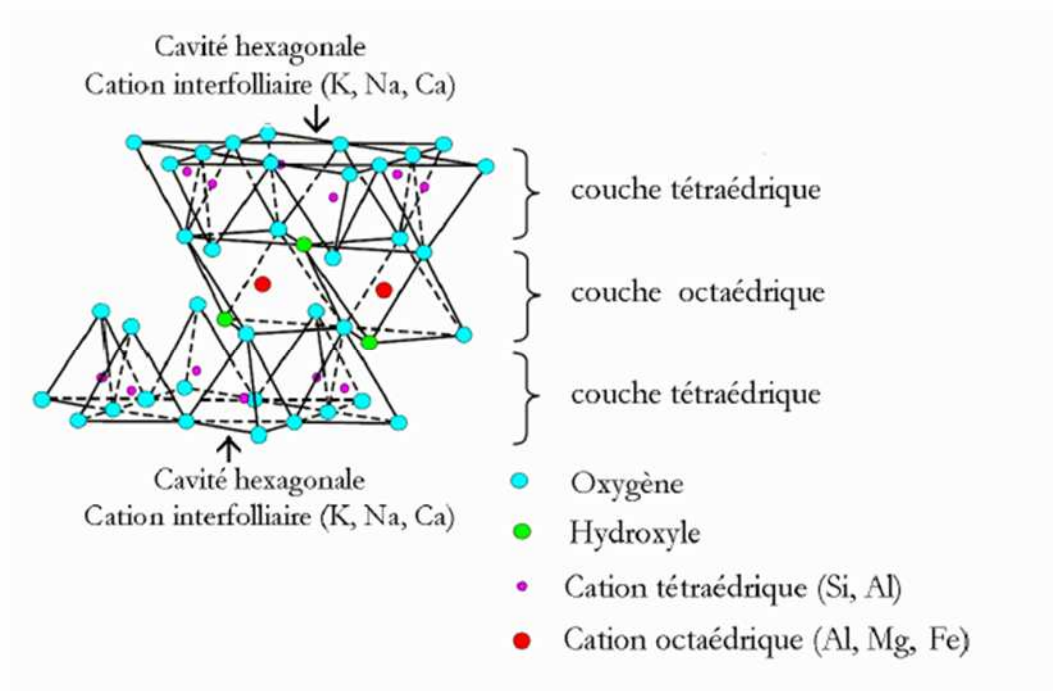


Figure 1: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (Luckham et Rossi, 1999).

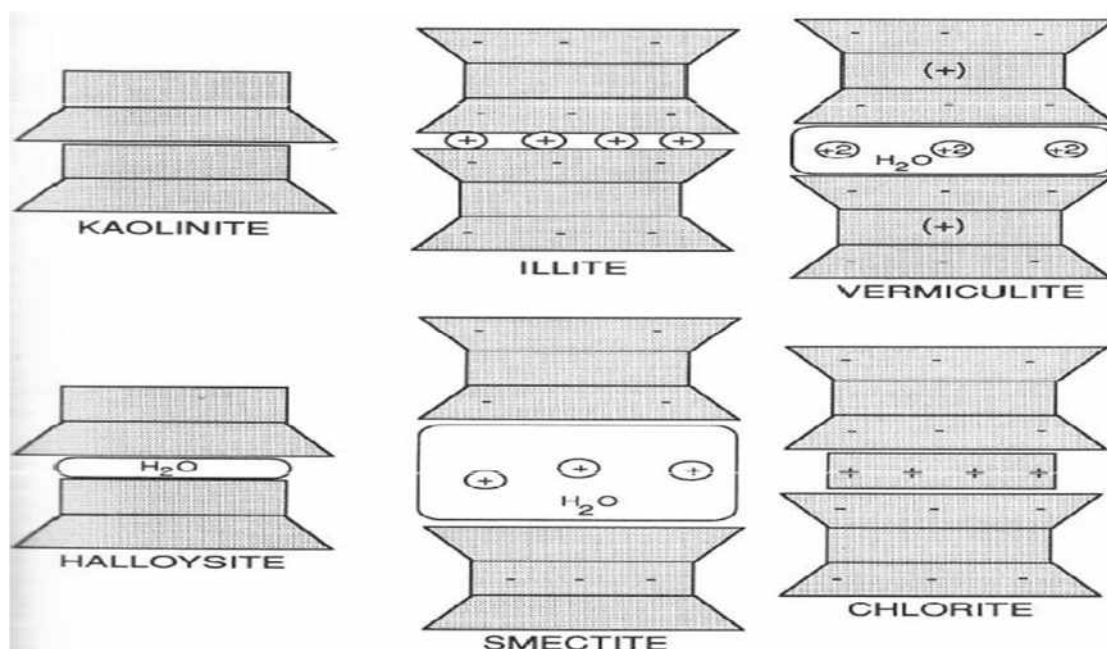


Figure 2 : Structures communes des argiles phylliteuses trouvées dans les sols, schématisées avec les feuillets de tétraèdre et octaèdre. Les positions usuelles des charges des structures et des cations échangeables sont indiquées par les signes – et + respectivement (Ferhat, 2012).

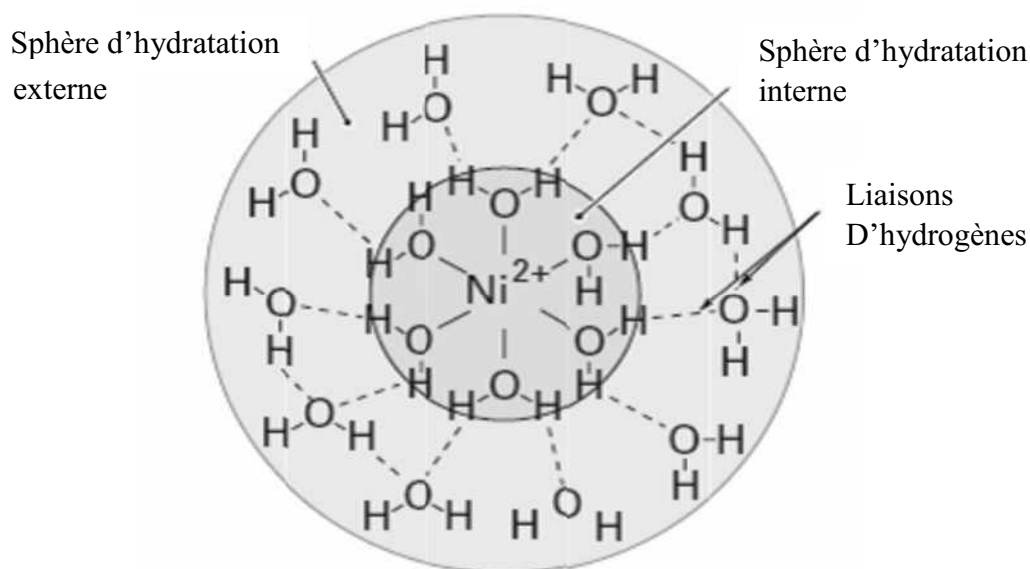


Figure 1 : Représentation schématique du cation métallique Ni (II) dans l'eau, entourée de ses sphères d'hydratation interne et externe (André et al., 2007 *in* Ferhat, 2012).

Tableau 1 : Intoxication chez l'homme par le cadmium et le nickel.

M (II)	Intoxication Aiguë	Intoxication chronique
Ni (II)	Elle se décompose en deux phases : Immédiate : maux de tête, des vertiges, des nausées, des vomissements, de l'insomnie et de l'irritabilité. Retardée : douleurs constrictives dans la poitrine, une toux sèche, une dyspnée, une cyanose, une tachycardie, des symptômes gastro-intestinaux occasionnels, une sudation, des perturbations visuelles et une débilité.	Effets respiratoires : Bronchite chronique, Emphysème, Asthme, diminution de la capacité vitale. Dysfonction tubulaire rénale. Dermatite de contact, qui résulte d'une exposition cutanée au nickel. Allergie au Nickel
Cd (II)	Par ingestion (aliments acides conservés dans des boîtes cadmiées) : gastro-entérite sévère Par inhalation : dyspnée, toux productive, Brûlures rétro-sternale. Un œdème pulmonaire.	Rhinopharyngite chronique avec perte de l'odorat, s'accompagnant de maux de tête, de fatigue, de vertiges. Parfois un liseré particulier (jaune) existe au niveau des gencives.

Tableau 2 : Méthodes de traitement des principaux métaux lourds.

Les métaux lourds	Les solutions de traitement
Arsenic – As	Coagulation Filtres à sable Filtration charbon actif Pré chloration Electrodialyse Echangeur d'ions Osmose inverse Haute concentration
Mercure – Hg	
Plomb – Pb	
Zinc – Zn	
Vanadium – V	
Argent – Ag	
Nickel – Ni	
Chrome III – Cr III	
Chrome VI – Cr VI	
Cadmium – Cd	
Cobalt – Co	

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du cadmium et du nickel.

Propriétés physico-chimiques	Cadmium	Nickel
Masse volumique	8,69 g·cm ⁻³ à 20°C	8,902 g·cm ⁻³ à 25°C
Point de fusion	321,07 °C	1 455 °C
Point d'ébullition	767 °C	2 913 °C
Énergie de fusion	6,192 kJ·mol ⁻¹	17,47 kJ·mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	99,87 kJ·mol ⁻¹	370,4 kJ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	14,8 Pa	237 Pa à 1452,85 °C
Vitesse du son	2 310 m·s ⁻¹ à 20°C	4 970 m·s ⁻¹ à 20°C
Masse atomique	112,414 ± 0,004 u	58,6934 ± 0,0002 u
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s	[Ar] 3d 4s
État(s) d'oxydation	2	2, 3
Oxyde	Base faible	Faiblement basique
Structure cristalline	Hexagonal	Cubique à faces centrées
Chaleur massique	233 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	440 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹ à 20 °C
Conductivité électrique	13,8×10 ⁶ S·m ⁻¹	14,3×10 ⁶ S·m ⁻¹
Conductivité thermique	96,8 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	90,7 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

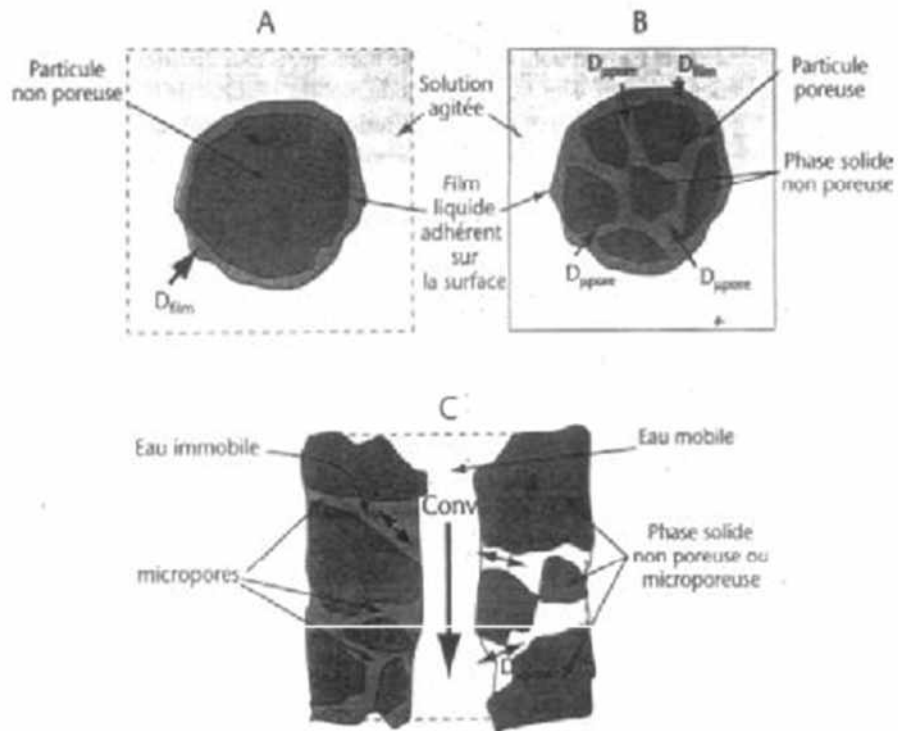


Figure 1 : Différents systèmes de rétention d'un solide (Gherbi, 2008).

A : Particule non poreuse, **B** : Particule poreuse, **C** : Milieux poreux structuré

Tableau 1 : Différentes classes d'isothermes.

Classe	Hypothèse
Classe L	Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.
Classe S	Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
Classe H	La partie initial de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.
Classe C	Les isothermes de cette classe, se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

Tableau 1 : Résultats de calcul des paramètres de la cinétique d'adsorption des ions métalliques Cd (II) et Ni (II) en systèmes simple et binaire.

Modèle de la cinétique	Cd (II)		Ni (II)	
	Simple	Binaire	Simple	Binaire
Pseudo-premier ordre				
q _e cal (mg/g)	8,04	9,35	3,21	3,17
K _{1P} (min ⁻¹)	0,0001	0,0004	0,01	0,0011
R ²	0,5753	0,1419	0,6059	0,1419
Pseudo-second ordre TYP I				
q _e exp (mg/g)	4,66	3,58	4,56	3,47
q _e cal (mg/g)	4,70	3,56	4,95	3,42
K _{2P} (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,47	0,49	0,03	7,22
h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	10,53	6,32	0,84	84,74
R ²	1	0,9987	0,9976	0,9992
Pseudo-second ordre TPY II				
q _e cal (mg/g)	4,68	3,58	4,03	3,47
K _{2P} (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,96	0,52	0,17	0,54
h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	21,27	6,81	2,9	6,54
R ²	0,8622	0,9253	0,6908	0,9316
Pseudo-second ordre TYP III				
q _e cal (mg/g)	4,68	3,58	4,3	3,47
K _{2P} (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,96	0,55	0,14	0,56
h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	21,18	7,11	2,6	6,79
R ²	0,8597	0,8449	0,5952	0,8596
Pseudo-second ordre TYP IV				
q _e cal (mg/g)	4,69	3,61	4,67	3,5
K _{2P} (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,82	0,46	0,07	0,48
h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	18,24	6,06	1,68	5,88
R ²	0,8597	0,8449	0,5952	0,8596
Elovich				
α	1,1 .10 ⁴³	1,8 .10 ⁸	24,67	3.10 ⁸
β	0,04	0,14	0,62	0,15
R ²	0,8811	0,4917	0,8805	0,5237
Intraparticule				
K _{int} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	0,01	0,03	0,21	0,03
X _i	4,54	3,14	2,32	3,02
R ²	0,7233	0,2438	0,7335	0,2567
Pouvoir fractionnel				
K (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	4,46	2,83	1,89	2,71
v	0,01	0,05	0,19	0,05
R ²	0,8792	0,4878	0,8695	0,5189

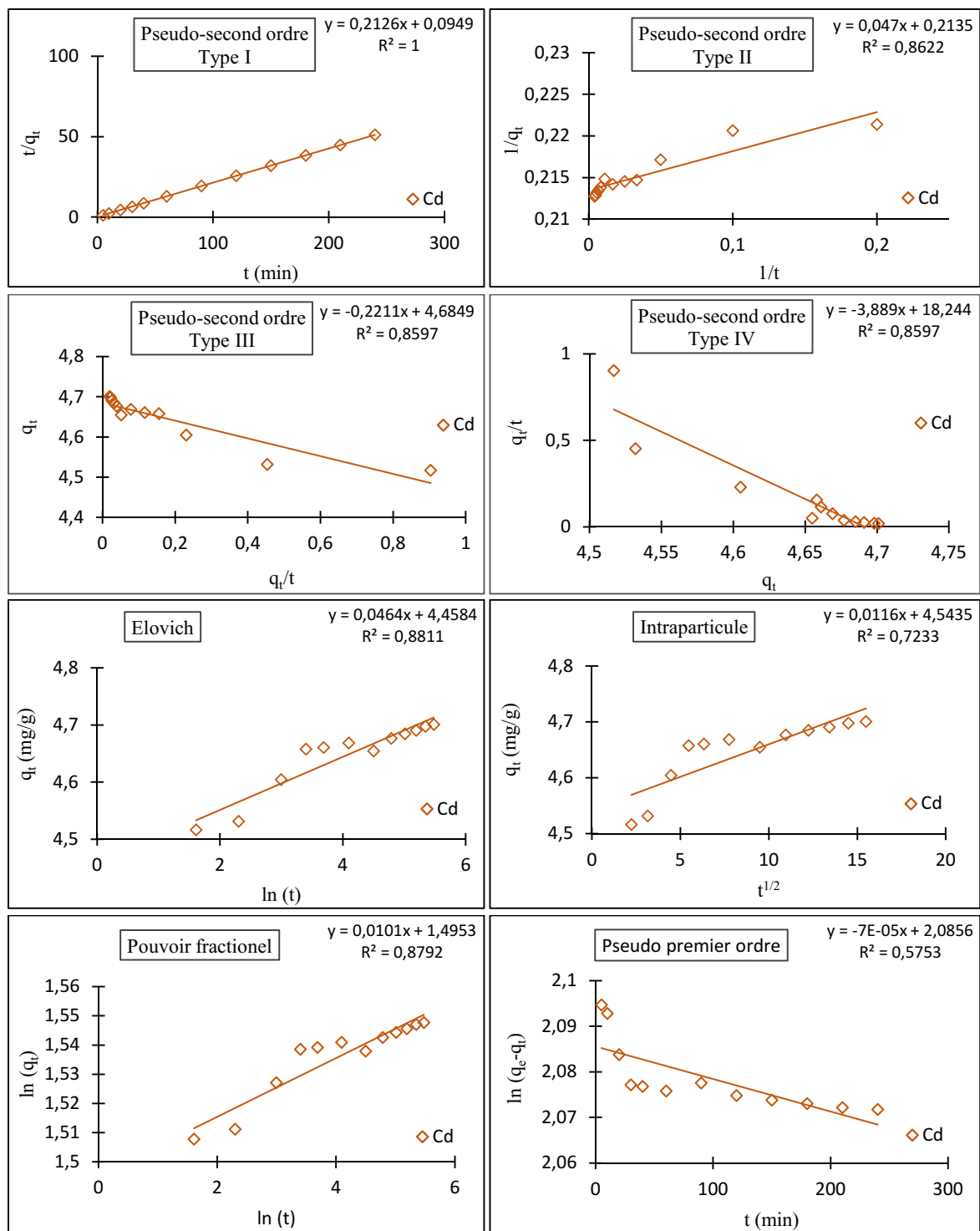


Figure 1 : Application des modèles aux résultats de la cinétique d'adsorption du Cd (II) en système simple.

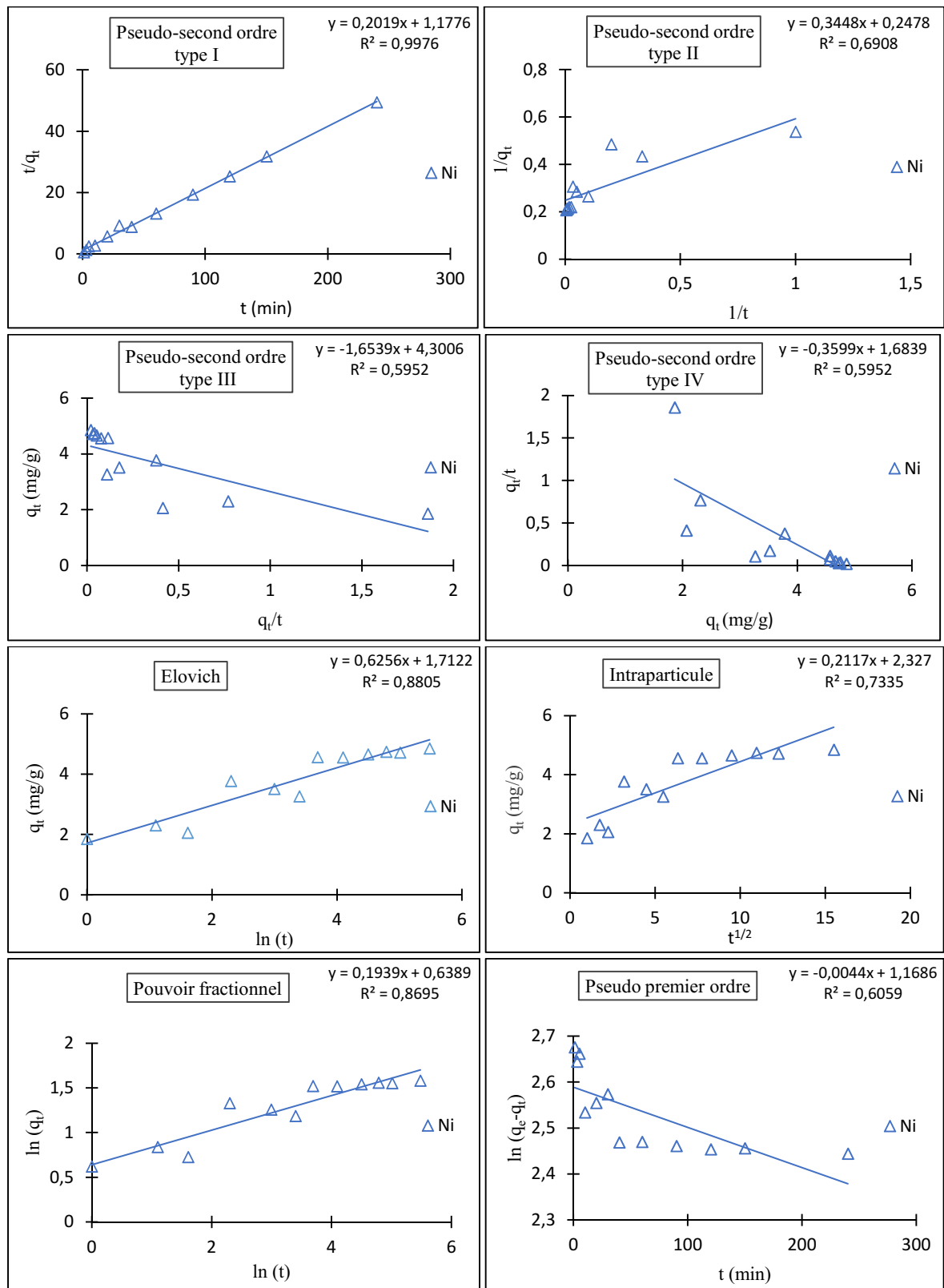


Figure 2 : Application des modèles aux résultats de la cinétique d'adsorption du Ni (II) en système simple.

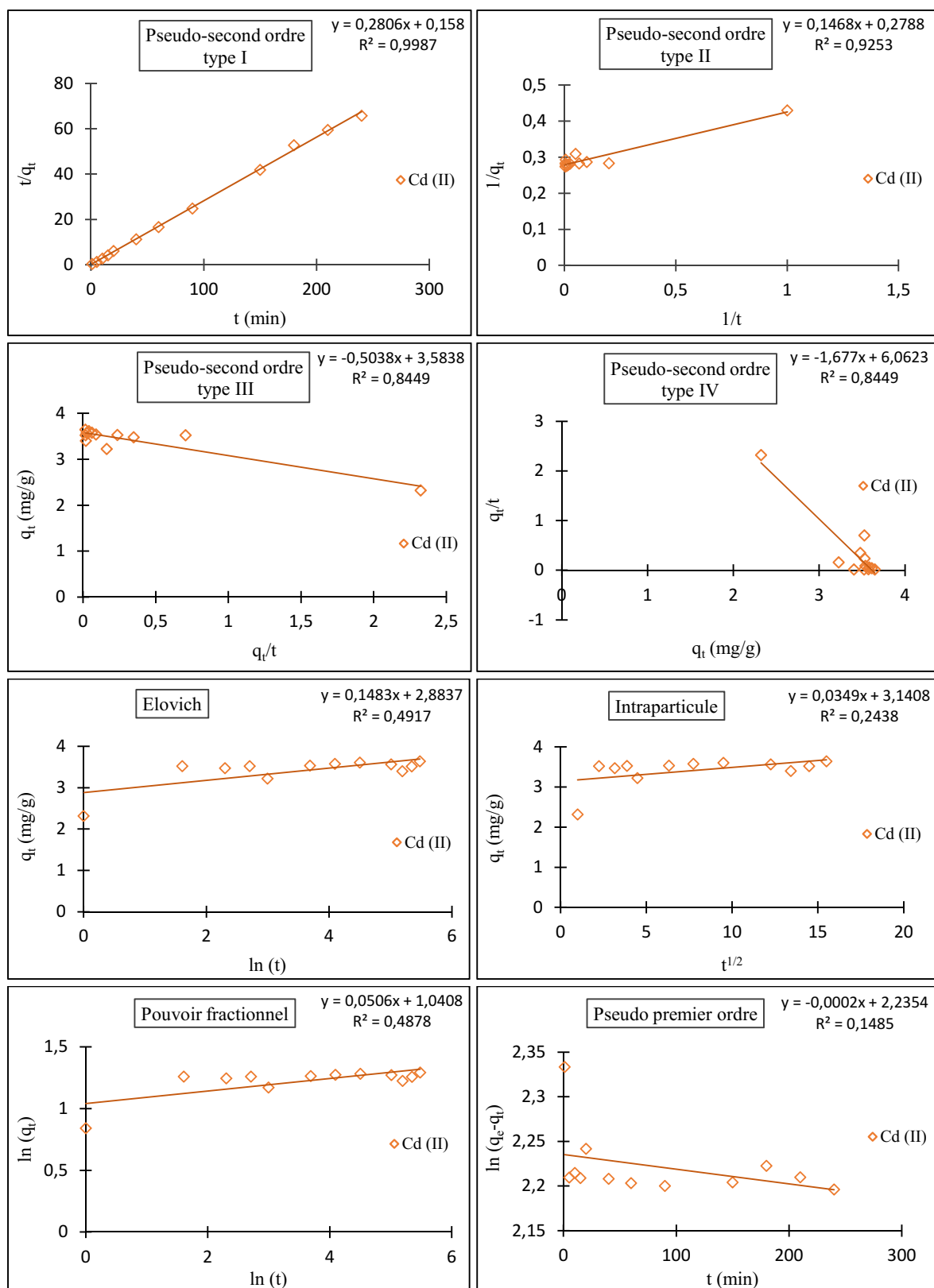


Figure 3 : Application des modèles aux résultats de la cinétique d'adsorption du Cd (II) en système binaire.

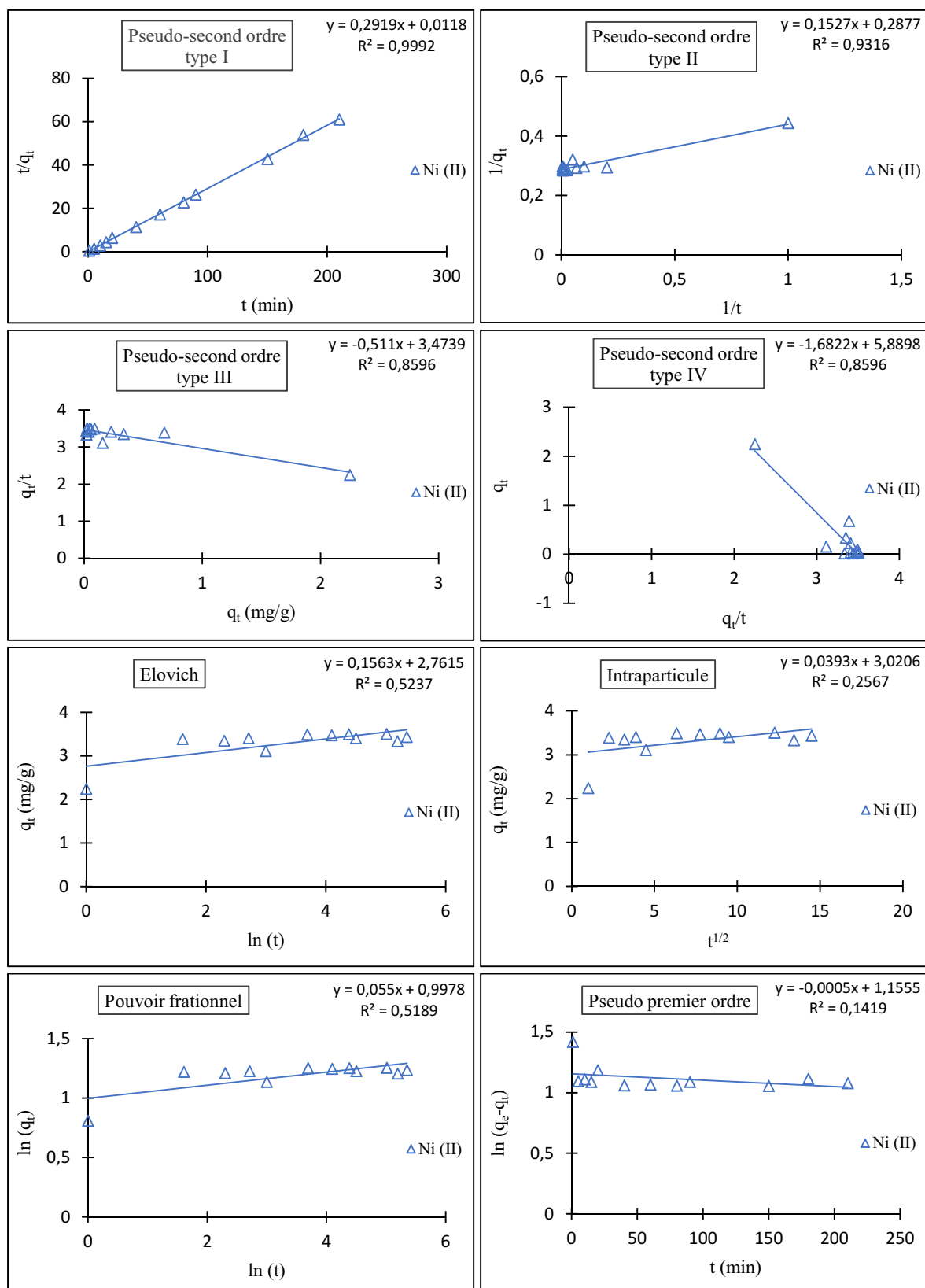


Figure 4 : Application des modèles aux résultats de la cinétique d'adsorption du Ni (II) en système binaire.

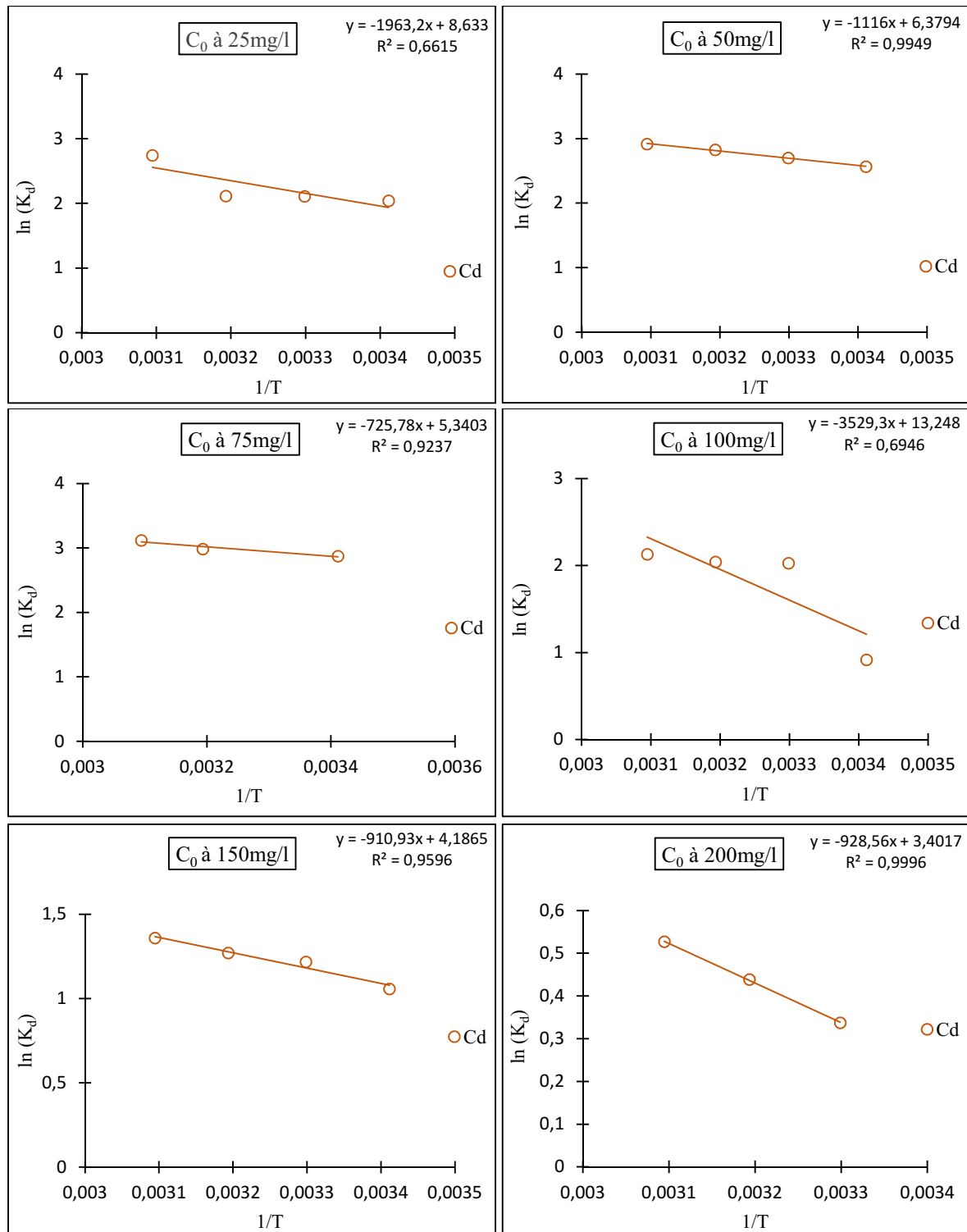


Figure 5 : Tracé du $\ln(k_d)$ en fonction de $1/T$ pour le Cd (II) en système simple.

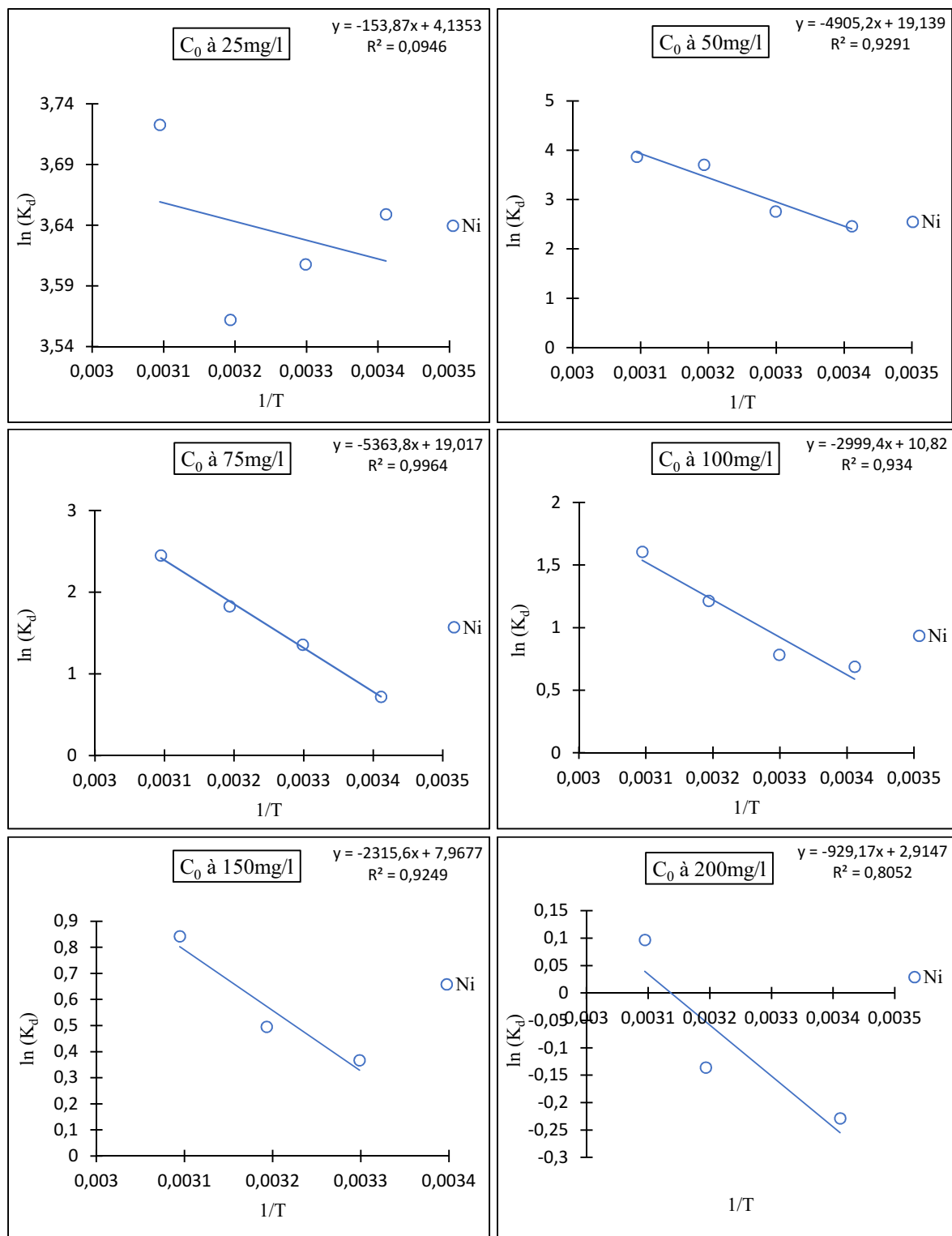


Figure 6 : Tracé du $\ln(k_d)$ en fonction de $1/T$ pour le Ni (II) en système simple.

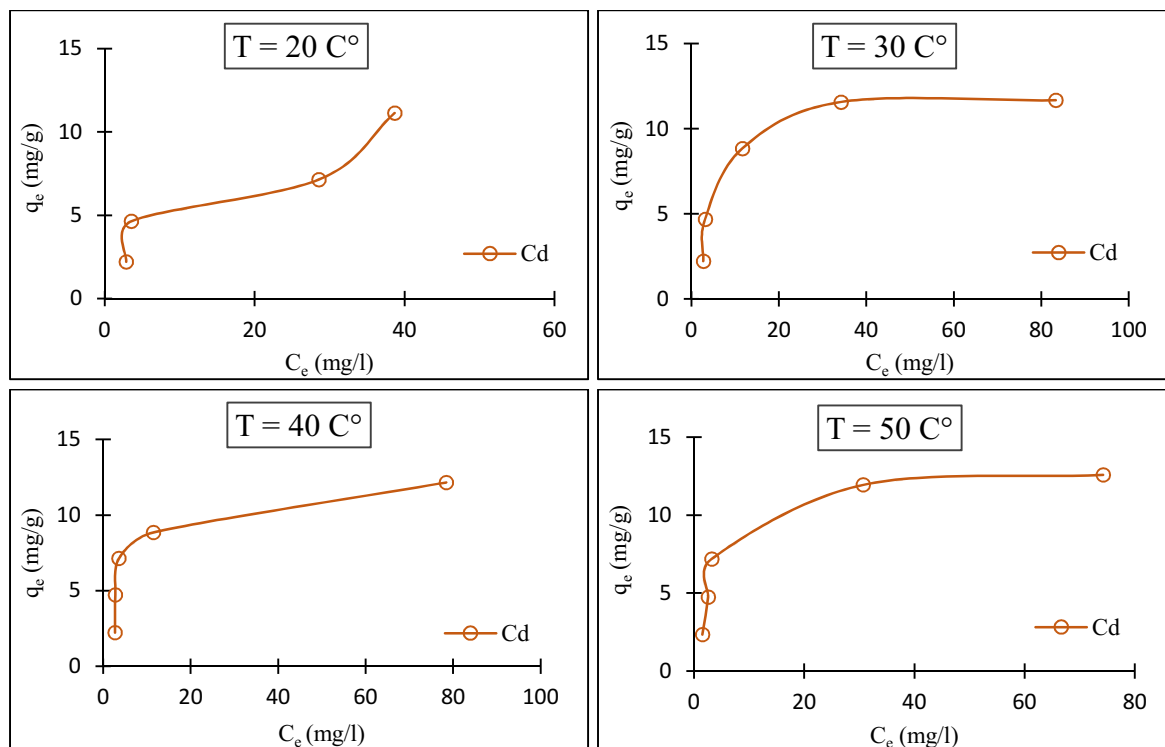


Figure 7 : Isothermes d'adsorption du Cd(II) en système simple sur l'argile ($C_0 = 25$ à 200 mg/l ; $m_a = 0,5$ g ; $pH = 5 \pm 0,2$; $t = 4$ h).

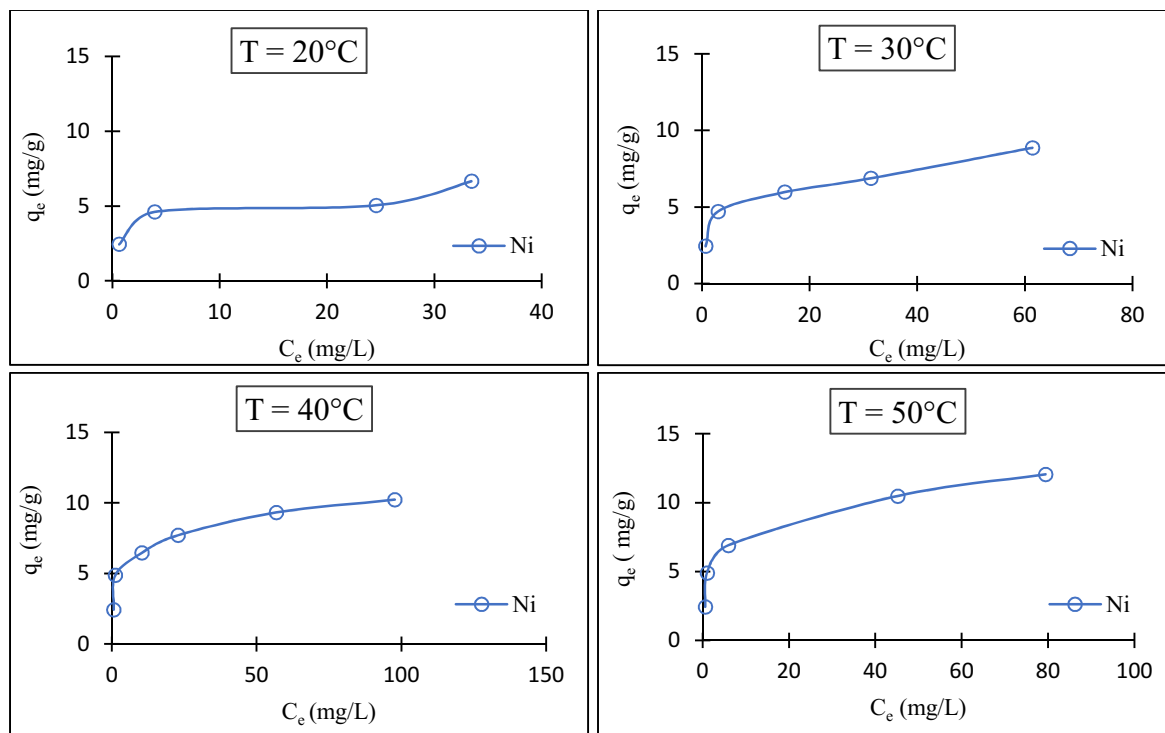


Figure 8 : Isothermes d'adsorption du Ni(II) en système simple sur l'argile ($C_0 = 25$ à 200 mg/l ; $m_a = 0,5$ g ; $pH = 5 \pm 0,2$; $t = 4$ h).

Tableau 2 : Résultats de calcul des fonctions d'erreurs et les paramètres d'isothermes d'adsorption du Cd (II) et Ni (II) en système simple sur l'argile.

Modèle d'isotherme	Système simple							
	Cd (II)				Ni (II)			
	20°C	30°C	40°C	50°C	20°C	30°C	40°C	50°C
Langmuir								
qm (mg/g)	12,64	14,43	14,66	13,09	6,38	9,07	10,46	12,21
K _L (l/mg)	0,15	0,07	0,12	0,19	0,52	0,20	0,21	0,29
R _L	0,11	0,21	0,13	0,09	0,03	0,08	0,08	0,06
R ²	0,9861	0,9135	0,9004	0,997	0,9583	0,9757	0,9942	0,9943
MPSD	45,63	33,28	45,59	18,73	28,64	37,54	36,41	29,97
HYBRID	69,96	65,5	73,23	14,89	26,27	46,21	55,20	41,15
ARE	24,74	19,71	25,84	11,76	17,06	23,40	21,77	18,42
SE	1,79	2,04	1,85	0,91	0,99	1,34	1,60	1,45
ERRSQ	12,94	12,59	10,28	3,31	1,96	5,43	10,27	6,35
Freundlich								
K _f (1/g)	3,07	2	2,56	2,91	2,90	2,98	3,50	3,75
1/n	0,33	0,43	0,46	0,38	0,21	0,26	0,24	0,27
n	3,03	2,32	2,17	2,63	4,76	3,84	4,16	3,7
R ²	0,6151	0,8464	0,6419	0,8085	0,893	0,9552	0,8841	0,9003
MPSD	54,301	32,58	53,06	32,56	16,99	11,55	20,43	24,21
HYBRID	97,17	50,11	90,53	63,71	13,56	5,86	14,74	21,44
ARE	31,03	22,51	30,70	22,40	11,21	7,22	11,50	15,01
SE	2,20	1,83	2,03	2,34	0,81	0,53	0,78	0,99
ERRSQ	19,51	10,11	12,45	15,35	1,32	0,84	2,48	2,96
Temkin								
B _T (J/mol)	2,25	2,73	3,01	2,55	0,88	1,27	1,39	1,78
A _T (l/mg)	2,97	1,13	1,58	2,38	29,26	10,3	13,19	9,37
b _T	1099	906	821	969	2794	1945	1775	1391
R ²	0,81	0,8666	0,8415	0,9201	0,8776	0,9559	0,9577	0,9781
MPSD	61,44	33,35	58,41	24,76	14,65	8,66	17,46	17,92
HYBRID	97,38	54,44	88,30	25,40	10,68	4,91	10,77	11,05
ARE	28,27	22,61	27,20	16,97	9,72	6,06	10,11	10,32
SE	1,79	1,86	1,68	1,24	0,74	0,58	0,66	0,67
ERRSQ	12,94	10,41	8,47	6,19	1,10	1,01	1,76	1,36
D-R								
qm _{D-R} (mg/g)	11,03	10,43	10,98	9,94	5,46	6,64	8,37	9,66
K _{D-R} (mol ² /KJ ²)	2 E-06	2 E-06	2 E-06	1 E-07	1 E-07	2 E-07	2 E-07	2 E-07
E' (KJ/mol)	0,5	0,5	0,5	0,707	2,24	1,58	1,58	1,58
R ²	0,6993	0,8661	0,7287	0,8758	0,8876	0,8395	0,9147	0,9105
MPSD	41,38	35,99	38,71	27,76	27,17	22,52	23,39	27,10
HYBRID	65,36	75,76	63,32	46,88	28,08	33,01	31	52,45
ARE	25,53	24,38	26,36	17,51	17,64	14,13	17,08	18,61
SE	1,84	2,39	1,84	1,89	1,13	1,53	1,48	2,08
ERRSQ	13,62	17,14	10,20	14,4	2,58	7,06	8,78	13,07

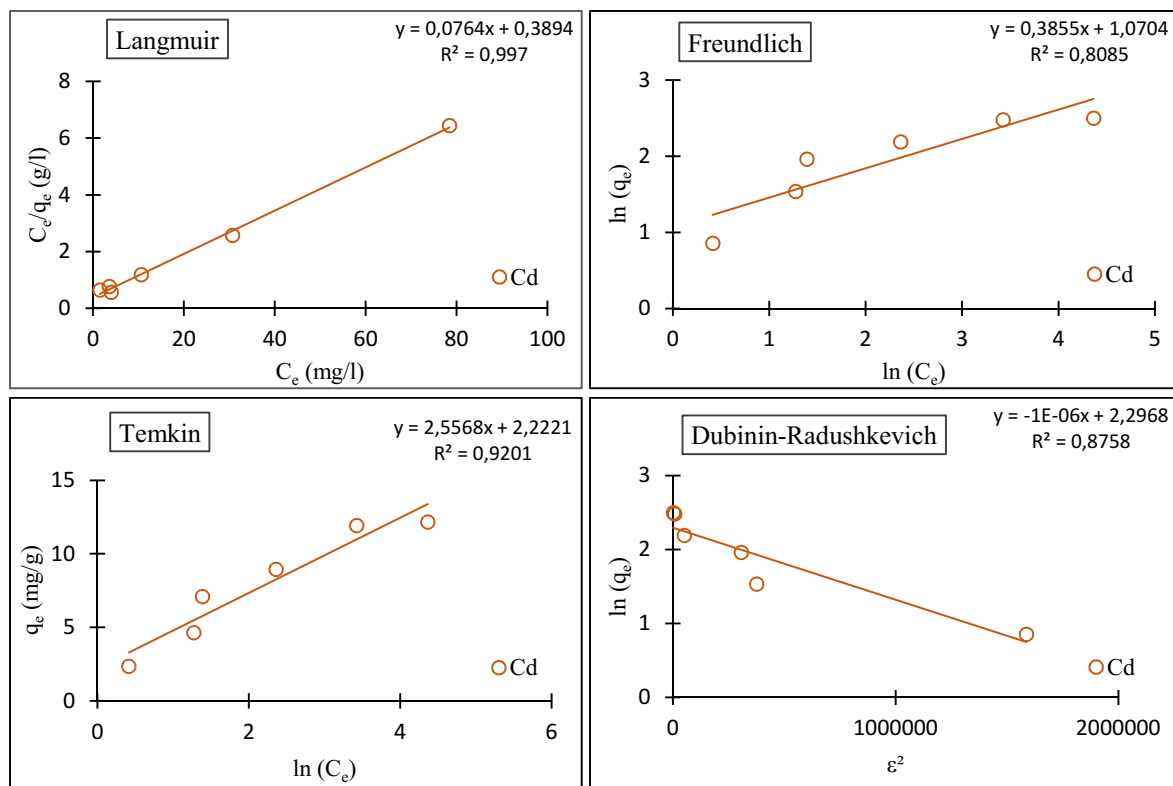


Figure 9 : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Cd (II) en système simple sur l'argile ($C_0 = 25$ à 200mg/l ; $m_a = 0,5\text{g}$; $T = 50^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$).

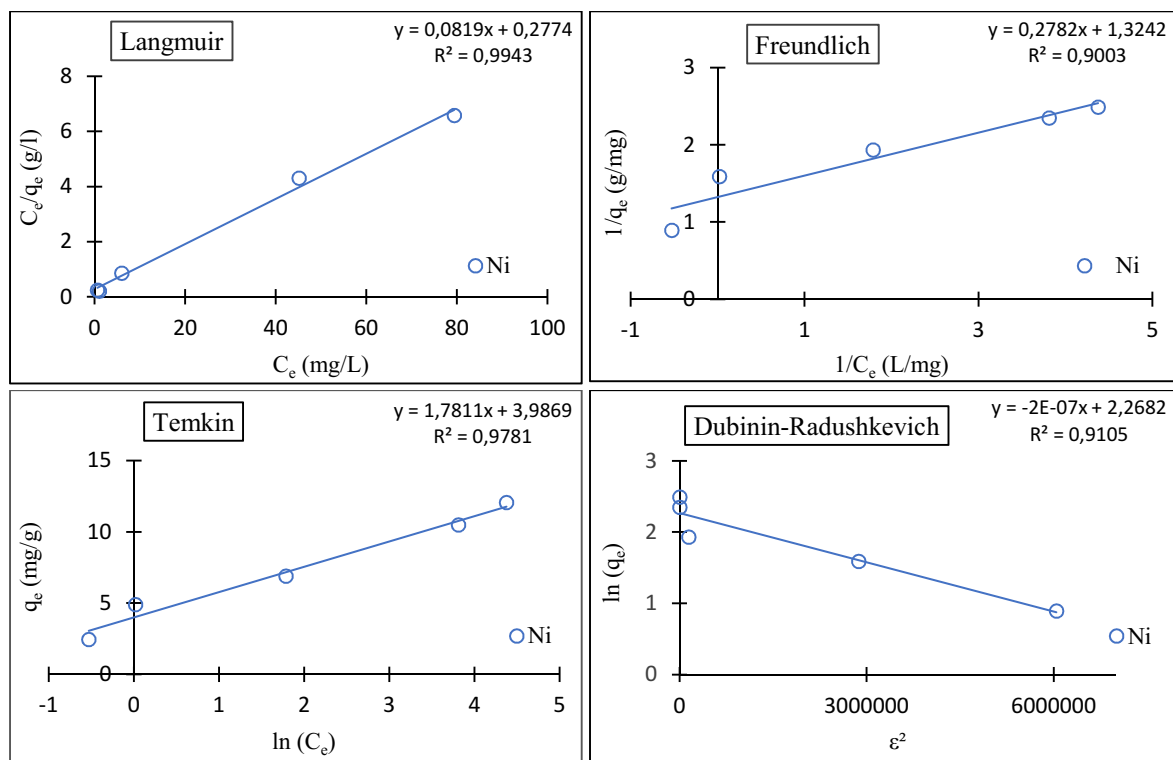


Figure 10 : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Ni (II) en système simple sur l'argile ($C_0 = 25$ à 200mg/l ; $m_a = 0,5\text{g}$; $T = 50^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$).