

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل  
École Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



**Mémoire de fin d'études En vue de l'obtention du diplôme  
d'Ingénieur d'Etat en Sciences de la Mer**

Option : **Environnement**

**Les paramètres influençant la rétention des  
métaux lourds dans l'eau sur une bentonite  
naturelle Algérienne**

*Présenté par :*

M<sup>lle</sup> BALLA Meriem

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

M <sup>r</sup>	BELKESSA R.	Professeur	ENSSMAL	Président
M <sup>me</sup>	BACHARI F.	Professeur	ENSSMAL	Examinatrice
M <sup>r</sup>	BOULAHDID M.	Professeur	ENSSMAL	Examinateur
M <sup>me</sup>	BENTCHIKOU L.	Maître Assistante (A)	ENSSMAL	Promotrice

**Promotion : (2012/2013)**

# Remerciements

*En premier lieu Je remercie Allah tout puissant qui m'a facilité le chemin, qui m'a donné la persévérance pour réaliser ce modeste travail.*

*Je voudrai aussi témoigner ma reconnaissance à mes très chers parents, et mes deux sœurs Amel et Rahma. La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans leur soutien moral et affectif. Je les remercie de m'avoir donné un environnement familial agréable. Merci d'avoir su me comprendre et me diriger dans les moments les plus difficiles et de m'avoir toujours fait confiance, de m'avoir comblés de votre tendresse et amitié.*

*Je souhaite adresser mes remerciements les plus chaleureux à ma promotrice Madame BENTCHIKOU d'avoir proposé ce thème, et d'avoir accepté de diriger ce travail qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour sa disponibilité ainsi que pour les précieux conseils qu'elle nous a prodigués.*

*Je tiens à remercier Monsieur BELKESSA pour le grand honneur qu'il nous a fait en présidant ce jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'assurance de notre profonde estime.*

*Un grand merci également à Monsieur BOULAHIDID et Madame BACHARI d'avoir accepté d'être présents dans ce jury et d'apporter leurs critiques pertinentes et leurs suggestions. Merci pour votre grandeur scientifique et votre modestie.*

*A toute l'équipe du laboratoire de l'ENSSMAL, Monsieur AZOUZ, Madame Selma et tout particulièrement Monsieur Youcef pour sa disponibilité, son soutien, ses conseils et surtout sa bonne humeur. Ainsi j'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable.*

*Je remercie également Mr. Telmoune SidAli et Mr. Slimani Rachid du laboratoire Torche à plasma du CRNA.*

*Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes (Famille, Amis, et même connaissance d'une très courte durée).*

*Une pensée pour toute la promotion 2008 et particulièrement ceux qui m'ont tout au long de ces années accompagné jusqu'à aujourd'hui, je les remercie pour leur encouragement et leur soutien.*

*Et en fin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire, et m'ont aidé avec leur soutien moral et matériel qui m'a été d'un grand apport, et ce dont je suis reconnaissante.*



# Résumé

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'étude de leur réactivité est un enjeu majeur en Sciences de l'Environnement. En effet, dans le domaine de l'adsorption plusieurs études ont porté sur la caractérisation de la quantification du potentiel adsorbant de différents types d'argiles (kaolinite, bentonite, zéolite... etc.) entre autres celles à l'état brut. Plusieurs autres ont démontré le rôle dépolluant de l'argile à l'état brut avec de grandes performances d'élimination de certains métaux dans le milieu aqueux (Cousin, 1980 ; Mellah et Chegrouche, 1997 ; Echeverria et al, 2002 ; Sun Gupta et al, 2008).

L'intérêt qui lui est accordé se justifie par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger des cations et une large disponibilité dans la nature (Kwolek et al, 2003).

C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude, qui consiste en la valorisation d'une argile brute d'origine Algérienne (bentonite) comme adsorbant d'un ion métallique « le Cadmium » qui a des incidences plus ou moins graves sur les différentes matrices qui constituent les mers et les océans et qui même à des quantités infinitésimales peut être très toxique voir mortel.

Une étude comparative de différentes granulométries de la même argile sera effectuée lors de notre travail.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.).

# Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Liste des acronymes

Liste des formules

Introduction.....I

## Synthèse documentaire :

<b>I. Les argiles.....</b>	<b>3</b>
1. Origine .....	3
2. Structure et cristallographie .....	4
2.1. Terminologie propres aux argiles .....	4
3. Classification et nomenclature.....	5
3.1. Critères de classification : .....	6
4. Groupes des argiles : .....	7
4.1. La kaolinite (1/1, $d=7 \text{ \AA}$ ) : .....	7
4.2. Les illites (2/1, $d=10 \text{ \AA}$ ) : .....	7
4.3. La vermiculite (2/1, $d= 12 \text{ \AA}$ ) : .....	8
4.4. Les smectites (2/1, $d= 14 \text{ \AA}$ ) : .....	8
4.4.1. Description.....	8
4.4.2. Les conditions de formation.....	8
4.4.3. La classification des smectites.....	8
5. Intérêt et utilisations des argiles.....	12
6. Propriétés des argiles.....	13
6.1. Propriété physico-chimique.....	13
6.1.1. Surface spécifique : .....	13

6.1.2. Capacité de gonflement (hydratation) :	13
6.1.3. Capacité d'échange cationique :	14
6.1.4. Capacité de fixation.....	14
<b>II. Les métaux lourds (Métaux Traces) .....</b>	<b>15</b>
1. Le cadmium .....	16
1.1. Utilisation du cadmium .....	17
1.2. Spéciation et comportement physicochimique.....	18
1.3. Toxicité du cadmium .....	18
<b>III. L'adsorption : .....</b>	<b>20</b>
1. Définition .....	20
2. Nature de l'adsorption.....	20
2.1. L'adsorption chimique.....	20
2.2. L'adsorption physique.....	20
3. Principe général et étapes d'adsorption.....	21
4. Paramètres affectant l'adsorption.....	21
5. Modélisation de l'adsorption .....	23
5.1. Capacité d'adsorption : .....	23
5.2. Cinétique d'adsorption.....	24
5.3. Equilibre d'adsorption.....	24
5.3.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	25
5.3.2. Modélisation.....	25
 <b>Matériel et Méthodes :</b>	
<b>I. Matériels .....</b>	<b>29</b>
1. Produits chimiques .....	29
2. Verreries .....	29
3. Appareils et systèmes de mesure.....	31
3.1. Petit matériel de laboratoire .....	31
3.2. Gros matériel de laboratoire .....	31
<b>II. Méthodes .....</b>	<b>32</b>
II.1. Caractérisation de l'argile .....	32
1.1. Caractérisation physico-chimique .....	32

1.1.1.	Humidité .....	32
1.1.2.	La matière organique.....	32
1.1.3.	pH d'équilibre .....	33
1.2.	Caractérisation physique.....	33
1.2.1.	Densité .....	33
□	La densité apparente.....	33
□	La densité réelle .....	33
II.2.	Etude de l'adsorption du Cadmium sur l'argile .....	35
2.1.	Essai en batch.....	35
2.1.1.	Préparation de la solution métallique .....	35
2.1.2.	Mode opératoire des essais en batch .....	36
2.1.3.	Protocoles expérimentaux.....	36
2.1.3.1.	Etude de l'effet du temps de contact sur la fixation du Cadmium .....	36
2.1.3.2.	Isothermes d'adsorption et influence de la température sur la rétention du cadmium .....	36
2.1.3.3.	Influence de la quantité de l'argile sur la rétention du cadmium .....	37
2.1.3.4.	Influence du pH sur la rétention du cadmium .....	37
2.1.3.5.	Influence de la granulométrie de l'argile sur la rétention du cadmium .....	38
2.2.	Méthode de quantification des métaux lourds .....	39
2.2.1.	La Spectrométrie d'Emission Atomique Couplée par Induction à une Torche Plasma (ICP-AES).....	39
	(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry).....	39
2.3.	Validation des modèles de la cinétique d'adsorption.....	40
2.4.	Validation des modèles d'isothermes d'adsorption .....	41

## **Résultats et Discussion :**

### **I. Caractérisation de l'argile**

1.	Caractéristiques physico-chimiques .....	42
1.1.	Teneur en humidité relative et en matière organique:.....	42
1.2.	Le pH d'équilibre :.....	43
2.	Caractéristiques physiques.....	43
2.1.	Densité :.....	43

## **II. Etude de l'adsorption du cadmium**

1. Cinétique d'adsorption.....	44
1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	46
2. Etude des Isothermes d'adsorption.....	48
2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	50
3. Influence de la quantité de l'adsorbant sur la rétention du cadmium.....	51
4. Etude de l'effet de la variation du pH initial.....	53
<b>Conclusion.....</b>	<b>54</b>

## **Bibliographie**

## **Annexes**

## *Liste des figures*

N° de figure	Titre	Page
<b>01</b>	Représentation schématique d'un minéral phylliteux	05
<b>02</b>	Éléments structuraux : les tétraèdres (Eslinger et Peaver, 1988)	06
<b>03</b>	Éléments structuraux : les octaèdres (Eslinger et Peaver, 1988)	06
<b>04</b>	Schéma général des classifications adoptées par le comité de l'A.I.P.E.A (Caillere <i>et al.</i> , 1982 b)	07
<b>05</b>	Schéma de la classification des smectites adoptées par le comité de l'A.I.P.E.A (Caillère, <i>et al.</i> , 1982 b)	10
<b>06</b>	Schéma général du comportement des métaux rejetés dans les cours d'eau (Marchandise et Robbe, 1978)	16
<b>07</b>	Aspect du Cadmium solide	17
<b>08</b>	Les étapes du mécanisme d'adsorption (Calvet, 2003)	21
<b>09</b>	Structure d'un bon adsorbant (Gomella et Guerrée, 1978)	23
<b>10</b>	La verrerie utilisée au laboratoire	29
<b>11</b>	Autres matériels utilisés au laboratoire	30
<b>12</b>	Appareils et systèmes de mesure (Petit matériel de laboratoire)	31
<b>13</b>	Cinétiques d'adsorption de Cd <sup>2+</sup> sur bentonite naturelle à différentes granulométries	44
<b>14</b>	Rendements de fixation de Cd <sup>2+</sup> sur bentonite naturelle à différentes granulométries	44
<b>15</b>	Représentation graphique du modèle de Pseudo- second ordre de type 01 pour l'argile	47
<b>16</b>	Isothermes d'adsorption du Cd <sup>2+</sup> sur l'argile	49
<b>17</b>	Evolution de la quantité adsorbée du Cd <sup>2+</sup> en fonction de la variation de la quantité de l'argile	51
<b>18</b>	Evolution des rendements de fixation du cadmium en fonction de la variation de quantité de l'argile	52
<b>19</b>	Evaluation de la quantité adsorbée du Cd <sup>2+</sup> sur l'argile en fonction du pH des solutions utilisées	53

## Liste des tableaux

N° de tableau	Titre	Page
<b>01</b>	Classification des smectites (Güven, 1988)	09
<b>02</b>	Analyse chimique de la bentonite naturelle (% en poids)	11
<b>03</b>	Propriétés physiques et physico-chimiques de la montmorillonite (Bentonite)	12
<b>04</b>	Caractéristiques physico-chimiques et atomique du Cd. (Keller, 1991)	17
<b>05</b>	Les étapes de fixation d'une molécule (ou atome) d'adsorbat (Cardot, 2005 modifié)	21
<b>06</b>	Les principaux paramètres affectant l'équilibre d'adsorption	22
<b>07</b>	Les modèles les plus utilisés dans la modélisation de la cinétique d'adsorption en phase liquide –solide	26
<b>08</b>	Les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide – solide	27
<b>09</b>	Les hypothèses des modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide – solide	28
<b>10</b>	Produits utilisés au laboratoire	29
<b>11</b>	Verrerie utilisée au laboratoire	30
<b>12</b>	Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique d'adsorption	36
<b>13</b>	Conditions expérimentales concernant les isothermes d'adsorption	37
<b>14</b>	Conditions expérimentales concernant la quantité d'adsorbant et l'influence du ratio liquide/solide	37
<b>15</b>	Conditions expérimentales concernant l'influence de la variation du pH	38
<b>16</b>	Limites de détection des éléments par ICP	39
<b>17</b>	Teneur en eau obtenue pour la bentonite	42
<b>18</b>	Teneur en matière organique obtenue pour la bentonite	42
<b>19</b>	Comparaison entre les pH de différentes argiles	42

<b>20</b>	Résultats de mesure de la densité de l'argile	43
<b>21</b>	Temps d'équilibre de différents adsorbants et adsorbats	45
<b>22</b>	Coefficients de corrélation et les équations linéaires pour le modèle de Pseudo-second ordre de type 01	47
<b>23</b>	Coefficients de corrélation, les pourcentages de déviation et les équations linéaires pour le modèle de Pseudo-second ordre de type 01	47
<b>24</b>	Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de type 1	48

## *Liste des symboles*

<b>Symbole</b>	<b>Définition</b>	<b>Unité</b>
$\varphi$	Tailles des grains de l'argile (bentonite)	mm
1/n	Exposante de Freundlich	
$A_m$	Encombrement d'une molécule de vapeur adsorbée sur un solide	Å <sup>2</sup>
$A_{R-P}$	Redlich-peterson	L/mg
$B_{K-C}$	Redlich-Corrigan	(L/mg)g
$B_{R-P}$	Redlich-Peterson	(L/mg)g
C	Concentration de la substance	Mol/L
$C_0$	Concentration initiale de l'adsorbat	mg/L
$C_e$	Concentration adsorbée à l'équilibre	mg/L
$C_m$	Concentration de la solution mère	mg/L
CRE	Capacité de rétention d'eau	g/g
$D_{app}$	Densité apparente	g/cm <sup>3</sup>
$D_r$	Densité réelle	g/cm <sup>3</sup>
F	Rendement de fixation	%
Gonf	Gonflement	%
Hr	Humidité relative	%
K	Constante de pouvoir fractionnel	mg/(g.min)
$K_0$	Constante de la cinétique d'ordre zéro	mg/(g.min)
$K_1$	Constante de la cinétique de premier ordre	mg/(g.min)
$K_{1P}$	Constante de la cinétique de pseudo second ordre	mg/(g.min)
$K_2$	Constante de la cinétique de second ordre	mg/(g.min)
$K_{2P}$	Constante de la cinétique de pseudo-second ordre	mg/(g.min)
$K_f$	Constante de Freundlich	mg/g

$K_L$	Constante de Langmiur	L/mol
$K_P$	Coefficient de partage	mg/(g.min)
$K_T$	Constante de Temkin	L/mg
$m_{\text{pyc vid}}$	Masse du pycnomètre vide	g
$m_0$	Quantité de l'argile	g
$m_1$	Masse de l'argile après séchage à 40°C	g
$m_2$	Masse de l'argile après séchage à 105°C	g
$m_{\text{pyc 24h}}$	Masse du pycnomètre avec l'argile après 24h	g
$m_{\text{pyc rem méth}}$	Masse du pycnomètre avec le méthanol et l'argile	g
$m_{\text{pyc rem arg}}$	Masse du pycnomètre rempli	g
$m_{\text{arg}}$	Masse de l'adsorbant	g
MOT	Matière organique totale	%
$m_{\text{sèche}}$	Masse de matière sèche	g
$m_{\text{calcinée}}$	Masse de la matière après calcination	g
N	Nombre de mesure effectué	-
$P_m$	Le nombre de paramètre du modèle de régression	-
$Q_e$	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
$Q_{ei}^{\text{cal}}$	Quantité adsorbé à l'équilibre obtenue à partir des modèles	mg/g
$Q_{ei}^{\text{exp}}$	Quantité adsorbé à l'équilibre	mg/g
$Q_m$	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
$Q_t$	Quantité adsorbé à un temps t	mg/g
$R_L$	Facteur de séparation à l'équilibre	mol/mg
$R_w$	Facteur d'approche à l'équilibre	-
T	Température	°C
t	Le temps de contact	min
$t_{\text{ref}}$	La plus grande durée basée sur les expériences de la cinétique	min
$V_{\text{pyc vid}}$	Volume du pycnomètre vide	ml

$V_{\text{éch}}$	Volume occupé par l'échantillon hydraté	ml
$V_{\text{éch sec}}$	Volume occupé par l'échantillon hydraté	ml
$\alpha$	Coefficient d'Elovich	mg/(g.min)
$\beta$	Constante d'Elovich	g/mg
$\rho_{\text{meth}}$	Masse volumique du méthanol	g/cm <sup>3</sup>

## *Liste des acronymes*

<b>Symbole</b>	<b>Définition</b>
AIPEA	Association Internationale Pour l'Etude des Argiles.
ARE	Average Relative Error.
Ca	Calcium.
CAG	Charbon actif en grains.
Cd	Cadmium.
Cr	Chrome.
CRNA	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.
Cu	Cuivre.
DGAL	Direction Générale de la Santé.
Dp	Coefficient de la diffusion poreuse.
Ds	Coefficient de la diffusion superficielle.
Fe	Fer.
Fig	Figure.
g	Gramme.
HYBRID	Hybrid Error Fonction.
ICP-AES	(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) La Spectrométrie d'Emission Atomique Couplée par Induction à une Torche Plasma
Mn	Manganèse.
Mo	Molybdate.
MPSD	Marquardt's Percent Standard Deviation
Ni	Nickel.
NSD	Normalisation Standard Deviation (Déviation Standard Normalisée).
OMS	Organisation Mondial de la Santé.
PDF-ICDD	Power Diffraction File- International Center for Diffraction Data.

pH	Potentiel Hydrogène.
RIR	Reference Intensity Ration.
SAA	Spectrophotométrie d'absorption atomique
TO	Tétraèdre - Octaèdre .
TOI	Tétraèdre – octaèdre – Interstratifié
TOT	Tétraèdre – Octaèdre – Tétraèdre.
TOTI	Tétraèdre – Octaèdre – Tétraèdre-Interstratifié.

## *Liste des formules*

<b>N° Formule</b>	<b>Titre</b>	<b>N° page</b>
(1)	Calcul de la quantité adsorbée à un temps t	24
(2)	Calcul du rendement de fixation à un temps t	24
(3)	Calcul de l'humidité résiduelle	32
(4)	Calcul du taux de matière organique totale	32
(5)	Calcul de la densité apparente	33
(6) et (7)	Calcul de la densité réelle	33
(8)	Energie acquise par les atomes dans le plasma d'argon	40
(9)	Calcul de l'erreur NSD, Normalisation Standard Deviation	40
(10)	Calcul de l'erreur ARE, Average Relative Error	40
(11)	Calcul de l'erreur MPSD, Marquett's Percent Standard Déviation	41
(12)	Calcul de l'erreur HYBRID, Hybrid Error Function	41

# *Introduction*

## Introduction

---

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels que la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques/inorganiques toxiques.

Le problème des eaux contaminées est aujourd'hui très préoccupant pour les pays émergents. Les métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc, et le mercure ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. De plus ils sont continuellement déversés dans les milieux aqueux à proximité des sols pollués par diverses activités : en agriculture par l'application de boues d'épuration ou dans l'industrie métallurgique. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux (Wang *et al.*, 2003).

Ces dernières années, le développement de techniques efficaces pour décontaminer les sites pollués est devenu indispensable, ce projet aborde la question des interactions entre les sédiments de types argiles avec les métaux lourds sous l'action de différents facteurs. Notre objectif majeur est de déterminer le taux de rétention du cadmium (métal lourd) sur la bentonite (argile) par le processus d'adsorption dans les milieux aqueux.

Selon Aubert *et al.*, (1983), la capacité de fixation et de rétention d'un polluant par les sédiments est largement conditionnée par leur granulométrie, leur géométrie particulaire et leur composition chimique. Les sédiments riches en argiles révèlent des concentrations en éléments traces élevées (Boust *et al.*, 1999). De ce fait, l'objet de notre étude est la rétention des métaux traces (Cadmium) sur une argile (Bentonite)

La particularité de la taille nanométrique des argiles 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.

Le polluant modèle pris dans cette étude est le Cadmium (Cd)

Le cadmium est un solide, ainsi que ses principaux composés : chlorure de cadmium ( $\text{CdCl}_2$ ), oxyde de cadmium ( $\text{CdO}$ ), sulfate de cadmium et sulfure de cadmium  $\text{CdS}$ . Il est obtenu comme sous-produit d'enrichissement du plomb, de raffinage du zinc et du cuivre. Le cadmium est utilisé dans la fabrication des accumulateurs électriques, dans l'industrie électronique et chimique, la photographie et dans la métallisation des surfaces.

Le cadmium rejeté dans l'atmosphère provient de sources naturelles comme les éruptions volcaniques. Les activités industrielles sont la principale source d'émission dans l'air. Le cadmium retrouvé dans l'eau est issu de l'érosion des sols, ou d'activités anthropiques comme les décharges industrielles.

La concentration ubiquitaire dans l'air varie entre moins de 1 et 5  $\text{ng.m}^{-3}$ , elle est inférieure à 1  $\text{ng.L}^{-1}$  dans l'eau et inférieure à 0,1 – 0,2  $\text{mg.kg}^{-1}$  dans les sols, selon leur composition.

## Introduction

---

Dans l'environnement aquatique, les contaminants métalliques sont présents à l'état de traces et ultratraces, c'est-à-dire que leur concentration en phase dissoute est de l'ordre de dizaine de  $\mu\text{g/l}$ , voire inférieur. Leur étude requiert donc des techniques très spécifiques au cours desquelles la maîtrise de la contamination doit être rigoureuse.

La mesure de très faible concentration nécessite une technique d'analyse très sensible (Chiffolleau, *et al.*, 2002)

Les principaux objectifs de ce travail sont d'étudier les caractéristiques de l'argile utilisée dans cette étude (bentonite), ensuite d'évaluer la capacité d'adsorption de cette argile à l'état brut sous l'influence de différents paramètres : le temps de contact, la température, le pH initial, la masse d'adsorbant et la concentration initiale de la solution polluante de cadmium.

*Synthèse*  
*documentaire*

# I. Les argiles

---

L'argile est une des matières premières utilisées depuis la plus haute antiquité, le mot est cependant plus récent ; il vient du grec argilos dérivé, de agros qui veut dire blanc ou du latin argilla; il semble que ce soit la couleur du matériau utilisé en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom.

La fraction fine inférieure à 2  $\mu\text{m}$  est responsable des propriétés adsorbantes caractérisant les minéraux argileux utilisés dans diverses techniques par les spécialistes.

Etant donné la finesse des particules et certains comportements vis-à-vis de l'eau, il était couramment admis que les argiles étaient constituées par des composés amorphes c'est grâce à la découverte des propriétés des rayons X et leur application à l'étude des matériaux pulvérulents par Debye et Scherrer que la preuve du caractère cristallin de ces substances a pu être faite. Les unes réduites sous l'effet de diverses actions à l'état de microcristaux et les autres, la plus part inconnues, constituent les minéraux spécifiques de cette fraction.

Ainsi se trouvait défini un ensemble auquel on donne le nom d'argile ou, d'une manière plus concrète, *minéraux des argiles* (Caillère, *et al.*, 1982 a).

## 1. Origine

Les argiles représentent 82% des roches sédimentaires provenant de la décomposition lente des minéraux primitifs tels que : feldspath, micas, amphiboles, pyroxène, et constituant donc l'essentiel du complexe d'altération.

### ◆ Altération

La majeure partie des argiles est d'origine sédimentaire. Ces roches résultent de la décomposition de roches silicatées (gneiss, granites, schistes, laves), qui constituent les neuf dixièmes de l'écorce terrestre. Soumises aux intempéries et notamment à l'action de l'eau et du gaz carbonique, ces roches silicatées s'altèrent et se désintègrent, transportés par les cours d'eau jusqu'aux zones de sédimentation (lits de rivières, lacs, mers, grands fonds océaniques).

L'altération d'une roche acide, comme le granite, donne plutôt de la kaolinite. L'altération d'une roche basique, comme le basalte, donne plutôt des smectites.

### ◆ Transformation

L'effective des vases en argiles se fait par compaction, déperdition de l'eau de constitution et augmentation de la densité : c'est la diagenèse.

### ◆ Néoformations en milieux confinés

Les argiles fibreuses se forment dans des croûtes calcaires, dans des zones à climat à saison sèche marquée, dans des milieux évaporitiques sursalés:

- Néoformation de sépiolite par concentration des ions par évaporation (bassin lacustre actuel de Sommières, de Ghassoul au Maroc). Certains minéraux argileux se forment en dehors des sols à partir des ions en solution.
- Néoformation de glauconie (illite ferrifère) dans les vases littorales.
- Néoformation des "argiles rouges des grands fonds" (smectites ferrifères provenant des vases calcaires et siliceuses et des cendres volcaniques).

## 2. Structure et cristallographie

La structure des minéraux argileux se prête assez facilement à une description directe :

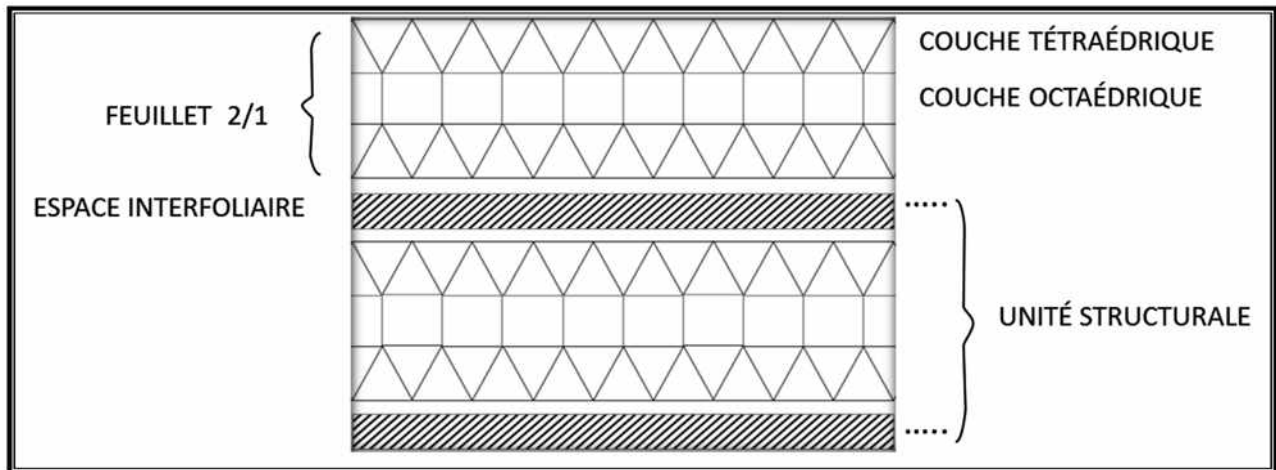
Tout d'abord, les ions oxygène, les hydroxyles et le fluor sont relativement en proportion par rapport aux autres cations. De ce fait, ce sont ces éléments qui vont conférer à la structure de l'argile son aspect caractéristique. En particulier, on trouve dans les structures une disposition en couches qui reflète la texture particulière de ces minéraux et de quelques autres qui sont leurs compagnons fréquents et qui, d'ailleurs, en possèdent quelques propriétés. Il s'agit de certains oxydes et hydroxydes.

### 2.1. Terminologie propres aux argiles :

Certains travaux du Comité International de Nomenclature mis en place par l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A.)

L'emploi des termes suivants dans le domaine des minéraux phylliteux est recommandé, (Fig. 01 ; les schématiser).

- *Plan* : un plan d'atomes
- *Couche* : formée par l'empilement de plans associés. Par exemple, couches tétraédriques et octaédriques.
- *Feuillet* : empilement articulé de couches. Par exemple :
  - Feuillet 1/1 : *une* couche tétraédrique plus *une* couche octaédrique ;
  - Feuillet 2/1 : *une* couche octaédrique entre *deux* couches tétraédriques.
- *Espace interfoliaire* : l'espace qui se trouve entre les feuillets. il peut être vide mais contient le plus souvent des cations, secs ou hydratés, des groupes hydroxylés ou des couches d'hydroxydes.
- *Unité structurale* : association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire.



**Figure 01** : Représentation schématique d'un minéral phylliteux.

D'après R. H. Haüy, les cristaux sont constitués par des volumes élémentaires identiques, associés dans les trois directions de l'espace. Cette notion précisée par les travaux ultérieurs des cristallographes a conduit à définir la maille, c'est-à-dire le plus petit volume présentant toutes les caractéristiques du cristal électriquement neutre. La formule chimique présente une fraction simple de la composition de la maille (Caillère, *et al.*, 1982 a).

### 3. Classification et nomenclature

Le problème de la nomenclature des minéraux argileux est particulièrement délicat du fait que ces espèces sont microcristallines et que leurs constitutions chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions. À ces difficultés s'en ajoutent deux autres : l'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association ; l'autre, d'ordre technique, tient à ce que les cristallites sont souvent associés à des substances étrangères non cristallisées dont il est très difficile de les séparer.

Pour les minéralogistes en général, la définition de Lapparent est toujours valable : « *il s'agit d'un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont la molécule physique se compose.* »

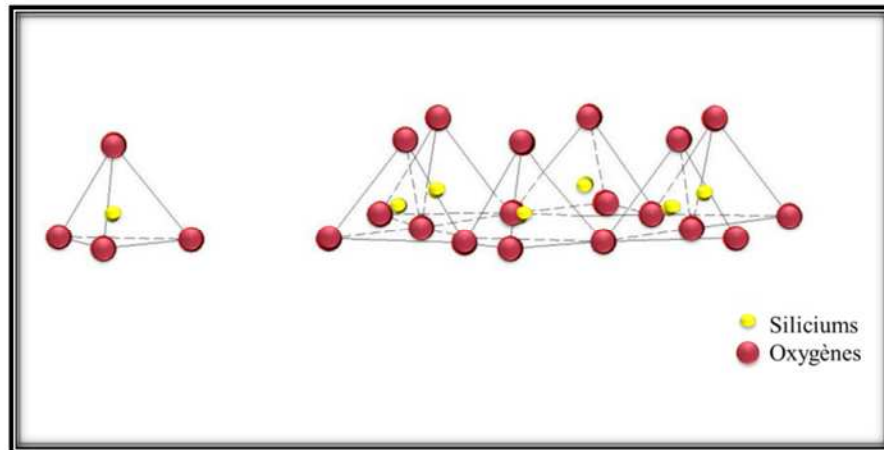
Les autres définitions pourraient en effet se ramener à celle-ci, à la différence que certains auteurs mettent l'accent soit pour la notion d'arrangement, soit sur celle de la nature des atomes et des propriétés physiques qui en découlent.

En 1965, G. Pedro rappelle que pour J. Méring, le caractère argileux est lié à 4 types de critères :

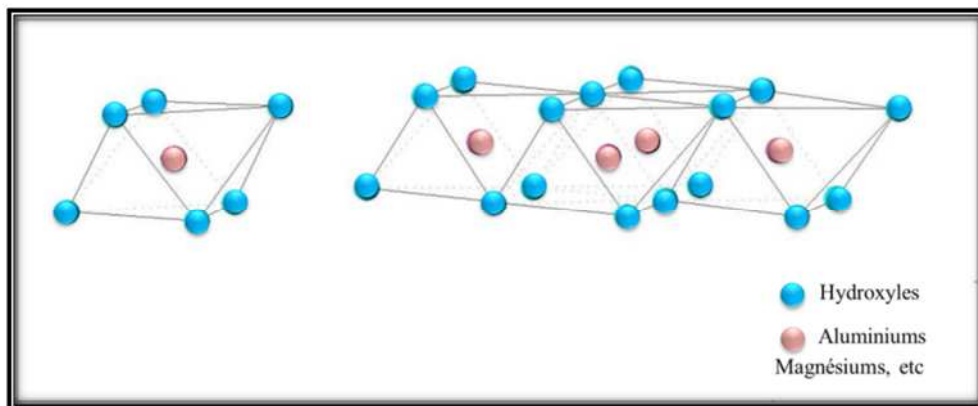
- 1) *Division* : les minéraux doivent se présenter à l'état de particules de très petites tailles, inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , d'après la convention internationale.
- 2) *Faciés* : leurs particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère la plasticité. Cette forme favorise également le piégeage des molécules liquides, en particulier de l'eau.

- 3) *Dispersion* : ces espèces doivent pouvoir constituer des suspensions colloïdales plus ou moins stables avec l'eau. Les propriétés interfaciales doivent donc jouer un grand rôle.
- 4) *Constitution chimique* : ce sont des silicates car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par les propriétés qui viennent d'être évoquées.

D'après G.W Brindley et G. Pedro les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates et sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle, de composition :  $T_2O_5$ , T pouvant être  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Ces tétraèdres sont liés dans un même plan par trois de leurs sommets, le quatrième étant orienté dans une autre direction.



**Figure 02** : Eléments structuraux : les tétraèdres (Eslinger et Peaver, 1988)

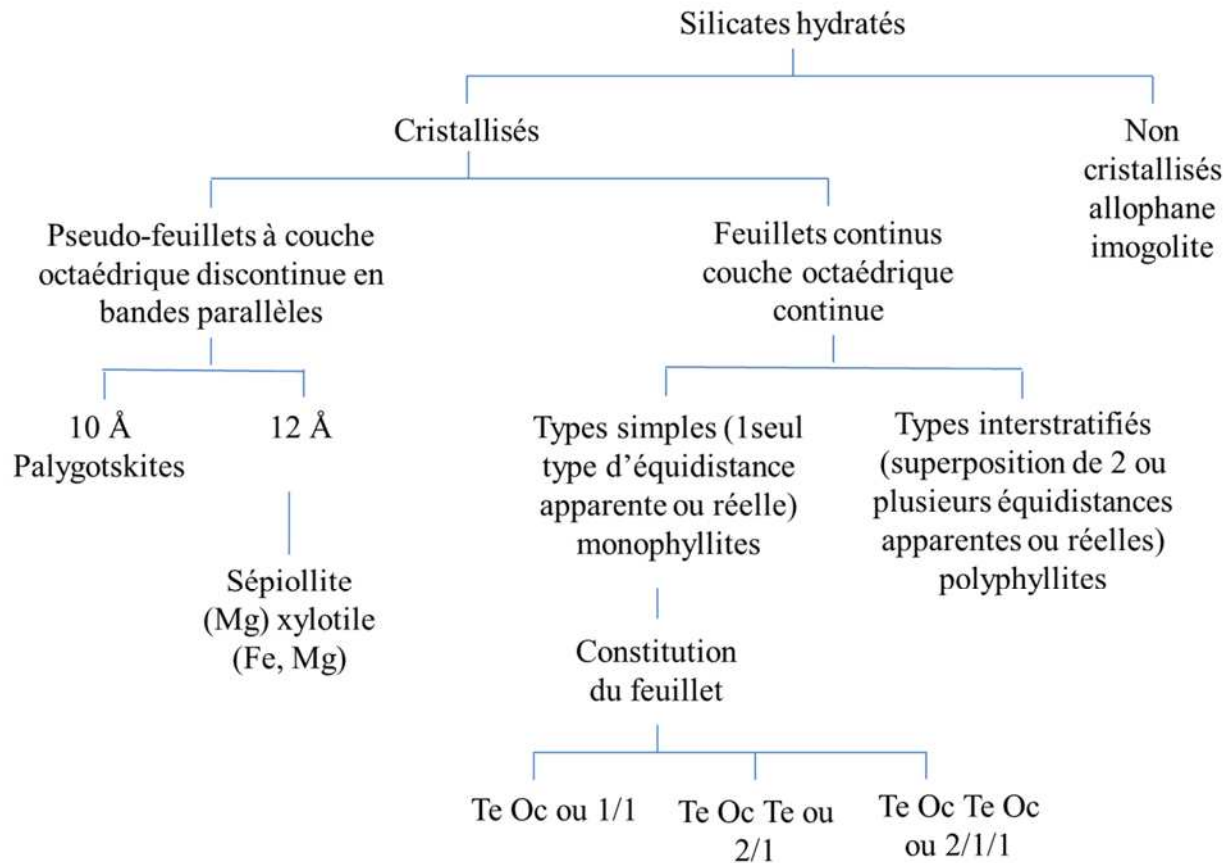


**Figure 03** : Eléments structuraux : les octaèdres (Eslinger et Peaver, 1988)

### 3.1. Critères de classification :

Les critères retenus par l'ensemble des chercheurs sont ;

Tout d'abord, les grandes données structurales, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques déterminant l'épaisseur du feuillet, puis les caractères di- et trioctaédriques. On obtient ainsi des ensembles nettement distincts tant par leurs propriétés générales que par leur constitution (voir Tab. 1 annexe I-1). Ils correspondent au schéma général des classifications adoptées ultérieurement par le comité de l'A.I.P.E.A. (Fig.04)



**Figure 04:** Schéma général des classifications adoptées par le comité de l'A.I.P.E.A. (Caillere *et al.*, 1982 b)

## 4. Groupes d'argiles :

### 4.1. La kaolinite (1/1, $d=7 \text{ \AA}$ ) :

La kaolinite, élément majoritaire du kaolin, est un minéral présent dans des environnements variés. Les plus grands gisements de kaolins sont cependant d'origine sédimentaire. (Bich, 2005)

La kaolinite est un aluminosilicate qui est largement utilisé comme matériau de construction.

Un phyllosilicate dioctaédrique à  $7 \text{ \AA}$ , constitué par l'empilement de feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale :  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Pas de substitution dans les couches.

La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical ou les milieux hydrothermaux. Ses cristaux sont souvent grands (jusqu'à  $15 \mu\text{m}$ ).

### 4.2. Les illites (2/1, $d=10 \text{ \AA}$ ) :

De l'Illinois (Etats Unis), de formule structurale  $(\text{K}, \text{H}_2\text{O})\text{Al}_2 [(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_2]$ , principalement des muscovites pauvres en K hydratées, sont les minéraux majeurs de nombreux schistes et sédiments argileux. C'est le minéral ubiquiste par excellence.

La structure de l'illite est voisine de celle des smectites. Cependant le déficit de charge est compensé par des ions potassium qui créent des liaisons fortes entre les feuillets. Ses propriétés d'hydratation et de gonflement sont proches de celles de la kaolinite. Les illites sont donc des argiles non-gonflantes (Barral, 2008).

#### 4.3. La vermiculite (2/1, d= 12 Å) :

Du latin *vermiculus*, vermisseau, auquel elle ressemble après exfoliation, de composition :  $(Mg, Fe^{2+}, Al)_3[(Al, Si)_4O_{10} (OH)_2] \cdot 4H_2O$ . Elle est caractérisée par une rapide et forte exfoliation lors d'un chauffage vers 300°C, résulte de l'altération de phlogopites et biotites, principalement extraite aux Etats-Unis (Virginia Vermiculite) et en Afrique du Sud (Pala Bora, Transvaal). Elle est utilisée dans l'industrie du bâtiment (contre l'incendie) en agriculture et en alimentation animale, en métallurgie,...etc. La vermiculite est proche des illites et chlorites mais montre des propriétés gonflantes.

#### 4.4. Les smectites (2/1, d= 14 Å) :

##### 4.4.1. Description

Le mot « smectite » est accepté pour désigner l'ensemble des minéraux ayant un comportement analogue à celui de la montmorillonite, c'est-à-dire ayant une équidistance (001) variable avec le degré d'hydratation du minéral.

Terme général de smectite englobe toutes les phyllites à 14 Å susceptibles de présenter un gonflement intra-structural.

##### 4.4.2. Les conditions de formation

1. Altération de roches mères : dans des milieux confinés, où le drainage n'est pas trop important de façon à conserver certains cations comme le magnésium et le fer.
2. Altération des cendres et des tufs volcaniques : où leurs produits sont déposés en milieu marin (Grim et Güven, 1978). Dans le gisement de Maghnia en Algérie, la montmorillonite résulte de l'altération de rhyolites.
3. Altération hydrothermale des plagioclases : rarement rencontré comme produit aux épontes de filons métallifères, notamment en ce qui concerne la montmorillonite, généralement mélangées à de la kaolinite ou en interstratification avec de l'illite. Enfin, la montmorillonite est fréquemment présente dans les sols argileux, en association avec la kaolinite et d'autres phyllites (Thomassin, Didier, Proust, *et al.*, 2008).

##### 4.4.3. La classification des smectites

Les smectites sont des phyllosilicates 2:1 constitués d'une couche d'octaèdres  $MO_4OH_2$  (Oc) entourée de deux couches de tétraèdres  $SiO_4$  (Te), où M représente des cations di- ou trivalents, tels que  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  pour ne citer que les principaux (Bergaya *et al.*, 2006).

L'assemblage des trois couches définit l'organisation de base du réseau cristallin de ces minéraux. En conséquence, les feuillets de smectite sont très anisotropes avec une épaisseur moyenne d'environ un nanomètre pour une extension latérale pouvant aller jusqu'à plusieurs micromètres.

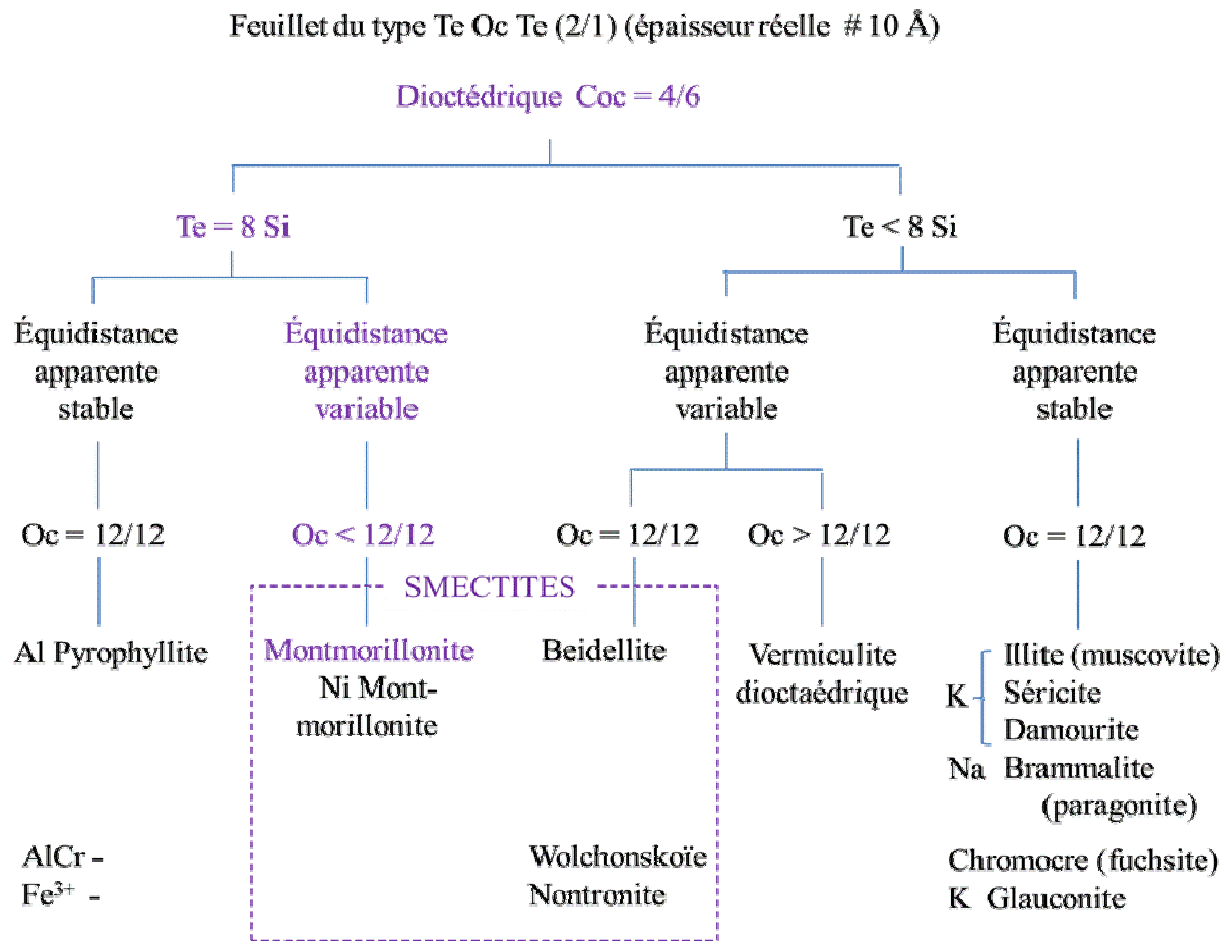
Enfin, ces feuillets peuvent s'empiler selon trois modes : ordonné, semi-ordonné ou désordonné (ce dernier, le plus courant, est aussi dit turbostratique).

Les critères de classification des smectites (tableau 01) sont principalement la valeur de la charge interfoliaire (équivalent au bilan des substitutions isomorphiques), l'origine de cette valeur (déficit de charge tétraédrique ou octaédrique) et l'occupation di- ou trioctaédrique de la couche octaédrique (Caillère *et al.*, 1982 a et b ; Decarreau, 1990). Pour les smectites, le déficit de charge est faible, de l'ordre de 0,2 à 0,6 par demi-maille (Thomassin, Didier, Proust, *et al.*, 2008).

**Tableau 01** : Classification des smectites (Güven, 1988).

Rapport De charge Te/Oc	Smectites dioctaédrique		Smectites trioctaédrique	
	Cation octaédrique majoritaire	Type de smectite	Cation octaédrique majoritaire	Type de smectite
$X_T / X_O < 1$	$Al^{3+} (M^{2+})$	Montmorillonite	$Mg^{2+}$	Stevensite
$X_T / X_O < 1$	$Al^{3+}$	Beidilite	$Mg^{2+} (Li^+)$	Hectorite
	$Fe^{3+}$	Nontronite	$Mg^{2+}$	Saponite

$M^{2+}$  : cation divalent



**Figure 05 :** Schéma de la classification des smectites adoptées par le comité de l'A.I.P.E.A. (Caillère, *et al.*, 1982 b)

### ✚ La montmorillonite :



Elle est Formée de deux couches tétraédriques enserrant une couche octaédrique ce qui lui donne une épaisseur de 14 Å et un rapport moléculaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 4 avec des charges négatives sur toutes les faces internes et externes des feuillets. Ce qui lui confère une capacité d'échange élevée de 120 méq/100 g d'argile et une nature gonflante à l'eau (variation d'épaisseur du feuillet de 10 à 19 Å).

La montmorillonite (d'après son gîte de montmorillon, 86) est le minéral majeur de la bentonite, roche argileuse résultant d'altération de cendres volcaniques (Johnsen, 2002).

## La bentonite

### A. Description :

La bentonite est un matériau argileux majoritairement composé de smectites, et plus particulièrement de montmorillonite. Les deux termes bentonite et montmorillonite étaient à l'origine synonymes et désignaient le même minéral découvert simultanément à Montmorillon en France et à Fort Benton aux USA. Le terme de montmorillonite fut choisi pour représenter le minéral et le terme de bentonite s'imposa pour désigner le produit commercial (Gaboriau, 1997).

Les bentonites de hautes qualité peuvent contenir jusqu'à 95% de montmorillonite. La part restante étant constitué d'autres minéraux tels que le quartz, les feldspaths, les carbonates, etc...

Exploités en carrières. Ces minéraux sont surtout des silicates d'alumine dont la forme cristallographique est très stable et composée d'empilements de feuillets. La cohésion entre feuillets est faible, ainsi le clivage est aisé et spontané dans l'eau, d'où une grande dispersion du produit. Il y a deux sortes de bentonites (ARTEP, 1989) :

- Les bentonites sodiques qui sont les plus rares, ont un pouvoir de dispersion en eau douce élevée.
- Les bentonites calciques que l'on trouve dans la plupart des gisements, ont un pouvoir de dispersion beaucoup plus faible

### B. Composition chimique

On trouvera ci-dessous les résultats de l'analyse chimique de deux montmorillonites (Bentonite) un tableau comparatif des compositions chimiques de différentes argiles (Tab. 3 annexe I-1).

**Tableau 02** : Analyse chimique de la bentonite naturelle (% en poids)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As	H <sub>2</sub> O	PAF
1	57,49	20,27	2,92	0,19	0,23	3,13	0,28	1,32	0,12	-	± { 6,85 7,63	-
2	69,4	14,7	1,2	-	0,3	1,1	0,8	0,5	0,2	0,05	-	11

1. Bentonite provenant de Upton, Wyoming (U.S.A.), 1950 (Caillère, *et al.*, 1982 b).
2. Bentonite provenant de Mostaghanem (Algérie) (Bougdah, 2007).

### C. L'utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.) (Voir Tab. 2 annexe I-1).

**Tableau 03** : Propriétés physiques et physico-chimiques de la montmorillonite (Bentonite)

Propriétés	Caractéristiques
Densité	2,04
Dureté	Minéral très tendre, se laisse couper comme le savon
Couleur	Blanc gris, blanc verdâtre, rose plus ou moins clair ou chamois
Faciès	Minéral onctueux qui se présente généralement en masses compactes, ressemblant à la paraffine ou au savon.
Fusibilité	La montmorillonite calcique est infusible, les variétés saturées par le sodium fondent vers 1000 °C.
Capacité d'échange de cations	Varie de 100 à 130 milliéquivalents pour 100 g d'argile calcinée à 900°C
Solubilité	Partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique, il se décompose totalement par l'acide sulfurique

## 5. Intérêt et utilisations des argiles

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile dans plusieurs domaines :

- *Poterie* : on peut ainsi faire des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage lorsqu'elle est mélangée à l'eau. Les briques d'aluminosilicates servent au revêtement des hauts fourneaux, par exemples : les fours d'affinage ; les fours des laboratoires.
- *Cimenterie* : l'argile sert aussi à la fabrication du ciment
- *Céramique* : De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , connaît un nouvel essor dans la céramique industrielle et artisanale, on élabore aussi, des matériaux céramiques plus durs que la porcelaine et la faïence traditionnelles,
- *Industrie pharmaceutique* : sa capacité d'adsorption est utilisée pour la réalisation des produits cosmétiques et de médicaments (Smectite du Smecta, Actapulgit). des couronnes dentaires à base de quartz-alumine... etc.
- *Recherche scientifique* : elles peuvent donner des indications précieuses sur les milieux de dépôts et les paléoclimats (Duchaufour, 1984) et (Akodad, 1994).
- *Autres utilisations* :  
Construction de couverture d'installation de stockage de déchets (ISD) à base de géosynthétiques bentonitiques (GSB), (Touze-Foltz *et al.*, 2013).

## 6. Propriétés des argiles

Les argiles sont des silicates d'aluminium hydratés qui présentent une structure cristalline en feuillets.

Cette constitution permet l'hydratation des argiles, avec parfois un phénomène de **gonflement** très important. La plupart des argiles sont **thixotropiques**, elles perdent leur rigidité en présentant le comportement d'un liquide lorsqu'elles subissent une sollicitation mécanique, et retrouvent leur caractéristique initiale au repos.

La souplesse des liaisons entre les feuillets, permet aux argiles d'avoir un comportement **plastique**.

La dernière propriété des argiles est **l'interaction avec les contaminants**. En effet, les charges négatives des argiles sont neutralisées par des cations compensateurs, ces cations peuvent s'échanger avec ceux présents dans le milieu, notamment avec les métaux lourds : c'est le phénomène d'adsorption. Les sédiments fins ont ainsi la particularité de capter, retenir et accumuler les contaminants. (A. E. A. P)

### 6.1. Propriété physico-chimique

#### 6.1.1. Surface spécifique :

Désigne l'ensemble des surfaces accessibles aux particules ioniques. Elle s'exprime en ( $m^2/g$ )

On distingue :

- Les surfaces externes : Il s'agit des surfaces de plans externes formant les bases des particules.
- Les surfaces internes : Il s'agit de surface cumulée de tous les plans de feuillets qui limitent les espaces inter foliaires. Surface spécifique de quelques minéraux argileux (Tab. 4 annexe I-1).
- Les surfaces latérales : sont des surfaces qui marquent latéralement les limites de feuillets.

Pratiquement, on peut déterminer la surface spécifique par :

- L'adsorption d'une couche moléculaire comme l'eau ou polyalcools.
- Isotherme d'adsorption des gaz inertes comme l'azote (méthode B.E.T ; Brunauer, Emmett et Teller).

#### 6.1.2. Capacité de gonflement (hydratation) :

L'eau est retenue dans l'espace inter- foliaire et sur les surfaces internes : ainsi, l'argile augmente de volume. Ce phénomène est dû aux forces électrostatiques de type Van Der Waals (Bouras, 1992) qui sont vaincues par pénétration d'eau ou d'un liquide polaire (minérale ou organique) dans le domaine inter foliaire. Grim et Bradley ainsi que Lagaly et Weiss ont montré qu'il existe une corrélation entre l'espacement des feuillets et leur densité de charge. Lorsque cette dernière est faible, l'argile manifeste une grande aptitude au gonflement :

« Les cations échangeables sont ceux qui attirent l'eau des feuillets et ainsi les molécules d'eau s'y organisent en couches moléculaires planes, ce qui provoque l'écartement des feuillets. »

Le degré de gonflement est en fonction de :

- la nature de l'argile,
- la nature des cations échangeables.

### 6.1.3. Capacité d'échange cationique :

C'est la propriété de fixer certains cations présents dans une solution aqueuse tout en cédant de quantités équivalente d'autres cations à la solution.

Les faibles liaisons créées par les cations compensateurs sont facilement dissociables par l'eau qui pénètre entre les feuillets en les écartant expliquant ainsi la cause du gonflement. Ces cations compensateurs se trouvent alors à l'état hydraté, ils sont mobiles entre les feuillets et en contact avec la phase liquide. Ils se trouvent ainsi en excellente position pour l'échange avec les cations de la solution mise en contact.

Le taux de substitution des cations  $Al^{3+}$  des centres octaédriques par  $Mg^{+2}$  ( $Fe^{+3}$  ou  $Fe^{+2}$ ) détermine la capacité d'échange cationique (C.E.C) de la bentonite. Cette dernière s'exprime en milliéquivalents pour 100 g de produit. Pour la montmorillonite, elle varie de 60 à 100 milliéquivalents pour 100 g de produit et cela ; selon les origines des bentonites.

### 6.1.4. Capacité de fixation

Elle est liée à l'existence des charges, et à la surface spécifique ou surface d'échange. Par leur viscosité plastique, les argiles présentent un pouvoir d'étalement et un pouvoir de division définis in vitro par les mesures de surface spécifique réalisées par adsorption gazeuse. Les valeurs observées sont en faveur de l'attapulgite (surface spécifique de l'attapulgite  $140\text{ m}^2$  par gramme, de la beidellitique  $80\text{ m}^2$  par gramme) et s'expliquent par la structure en tunnels de cette argile.

Pour les smectites, la capacité de fixation est très importante, grâce aux charges (négatives des feuillets, positives entre les feuillets) et à la surface spécifique considérable de  $100\text{ m}^2$  pour un gramme. Ces interactions peuvent se faire en trois sites différents :

- o dans les feuillets pour les ions simples, entre les feuillets pour les molécules plates ou petites,
- o à la périphérie pour les macromolécules.

Il faut bien différencier la surface externe ou surface de recouvrement, qui définit le pouvoir couvrant, de la surface interne.

- o kaolinite :  $S_{\text{ext}} = 10 \text{ à } 30\text{ m}^2$ ,  $S_{\text{int}} = 0$
- o illite et montmorillonite :  $S_{\text{ext}} = 80\text{ m}^2$ ,  $S_{\text{int}} = 800\text{ m}^2$  (Soltner, 1990).

En plus de toutes ces propriétés, pour qu'un adsorbant soit performant des critères sont mis en évidence (voir annexe I-1).

## II. Les métaux lourds (Métaux Traces)

Dans les conditions normales, les métaux sont des polluants peu solubles dans l'eau (Bogusz, 1992) et le plus souvent à faible concentration (Rezzoug, 2000). En dehors de ce contexte naturel, la présence de métaux à de fortes concentrations est liée généralement aux rejets provenant de l'activité humaine (Fox *et al.*, 1993).

Le comportement des métaux traces dans un milieu aquatique est de grande importance écologique, du fait qu'ils nuisent à l'environnement. Deux caractéristiques accentuent cette nuisibilité :

D'une part, ils ne sont pas biodégradables, par opposition à la plupart des composés organiques polluants. D'autre part, ils s'accumulent dans les sédiments (Darmendarail, 1987) par des processus majeurs tels que l'adsorption sur les particules solides fines, précipitation de composés métalliques...etc.

Les métaux lourds sont habituellement définis comme des éléments métalliques de densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ . Ils peuvent changer de forme chimique et devenir, de ce fait, plus ou moins mobiles. De plus, leur durée de vie est infinie.

Les plus dangereux sont le mercure et le cadmium qui ne possèdent aucune activité biologique favorable. Ils bloquent l'activité enzymatique indispensable au métabolisme (oxygénation, digestion, reproduction...). Viennent ensuite le plomb, le cuivre, le nickel, le chrome ou encore le zinc dont l'accumulation dans les organes cibles (foie, reins...) peut entraîner la mort (Bogusz, 1992). Ces métaux ont différentes sources retrouvés sous deux formes :

- Sources naturelles

Leurs concentrations dans la lithosphère varient selon la genèse des roches.

- Les magmatites (18% de la croûte terrestre) constituent la principale source de métaux lourds (Mthess, 1984).
- Les émissions volcaniques représentent une autre source naturelle (cas du Cadmium).

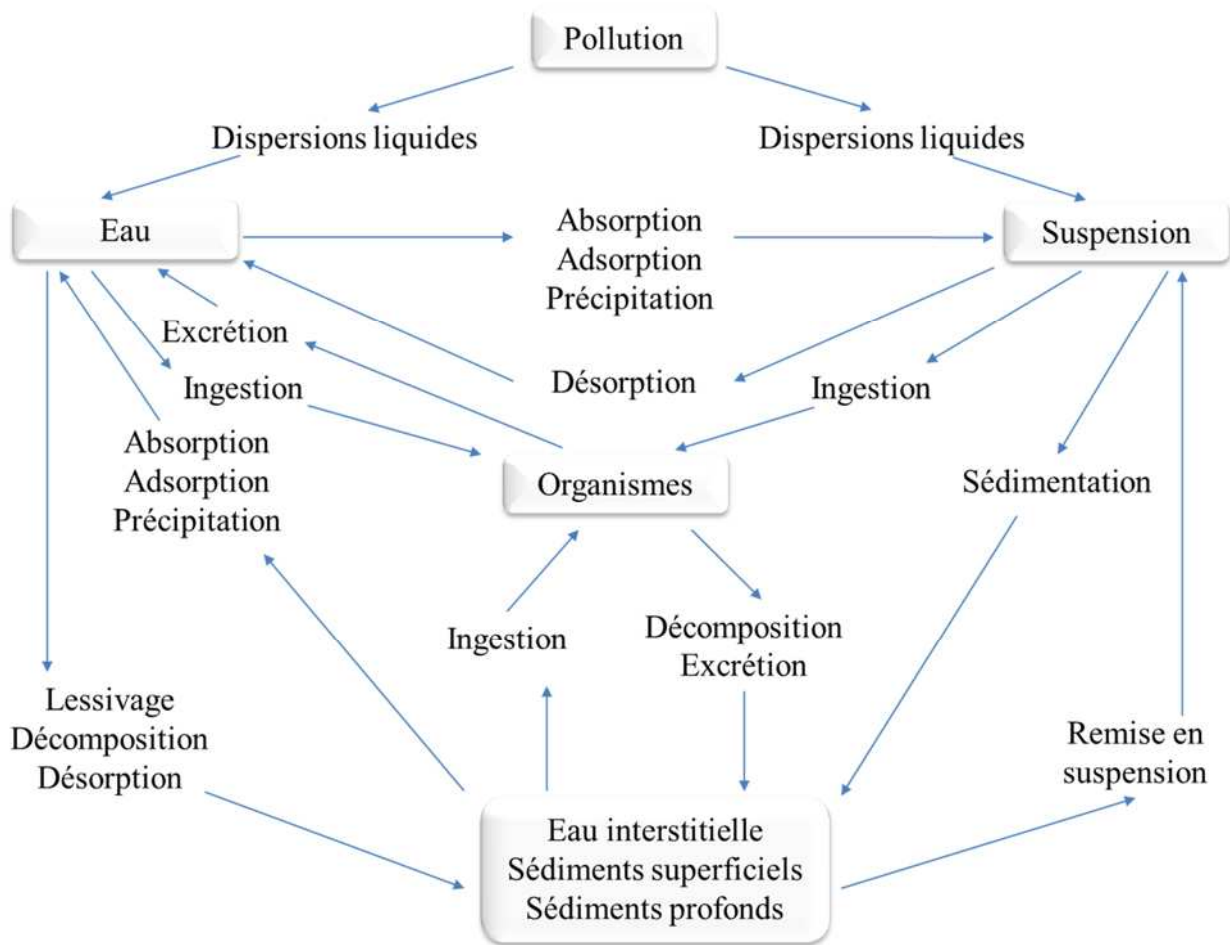
- Sources anthropiques

L'agriculture et les rejets non contrôlés de déchets peuvent dans certains cas être à l'origine de pollutions ponctuelles des sols (Cd des engrais phosphatés, Cu de la bouillie bordelaise, métaux lourds contenus dans les déchets organiques de ferme ou dans les déchets industriels).

La pollution par les métaux lourds varie selon les caractéristiques physico-chimiques de l'élément considéré, le type d'émission et la quantité émise.

Les pollutions ponctuelles posent des problèmes aigus de contamination des sols, de phytotoxicité et finalement d'intoxication humaine, soit par émissions atmosphérique, soit par dépôt des résidus industriels, boues d'épuration ou pollution des eaux de surface par les eaux résiduaires. (Tidjani-Athmani, 2010)

Le schéma de la (fig. 06) décrit les principaux échanges qui ont lieu entre les sédiments, l'eau, les matières en suspension et les polluants métalliques.



**Figure 06 :** Schéma général du comportement des métaux rejetés dans les cours d'eau (Marchandise et Robbe, 1978)

Actuellement, dix éléments seulement sont considérés à haut risque pour l'environnement (Kbata-Pendias et Pendias, 1984). Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V et Zn. Mis à part Be et Se, il s'agit donc uniquement de métaux lourds.

## 1. Le cadmium

On ne reconnaît au cadmium aucune fonction essentielle à la vie. Il est toxique pour les plantes, les animaux et l'homme.

Il n'existe pas de Cadmium pur dans la nature : seule la greenockite (sulfure de Cd), rare et sans valeur commerciale, contient 76% de Cd.

La pollution par Cd peut être d'origine naturelle (volcanisme, altération de certains calcaires) ou anthropique.

On distingue trois types d'activité à l'origine des pollutions par cadmium :

- les industries de production (mine de Zn/Cd, Cu, Pb),
- les industries de transformation,
- et les industries où le Cd est une impureté (traitement des déchets, combustibles fossiles, sidérurgie, agriculture).

C'est un métal blanc brillant aux reflets légèrement bleutés (fig. 07) découvert en 1817 par le pharmacien *Friedrich Stromeyer*. Présent dans la majorité des minerais de zinc, le cadmium est extrait comme sous-produit de raffinage du zinc. Ses propriétés physico-chimiques sont énumérées dans le tableau ci-dessous et ses caractéristiques physiques (en Tab. 5 annexe I-2) :



**Figure 07** : Aspect du Cadmium solide.

**Tableau 04** : Caractéristiques physico-chimiques et atomique du Cd. (Keller, 1991)

Caractéristiques	Valeurs
Numéro atomique	48
Masse atomique	112,41
Rayon atomique (Å)	1,521
Rayon ionique (Å)	1,05
Volume atomique (cm <sup>3</sup> /mole)	13
Densité (g/ml)	8,65
Structure	Hexagonale
Charge ionique	2+
pH de précipitation des oxydes hydratés	8,0-9,5

### 1.1.Utilisation du cadmium

La production mondiale du cadmium en 1995 s'est stabilisée à 18 000 t/an,

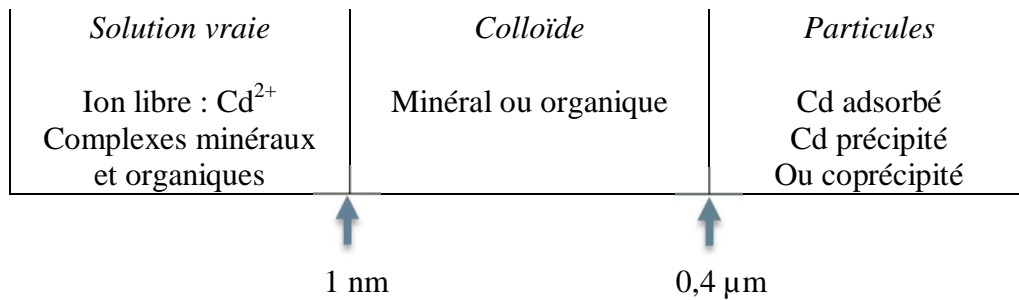
Les principaux secteurs d'utilisation sont (souvent irremplaçable) les revêtements cadmiés (cadmiage), les industries électriques et électroniques et la production de pigments colorés surtout destinés aux matières plastiques et les divers alliages, les batteries nickel-cadmium (70%), les pigments (13%), la galvanoplastie (8%) et les stabilisants des PVC (7%) (Chiffolleau, 2001). Moins de 5% de la quantité de cadmium utilisée par l'industrie est recyclée (Cossa et Lassus, 1989)

A noter que les pigments cadmiés sont désormais prohibés dans les plastiques alimentaires. Dans l'environnement, les autres sources de cadmium sont la combustion du pétrole ainsi que l'utilisation de certains engrais chimiques où il est présent à l'état d'impureté. (B.Q.M.M.L., 2010)

## 1.2. Spéciation et comportement physicochimique

Le cadmium est un élément non conservatif que l'on rencontre en milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et sous différentes formes chimiques (minérale ou organique). Un ensemble de variables physico-chimiques du milieu (salinité, pH...) gouvernent les « transformations » du cadmium dans l'environnement.

La distinction entre les formes physiques se fait par filtration (et ultrafiltration), elle est fixée, arbitrairement, en fonction de leur taille :



## 1.3. Toxicité du cadmium

Bowen (1979), considère qu'un élément devient potentiellement toxique lorsque le taux d'extraction de cet élément excède le taux naturel de son cycle d'un facteur dix ou plus.

Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité, et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme. Ainsi, le chlorure de cadmium, soluble, apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium très insoluble.

D'un point de vue général, les polluants inorganiques ont en commun certaines caractéristiques environnementales :

### ➤ *Chez l'homme*

La principale préoccupation vis-à-vis du cadmium correspond aux possibilités d'expositions prolongées et à de faibles doses. Les principales causes d'exposition au cadmium sont l'alimentation et le tabagisme.

L'essentiel du cadmium ingéré provient en partie de végétaux à feuillage vert, salades, choux, épinards et dans une moindre mesure des céréales et d'autres aliments tels que : le foie, les rognons, les moules, les huitres, les coquilles st-jacques et les clams.

L'accumulation du cadmium s'effectuant principalement dans les reins, cet organe est considéré, de ce fait, comme un organe « cible ». La principale voie d'élimination du cadmium est l'urine, mais cette élimination est très lente, son temps de demi-vie est estimé à 20 ans dans l'organisme.

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

Dans plusieurs enquêtes épidémiologiques en milieu professionnel, on relève des indications d'un possible excès de cancers du poumon. Toutefois ces enquêtes ne permettent pas de séparer les effets éventuels du cadmium de ceux d'autres facteurs, tels que le tabagisme, la pollution atmosphérique et l'exposition professionnelle à d'autres substances toxiques. (INERIS, 2011).

Cependant, le Comité mis en place par la Commission des Communautés européennes a décidé de classer le sulfate, l'oxyde et le sulfure de cadmium comme cancérogènes « probables » par inhalation pour l'homme (Miquel, 2001 ; Ramade, 2000) (voir Tab. 6 annexe 1-2).

On a relié l'ingestion chronique de cadmium avec la maladie itaï-itaï, observée tout d'abord au Japon (Friberg, *et al.*, 1974). On a évalué l'apport individuel de cadmium ingéré à 0,6 mg dans la région où l'itaï-itaï est endémique, (Schroeder, 1965) mais cet apport devait être beaucoup plus élevé avant 1955 moment où l'on a pris des mesures de dépollution dans la mine voisine.

Trois types de toxicités induites principalement par inhalation et ingestion des sels de cadmium (PNUE/FAO/OMS, 1989) (voir annexe I-2) :

- ✚ Toxicocinétique
- ✚ Toxicité aiguë
- ✚ Toxicité chronique

#### Apport quotidien acceptable

L'Organisation mondiale de la santé a recommandé que l'apport de cadmium admissible provisoirement n'excède pas 0,4 à 0,5 mg par semaine (FAO/OMS, 1972) ou 0,057 à 0,071 mg/jour (OMS, 1972). Des normes de rejet, des eaux résiduaires de l'activité du traitement de surface sont établi (voir Tab. 7 annexe 1-2).

#### ➔ *Chez la faune et la flore*

Les niveaux de concentration rencontrés sont très variables d'un organisme à un autre et, au sein d'une même espèce, liés au cycle saisonnier, à l'âge des individus et à l'environnement dans lequel l'organisme se développe.

La concentration que l'on mesure dans la matière vivante est le résultat de trois processus : assimilation (active et/ou passive) – stockage – excrétion. Différentes études indiquent que le cadmium est bioconcentré mais pas biomagnifié le long du réseau trophique (Bryan, 1984 ; Fowler, 1990 ; Miramand *et al.*, 1998) in Chiffolleau, *et al.*, 1999.

A de très fortes concentrations comprises entre 1 et 10 mg/L, le cadmium provoque à court terme la mort des individus expérimentalement exposés.

Les effets sublétaux sont observables pour des concentrations relativement importantes comprises entre 1 à 50 µg/l selon la durée d'expérimentation,

Une écotoxicité aiguë et chronique a été observé chez les organismes pélagiques et benthiques (voir annexe I-2)

### III. L'adsorption :

---

Parmi les méthodes les plus « conventionnelles » développées dans le domaine de la dépollution des eaux chargées en ions métalliques, des traitements tels que l'adsorption, offrent plusieurs avantages (voir annexe) dont le faible coût de construction et d'entretien de la plupart des dispositifs.

#### 1. Définition :

L'adsorption est un procédé physico-chimique se traduisant en un transfert de matière entre une phase fluide (gaz ou liquide) chargée en composés organiques ou inorganiques (l'adsorbat) et une phase solide (l'adsorbant). Ce phénomène résulte des forces d'attraction existant entre les molécules du fluide et les atomes (ou ions) composant le solide (Gregg et Sing, 1991 *in* Keraghel et khelfani, 2011).

Les théories les plus récentes admettent que sont mises simultanément en jeu les deux sortes de forces :

- Liaisons de types Van Der Waals (ou London) qui sont à l'origine de l'adsorption physique ;
- Liaisons de valence ou de covalence qui sont à l'origine de l'adsorption chimique.

Dans cette étude, seule l'adsorption liquide-solide est traitée. Ces phénomènes d'adsorption par les solides présentent un caractère universel et sont dus à des forces d'interaction essentiellement physiques.

#### 2. Nature de l'adsorption:

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption (Bougdah, 2007) :

##### 2.1.L'adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attraction élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes, de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol. D'après Weber, l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra-particulaire totale du charbon.

##### 2.2.L'adsorption physique

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide dû à l'existence des forces d'attraction intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "Van Der-Waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation.

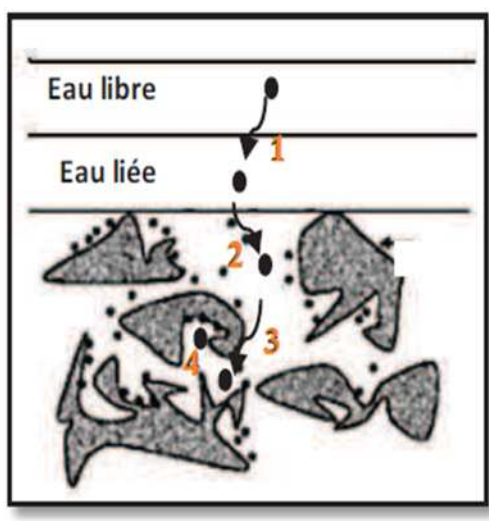
Les différences entre l'adsorption physique et chimique sont expliquées dans un tableau récapitulatif (voir Tab 8 annexe I-3)

### 3. Principe général et étapes d'adsorption

Quand un solide est plongé dans une solution, certaines molécules de la solution peuvent se fixer sur le solide sous l'effet des forces d'attractions intermoléculaires (liaisons de Van der Waals : de type électrostatique, de faible intensité avec des énergies d'interactions entre 05 et 40 KJ/mol), sans qu'il y ait réaction chimique. C'est l'adsorption.

Le transfert de masse des molécules d'adsorbat de la phase liquide vers la phase solide (adsorbant) se déroule généralement en quatre étapes (Fig. 08; Tab 05) :

**Tableau 05** : Les étapes de fixation d'une molécule (ou atome) d'adsorbat. (Cardot, 2005 modifié).

	1	Transport de l'adsorbat de la phase fluide (eau libre) à la surface (eau liée) de l'adsorbant : Transfert de masse externe (par advection et dispersion).	Très rapide
	2	Transport à travers la substance, aussi appelée « film de diffusion ».	Rapide
	3	Transport simultané dans les pores de l'adsorbant par diffusion due au gradient de concentration : Diffusion de surface (ou diffusion de pores).	Lente
	4	L'interaction de l'adsorbat avec les sites actifs de l'adsorbant se situant sur la surface développée des pores internes de ce dernier (c'est l'adsorption).	Très lente

**Figure 08** : Les étapes du mécanisme d'adsorption. (Calvet, 2003)

### 4. Paramètres affectant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant.

C'est un procédé physicochimique ayant des avantages et des inconvénients (Tab. 9 annexe I-3).

L'équilibre d'adsorption entre adsorbant et adsorbat, la quantité adsorbée, dépend de nombreux paramètres dont les principaux sont exprimés dans le tableau suivant:

Tableau 06 : Les principaux paramètres affectant l'équilibre d'adsorption

Paramètres		Effets
Caractéristiques de la molécule adsorbée	Taille des molécules	D'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption (Bekkouche, 2003).
	Solubilité	Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. (Weber J., 1972 in Akgün, 2005).
	Polarité et polarisabilité	La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Une solution polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.
	Orientation des molécules	L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbant sur le solide.
Caractéristiques de l'adsorbant	Taille des particules	L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance.
	Surface spécifique	Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules (Bois <i>et al.</i> , 2003). La capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant.
	Porosité	Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption.
Caractéristiques du milieu	pH	Le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa (Gao <i>et al.</i> , 1998 ; Chiou <i>et al.</i> , 1979 ; Karickhoff <i>et al.</i> , 1979 ; Pussemier, 1978).
	Température	L'adsorption un phénomène exothermique, et est moins efficace lorsque la température augmente. En théorie toute élévation de la température en provoque une diminution. En pratique, il n'y a pas de modification significative entre 5 et 20°C, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption est de travailler à des températures inférieures à 40 °C. (Bellir, 2002 ; Slejko et Dekker, 1985 ; Cardot, 2005).

## 5. Modélisation de l'adsorption

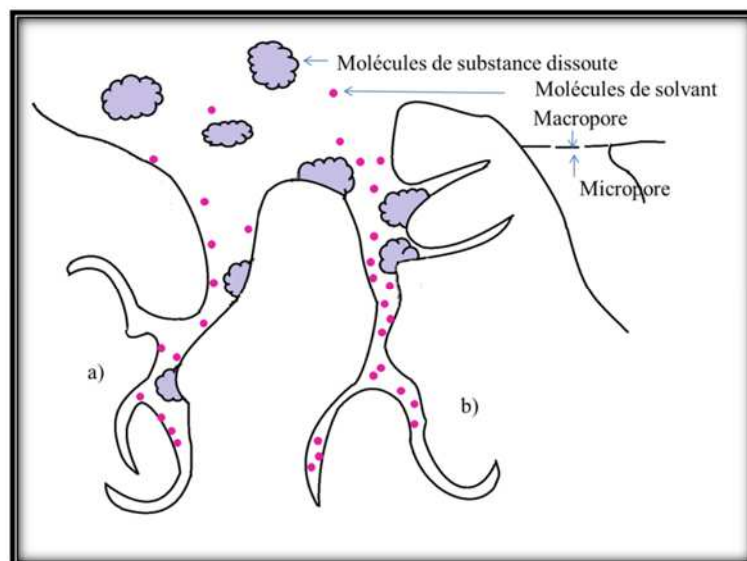
### 5.1. Capacité d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface qui permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide poreux, surface géométrique, à laquelle s'ajoute, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase liquide.

La capacité d'adsorption est liée directement au rapport spécifique *surface / poids* du corps adsorbant. Les bons adsorbants possèdent des surfaces spécifiques considérables : 600 à 1500 m<sup>2</sup>/g.

Pour les corps adsorbants à surface macro et microporeuse très divisée, le transfert de la molécule jusqu'à la surface se rapportera à deux phases distinctes (Gomella et Guerrée , 1978);

- la première, concernera les conditions régnant à l'extérieur de la particule adsorbante (la concentration du soluté adsorbable),
- la seconde concernera le cheminement de la molécule au sein même de la particule. Dans certains cas on constatera qu'il peut y avoir deux phases d'adsorption, la première concernant la saturation des macropores et la seconde la mise en jeu de micropores tapissant la surface interne des macropores (fig. 09). Les étapes de l'adsorption sont expliquées (en Annexe)



**Figure 09** : Structure d'un bon adsorbant (Gomella et Guerrée , 1978)

- a) Zone accessible aux molécules de solvant et aux molécules dissoutes.
- b) Zone accessible seulement aux molécules de solvant

## 5.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est commandée par :

- Les conditions de transfert des molécules du corps à adsorber au sein du liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant, en d'autres termes, par la vitesse de diffusion propre de la molécule et par les conditions de turbulence régnant au sein de la surface et au voisinage de l'écoulement du corps à adsorber,
- La concentration du soluté adsorbable ;
- La surface offerte, qui est liée à la quantité de corps adsorbant et à la surface spécifique (surface m<sup>2</sup>/g).

La cinétique décrit l'évolution en fonction du temps du processus de sorption jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Ça permet donc, l'estimation du temps de contact nécessaire entre le sorbant et le polluant. C'est pour cette raison que la cinétique représente le second indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant (juste après la capacité d'adsorption).

La quantité adsorbée ( $Q_t$ ) à un temps « t » et le rendement de fixation (F), sont donnés respectivement par les relations (1) et (2) ;

$$Q_t \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$F \text{ (%) } = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

V : Volume de la solution (L) ; m : Masse de l'adsorbant (g) ; C<sub>0</sub> : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L) ; C<sub>t</sub> : Concentration de l'adsorbant à un temps t (mg/L) Pour rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre les phases liquide et solide, de nombreux modèles cinétiques ont été développés (Tab. 07).

## 5.3. Equilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend des interactions adsorbant-adsorbant ainsi que des propriétés de ces derniers. Les données expérimentales obtenues sous les conditions d'équilibre peuvent être utilisées pour déduire les isothermes d'adsorption, représentées par les courbes liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption. L'étude de leurs allures est représentative du mode d'adsorption et des mécanismes mis en jeu.

### 5.3.1. Classification des isothermes d'adsorption

La littérature recense deux types de classification des isothermes d'adsorption ;

- ✚ Classification de Brunauer *et al.*, 1940 : Développée principalement pour les gaz et qui s'est avérée efficace pour les systèmes d'adsorption liquide-solide.
- ✚ Classification de Giles *et al.*, 1974 pour les solutions à faibles concentrations (voir annexe I-3) :

- Les isothermes de la classe « S » ou isothermes sigmoïdes sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'effet « coopératif » explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît.
- Les isothermes de la classe « L » ou de Langmuir sont obtenues lorsque l'adsorption du solvant est facile et que les molécules adsorbées forment des plages à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile.
- Les isothermes de la classe « H », ou isothermes à Haute affinité, se rencontrent dans le cas où le soluté subit une adsorption chimique, soit lors de fortes interactions adsorbat-adsorbant.
- Les isothermes de la classe « C » tiennent leur nomination de « la partition constante de l'adsorbat sur l'adsorbant ».

### 5.3.2. Modélisation

Parmi les nombreux modèles qui ont été développés, ceux à deux et à trois paramètres sont les plus souvent rencontrés dans la littérature (Tab. 08 et 09).

Les modèles à trois paramètres de Redlich- Peterson et de Koble- Corrigan sont des modèles qu'on calcul à partir de méthodes d'itération. En raison de non maîtrise de ces méthodes, les modèles ne seront pas appliqués par la suite sur les isothermes.

Tableau 07 : Les modèles les plus utilisés dans la modélisation de la cinétique d'adsorption en phase liquide –solide

Modèle	Equation	Equation linéaire	Paramètres	Domaines d'application et hypothèses	Références	
Elovich	$Q_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta \cdot t)$	$Q_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \cdot \ln(t)$	$\alpha(\frac{mg}{g \cdot min}) ; \beta(\frac{g}{mg})$	Décrit l'adsorption de type chimique	Khambhaty <i>et al.</i> , in A	
Pouvoir fractionnel	$Q_t = k \cdot t^v$	$\ln(Q_t) = \ln(k) + v \cdot \ln(t)$	$v ; k(\frac{mg}{g \cdot min})$	-		
Ordre zéro	$Q_t = Q_e - k_0 \cdot t$	$Q_t = Q_e - k_0 \cdot t$	$Q_e(\frac{mg}{g}) ; k_0(\frac{mg}{g \cdot min})$	-		
1 <sup>er</sup> ordre	$Q_e = Q_t k_1 \cdot t$	$\ln(\frac{Q_e}{Q_t}) = k_1 \cdot t$	$k_1(\frac{mg}{g \cdot min})$	-		
Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre équation de Lagergren	$Q_t = Q_e \cdot (1 - e^{-k_{1p} \cdot t})$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_{1p} \cdot t$	$Q_e (mg/g) ; K_{1p} (mg/(g \cdot min))$	Décrit les phénomènes ayant lieu lors des 1 <sup>ères</sup> minutes du processus d'adsorption (20 à 30 premières min)	Lagergren <i>et al.</i> , 1898	
Second ordre	$Q_t = \frac{Q_e}{1 + Q_e \cdot k_2 \cdot t}$	$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} + k_2 \cdot t$	$Q_e (mg/g) ; k_2 (g/(mg \cdot min))$	-	Khambhaty <i>et al.</i> , in A	
Pseudo 2 <sup>nd</sup> ordre (équation de Ho et Mckay)	Type 1	$Q_t = \frac{Q_e}{1 + Q_e \cdot k_{2p} \cdot t}$	$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{k_{2p} \cdot Q_e^2}\right) + \frac{t}{Q_e}$	Applicable à un intervalle de temps plus large. Une molécule de soluté réagit avec deux sites d'adsorption. Décrit l'adsorption de type chimique. H (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ), Vitesse initiale d'adsorption: H = K <sub>2p</sub> · Q <sub>e</sub> <sup>2</sup> Rw, Facteur d'approche à l'équilibre :Rw =1/(1+k <sub>2p</sub> · Q <sub>e</sub> · t <sub>ref</sub> ) représentant les caractéristiques de la courbe cinétique d'un système d'adsorption, avec t <sub>ref</sub> la plus longue durée basée sur les expériences de cinétique d'un système d'adsorption.	Ho et McKay, 1999 in B	
	Type 2					$\frac{1}{Q_t} = \left(\frac{1}{k_{2p} \cdot Q_e^2}\right) \cdot \left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{Q_e}$
	Type 3					$Q_t = Q_e - \left(\frac{1}{k_{2p} \cdot Q_e}\right) \cdot \frac{Q_t}{t}$
	Type 4					$\frac{Q_t}{t} = k_{2p} \cdot Q_e^2 - k_{2p} \cdot Q_e \cdot Q_t$
Diffusion de matière interne (MI)	Weber et Morris, 1963	$Q_t = k_p \cdot t^{1/2}$	$Q_t = k_p \cdot t^{1/2} + C$	$k_p(\frac{mg}{g \cdot min})$ constante de diffusion intraparticulaire du soluté	Appliqué lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire (lorsque la droite passe par l'origine) et ce tant que la capacité d'adsorption reste < 20% de la capacité maximale. <b>Hypothèses :</b> La distribution initiale dans la sphère est constante ; La concentration à la surface = la concentration initiale pour t > 0 ; La concentration du soluté à l'intérieur de la particule est nulle à t <sub>0</sub> . Avec : K <sub>p</sub> = (12 · Q <sub>0</sub> /d <sub>p</sub> ) · √(D <sub>w</sub> /π) D <sub>w</sub> : coefficient de diffusion intra-particulaire (m <sup>2</sup> /s) d <sub>p</sub> : diamètre de la particule adsorbante (m)	Olgun <i>et al.</i> , 2009 in A
	Urano et Tachiwaka	-	$-\ln(1 - (\frac{Q_t}{Q_e})^2) = (4\pi^2 \cdot \frac{D_u}{2.3} \cdot d_p^2) \cdot t$	D <sub>u</sub> (m <sup>2</sup> /s) : coefficient d'Urano.	Un autre modèle développé pour le calcul du coefficient de diffusion intra-particulaire pour un temps plus long.	Urano et Tachikawa, 1991

A : Behnamfard et Salarirad, 2009

B : Joseph, 2009.

α, k, k<sub>0</sub>, k<sub>1</sub>, k<sub>1p</sub>, k<sub>2</sub> et k<sub>2p</sub> : Constantes de vitesse d'adsorption

Q<sub>e</sub> et Q<sub>t</sub> : Quantités d'ions adsorbés à l'équilibre et au temps t, t : Temps de contact

**Tableau 08 :** Les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide – solide

		Modèle	Equation	Equation linéaire	Paramètres	Références
Modèles à deux paramètres		Freundlich	$Q_e = K_f \cdot \sqrt[n]{C_e}$	$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$K_f$ (mg/g): constante de Freundlich ; $1/n$ (équivalent de $b_f$ ): exposant de Freundlich, mesure l'intensité de l'adsorption ou l'hétérogénéité de surface.	Li <i>et al.</i> , 2009 in A Khambhaty <i>et al.</i> , in A
	Langmuir	Type 1	$Q_e = \frac{K_L \cdot Q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L} \cdot Q_m + \frac{C_e}{Q_m}$	$Q_m$ (mg/g): capacité maximale d'adsorption  $K_L$ (L/mol): constante de Langmuir	El Nemr, 2009 in A
		Type 2		$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{K_L} \cdot Q_m\right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$		
		Type 3		$Q_e = Q_m - \left(\frac{1}{K_L}\right) \cdot \left(\frac{Q_e}{C_e}\right)$		
		Type 4		$\frac{Q_e}{C_e} = K_L \cdot Q_m - K_L \cdot Q_e$		
	Temkin	$Q_e = Q_m \cdot \ln(K_T \cdot C_e)$	$Q_e = Q_m \cdot \ln(K_T) + Q_m \cdot \ln(C_e)$	$Q_m$ (mg/g): capacité maximale adsorbée $K_T$ (L/mg): constante de Temkin	Khambhaty <i>et al.</i> , in A	
	Duninin-Radushkevich	$Q_e = Q_m \cdot e^{(-D [R.T.\ln(1+1/C_e)]^2)}$	$\ln(Q_e) = \ln(Q_m) - D \cdot [R.T.\ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)]^2$	$Q_m$ (mg/g): capacité maximale adsorbée $D$ (mol <sup>2</sup> . K.J <sup>-2</sup> )	Hameed <i>et al.</i> , 2008 in A	
Modèles à trois paramètres	Redlich- Peterson	$Q_e = \frac{A_{RP} \cdot C_e}{1 + B_{RP} \cdot C_e^g}$	$\ln\left[A_{RP} \cdot \frac{C_e}{Q_e} - 1\right] = g \cdot \ln(C_e) + \ln(B_{RP})$	$A_{RP}$ (L/mg) ou (mg/g) ; $B_{RP}$ (L/mg) <sup>g</sup> ; g	Li <i>et al.</i> , 2009 in A	
	Koble-Corrigan	$Q_e = \frac{A_{KC} \cdot C_e^p}{1 + B_{KC} \cdot C_e^p}$	$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{A_{KC}} \cdot C_e^p\right) + \left(\frac{B_{KC}}{A_{KC}}\right)$	$A_{KC}$ (mg/g) ou (L/mg) <sup>p</sup> ; $B_{KC}$ (L/mg) <sup>p</sup> ; *p	-	

$Q_e$  et  $C_e$  représentent respectivement, la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) et la concentration résiduelle de l'élément à l'équilibre (mg/L).

\* Paramètre optimisé en utilisant une méthode d'essai par itération.

**Tableau 09** : Les hypothèses des modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide – solide.

	Modèle	Hypothèse	Références
Modèles à deux paramètres	Freundlich	<ul style="list-style-type: none"> <li>✦ Adsorption en multicouche ;</li> <li>✦ Sites de sorption énergétiquement hétérogènes ;</li> <li>✦ Limitation au milieu dilué ;</li> <li>✦ Distribution exceptionnelle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption ;</li> <li>✦ Pas de capacité maximale d'adsorption ;</li> <li>✦ Interactions adsorbat-adsorbat prises en compte ;</li> <li>✦ N'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations (car pas de limite supérieure pour les fortes concentrations) ;</li> <li>✦ Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés en 1<sup>er</sup> et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.</li> </ul>	<p>Li <i>et al.</i>, 2009 <i>in A</i></p> <p>Khambhaty <i>et al.</i>, <i>in A</i></p>
	Langmuir	<ul style="list-style-type: none"> <li>✦ Sites de sorption énergétiquement homogènes ;</li> <li>✦ Une seule molécule fixée par site ;</li> <li>✦ Adsorption en monocouche ;</li> <li>✦ Interactions adsorbat-adsorbat négligées ;</li> <li>✦ Taux de désorption dépendant de l'occupation des sites avoisinants ;</li> <li>✦ S'applique bien à l'adsorption chimique ainsi qu'à l'adsorption physique lorsque le système est proche de l'équilibre.</li> </ul>	El Nemr, 2009 <i>in A</i>
	Temkin	<ul style="list-style-type: none"> <li>✦ Distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison ;</li> <li>✦ Existence d'interactions indirectes adsorbant-adsorbat qui causent une baisse linéaire de la chaleur d'adsorption des molécules avec le recouvrement de surface.</li> </ul>	Khambhaty <i>et al.</i> , <i>in A</i>
	Duninin-Radushkevich	<ul style="list-style-type: none"> <li>✦ La quantité adsorbée de n'importe quelle concentration de l'adsorbat est une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi.</li> </ul>	Hameed <i>et al.</i> , 2008 <i>in A</i>
Modèles à trois paramètres	Redlich-Peterson	<ul style="list-style-type: none"> <li>✦ Adsorption mono-composée ;</li> <li>✦ Décrit l'équilibre d'adsorption sur une large gamme de concentrations.</li> </ul>	Li <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>
	Koble-Corrigan	<ul style="list-style-type: none"> <li>✦ Adsorption mono-composée ;</li> <li>✦ Souvent utilisé avec les surfaces d'adsorption hétérogènes.</li> </ul>	-

*Matériels*

*Et*

*Méthodes*

## I. Matériels

### 1. Produits chimiques

Les produits consommables utilisés durant ce travail sont résumés comme suit (Tab. 10).

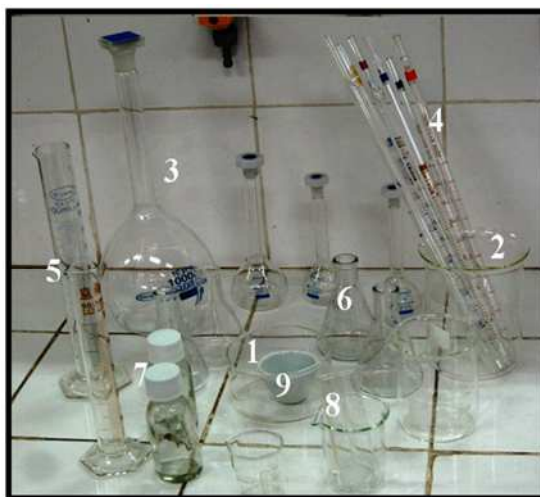
**Tableau 10** : Produits utilisés au laboratoire.

Formule	Dénomination	Fabriquant	Mr (g/mol)	Pureté	Contenance
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nitrates de cadmium	Pro analysi, MERCK	308,47	99%	0,25L
$\text{HNO}_3$	Acide nitrique	Panreac	63,01	69%	2,5L
$\text{NaOH}$	Hydroxyde de sodium	Panreac	40	27%	2,5L
<b>pH=7,01</b>	Solution étalon	HANNA instruments	-	$\pm 0,01$ (25°C)	1L
<b>pH=4,01</b>	Solution étalon	HANNA instruments	-	$\pm 0,01$ (25°C)	1L
$\text{CH}_3\text{OH}$	Méthanol	Riedel-de Haën	0,791	99,7%	2,5L
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	Acétone	Sigma-Aldrich	58,08	99%	2,5L

### 2. Verreries

Les manipulations au laboratoire dans le cadre de notre étude ont nécessité la verrerie citée dans le Tab. 11, et illustrée dans la Fig. 10.

La verrerie est lavée avant utilisation avec du détergent, rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis avec de l'acétone, et séchée à l'étuve (un rinçage obligatoire à l'eau distillée avant et après chaque utilisation durant la manipulation).



**Figure 10** : La verrerie utilisée au laboratoire.

Tableau 11 : Verrerie utilisée au laboratoire.

Matériel	Contenance (ml)	Erreur	Marque
<b>Cristallisoirs</b> (1)	300	-	RIVIERA
<b>Béchers</b> (2)	25	-	SILAX
	50	-	SCHOTT DURAN
	100	-	SCHOTT DURAN, FISHERBRAND
	250	-	SILAX
	500	-	SILAX
<b>Fioles</b> (3)	25	$\pm 0,09$ ml (in 20°C)	BRAND, Allemagne
	50	$\pm 0,12$ ml (in 27°C)	RIVIERA
	100	$\pm 0,09$ ml (in 20°C)	BRAND, Allemagne
	1000	$\pm 0,9$ ml (in 20°C)	BRAND, Allemagne
<b>Pipettes</b> (4)	0,5	$\pm 0,01$ ml (in 20°C)	Western Germany
	2	$\pm 0,02$	RIVIERA
	5	$\pm 0,045$ (ex 20°C)	HIRSCHMANN TechColor, Allemagne
	10	$\pm 0,1$ (ex 27°C)	RIVIERA
	20	$\pm 0,2$ (ex 27°C)	RIVIERA
<b>Eprouvettes</b> (5)	50	$\pm 1$ (ex 27°C)	RIVIERA
	100	$\pm 1$ (ex 27°C)	RIVIERA
<b>Erlenmeyers</b> (6)	100	-	EROSE, SILAX, CHENGDUCHINA
<b>Flacons</b> (7)	100	-	-
<b> Tubes à essai</b> (8)	15	-	-
<b>Creuset</b> (9)	-	-	-

Autres matériels (Fig. 11): 1 Dessiccateur – 2 Pro-pipettes (10 et 20 ml) – 3 Pince pour four – 4 Papier aluminium – 5 Papier hygiénique – 6 Pissette - 7 Barreau magnétique – 8 Spatule – 9 Pipettes pasteur – Papier film.

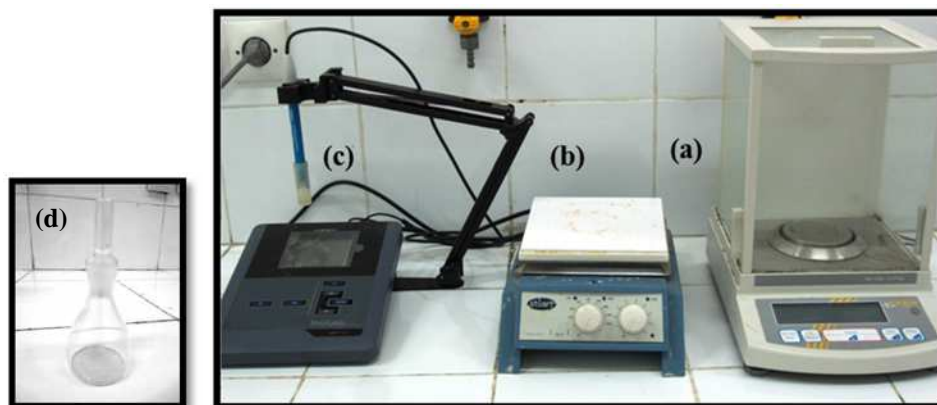


Figure 11 : Autres matériels utilisés au laboratoire.

### 3. Appareils et systèmes de mesure

#### 3.1. Petit matériel de laboratoire

- Balance électronique à précision (Fig. 12 (a)), à quatre chiffres (KERN ABS) ;
- Un agitateur magnétique (Fig. 12 (b)), (STUART heat-stir CB 162).
- pH-mètre inoLab, pH 7110 (Fig. 12 (c)), Microprocessor pH-meter ;
- Pycnomètre 25 mL (Fig. 12 (d))



**Figure 12 :** Appareils et systèmes de mesure (Petit matériel de laboratoire).

#### 3.2. Gros matériel de laboratoire

- Bain thermostaté (Mettler WNB 22) muni d'un agitateur mécanique MEMMERT type WNB22. F.-Nr : L508.0191 ; 230v ; DIN 12876-3-K1 : 1 Nenntemp: 95°C; SCHUTZART DIN EN 60529-IP20 ;
- Centrifugeuse (SIGMA 2-16) ;
- Four à moufle (Wise Therm), Digital PID Control, Digital Timer Function; DENVER-Instrument M-220D  $\pm 10$ -4g ;
- Etuve Mettler 600 D 06062 ;
- Spectroscopie d'Emission Atomique Couplé par Induction à une torche Plasma ICP-AES.
- Réfrigérateur  
(Voir Fig. 1 et 2 annexe II-1).

## II. Méthodes

### II.1. Caractérisation de l'argile

#### 1.1. Caractérisation physico-chimique

##### 1.1.1. Humidité

La mesure de l'humidité permet de déterminer l'eau contenue dans notre argile et de déduire son poids sec. Cette mesure est normalisée par la norme NF X 31-102, elle consiste à sécher une quantité d'argile ayant une masse connue dans une étuve (modèle Memmert 600 D 06062) à une température de 40°C jusqu'à ce que la masse devienne constante ( $m_1$ ) et de faire une première pesée.

De la même manière, la quantité  $m_1$  obtenue est remise à l'étuve à 105±2°C jusqu'à ce que la masse se stabilise ( $m_2$ ) et effectuer une seconde pesée. L'humidité résiduelle est donnée par :

$$Hr (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots (3)$$

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

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

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

##### 1.1.2. La matière organique

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

Cette mesure consiste à calciner un échantillon sec (argile préalablement séchée à 105°C pendant 24h) ayant une masse de 2g à 600°C pendant 2heures dans un four à moufle, le retirer du four et le laisser refroidir dans un dessiccateur, puis procéder à une pesée. La perte de masse observée est attribuée à la matière organique.

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

$$MOt (\%) = \frac{M_{\text{sèche}} - M_{\text{calcinée}}}{M_{\text{sèche}}} \times 100 \quad \dots\dots (4)$$

### 1.1.3. pH d'équilibre

Le pH de l'argile est une donnée très importante dans notre étude. Il est lié à l'existence d'une phase minérale. La spéciation et la toxicité sont des paramètres liés au pH, d'autant plus que la mobilité des éléments chimiques peut également en dépendre.

La méthode de mesure du pH consiste à prendre dans un bécher 5g d'argile, de lui ajouter 100mL d'eau distillée et d'agiter la solution pendant 2h en utilisant un agitateur magnétique à température ambiante, ceci permet de mettre en suspension la totalité de l'échantillon et d'obtenir ainsi un équilibre entre la phase solide et liquide, tout en mesurant le pH chaque 30min avec un pH mètre.

Les valeurs du pH obtenues sont considérées comme les plus proches du pH du milieu utilisé.

## 1.2. Caractérisation physique

### 1.2.1. Densité

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

Trois essais sont réalisés pour chaque densité.

#### ✚ La densité apparente

La mesure de la densité apparente de l'argile consiste à remplir un pycnomètre de 25mL à avec une certaine quantité M de notre matériau et de procéder à une pesée ( $m_{\text{pyc rem}}$ ).

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

$$D_{app} \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{m_{\text{pyc rem}} - m_{\text{pyc vid}}}{V_p \times \rho} \dots\dots (5)$$

#### ✚ La densité réelle

La densité réelle a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre de 25 cm<sup>3</sup>. Le mode opératoire suivi consiste à introduire une masse connue d'argile, remplir jusqu'au débordement avec du méthanol et peser. Après 24h, le niveau du méthanol dans le pycnomètre baissera.

Elle est déterminée par la relation suivante :

$$Dr = \frac{m_{arg}}{V_{\text{Pyc}} - \frac{m_{1 \text{ Pyc rem}} (arg + méth) - m_{\text{Pyc rem arg}} + \Delta m}{\rho_{\text{méth}}}} \dots\dots (6)$$

Ou par :

$$Dr = \frac{\rho_{\text{méth}} \cdot m_{arg}}{m_{\text{Pyc rem méth}} - m_{1 \text{ Pyc rem}} (arg + méth) + m_{arg} - \Delta m} \dots\dots (7)$$

Avec

- $m_{\text{arg}}$  (g) : La masse de l'argile
- $V_{\text{Pyc}}$  (mL) : volume du pycnomètre
- $m_{\text{Pyc rempl arg}}$  (g) : La masse du pycnomètre rempli d'argile
- $\Delta m$  (g): La masse du méthanol perdue
$$\Delta m = m_1 \text{ Pyc rempl (arg + méth)} - m_2 \text{ Pyc rempl (arg + méth)}$$
- $m_1 \text{ Pyc rempl (arg+méth)}$  : masse du pycnomètre rempli d'argile et de méthanol
- $m_2 \text{ Pyc rempl (arg+méth)}$  : masse du pycnomètre rempli d'argile et de méthanol après 24h
- $m_{\text{Pyc rempl méth}}$  (g) : masse du pycnomètre rempli de méthanol
- $\rho_{\text{méth}}$  : densité du méthanol

La mesure a été effectuée 3 fois, pour plus de précision.

## II.2. Etude de l'adsorption du Cadmium sur l'argile

### 2.1. Essai en batch

Les expériences en batch sont fréquemment utilisées dans le domaine des sédiments pollués.

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

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

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

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

#### 2.1.1. Préparation de la solution métallique

Une solution de 1 g/L a été préparé à partir de la dissolution d'une certaine quantité de nitrate de Cadmium ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) dans un litre (1L) d'eau bi-distillée. A partir de la solution mère (1g/L) d'autres solutions filles sont préparées selon les besoins des expériences avec des concentrations allant de 25 à 200 mg/L.

#### 2.1.2. Mode opératoire des essais en batch

Durant les études en batch, une série d'erlenmeyers en verre de 100 ml est utilisé, et dans lesquels une masse (m) d'argile est introduite à laquelle est ajoutée 50 ml de la solution polluante ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) de concentration initiale ( $C_0$ ) connue.

Les erlenmeyers sont fermés avec du papier aluminium afin d'éviter toute contamination externe et/ou perte par évaporation de la solution sous l'effet de la température et de l'agitation, par la suite ils sont placés dans un dispositif à multipostes muni d'un agitateur (modèle Memmert SV 1422) à oscillation horizontale, allant jusqu'à 164 coups par minutes (cps/min) avec un bain thermostaté rempli préalablement avec de l'eau distillée afin d'éviter toute corrosion et programmé à l'avance à une température ( $^{\circ}\text{C}$ ) voulue, ceci pendant un temps de contact précis.

A la fin de l'agitation, un certain volume de l'échantillon (12ml) est centrifugé dans une centrifugeuse pendant 25min, ensuite le surnageant est récupéré dans des flacons en verre préalablement conditionnés,

Pour le besoin des analyses par Spectrophotométrie d'Emission Atomique Couplée à une Torche Plasma (ICP-AES) et dont les résultats obtenus sont considérés comme étant les concentrations à l'équilibre ( $C_{eq}$ ).

Les essais ont été réalisés au laboratoire de l'ENSSMAL, et les principales expériences menées sont la variation du temps de contact, la variation de la température, la variation du ratio liquide/solide en faisant varier la quantité de l'argile et la variation du pH de la solution métallique.

### 2.1.3. Protocoles expérimentaux

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

Les études de la cinétique sont menées afin de déterminer les quantités fixées de l'adsorbat depuis sa mise en contact jusqu'à un temps précis d'agitation. Pour une série de 12 erlenmeyers, les masses de l'adsorbant ainsi que les concentrations initiales du micropolluant métallique sont toutes identiques. Un erlenmeyer sans adsorbat a servi de témoin pour cette étude, chaque échantillon a été prélevé à un intervalle de temps différent afin de suivre la cinétique des réactions sur une période totale de 4 heures dans les conditions expérimentales exprimées dans le tableau 12. Les essais ont été dupliqués pour une meilleure précision.

**Tableau 12 :** Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique d'adsorption.

Conditions expérimentales	
Ratio liquide/solide	1/10
Masse de l'argile (mg)	500
Concentration métallique initiale (mg/L)	50
Volume de la solution (mL)	50
Type d'agitation	horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	$5 \pm 0,3$
Température (°C)	$20 \pm 0,2$
Temps de contact	5min, 10min, 20min, 30min, 40min, 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 3h30, 4h

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

La connaissance des données des équilibres connus sous le nom des isothermes d'adsorption sont des nécessités de base pour la conception ou la modélisation des systèmes d'adsorption. Pour optimiser un système adsorbant-adsorbat pour l'élimination de polluants organiques ou minéraux, il est très important d'établir les corrélations les plus appropriées permettant de représenter les données expérimentales d'équilibres.

Pour obtenir les isothermes d'adsorption du cadmium sur l'argile (Bentonite), la fixation de la molécule étudiée est réalisée pendant un temps de contact maximum afin d'éviter toute erreur par faute d'analyses pour déterminer la concentration à l'équilibre.

Pour une série de 12 erlenmeyers, le ratio Liquide/solide est le même pour chacun tandis que les concentrations initiales du micropolluant sont différentes, et ce pour chaque température voulue, dans les conditions expérimentales exprimées dans le tableau 13 :

**Tableau 13** : Conditions expérimentales concernant les isothermes d'adsorption

Conditions expérimentales	
Ratio liquide/solide	1/10
Masse de l'argile (mg)	500
Concentration métallique initiale (mg/L)	25, 50, 75, 100, 150, 200
Volume de la solution (mL)	50
Type d'agitation	horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	5 ± 0,3
Temps de contact (heures)	4
Température (°C)	20, 30, 40, 50 (± 0,2)

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

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

En effet pour une série de 6 erlenmeyers, les concentrations initiales de la solution sont identiques, tandis que l'argile utilisée est à des masses différentes, et ce dans les conditions expérimentales exprimées dans le tableau 14 :

**Tableau 14** : Conditions expérimentales concernant la quantité d'adsorbant et l'influence du ratio liquide/solide

Conditions expérimentales	
Ratio liquide/solide	1, 1/2, 1/4, 1/6, 1/8, 1/10
Température (°C)	20 ± 0,2
Concentration métallique initiale (mg/L)	50
Volume de la solution (mL)	50
Type d'agitation	Horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	5 ± 0,3
Temps de contact (heures)	4
Masse de l'argile (mg)	50, 100, 200, 300, 400, 500

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

Le pH joue un rôle primordial dans la fixation des métaux et leur cinétique. C'est un facteur déterminant de la spéciation chimique des ions métalliques en solution. Pour une série de 5 erlenmeyers, la concentration initiale du cadmium est identique pour chacun ainsi que le ratio liquide/solide, tandis que le pH est différent pour chaque échantillon, afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes à différents pH, mais il est à noter qu'au-delà de 8 (Aytas *et al.*, 2009), les métaux précipitent.

Le pH a été ajusté avant chaque expérience à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire calibré, de type inoLab, avec des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 5M et d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) à 2M (préparés préalablement) afin de jouer sur l'acidité et la basicité des solutions. Les conditions expérimentales (Yaoa, *et al.*, 2010). sont résumées dans le tableau 15.

**Tableau 15 :** Conditions expérimentales concernant l'influence de la variation du pH.

Conditions expérimentales	
Ratio liquide/solide	1/10
Masse de l'argile (mg)	500
Concentration métallique initiale (mg/L)	50
Volume de la solution (mL)	50
Type d'agitation	horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
Temps de contact	4h
Température (°C)	20±0,2
pH de la solution	2, 3, 5, 6, 8 ±0,3

#### 2.1.3.5. Influence de la granulométrie de l'argile sur la rétention du cadmium

La granulométrie est l'étude de la répartition des éléments selon leur taille, dans le cas d'un matériau fractionné. C'est une caractéristique fondamentale, en relation directe avec toutes les opérations unitaires de broyage, séparation, mélange et transfert.

La méthode de détermination de la granulométrie la plus simple est obtenue par passage au travers d'une série de tamis de mailles décroissantes appelée tamisage à sec qui est l'une des plus anciennes méthodes d'analyse granulométrique.

L'effet de granulométries différentes sur le processus, a été établi par une série de cinétiques d'adsorption à différents temps de contact, dans les mêmes conditions que Tab.12.

## 2.2.Méthode de quantification des métaux lourds

Le dosage de certains métaux traces se fait par spectrométrie d'absorption atomique (Niosh, 1985 ; AFNOR) ou d'émission atomique couplée par induction à une torche plasma (Niosh, 1985) (Chiffolleau, *et al.*, 2002). (Voir annexe II-2-1)

### 2.2.1. La Spectrométrie d'Emission Atomique Couplée par Induction à une Torche Plasma (ICP-AES)

#### (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

##### 2.2.1.1. Définition :

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

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

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

##### 2.2.1.2. Le spectromètre :

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

L'appareil est doté d'un réseau holographique original de 3600 tr/min, spécialement conçu pour travailler dans l'UV lointain. Il dispose à la fois d'une haute résolution et d'un domaine spectral très étendu qui varie entre 1700 Å. L'appareil peut analyser 37 éléments par une méthode de mesure résumée (en annexe II-2-2), dont les limites de détection sont consignées dans le tableau 16 :

**Tableau 16** : Limites de détection des éléments par ICP

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

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

### 2.2.1.3. Le principe :

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

$$\Delta E = h \cdot \gamma = h \cdot \frac{c}{\lambda} \text{ (Å)} \quad \dots\dots (8)$$

- h : constante de Plank ( $4.119 \cdot 10^{-18}$  keV. s)
- c : vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m/s)
- $\gamma$  : fréquence (Htz)

### 2.2.1.4. Domaines d'applications:

La spectrométrie est une technique qui est applicable dans beaucoup de domaines, tels que:

- ❖ Géologie (roches, minerais, minéraux)
- ❖ Les aciers
- ❖ Les cimenteries
- ❖ Les huiles
- ❖ Analyse médicales (sang...)
- ❖ Environnement (rejets industrielles, cendres...)
- ❖ Les produits laitiers

## 2.3. Validation des modèles de la cinétique d'adsorption

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

$$NSD = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{N-1}\right) \sum_{i=1}^N \left[\frac{Q_t^{\text{exp}} - Q_t^{\text{cal}}}{Q_t^{\text{exp}}}\right]^2} \quad \dots\dots (9)$$

$$ARE = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left[\frac{Q_e^{\text{exp}} - Q_e^{\text{cal}}}{Q_e^{\text{exp}}}\right] \quad \dots\dots (10)$$

$Q_e^{\text{exp}}$  et  $Q_e^{\text{cal}}$ : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ;

N : nombre de mesures effectuées

Plus la valeur de ces erreurs est petite, plus l'estimation des quantités adsorbées à l'équilibre ( $Q_e$ ) est précise (Kumar *et al.*, 2008 in Behnamfard, 2009)

## 2.4. Validation des modèles d'isothermes d'adsorption

En plus du coefficient de corrélation qui est un très bon indicateur de l'efficacité d'un modèle à représenter le phénomène d'adsorption, la MPSD (Marquardt's Percent Standard Deviation) et l'HYBRID (Hybrid error function) ont été calculées comme suit :

$$MPSD = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{N - P_m}\right) \sum_{i=1}^N \left[ \frac{Q_{ei}^{exp} - Q_{ei}^{cal}}{Q_{ei}^{exp}} \right]^2} \quad \dots\dots (11)$$

$$HYBRID = \frac{100}{N - P_m} \cdot \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(Q_{ei}^{exp} - Q_{ei}^{cal})^2}{Q_{ei}^{exp}} \right]_i \quad \dots\dots (12)$$

$Q_{ei}^{exp}$  et  $Q_{ei}^{cal}$  : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ;

$N$  : Le nombre de mesures effectuées ;

$P_m$  : Le nombre de paramètres du modèle de régression.

De la même manière, plus ces erreurs sont petites, plus l'estimation des  $Q_e$  est précise (Hameed et Rahman 2008, in Behnamfard, 2009)

*Résultats*

*Et*

*Discussion*

## I. Caractérisation de l'argile

### 1. Caractéristiques physico-chimiques

#### 1.1. Teneur en humidité relative et en matière organique:

Le tableau suivant exprime les résultats obtenus pour l'humidité et les cendres, exprimée respectivement en pourcentage de masse humide et de masse sèche.

**Tableau 17** : Teneur en eau obtenue pour la bentonite.

	Humidité (%)	Matière sèche (%)
<b>Moyenne</b>	0,069	99,931
<b>Ecart type</b>	0,002	0,002

**Tableau 18** : Teneur en matière organique obtenue pour la bentonite.

	Matière organique (%)	Cendres (%)
<b>Moyenne</b>	13,67	86,33
<b>Ecart type</b>	0,1	0,1

Le taux d'humidité obtenu est de l'ordre de 0,069 %, cette valeur s'explique par la présence d'une fraction fine qui est connue pour ces propriétés hydrophiles, cette valeur est en effet très faible.

Le taux de matière organique qui est de l'ordre de 13,67 % dans notre matériau est relativement élevé par rapport à celui estimé dans l'argile verte (5,55%) (Berrached et Dahmoune, 2012).

#### 1.2. Le pH d'équilibre :

**Tableau 19** : Comparaison entre les pH de différentes argiles.

Adsorbants	pH	Références
Bentonite	<b>8,59</b>	Présente étude
Bentonite (Mostaghanem)	9,1	Achour ; Youcef, 2003
Bentonite (Mostaghanem)	9,0	Bougdah, 2007
Bentonite (Maghnia)	6,2	Achour ; Youcef, 2003
Argile verte	8,67	Berrached ; Dahmoune, 2012
Zéolite	6,1	Sprynskyy, 2009

La valeur moyenne du pH d'équilibre obtenue pour l'argile est basique de l'ordre de 8,59. Cette basicité peut être attribuée à la présence des carbonates, et de groupements de surface de nature basique. De plus, les hydroxyles relâchés dans l'eau sont de bons fixateurs de cations métalliques en solution.

## 2. Caractéristiques physiques

### 2.1.Densité :

Les valeurs obtenues pour ces différents paramètres sont citées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 20** : Mesure de la densité de l'argile.

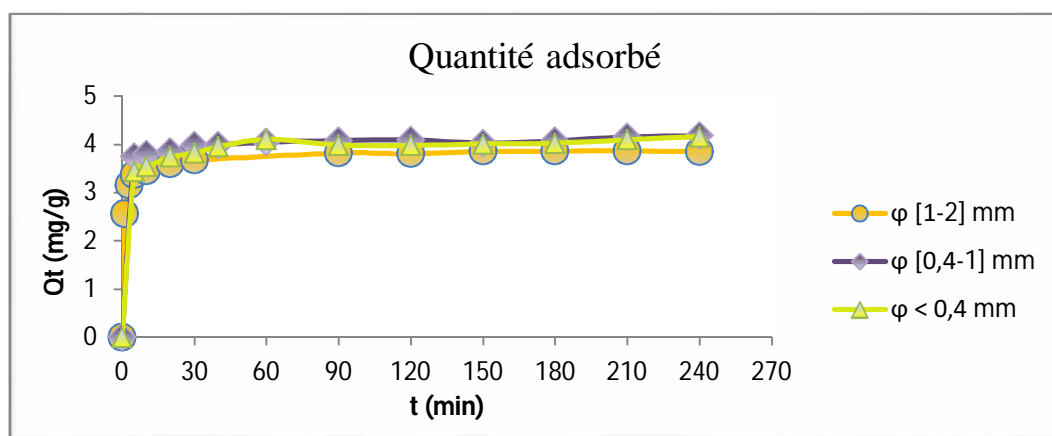
	Moyenne	Ecart type	Références
<b>Densité apparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,048	0,005	Présente étude
	0.996	0.009	Berrached ; Dahmoune, 2012
<b>Densité réelle (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,088	0,055	Présente étude
	2.569	0.110	Berrached ; Dahmoune, 2012

La densité apparente et la densité réelle ont été estimées respectivement à 1,048g/cm<sup>3</sup> et 2,088 g/cm<sup>3</sup>. La densité réelle est supérieure à celle de l'eau (1g/cm<sup>3</sup>) ce qui se traduit par une précipitation du matériau, cette valeur élevée pourrait éventuellement être liée à la taille des grains (1 à 2 mm), en effet plus les grains sont fins plus ils deviennent compactes ce qui minimise la présence d'air entre les particules (Lahmer, 2010). A titre de comparaison, la bentonite de Mostaganem à une densité réelle de 2,71 (Bougdah, 2007).

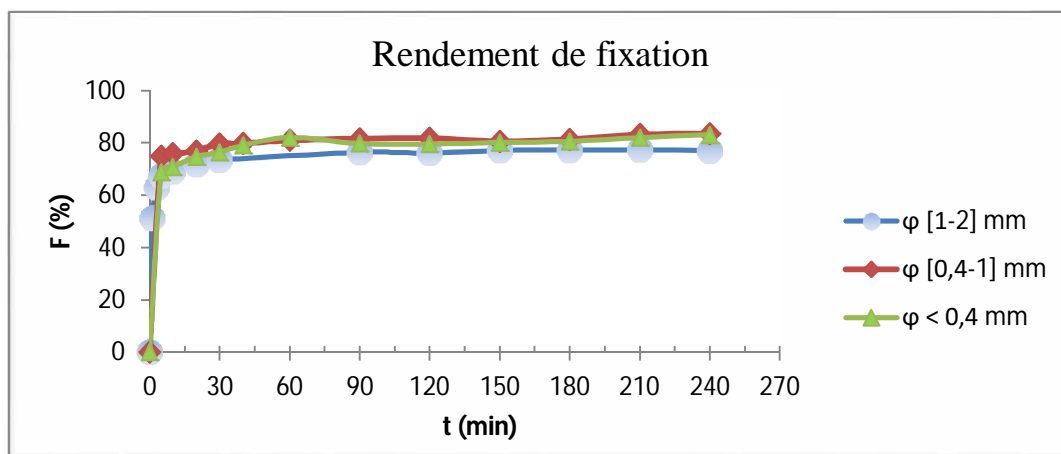
## II. Etude de l'adsorption du cadmium

### 1. Cinétique d'adsorption

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



**Figure 13 :** Cinétiques d'adsorption de  $Cd^{2+}$  sur bentonite naturelle à différentes granulométries ( $\phi$ ) ;  $T=20^{\circ}C$  ; 0,5g d'argile /50mL ;  $pH=5\pm 0,3$  ; temps de contact= 4h ;  $C_0=50$  mg/L.



**Figure 14 :** Rendements de fixation de  $Cd^{2+}$  sur bentonite naturelle à différentes granulométries ( $\phi$ ) ;  $T=20^{\circ}C$  ; 0,5g d'argile /50mL ;  $pH=5\pm 0,3$  ; temps de contact= 4h ;  $C_0=50$  mg/L.

Les figures 13 et 14 représentent respectivement les cinétiques d'adsorption et les rendements de fixation du  $Cd^{2+}$  sur une bentonite naturelle, de différentes granulométries à  $20^{\circ}C$ .

Les courbes obtenues présentent :

- Les mêmes allures et montrent deux phases dans le processus d'adsorption.

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

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

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

- un temps de contact et des rendements différents.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, est d'environ 90 minutes pour  $\varphi = [1-2]$ mm, et de 60 minutes pour  $\varphi = [0,4-1]$ mm et  $\varphi < 0,4$  mm, correspondant à une élimination quasi totale du Cadmium, avec des rendements de fixation respectivement de l'ordre de 76,36 %, 81,00% et 82,10% . Ce temps de contact a également été obtenue lors d'autres études faites sur : argile verte, charbon actif en grain et la bentonite, trouvant des temps de contact et des rendements cités dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 21** : Temps d'équilibre de différents adsorbants et adsorbats.

Adsorbants		Elément métallique	$t_{eq}$ (min)	Rendement (%)	Références
Bentonite	$\varphi [1-2]$ mm	$Cd^{2+}$	90	76,36	Présente étude
	$\varphi [0,4-1]$ mm		60	81	
	$\varphi < 0,4$ mm		60	82,10	
Argile verte		$Cd^{2+}$	30	95,60	Berrached et Dahmoune, 2012
CAG			60	84,76	
Bentonite		$Pb^{2+}, Zn^{2+}$	90	-	Purna Chandra Rao <i>et al.</i> , 2006.

Diverses études réalisées sur des matériaux tels que le zinc, le cuivre et le mercure confirment la rapidité de la rétention de ces éléments par l'argile (Bendjama, 1982 et Steger, 1973 *in* Achour et Youcef, 2003).

Par contre, la lenteur dans les processus d'adsorption trouvée par quelques auteurs est due à :

- La complexité de la composition chimique et minéralogique des matériaux utilisés ;
- le comportement individuel (différent temps de contact résultant de différents processus d'adsorption) ;
- les phases qui composent les différents adsorbants (matières organiques, argile, oxydes de fer, carbonates) (Lahmer, 2010).

L'extension du temps nécessaire pour avoir le palier de saturation maximale ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage de disparition de ce composé dans la solution. Ce qui Justifie, la prise en compte de ce temps de contact pour les autres expériences.

On note pour les trois granulométries de l'argile l'absence de phénomènes de désorption du  $\text{Cd}^{2+}$  dans la solution.

La comparaison des temps de contact auxquels se produit l'équilibre ainsi que les rendements de fixation fig. 13 et 14 dont les résultats sont portés au Tab. 10 annexe III-1-1 nous permet de conclure que la bentonite ayant une granulométrie inférieure à 1 mm est plus rentable que celle qui supérieure.

### 1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour la modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption, les modèles décrits dans le chapitre Synthèse documentaire (Tab. 07) ont été testé afin de déterminer le modèle le plus représentatif qui décrit le mieux le phénomène étudié.

L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficients de corrélations  $R^2$  (plus il est proche de 1 plus le modèle est convenable) et d'autre part sur les pourcentages de déviation de l'erreur NSD (Normalisation Standard Déviation) et ARE (Average Relative Error) calculés respectivement par les équations et (plus NSD et ARE sont faible plus le modèle est représentatif) (Voir Tab. 11 annexe III-1-3).

En effet les cinétiques étudiées sont correctement décrites par le modèle de la cinétique du pseudo- second ordre de type 01, qui remplit les conditions précédentes, pour l'argile quel que soit la taille des grains, c'est valable aussi pour l'argile verte (Berrached et Dahmoune, 2012).

Le modèle est représenté dans la figure 15 ;

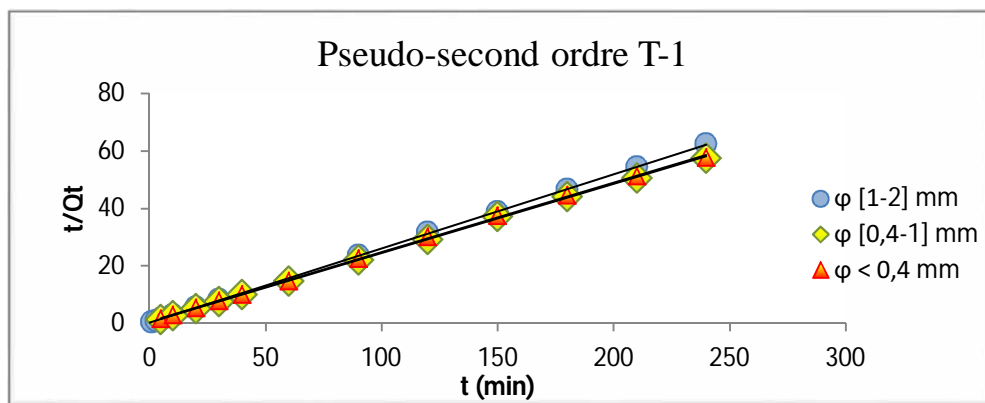


Figure 15 : Représentation graphique du modèle de Pseudo-second ordre de type 01 pour l'argile.

Les coefficients de corrélation et les équations linéaires sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 22 : Coefficients de corrélation et les équations linéaires pour le modèle de pseudo second ordre de type 1

Taille des grains de la Bentonite	$\varphi$ [1-2] mm	$\varphi$ [0,4-1] mm	$\varphi < 0,4$ mm
Equation	$t/Qt = 0,2581t + 0,2841$	$t/Qt = 0,2404 t + 0,391$	$t/Qt = 0,2421 t + 0,5321$
Coefficient de corrélation ( $R^2$ )	1	0,9996	0,9995

Pour les autres modèles les faibles valeurs des coefficients de corrélations et les valeurs élevées de NSD et de ARE indiquent la mauvaise description de la cinétique d'adsorption du  $Cd^{2+}$  par ces modèles (voir Fig. 3, 4 et 5 annexe III-1-2 ; Tab 11 en annexe III-1-3).

Le tableau suivant présente les résultats obtenus pour le modèle retenus pour l'argile ainsi qu'un récapitulatif des études confirmant l'adéquation de ce modèle.

Tableau 23 : Coefficients de corrélation, les pourcentages de déviation et les équations linéaires pour le modèle de pseudo second ordre de type 1

Adsorbant	Elément métallique	$R^2$	NSD	ARE	Références
Bentonite	$\varphi$ [1-2] mm	1	9,220	4,258	Présente étude
	$\varphi$ [0,4-1] mm	0,9996	5,254	2,386	
	$\varphi < 0,4$ mm	0,9995	5,363	2,807	
Argile verte	$Cd^{2+}$	0,9998	3,468	1,704	Berrached et Dahmoune, 2012
Montmorillonite	$Cd^{2+}$	0,99	-	-	Sen Gupta <i>et al.</i> , 2008

L'adsorption du Cadmium sur les deux adsorbants est conforme aux hypothèses de pseudo second ordre de type 1. En effet selon Ho et Mckay (2000), dans le cas des ions métalliques, la rétention se fait avec la formation de liaison de valence entre les fonctions de surface du matériau et les différents métaux étudiés.

Les résultats de calcul des paramètres du modèle de Pseudo-second ordre de type 01 sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 24** : Paramètres du modèle de Pseudo-second ordre de type 01.

Adsorbant		Pseudo second-ordre type 01				
		$K_{2p}$ (mg/g.min)	$Q_e$ (mg/g)	$H$ (mg/g.min)	$R_w$	$t_{ref}$ (min)
Bentonite	$\varphi$ [1-2] mm	52,838	3,818	770,237	$2,065.10^{-5}$	240
	$\varphi$ [0,4-1] mm	44,254	4,05	725,879	$2,324.10^{-5}$	240
	$\varphi < 0,4$ mm	32,063	4,105	540,310	$3,165.10^{-5}$	240
Argile verte		54,735	3,487	665,480	$1,455.10^{-5}$	360

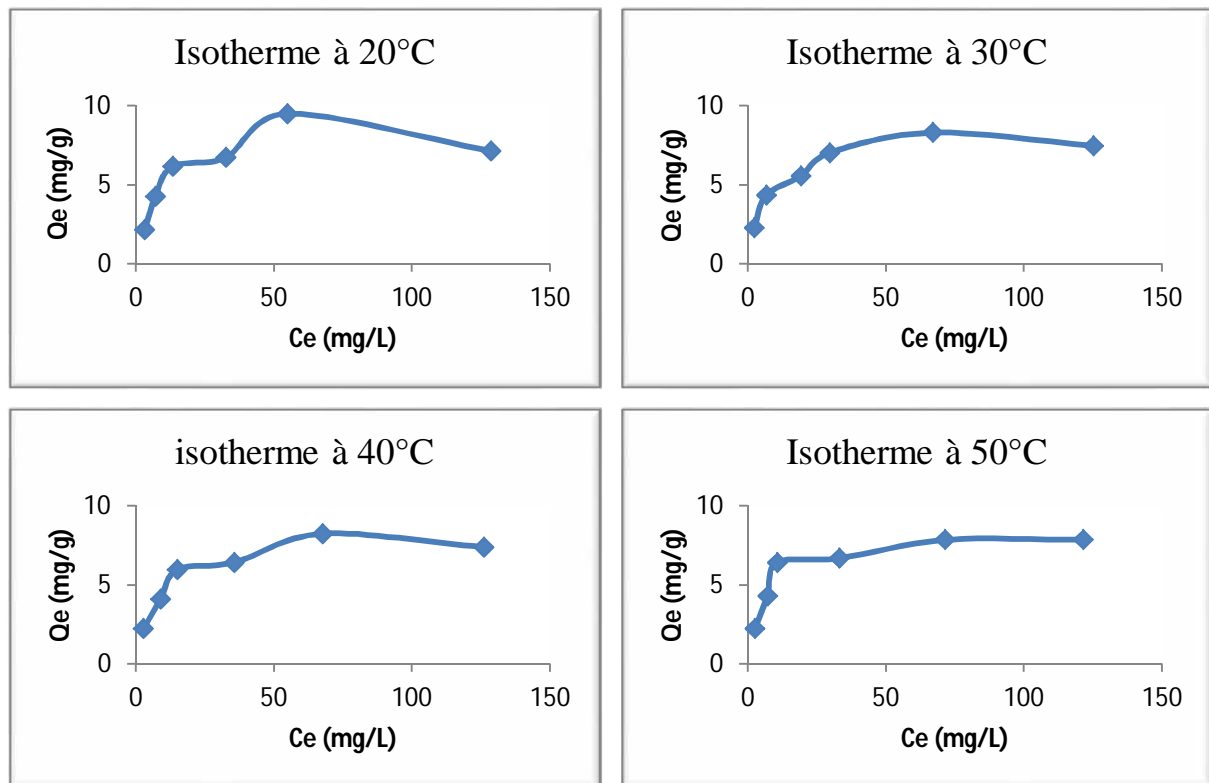
La vitesse initiale d'adsorption de la bentonite est proportionnelle à la granulométrie de l'argile, et est en fonction de la quantité adsorbée ( $Q_e$ ) du cadmium sur chaque adsorbant à l'équilibre.

Les valeurs de  $R_w$  sont très proche de zéro ce qui indique que l'adsorption s'est très rapproché de l'équilibre (Feng *et al.*, 2009). Selon le même auteur plus la taille des particules des adsorbants est grande plus il sera difficile d'atteindre l'équilibre d'adsorption cela est clair dans cette étude car le temps de contact pour les particules à dimensions entre 1 et 2 mm est de 90 min, qui est plus important que le temps d'équilibre de particules d'argile inférieure à 1 et 0,4 mm qui est de 60min.

## 2. Etude des Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des modèles mathématiques qui décrivent la distribution des espèces d'adsorbant parmi des phases solides et liquides (Şeker, *et al.*, 2008).

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



**Figure 16 :** Isothermes d'adsorption du  $Cd^{2+}$  sur l'argile ( $m=0,5g$ ,  $pH=5\pm 0,3$ ,  $t=4h$ ).

A partir des figures nous concluons qu'il y'a une valeur limite de la concentration initiale du polluant métallique, où le processus d'adsorption se stabilise plus ou moins, néanmoins il existe une valeur optimale de température qui est favorable pour l'adsorption du cadmium sur l'argile, cette température se situe à 20°C, et que l'augmentation de la température de 20°C à 50°C induit à une diminution plus au moins importante de la capacité d'adsorption. L'élévation de la température déstabilise les forces physiques mise en jeu (Cousin, 1980).

La capacité d'adsorption régresse légèrement à 30°C et montre une diminution plus au moins significative à 40°C et 50°C comparé à la capacité maximale marquée à 20°C. Selon Mellah *et al.*, (1997), la diminution de l'efficacité de l'adsorption à des températures élevées peut être expliquée par le fait que plusieurs particules de l'adsorbant argileux sont détruites à des températures supérieures à 35°C et la suspension (bentonite + solution) ou (kaolin + solution) devient homogène à des températures élevées.

Les résultats expérimentaux prouvent qu'une augmentation de température tant qu'elle reste inférieure à 30°C affecte positivement le processus de rétention. Ceci confirme que l'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température.

D'après la classification de Giles *et al.* (1974), l'allure des isothermes indique dans le cas de La bentonite que les quantités adsorbées sont proportionnelles aux concentrations initiales, intermédiaires à l'exception de la plus élevée cela signifie que l'argile à une grande affinité pour les faibles concentrations de cadmium, et arrive à saturation des sites d'adsorption (à 200 mg/L).

Les rendements qui sont autour de 85 % et 90% pour les faibles concentrations à différentes températures le confirme, ceci caractérise des isothermes de type L (sous-groupe 05).

## 2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

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

La détermination du modèle qui représente et décrit le mieux le type d'isotherme d'adsorption est faite en se basant d'une part sur les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) et d'autre part sur les pourcentages de déviations de l'erreur MPSD (Marquardt's Percent Standard Deviation) et l'HYBRID (Hybrid Error Function) calculés respectivement par les équations (11) et (12). Les résultats sont considérés convenables pour décrire le processus d'adsorption pour des  $R^2$  les plus proches de 1 et pour des MPSD et des HYBRID les plus faibles possible.

A partir de ces résultats on déduit que les modèles les plus représentatifs des isothermes d'adsorptions à différentes températures pour l'adsorption du cadmium sur l'argile sont les modèles de Langmuir et de Temkin avec les  $R^2$  les plus élevés et les pourcentages de déviation d'erreurs les plus faibles (Voir Tab. 12 en Annexe III-1-3).

Les résultats obtenus pour les modèles qui décrivent correctement les isothermes à différentes températures sont représentés dans le tableau 12 en Annexe III-1-3.

Le modèle le plus adéquat pour l'adsorption de  $Cd^{2+}$  à 20°C sur l'argile est celui de Langmuir type 2, (Voir Fig. 7 en annexe III-1-3).

L'isotherme d'adsorption indique la nature dans laquelle les molécules sont distribuées entre la phase liquide et la phase solide quand le processus d'adsorption cherche un état d'équilibre (Aytas *et al.*, 2009). En effet l'adsorption à la surface de l'argile répond aux hypothèses décrites dans le chapitre synthèse documentaire (Tab. 09), en plus son système d'adsorption est simple. Les systèmes d'adsorption complexes, incluant la phase liquide des isothermes, sont en général inappropriés pour être représenté par ce modèle (Foo et Hameed, 2010)

Pour les autres températures le modèle de Langmuir type 1 le plus adéquat (Voir Fig. 6 en annexe III-1-3).

L'isotherme de Langmuir peut être exprimée en terme de facteur de séparation qui est une constante dimensionnelle ou un paramètre d'équilibre  $R_L$ , donnée par l'équation suivante (Hameed, 2010).

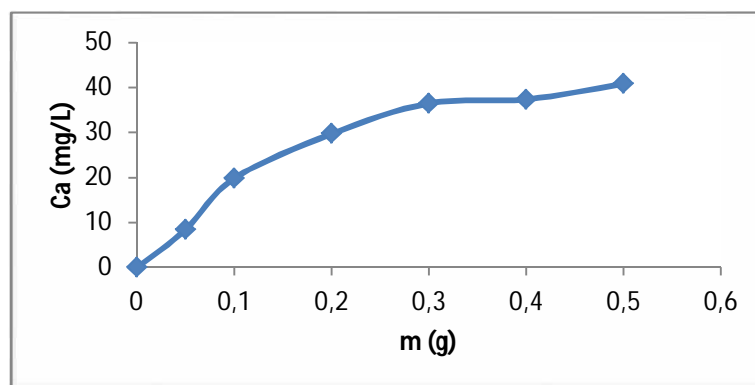
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

Ce paramètre divise, selon sa valeur, les isothermes en quatre types :  $R_L > 1$  : Défavorable ;  $R_L = 1$  : Linéaire ;  $0 < R_L < 1$  : favorable ;  $R_L = 0$  : réversible.

Les résultats de calcul de  $R_L$  en fonction de la concentration initiale sont présentés dans le Tab. 13 annexe III-1-3.

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

L'étude de l'influence de la masse du solide appliquée sur la capacité de l'adsorption du  $Cd^{2+}$ , nous a conduits à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant (50mg à 500mg) tout en conservant la concentration initiale du métal en solution (50mg/L) dans un volume constant (50 mL) Correspondant aux rapports liquide/solide,  $L/S = 1 ; 1/2 ; 1/4 ; 1/6 ; 1/8 ; 1/10$ . L'étude de ce paramètre est ressentie au niveau de la concentration de saturation.



**Figure 17 :** Evolution de la quantité adsorbée du  $Cd^{2+}$  en fonction de la variation de la quantité de la masse d'argile. ( $C_0 = 50\text{mg/L}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5 \pm 0,3$ ,  $t=4\text{h}$ )

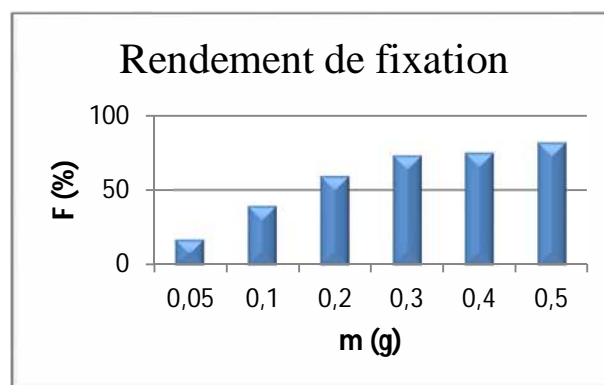
Il apparaît à travers les résultats (Tab. 14 annexe III-1-4) que la rétention du cadmium augmente avec l'accroissement de la masse de l'argile dans le milieu réactionnel jusqu'à la stabilité relative de la quantité retenue correspondant à l'apparition d'un palier. Autrement dit une augmentation de la masse du support entraîne une amélioration dans le rendement de fixation.

En effet, une variation de la masse des adsorbants dans la fourchette de 50 mg à 500mg entraine une diminution de la concentration résiduelle du  $Cd^{2+}$ . Elle décroît d'une concentration de 50mg/L de cadmium initial dans la solution à 41,56mg/L pour 50 mg d'argile et à 9,14mg/L pour 500mg d'argile.

Cette proportionnalité entre l'augmentation des  $Q_e$  et la quantité de l'adsorbant peut être expliquée par le fait que l'augmentation de la masse accroît la surface d'échange, donc plus la masse du solide dans la solution est importante plus le nombre de site d'adsorption le sont ce qui réduit la saturation de ces sites. De ce fait la probabilité de rencontre ( $Cd$ - site d'adsorption) augmente (Shukla *et al.*, 2002), ce qui nous mène à constater que la vitesse de transfert du Cadmium est proportionnelle à la surface d'échange.

L'analyse des graphes permet de constater que le palier est obtenu à partir de 300 mg, avec de légères variations de quantités retenues conduisant à une stabilisation correspondant à un maximum d'efficacité des adsorbants. En effet, une très grande quantité de l'adsorbant crée une agrégation des particules résultant de la diminution de la surface d'échange et une augmentation de la durée de la diffusion ce qui peut contribuer à la diminution de la quantité adsorbée par unité de masse (Shukla *et al.*, 2002).

Sen Gupta *et al.*, (2008) ont enregistré les mêmes tendances sur l'adsorption du  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  sur une montmorillonite et une kaolinite, pareil pour Achour et Youcef, (2003) qui ont obtenus les mêmes tendances sur l'adsorption du  $Cd^{2+}$  sur une bentonite calcique et une autre sodique.



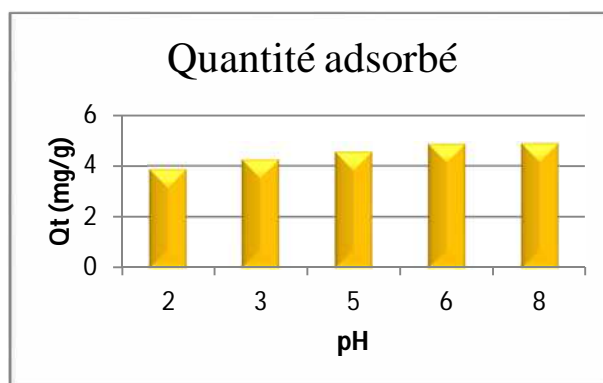
**Figure18** : Evolution des rendements de fixation du cadmium en fonction de la variation de quantité de l'argile.

D'après les histogrammes les rendements varient de 16,88 % à 81,72%

Pour des quantités inférieures à 300 mg (ratio, 1/6), le rendement augmente. Au-delà de ce ratio les rendements se stabilisent.

Le rendement de fixation correspondant à un ratio de 1/10 est de 81,72%. Cette valeur correspond à celle obtenue dans l'étude de la cinétique sur bentonite à granulométrie entre 0,4 et 1 mm (F= 81%).

#### 4. Etude de l'effet de la variation du pH initial



**Figure 19** : Evaluation de la quantité adsorbée du  $\text{Cd}^{2+}$  sur l'argile en fonction du pH des solutions utilisées ( $C_0=50$  mg/L,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $m=500\text{mg}$ ,  $t=4\text{h}$ )

La quantité de Cadmium adsorbée sur l'argile croît avec la diminution graduelle de l'acidité (Tab. 15 annexe III-1-4) puisque elle passe de 3,858mg/g (pH=2) à 4,869mg/g (pH=8), l'adsorption est minimale à pH acide, s'améliore à chaque fois que le pH croît (Fig. 19). Les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique, il n'y a pas de signe de précipitation des hydroxydes de cadmium.

L'évolution des quantités adsorbées en cadmium peut être interprétée par le fait qu'à :

pH acide ( $\text{pH}<6$ ), il y a concurrence entre les ions  $\text{H}^+$  et les ions  $\text{Cd}^{+2}$ . Ce sont les ions  $\text{H}^+$  qui sont préférentiellement fixés sur les sites d'adsorption de l'argile (Sen Gupta et Battacharyya, 2008), il pourrait y avoir aussi une dissolution de ces composés alumino-silicatés qui se traduit par une compétition entre les ions  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  relargués par les argiles en solution acide et qui fait diminuer l'adsorption (Cousin, 1980).

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

*Conclusion*

## Conclusion

---

L'adsorption n'est pas une technique récente mais il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu'elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles.

La recherche porte aujourd'hui sur le développement d'adsorbants plus performants avec un rendement satisfaisant, et aux moyens moins onéreux pour un traitement par adsorption efficace.

L'objectif de cette étude a été de tester le pouvoir adsorbant d'une bentonite naturelle vis-à-vis de l'élimination du cadmium, et de le comparer avec des études antérieures.

Notre choix s'est porté sur l'adsorption par l'utilisation de bentonites du fait que ce procédé se rapproche beaucoup des phénomènes naturels lors des interactions *argiles/polluants*.

Et ce en réalisant une caractérisation succincte de notre argile suivi par une évaluation de la capacité de rétention à l'égard du cadmium, en faisant varier plusieurs paramètres tels que : le temps de contact, la température, le pH et le ratio Liquide/Solide.

Il a été montré dans cette étude que :

- D'un point de vue cinétique, un pseudo-second ordre a été trouvé pour l'adsorption ;
- Les essais réalisés par la cinétique d'adsorption, ont pu montrer que la bentonite à granulométrie inférieure à 1mm était plus performante que la bentonite à granulométrie supérieure à 1 mm.
- Une amélioration des rendements d'élimination du cadmium au fur et à mesure de l'augmentation des doses de bentonite.
- Concernant l'étude de la modélisation des isothermes, elle a démontré que c'est le modèle de Langmuir type 2 qui convient à la modélisation de l'adsorption dans le cas de la bentonite avec un  $R^2=0,9664$  à 20°C ce qui nous laisse penser qu'il y'aurait une existence d'interaction indirecte adsorbat-adsorbat.
- Il a été également démontré que la rétention du cadmium dépend de la variation de la masse et du pH. En effet, on remarque une amélioration du taux d'adsorption avec l'augmentation de la masse initiale de l'argile et avec l'augmentation du PH pour l'argile. Le premier phénomène s'explique par le fait qu'il y'aurait un apport plus élevé de sites actifs, le deuxième serait dû à la diminution de la compétition entre le cadmium et les ions H<sup>+</sup> pour ces sites à pH basique.
- Pour ce qui est de la variation de la concentration initiale du cadmium on remarque une augmentation linéaire du taux d'adsorption qui est due à l'croissement de la force motrice des ions, les conduisant ainsi vers les sites actifs de la surface de l'adsorbant.
- La comparaison des résultats de rétention du cadmium à différentes températures (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) relève des écarts peu importants supposant que l'augmentation de la température diminuerait légèrement l'adsorption pour l'argile,

## Conclusion

---

La démarche multi-échelle adoptée dans cette étude a permis de comprendre un peu plus les mécanismes qui régissent et qui influencent l'adsorption. A l'issue des résultats qui ont été obtenus, il serait intéressant d'essayer d'améliorer le rendement de cette argile bien qu'elle soit déjà rentable en choisissant le procédé de modification le plus adéquat, par activation

En résumé, l'adsorption sur des matériaux naturels à l'état brut, est un procédé écologique peu coûteux surtout pour les pays en voie de développement, facile à installer dans les stations d'épurations pour traiter les effluents chargés en ions métalliques ou même autres déchets, car même à faibles concentrations l'adsorption est rapide et le rendement est excellent. Cependant on retiendra comme inconvénient principale la difficulté de détecter le dysfonctionnement de l'adsorbant du fait de sa saturation.

Pour conclure, il serait judicieux d'introduire ces matériaux bruts au niveau des stations de traitement des eaux Algériennes tout en œuvrant pour le respect de l'environnement avec une moindre empreinte écologique.

# *Bibliographie*

**Achour, S., Youcef, L.** (2003). Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique. Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface. Université de Biskra, Larhyss Journal. 02 : 68-81.

**Abdesselem, F., Chibi, F.** (2005). Dépollution des eaux de l'oued El Harrach par adsorption sur bentonite et étude des isothermes. Mémoire d'ingénieur en sciences de la mer. Option environnement. ENSSMAL. Thèse de magister. Spécialité chimie. Université de Skikda.

**Abdul R.**, (1998). Adsorption, distribution et dynamique de l'eau dans les milieux poreux, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC), 195p adsorption from aqueous solution by activated carbon. Journal of Hazardous

**Akgün, A. M.**, (2005). Sorption Of Cadmium And Lead On Activated Carbons Produced From Resins And Agricultural Wastes. Thèse de Master, École supérieure des sciences naturelles et appliquées du Moyen-Orient.

**ARTEP**, (1989). Spécification des produits minéraux pour fluides de forage. Association de Recherche sur les Techniques d'Exploitation du Pétrole Ed TECHNIP.

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

**Baghriche, O., Djebbar, K., Sehili, T.** (2008). Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. Sciences & Technologie. A-N°27 Volume-B : 57-62.

**Bailey, S. W.**, Clay Min., (1980). 15, 85-93.

**Behnamfard, A. Saliariad, M.M.**, (2009). Equilibrium and kinetic Studies on free cyanid

**Berrached, C., Dahmoune, B.**, (2012). Rétention du cadmium dans un milieu aqueux sur une argile brute algérienne : Etude comparative avec un charbon actif en grain. Mémoire d'ingénieur en sciences de la mer. Option Environnement. ENSSMAL.

**Bich, C.**, (2005), Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Evolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique ; Thèse de Doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Ecole doctorale : MEGA

**Boelin, J.C.**, (1997). Les techniques de l'ingénieur- analyse des eaux résiduaires. Mesures de la pollution p 4200 traité analyse et caractérisation, volume P5.

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

**Caillère, S., Hénin, S. et Rautureau, M.** (1982 a). Minéralogie des argiles, vol 1 : Structure et propriétés physico-chimiques. INRA actualité scientifiques et agronomiques. Ed Masson, 2<sup>e</sup> éd.184p.

**Caillère, S., Hénin, S. et Rautureau, M.** (1982 b). Minéralogie des argiles vol 2 : Classification et nomenclature. INRA actualité scientifiques et agronomiques ed. Masson, 2<sup>e</sup> éd.189p.

**Cardot, C.** (2005). Les traitements des eaux ; Procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus. Technosup (Les filières technologiques des enseignements supérieurs), Ellipses. France.

**Chiffolleau J-F., Auger D. et Chartier E.,** (2002). Dosage de certains métaux traces (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dissous dans l'eau de mer par absorption atomique après extraction liquide-liquide, Méthodes d'analyse en milieu marin, Ifremer.

**Chiffolleau J.C. (coord),** (2001). La contamination métallique, IFREMER, Région Haute Normandie, (Programme scientifique Seine- Aval), 8, 39p.

**Chiffolleau, J.F., Gonzalez, J.L., Miramand, P., Thouvenin, B.** (1999). Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire, Rapports scientifiques et techniques de l'Ifremer, Ifremer ; 31p.

**Clause, M.,** (2003). Étude d'un Procédé d'Adsorption TSA (Temperature Swing Adsorption) à Chauffage et Refroidissement Indirects, Thèse de Doctorat, INSA, Lyon.

**Cossa D. et Lassus P.,** (1989). Le cadmium en milieu marin Biogéochimie et écotoxicologie, Rapports scientifiques et techniques de l'Ifremer, 16, 111p.

**Cossa, D., (coord),** (1999). La dynamique du mercure, Ifremer, Région Haute-Normandie, (Programme scientifique Seine-Aval), 11, 25p.

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

**Dali-Youcef, Z., Bouabdasselem, H., Bettahar, N.,** (2006). Élimination des composés organiques par des argiles locales, université des sciences et de la technologie d'Oran, BP 1505, 31045 El-Mnouar, C.R. Chimie 9. Elsevier 1295–1300.

**Diaz Rosado J. C.,** (2013). Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides, Thèse De Doctorat, Université paris-sud, Innovation thérapeutique : du fondamental a l'appliqué Pôle : pharmacotechnie et physico-chimie pharmaceutique

**Duffus, J.** (2002). Heavy Metals- A meaninglessTerm. IUPAC TechnicalReport. Pur App. Chem. V74, N°05: 793-807.

**Emmanuel, E. et Gourdon, R.,** (2009). Anaerobic degradation of sugar cane bagasse for biogas production and enhanced adsorption capacities for heavy metals removal. *Environmental Technology*, vol. 13, pp. 1371-1379.

**Errais, E.,** (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse Doctorat, Université de Strasbourg.

**Eslinger, E., Pevear, D. R.,** (1988). *Petroleum; Engineering geology; Clay minerals; Geology*. SEPM (Tulsa, OK, U.S.A. P.O. Box 4756, Tulsa, 74159-0756)

**Fairhall, L.T.,** (1957). *Industrial toxicology*. 2e édition. Williams and Williams, Baltimore, MD.

**FAO/OMS** (1972). Evaluation of certain food additives and contaminants mercury, lead and cadmium. 16<sup>th</sup> report of the committee on Food Additives. Geneva : WHO, Techn. Rep. Ser. No. 505.

**Feng, N., Guo, X Liang, S.** (2009). Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*. 164: 86-92.

**Frant, S. et Kleeman, I.,** (1941). Cadmium 'food poisoning'. *J. Am. Med. Assoc.*, 117: 86.

**Friberg, L.,** (1950). Health hazards in the manufacture of alkaline accumulations with special reference to chronic cadmium poisoning. *Acta Med. Scand.*, 138: 124.

**Friberg, L., Piscator, M., Nordberg, G.F. et Kjellstrom, T.,** (1974). *Cadmium in the environment*. 2e édition. CRC Press, Cleveland, OH.

**Fulkerson, W., Goeller, H.E., Gailer, J.S. et Copenhaver, E.D.,** (1973). (dir. de publ.). *Cadmium, the dissipated element*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, cité au renvoi 24.

**Ghali, S.,** (2008). Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, Les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux. Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur. Université du 20 août 1955 – Skikda. Thèse de Magister.

**Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A.,** (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interf. Sci.* 47, 755–765.

**Gleason, M.,** (1969). *Clinical toxicology of commercial products*. 3e édition. Williams and Williams, Baltimore, MD.

**Gomella, C. et Guerrée, H.,** (1978). *Le traitement des eaux publiques, industrielles et privées*, Edition Eyrolles, 2<sup>e</sup> éd, collection des cours de l'école chez soi, 263p.

**Gourdon, R., Sofer, S.** (1991). Etude d'un procédé biologique intégré pour l'élimination et la récupération des métaux en solution aqueuse. Rapport de recherche. Coopération Franco-américaine. RE.CO.R.D. (INSA de Lyon)/ HSMRC (NJIT). Etude n° 90-0402/1A.

**Gregg, S. J. et Sing, K. S. W.,** (1991). Adsorption, surface area and porosity. Academic Press. 2nd edition, p3-26.

**IFREMER,** (2010). Bulletin de la Surveillance de la Qualité du Milieu Marin Littoral, RST.LER/10-06/Laboratoire Environnement Ressources de Normandie, 126 p.

**INERIS,** (2011). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Cadmium et ses Dérivés, DRC-11-117259-10308A Version N°3.2

**INRS,** (1997). Cadmium et composés minéraux, Fiche Toxicologique N° 60.

**INRS,** (2005). Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, Institut National de Recherche et de Sécurité, Adsorption, Ed 4263.

**Johnsen, O.,** (2002). L'encyclopédie des minéraux, 438 p.

**JORADP,** (1993). Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire. Conventions et accords internationaux- lois et décrets- arrêtés, décisions, avis, communication et annonces.

**Joseph O.,** (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Institut des Sciences Appliquées de Lyon. Thèse de doctorat publiée in Joseph, O., Rouez, M., Metivier-Pignon, H., Bayard, R., Emmanuel, E. et Gourdon, R. (2009). Anaerobic degradation of sugar cane bagasse for biogas production and enhanced adsorption capacities for heavy metals removal. Environmental Technology, vol. 13, pp. 1371-1379.

**Keller, C.,** (1991). Thèse Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

**Kimuri, M. et al.,** (1974). The role of metallothionein in cadmium poisoning. Jpn. J. Hyg., 29: 66.

**Lafrance, P. et Mazet, M.,** (1986). Représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir, Wat. Res, vol 20, p 123-129.

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

**Laroche, B.,** (1997), Détermination et représentation cartographique de la capacité de stockage en eau des sols du département de la Côte d'Or, Rapport de stage Materials.pub:10.1016/.04.124.

**McKee, J.E. et Wolf, H.W.,** (1963). Water quality criteria. 2e édition. Agency of California State Water Quality Control Board.

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

**Miquel, G.,** (2001). Rapport sur les Effets des Métaux Lourds sur l'Environnement et la Santé, Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques Et Technologiques, Assemblée Nationale N° 2979, SÉNAT N° 261.

**Morel, R.** (1996) - Les sols cultivés. Lavoisier, Paris.

**Niosh** (1985). Manual of analytical methods for occupational safety and health, 3<sup>ème</sup> éd. Cincinnati, méthodes 7048 et 7300.

**OMS,** (1972). Long term programme in environmental pollution control in Europe. The hazards to health of persistent substances in water. Annexes d'un rapport au groupe de travail. Documents techniques portant sur l'arsenic, le cadmium, le plomb, le manganèse et le mercure. Copenhague.

**OMS,** (1984). Guidelines for drinking water quality. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Genève.

**Pédro, G.,** (1984), Minéraux Argileux, Clay Minerals, Sciences géologiques, Institut de Géologie, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Tome 37 Fascicule 4, ISSN 0302-2692.

**PNUE/FAO/OMS,** (1989). Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium. MAP Technical Reports Series No. 34. UNEP, Athens, 1989.

**Ramade, F.,** (2000). Dictionnaire encyclopédique des pollutions, les polluants de l'environnement à l'homme. Ed : Ediscience International.

**Schroeder, H.A.,** (1965). Cadmium as a factor in hypertension. *J. Chronic Dis.*, 18: 647.

**Şeker, A., Shahwan, T., Eroğlu, A. E., Yılmaz, S., Demirel, Z., Dalay, M. C.,** (2008). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead(II), cadmium(II) and nickel(II) ions on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials* 154, 973-980.

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

**Soltner, D.,** (1989). Les bases de la production végétale: Le sol et son amélioration, Sciences et Techniques agricoles, 472p.

**Thomassin J-H., Didier G., Proust D., Pantet A., Fontaine C., Dauger N., Laforest C.,** (2008). La montmorillonite de Montmorillon : le minéral mythique de la géotechnique retrouvé. XXVI<sup>ème</sup> Rencontres Universitaires de Génie Civil, Du laboratoire à l'ouvrage, Nancy, France

**Tidjani–Athmani, H.**, (2010), Géochimie et pollution par les métaux lourds dans les sédiments de la Mer Méditerranée, Thèse Magister, ENSSMAL.

**Touze-Foltz, N., Bloquet, C., Barral, C., Oberti, O., Chappe, J.**, (2013). Évaluation de la performance d'un Géosynthétique Bentonitique en couverture d'Installation de Stockage de Déchets, 9<sup>ème</sup> Rencontres Géosynthétiques, Dijon.

**Tucker, M. E.**, (1981). Sedimentary petrology. An introduction. Blackwell.

**Yaoa, Z.-Y. , Qib, J.-H., Wanga, L.-H.**, (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell. Journal of Hazardous Materials 174 137–143.

**Yvon, Y.**, (2008). Développement d'une méthode de décontamination active des sédiments portuaires pollués en tributylétain par électromigration, Thèse de Doctorat, l'Université de Pau et des pays de l'Adour, Ecole Doctorale des Sciences Exactes et de leurs Applications.

# *Annexes*

**Annexe : I-1**

**Tableau 1** : Classification des phyllosilicates (Bougdah, 2007, Mc kenzie, 1975 ; et Brindley, 1996 *in* Errais, 2011.)

Type de feuillet		Niveau interfoliaire	Groupe	Occupation de la couche octaédrique	Charge de feuillet	La localisation de substitution	Distributions des substitutions	Cations compensateurs
TO 1 : 1	TO	Vide	Kaolinite	-	$X = 0$	-	-	-
	TOI	H <sub>2</sub> O	Serpentine	-	$X \approx 0$	-	-	-
TOT 2 : 1	TOT	Vide	Talc Pyrophyllite	02	$X \approx 0$	Aucune substitution	-	Aucun
	TOTI	Cations + H <sub>2</sub> O	Smectites	02 à 03 selon l'espèce	$0,2 < X < 0,6$	Tétraèdres ou octaèdres selon l'espèce	Ordonnée	Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> hydratés
			Sous-groupe montmorillonite	02	$0,25 < X < 0,6$	Tétraèdres		
			Vermiculite	02 à 03 selon l'espèce	$0,6 < X < 0,9$	Tétraèdres		
	Cations	Mica	02 à 03 selon l'espèce	$X \approx 1$	Tétraèdres	Désordonnée	K <sup>+</sup> anhydre	
		Illite	02	$0,6 < X < 0,85$	Tétraèdres	Désordonnée	K <sup>+</sup> anhydre	
Mica dur		02 à 03 selon l'espèce	$X \approx 2$	Tétraèdres	Désordonnée	Ca <sup>2+</sup> anhydre		

X : est la charge interfoliaire par formule unitaire

**Tableau 2 :** Utilisation et application de la bentonite (Abdeselem et Chibi, 2005).

<b>Secteur d'utilisation</b>	<b>Exemple d'application</b>
Industrie alimentaire	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Décoloration des huiles.</li> <li>◆ Purification du vin</li> <li>◆ Filtration des bières.</li> </ul>
Industrie pharmaceutique et cosmétique	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Liant de pommades et de pilules.</li> <li>◆ Adsorbant des matières pharmaceutiques.</li> </ul>
Protection de l'environnement	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Traitement des eaux usées dans les stations d'épuration</li> </ul>
Industrie de forage	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Point enrobage de forage.</li> <li>◆ Ingrédient minéral du forage.</li> </ul>
Industrie chimique	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Support des pesticides.</li> </ul>
Engrais	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Additifs d'engrais liquides.</li> </ul>
Industrie textile	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Epaissement des tissus, traitement antistatique.</li> </ul>
Industrie des colorants	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Vernis thixotropique.</li> </ul>
Pétrochimie	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Catalyseur dans le raffinage du pétrole et lubrifiants.</li> <li>◆ Dessiccation de gaz et des vapeurs.</li> </ul>
Matériaux de construction Fonderie	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Ingrédient du ciment.</li> </ul>
Céramique	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Augmentation de la résistance à la compression, l'amollissement.</li> </ul>
Industrie nucléaire	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Décontamination de l'eau radioactive et matériaux</li> </ul>
Métallurgie	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Pelletisation des minérales pour les hauts fourneaux.</li> </ul>

**Tableau 3 :** Composition chimique des argiles (Jean-Pierre Guénot)

	<b>Kaolinite</b>	<b>Illite</b>	<b>Smectite</b>
SiO <sub>2</sub>	44,81 à 46,90	49,26 à 54,09	45,12 à 57,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,02 à 37,82	24,90 à 28,97	15,96 à 28,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27 à 0,92	0,78 à 6,20	0,06 à 6,35
FeO	0,06 à 0,11	0,57 à 1,70	0,30 à 0,95
MgO	0,24 à 0,47	2,00 à 4,48	2,32 à 6,53
CaO	0,13 à 0,52	0,00 à 0,69	0,50 à 3,28
K <sub>2</sub> O	0,49 à 1,49	6,08 à 7,98	0,11 à 0,60
Na <sub>2</sub> O	0,05 à 0,44	0,13 à 0,33	0,04 à 2,75
TiO <sub>2</sub>	0,18 à 1,26	0,05 à 1,02	0,10 à 0,32
H <sub>2</sub> O-	0,61 à 1,55	3,22	14,81 15,77
H <sub>2</sub> O+	12,18 à 14,27	6,03 à 7,88	7,46 à 8,53

**Tableau 4** : surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux (d'après Morel).

Minéral	Surface interne (m <sup>2</sup> /g)	Surface externe (m <sup>2</sup> /g)	Surface totale (m <sup>2</sup> /g)	C.E.C. (milliéquivalent/100g)
kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
illite	20-55	80-120	100-175	10-40
vermiculite	700	40-70	760	100-150
Smectites	600-700	80	700-800	80-150

**Les critères de performance d'un adsorbant :**

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

**Tableau 5** : Les caractéristiques physiques du cadmium et de ses principaux composés minéraux (INRS, 1997)

	Cadmium Cd	Oxyde CdO	Chlorure CdCl <sub>2</sub>	Nitrate hydraté Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	Sulfate hydraté 3CdSO <sub>4</sub> ,8H <sub>2</sub> O	Sulfure CdS
Numéros CAS	7440-43-9	1306-19-0	10108-64-2	10325-94-7	10124-36-4	1306-23-6
Masse molaire g/mol	112,41	128,41	183,32	308,48	769,53	144,47
Point de fusion	321 °C	Infusible	568 °C	59 °C	80 °C	1750 °C
Point d'ébullition à la pression atmosphérique	765	(a) 900 – 1000 °C * (b) sublimation 1559 °C	960 °C	132 °C		Sublimation 980 °C dans N <sub>2</sub>
Densité D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	8,64	(a) 6,95 (b) 8,15	4,05	2,45	3,09	4,82
Densité de vapeur (air =1)	3,9	8,65				
Tension de vapeur	0,0028 Pa à 157 °C 0,184 kPa à 400 °C 2,13 kPa à 500 °C	0,13 Pa à 1000 °C	0,4 kPa à 82,4 kPa à 952 °C	0,4 kPa à 400 °C, 82,4 kPa à 952 °C		
Hydrosolubilité à 20 °C (pour 100ml)	Isoluble	Isoluble	140 g	150 g	113 g	0,13 mg

(a) Poudre amorphe

(b) Cristaux

\* Avec décompositio

**Tableau 6 :** Effets toxiques par rapport aux doses de Cadmium absorbées chez l'homme

Dose de Cd	Voie d'administration	Effets toxiques	Références
13-15 mg/L	La consommation de boissons	Vomissements et des crampes gastro-intestinales	Fulkerson, <i>et al.</i> , 1973 Frant, <i>et al.</i> , 1941 ;
15-30 mg/kg	Ingestion d'aliments acides conservés dans des boîtes cadmiées	Gastro-entérites aiguës	Gleason, 1969 McKee, et Wolf, 1963 Fairhall, 1957 ;
3-15 mg/m <sup>3</sup>	L'exposition chronique aux poussières de cadmium en suspension dans l'air	l'emphysème pulmonaire, la protéinurie, et affecte indirectement les os ou les détériore directement avant que les lésions rénales tubulaires n'apparaissent.	Friberg, 1950 ; OMS, 1974 ; Kimuri, <i>et al.</i> , 1974 ;
Centaines de mg/m <sup>3</sup>	Absorbé par voie orale	Dose létale de cadmium (Estimée) chez l'homme	Gleason, 1969

### Données toxicologiques du cadmium:

#### ● Toxicocinétique

Chez l'homme, les deux principales voies d'exposition au cadmium sont l'inhalation et l'ingestion.

Par inhalation, l'absorption dépend de l'hydrosolubilité du sel inhalé, le taux d'absorption des sels les plus solubles comme les chlorures et oxydes de cadmium est de 100 %, les moins solubles comme les sulfures de cadmium sont absorbés à hauteur de 10 %. Par voie digestive, le taux d'absorption est d'environ 5 %. Ce taux dépend directement de la forme chimique du cadmium, et peut être augmenté en cas de carences en fer, calcium, zinc ou protéines.

Le cadmium est transporté dans le sang via l'hémoglobine ou les métallothionéines. Il se concentre surtout dans le foie, les os et les reins, mais également dans le pancréas, la glande thyroïde ou les testicules. Le cadmium est stocké dans ces organes, où il se fixe sélectivement aux métallothionéines. Le cadmium libre est à l'origine des effets toxiques observés.

Le cadmium est excrété dans les fécès, les urines et les phanères. L'excrétion urinaire est proportionnelle à la charge corporelle en cadmium au niveau rénal et hépatique. Les études chez l'animal confirment les observations chez l'homme.

### ● Toxicité aiguë

Chez l'homme, le système digestif est le premier touché lors d'une intoxication au cadmium. Les symptômes observés sont une gastro-entérite, des vomissements, des diarrhées et des myalgies. L'effet émétique du cadmium explique la faible mortalité par cette voie.

Par inhalation, l'intoxication aiguë sévère conduit à une pneumonie chimique, laquelle entraîne un décès dans 15-20 % des cas. Les effets observés pendant cette période sont une irritation pulmonaire sévère, accompagnée de dyspnée, cyanose et toux. Les études chez l'animal permettent de classer les formes chimiques du cadmium par ordre croissant de toxicité : CdS, Cd poudre, CdO, CdSO<sub>4</sub> et CdCl<sub>2</sub>.

### ● Toxicité chronique

#### - Effets systémiques

Chez l'homme, le rein est la principale cible. L'exposition chronique au cadmium entraîne une néphropathie irréversible, pouvant conduire à une insuffisance rénale. L'atteinte fonctionnelle tubulaire rénale apparaît lorsque la concentration en cadmium dans le cortex rénal atteint environ 200 µg.g<sup>-1</sup> de tissu rénal, la capacité de synthèse de la métallothionéine étant dépassée.

Des troubles respiratoires sont rapportés pour des expositions cumulées par inhalation. Ils sont liés aux effets irritants des particules de cadmium. Les atteintes pulmonaires sont des rhinites, bronchites, et emphysèmes. L'altération pulmonaire peut apparaître jusqu'à 20 ans après l'exposition.

Des atteintes du squelette liées à une interférence avec le métabolisme du calcium sont observées lors des expositions aux doses les plus élevées (maladie de « itaï-itaï »). Cependant, la toxicité osseuse est établie également lors d'exposition n'induisant pas de lésions rénales. Les études chez l'animal confirment les observations chez l'homme. Les effets toxiques du cadmium administré par voie orale au niveau des reins sont observés à des concentrations inférieures à celles induisant des effets pulmonaires en raison d'une plus faible capacité de liaison du cadmium aux métallothionéines rénales.

#### - Effets cancérogènes

Chez l'homme, plusieurs études de cohorte ou des études cas-témoin ont été menées afin de déterminer le risque de cancers lié à une exposition au cadmium en milieu professionnel. La plupart rapportent des cancers pulmonaires et de la prostate. Sur la base de ces résultats, l'UE classe le cadmium et ses dérivés dans la catégorie 2 (2004), l'IARC classe le cadmium dans le groupe 1 (1993), et l'US EPA classe le cadmium en catégorie B1 (1987).

Le cadmium élémentaire, le chlorure de cadmium, l'oxyde de cadmium et le sulfure de cadmium ont été classés par l'UE en catégorie 3 pour le caractère génotoxique. Le sulfate de cadmium a été classé en catégorie 2 (2004). Les études par inhalation chez le rat confirment les données rapportées chez l'homme.

L'ingestion de chlorure de cadmium induit une augmentation de l'incidence des leucémies, des tumeurs des cellules interstitielles des testicules et des lésions prolifératives de la prostate chez le rat.

- Effets sur la reproduction et le développement

Les études conduites chez l'homme ne montrent aucun effet sur la fertilité ou sur la fonction endocrinienne. Le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France conclut à un retentissement faible du cadmium sur la fertilité de l'homme. (INERIS, 2011).

#### Ecotoxicité pour les organismes de la colonne d'eau

Les substances testées sont le CdCl<sub>2</sub>, le CdSO<sub>4</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et le Cd.

- Ecotoxicité aiguë

Étant donné le nombre élevé de données d'écotoxicité disponibles, seuls les essais chroniques sont retenus.

- Ecotoxicité chronique

L'ensemble des résultats de toxicité chronique répertoriés indique peu de variabilité interspèce.

La NOEC la plus faible observée a été obtenue sur le poisson *Salmo salar* et est de 0,47 Wg.L-1. En ce qui concerne les algues et les invertébrés, les NOEC les plus faibles observées sont respectivement de 0,85 et 0,5 Wg.L-1.

#### Ecotoxicité pour les organismes Benthiques

Les essais sur organismes benthiques ont tous été réalisés avec du chlorure de cadmium

- Ecotoxicité aiguë

Des EC50 de 680 à 6 200 Wg.g-1 de poids sec ont été rapportées pour les organismes du sédiment.

- Ecotoxicité chronique

Des NOEC de 128 à 3 390 Wg.g-1 de poids sec ont été rapportés pour les organismes du sédiment. (INERIS, 2011).

**Tableau 7 :** Teneurs limites des éléments métalliques des rejets dans l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie. (Boelin, 1997 et JORADP, 1993)

Concentration maximale (mg/L)								
Aluminium	Cadmium	Chrome VI	Chrome III	Cuivre	Fer	Nickel	Plomb	Zinc
5	0,2	0,1	3	3	5	5	1	5

**Tableau 8 :** Différences entre l'adsorption physique et chimique.  
(Abdul, 1998 ; Joseph, 2009).

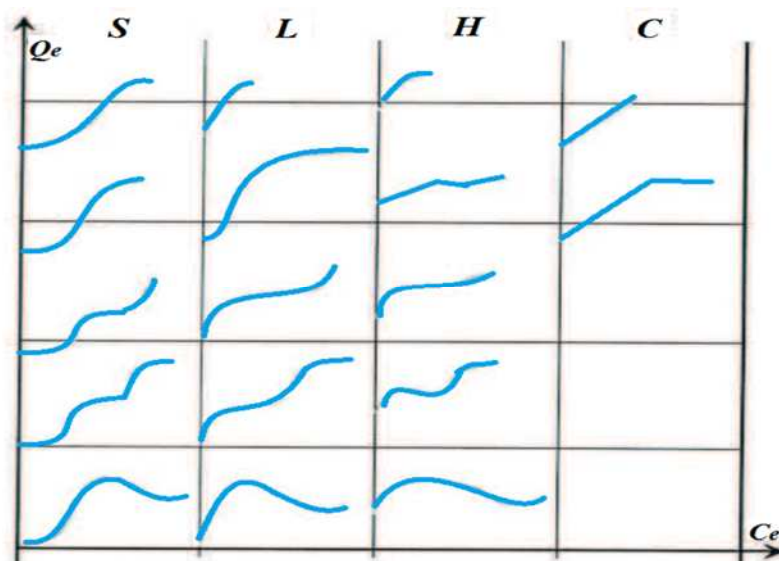
<b>Propriétés</b>	<b>Physisorption</b>	<b>Chimisorption</b>
Nature des liaisons	• Intermoléculaires : (Van der Waals)	• Covalentes + ioniques (à moindre degré)
La cinétique	• Très rapide	• Lente
Energie d'adsorption (fonction de l'énergie d'adsorption)	• 5 à 10 Kcal/mole Exothermique	• 20 à 100 Kcal/mole Exo ou endothermique
Température de processus	• Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	• Elevée
La désorption	• Plus ou moins parfaite	• Difficile
Energie d'activation	• Non appréciable	• Peut être mise en jeu
Etat de surface	• Formation de multi-couches	• Conduit tout ou plus à une Monocouche
Désorption	• Réversible	• Souvent irréversible
Structure moléculaire	• Peu modifiée	• Modifiée significativement

**Tableau 9 :** Procédés physicochimiques d'Adsorption (Keraghel et Khelfani, 2011).

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elimination d'une large gamme de polluants (organiques et inorganiques).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficace dans le domaine des faibles concentrations ;</li> <li>• La compétition pour l'adsorption entre molécules de tailles différentes ;</li> <li>• Prix relativement élevé des matériaux et de leur régénération ;</li> <li>• Du fait de la distribution assez large des tailles de pores, les charbons actifs ont des sélectivités plutôt faibles pour l'adsorption des molécules de tailles différentes.</li> </ul>

## Classification des Isothermes

Giles *et al.*, (1974) a proposé une modélisation générale des isothermes de sorption, dans lesquelles 4 formes principales d'isotherme généralement observées.



Les isothermes expérimentales peuvent être subdivisées en :

- 4 classes (S, L, H, C) selon la pente de la partie initiale de la courbe et
- 5 sous-groupes (1, 2, 3, 4, 5) selon la pente de la partie finale

L'isotherme S :

- Courbée vers le haut, ce qui indique que l'adsorption est défavorisée ;
- L'interaction surface-soluté est inférieure à celle entre solvant et soluté ;
- La présence de molécules déjà adsorbées favorise le processus.

L'isotherme L (Langmuir) :

- Courbé vers le bas, ce qui indique que l'interaction surface-soluté est supérieure à celle entre solvant et soluté ;
- Avec un nombre total de sites constant, l'augmentation des molécules adsorbées diminue le nombre de sites restant disponibles. (Lafrance et Mazet, 1986)

L'isotherme H (High affinity) :

- Le soluté possède une grande affinité pour la surface de l'adsorbant ;
- A de basses concentrations, il est complètement adsorbé ce qui donne une partie initiale de la courbe quasi verticale.

L'isotherme C (Constant partition) :

- Montre un cours linéaire ce qui indique une partition égal entre soluté et adsorbant ;
- L'adsorption continue jusqu'à la saturation ;

Le numéro de sites pour l'adsorption reste constant pendant tout le processus.

Présentation de l'appareillage utilisé :



Bain thermostaté



Centrifugeuse



Etuve



Four à moufle

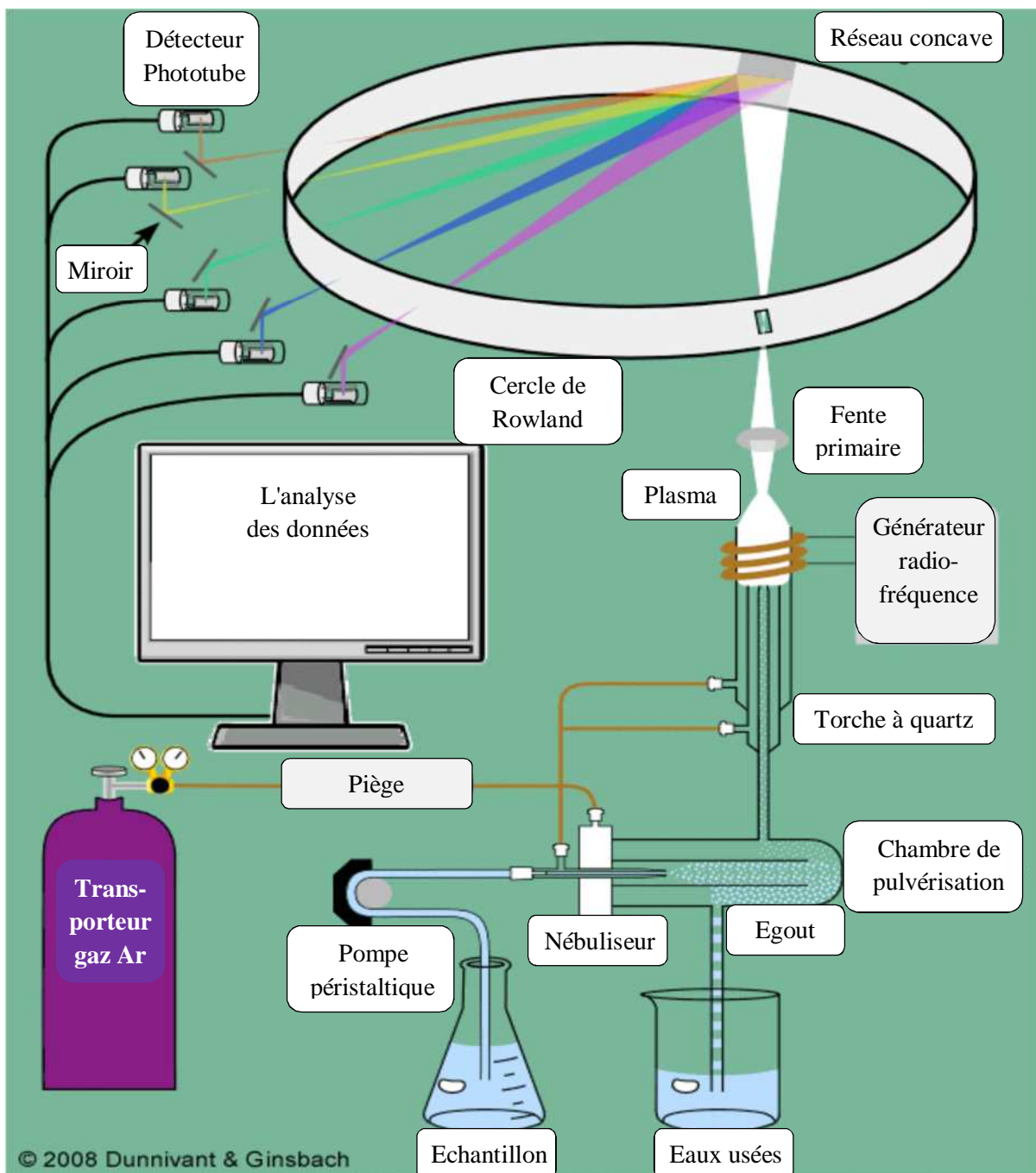


ICP- AES

**Figure 1** : illustrations photographiques du gros matériels utilisés au laboratoire.

## Spectrométrie d'émission atomique couplée par induction à une torche à plasma (ICP-AES)

Un système ICP-AES peut être divisé en deux parties de base, la source de plasma à couplage inductif, et le détecteur de spectrométrie d'émission atomique. Figure 3-1 présente les composants communs d'un système ICP-AES à partir de la fin des années 1980 aux années 1990.



**Figure 2 :** Présentation d'une spectrométrie d'émission atomique à plasma de base (ICP-AES) à partir des années 1990.

**Description des techniques analytiques :**

- La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS)
- La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF-AAS)

Ces deux méthodes fonctionnent sur le même principe de détection (absorption de la lumière émise par une lampe « cadmium »). La différence entre les 2 méthodes se situant au niveau de l'atomisation, la flamme ne permettant pas une atomisation optimale pour atteindre des limites de détection faibles.

- La spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)

Cette méthode permet l'introduction de l'échantillon dans un plasma d'argon, il est ainsi ionisé et les ions sont séparés dans le spectromètre de masse en fonction du rapport masse/charge ( $m/z$ ). Les rapports  $m/z$  sont caractéristiques de l'élément.

- La spectrométrie d'émission atomique couplée par induction à une torche à plasma (ICP-AES)

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente en terme de détection, il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies du cadmium suite à une atomisation qui a lieu dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution.

### Méthodes de mesure par ICP-AES :

Les concentrations en masse pour chaque élément sont données par le système d'acquisition de données de l'appareillage, par référence aux solutions d'étalonnage.

Pour obtenir la concentration de chaque élément dans l'échantillon, il faut :

- soustraire les valeurs des blancs d'étalonnage,
- intégrer dans le calcul les éventuelles dilutions pratiquées sur l'échantillon,
- prendre en compte en ICP les interférences spectrales et corriger les signaux selon les préconisations du fabricant.

### Préparation des solutions d'étalonnage :

#### ● Solutions mères :

Des solutions étalons de référence sont disponibles dans le commerce.

Ce sont des solutions mères mono-éléments et leur concentration est en général de 1000 mg/L pour chaque élément. Elles contiennent normalement de l'acide (chlorhydrique ou nitrique) et peuvent se conserver plusieurs mois.

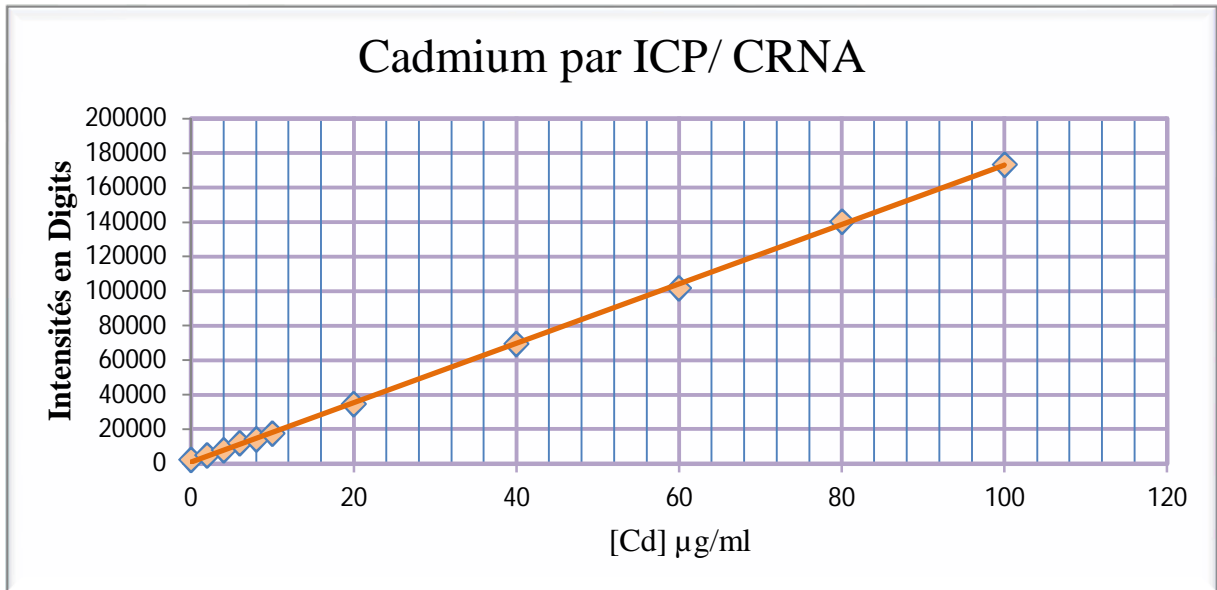
#### ● Solutions étalons intermédiaires :

Ces solutions étalons de concentrations intermédiaires sont obtenues par dilution des solutions mères et serviront à la préparation de la gamme d'étalonnage.

#### ● Gamme d'étalonnage :

Les solutions intermédiaires sont utilisées pour préparer les solutions d'étalonnage dans la gamme de travail choisie. La lecture de cette gamme sur l'ICP-AES permet d'avoir la courbe d'étalonnage.

Courbe d'étalonnage :



[Cd] µg/ml	0	2	4	6	8	10	20	40	60	80	100
Intensité (Digits)	2183	4665	7624	11929	14021	17515	34356	69428	101495	140193	173404

Paramètres analytiques :

t (min)	Puissance Incidente (Kw)	Puissance réfléchie (Kw)	Profilage	Débit plasma (min <sup>-1</sup> )	Nébulisation (min <sup>-1</sup> )	Pression nébuliseur (psi)
30	1,1	0	378	13	0,65	10

## Résultats de la cinétique d'adsorption

**Tableau 10** : Résultats de calcul des  $Q_t$  (mg/g) et des  $F(\%)$  du  $Cd^{2+}$  ;  $T=20\text{ °C}$  ;  $m = 500\text{ mg}$  ;  
 $pH=5\pm 0,3$  ; temps de contact total 4h ;  $C_0 = 50\text{ mg/L}$ .

Temps (min)	$C_t$ (mg/L)			$Q_t$ (mg/g)			F (%)		
	$\varphi$ [1-2] mm	$\varphi$ [0,4-1] mm	$\varphi < 0,4$ mm	$\varphi$ [1-2] mm	$\varphi$ [0,4-1] mm	$\varphi < 0,4$ mm	$\varphi$ [1-2] mm	$\varphi$ [0,4-1] mm	$\varphi < 0,4$ mm
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	24,36	-	-	2,564	-	-	51,28	-	-
3	18,45	-	-	3,155	-	-	63,10	-	-
5	16,27	12,54	15,60	3,373	3,746	3,440	67,46	74,92	68,80
10	15,42	12,08	14,57	3,458	3,792	3,543	69,16	75,84	70,86
20	14,05	11,50	12,63	3,595	3,850	3,737	71,90	77,00	74,74
30	13,28	10,20	11,79	3,672	3,980	3,821	73,44	79,60	76,42
40	-	10,11	10,49	-	3,989	3,951	-	79,78	79,02
60	-	9,50	8,95	-	4,050	4,105	-	81,00	82,10
90	11,82	9,19	10,12	3,818	4,081	3,988	76,36	81,62	79,76
120	11,96	9,06	10,21	3,804	4,094	3,979	76,08	81,88	79,58
150	11,43	9,74	9,90	3,857	4,026	4,010	77,14	80,52	80,20
180	11,41	9,28	9,71	3,859	4,072	4,029	77,18	81,44	80,58
210	11,34	8,41	9,00	3,866	4,159	4,100	77,32	83,18	82,00
240	11,50	8,24	8,42	3,850	4,176	4,158	77,00	83,52	83,16

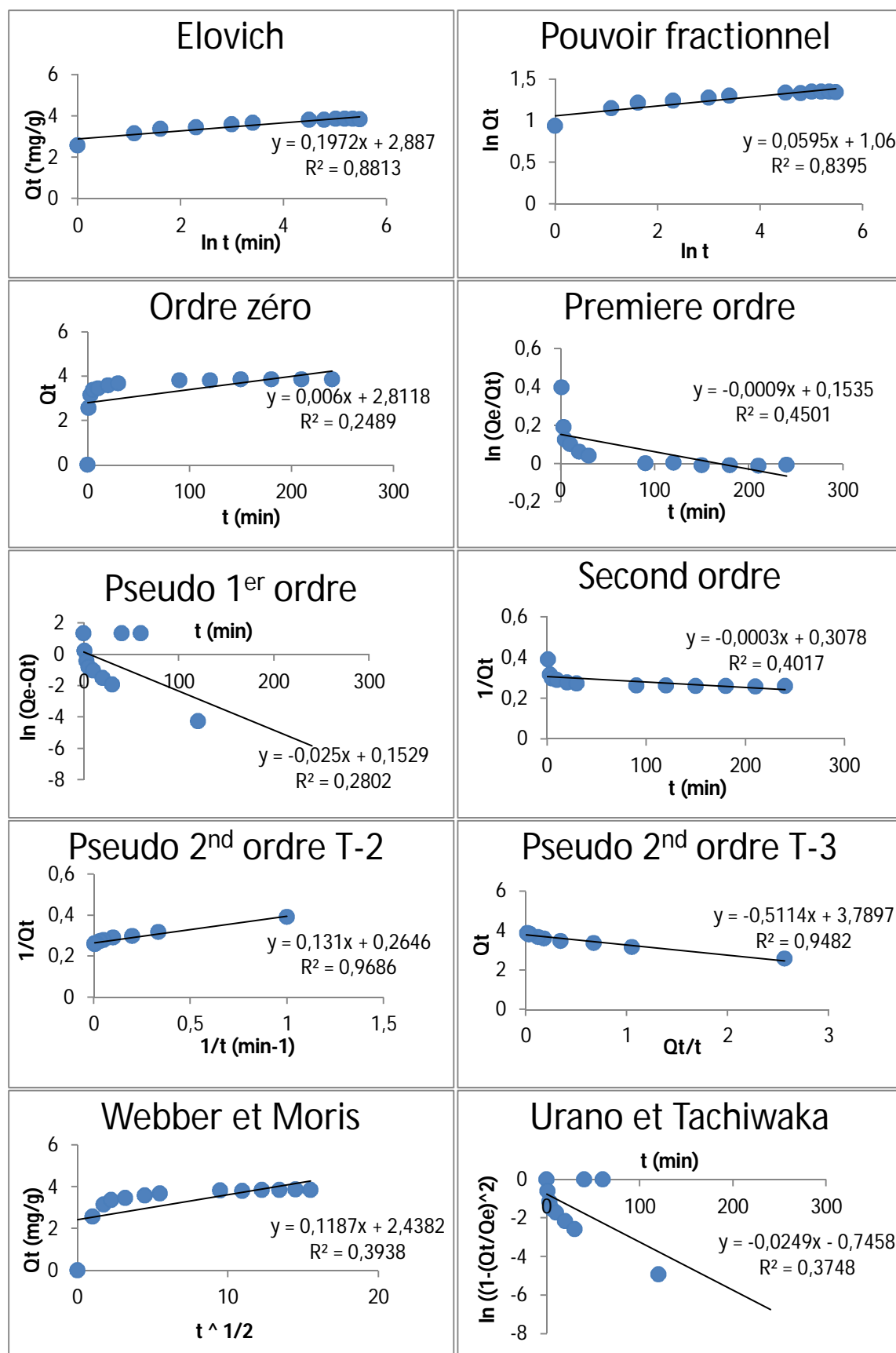
Modélisation de la cinétique d'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  sur la bentonite à  $\varphi = [1-2]$  mm

Figure 3 : Représentation graphique des modèles de la cinétique d'adsorption.

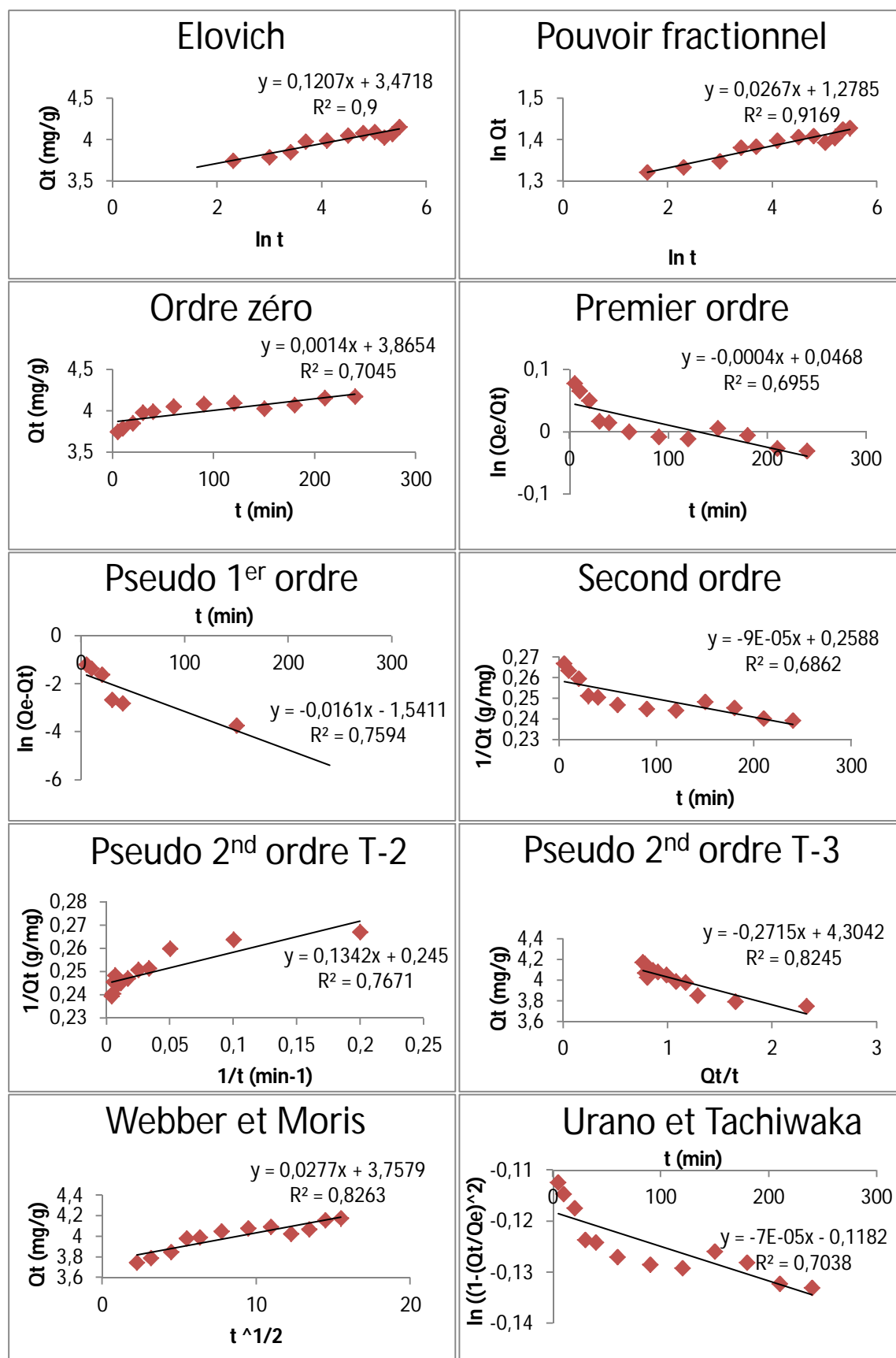
Modélisation de la cinétique d'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  sur la bentonite à  $\varphi = [0,4-1]$  mm

Figure 4 : Représentation graphique des modèles de la cinétique d'adsorption.

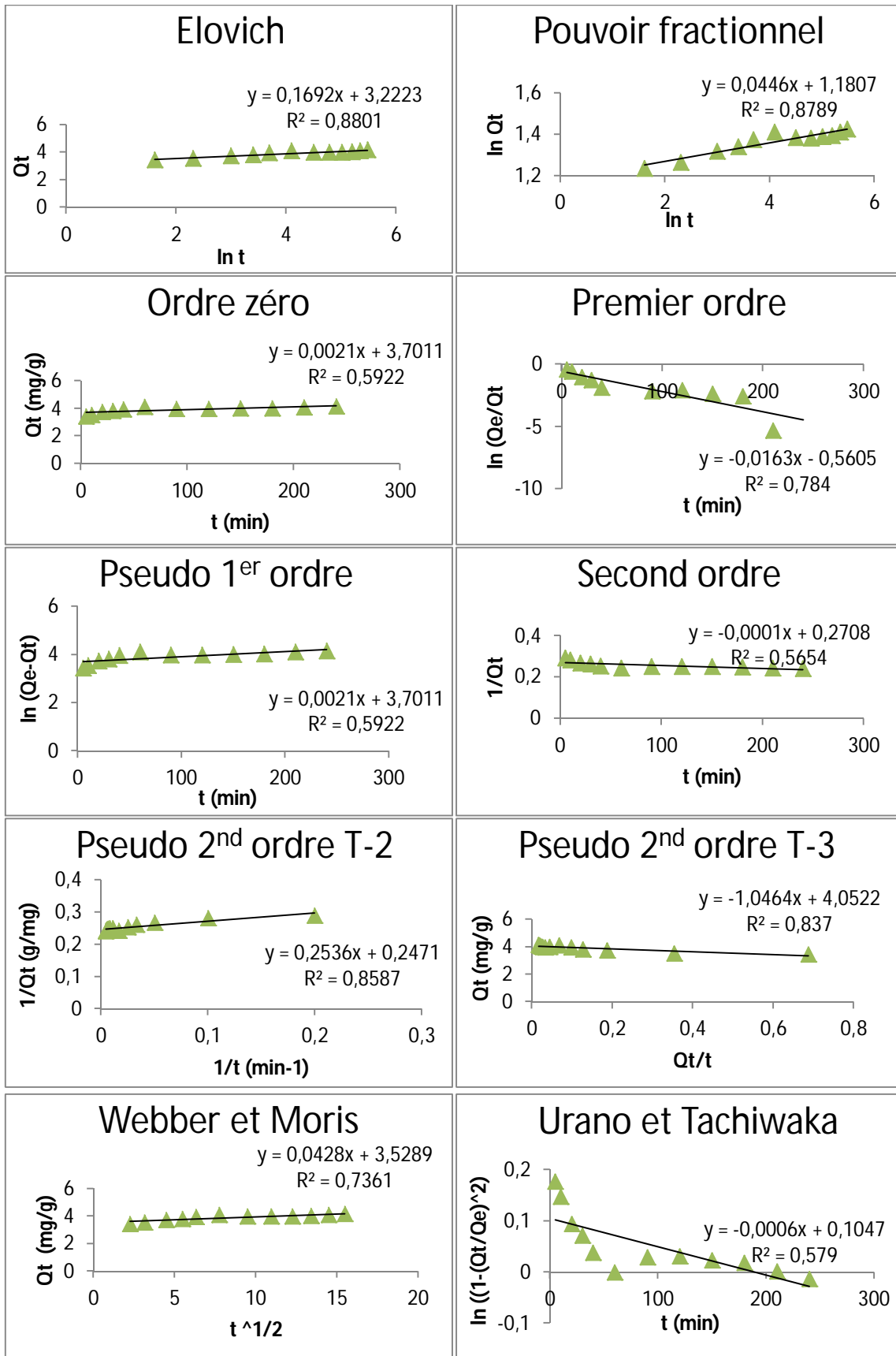
Modélisation de la cinétique d'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  sur la bentonite à  $\phi < 0,4 \text{ mm}$ 

Figure 5 : Représentation graphique des modèles de la cinétique d'adsorption.

**Tableau 11** : Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption du cadmium sur la Bentonite par les modèles à deux paramètres.

Modèle	Equation linéaire	Métal	R <sup>2</sup>			NSD			ARE			
			φ [1-2] mm	φ [0,4-1] mm	φ < 0,4 mm	φ [1-2] mm	φ [0,4-1] mm	φ < 0,4 mm	φ [1-2] mm	φ [0,4-1] mm	φ < 0,4 mm	
Elovich	$Q_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \cdot \ln(t)$	Cd <sup>2+</sup>	0,8813	0,9	0,8801	79,243	78,576	77,716	75,082	74,976	74,189	
Pouvoir fractionnel	$\ln(Q_t) = \ln(k) + v \cdot \ln(t)$	Cd <sup>2+</sup>	0,8395	0,9169	0,8789	101,747	102,311	101,827	97,354	97,932	97,463	
Ordre zéro	$Q_t = Q_e - k_0 \cdot t$	Cd <sup>2+</sup>	0,2489	0,7045	0,5922	12,704	1,918	3,860	10,801	1,620	2,686	
1 <sup>er</sup> ordre	$\ln\left(\frac{Q_e}{Q_t}\right) = k_1 \cdot t$	Cd <sup>2+</sup>	0,4501	0,6955	0,784	97,668	97,731	102,824	93,485	93,570	98,436	
Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_{1p} \cdot t$	Cd <sup>2+</sup>	0,2802	0,7594	0,5922	66,450	20,665	104,336	60,984	18,946	99,894	
Second ordre	$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} + k_2 \cdot t$	Cd <sup>2+</sup>	0,4017	0,6862	0,5654	10,020	1,953	4,491	7,033	1,691	3,697	
Pseudo 2 <sup>nd</sup> ordre	Type 2	$\frac{1}{Q_t} = \left(\frac{1}{k_{2p}} \cdot Q_e^2\right) \cdot \left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{Q_e}$	Cd <sup>2+</sup>	0,9686	0,7671	0,8587	90,085	98,270	100,629	81,542	93,729	96,195
	Type 3	$Q_t = Q_e - \left(\frac{1}{k_{2p}} \cdot Q_e\right) \cdot \frac{Q_t}{t}$	Cd <sup>2+</sup>	0,9482	0,8245	0,837	2,385	7,262	2,261	2,126	6,546	1,755
	Type 4	$\frac{Q_t}{t} = k_{2p} \cdot Q_e^2 - k_{2p} \cdot Q_e \cdot Q_t$	Cd <sup>2+</sup>	0,9482	0,8245	0,8492	83,182	268,372	4,812	75,077	253,976	4,085
Weber et Morris	$Q_t = k_p \cdot t^{1/2} + C$	Cd <sup>2+</sup>	0,3938	0,8263	0,7361	12,818	1,456	3,042	10,053	1,251	2,272	
Urano et Tachiwaka	$-\ln\left(1 - \left(\frac{Q_t}{Q_e}\right)^2\right) = (4\pi^2 \cdot \frac{D_u}{2,3} \cdot d_p^2) \cdot t + C$	Cd <sup>2+</sup>	0,3748	0,7038	0,579	52,899	45,451	45,910	14,620	12,562	12,688	

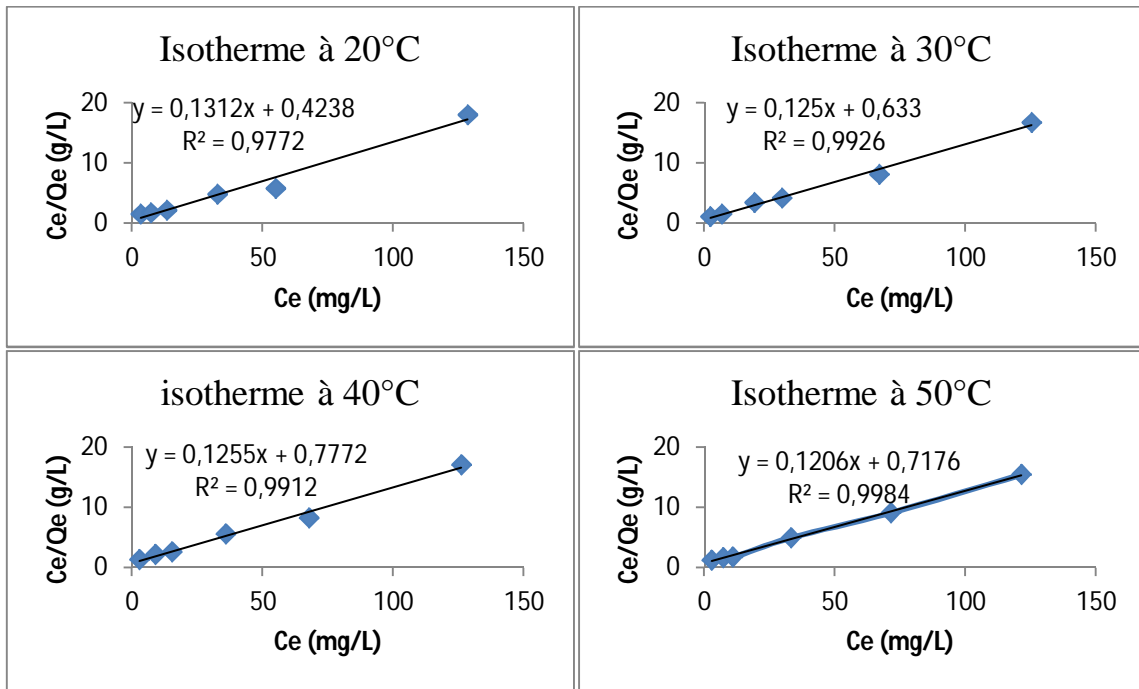


Figure 6 : Représentation graphique du modèle de Langmuir Type 1.

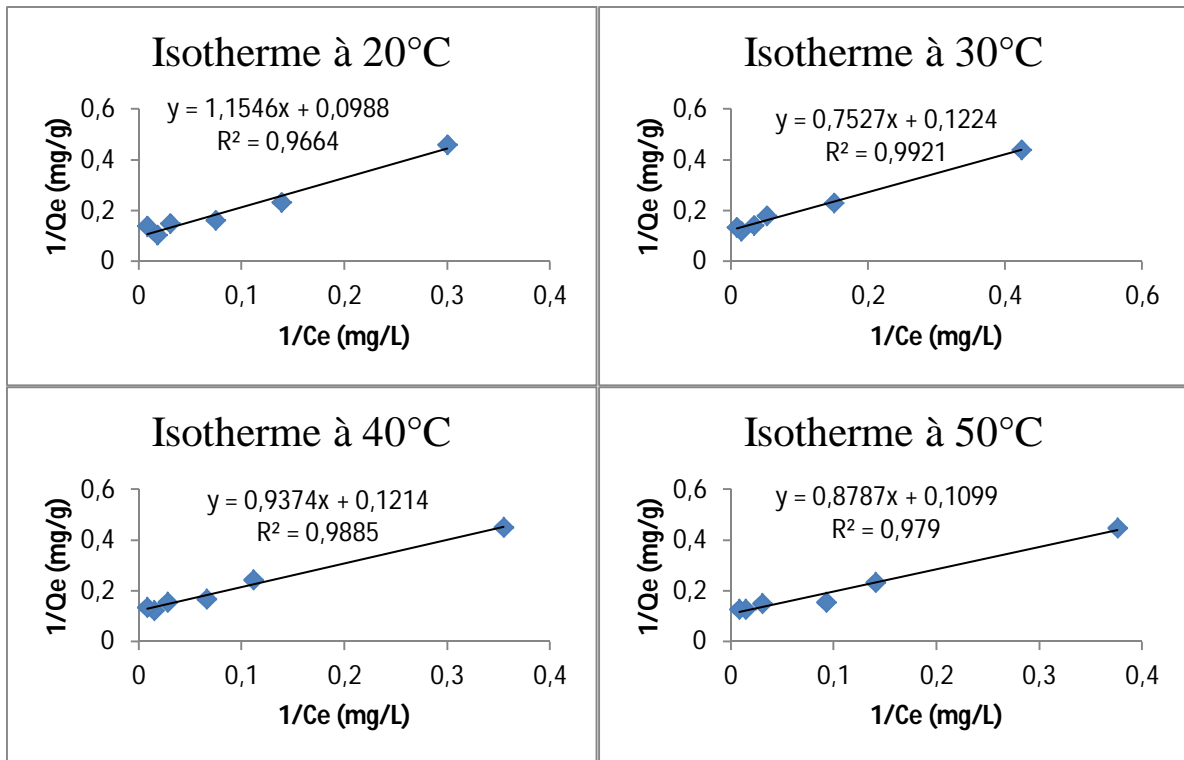


Figure 7 : Représentation graphique du modèle de Langmuir Type 2.

**Tableau 12:** Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  sur l'argile par les modèles à deux paramètres.

Isothermes	Freundlich			Langmuir Type 1			Langmuir Type 2			Langmuir Type 3			Langmuir Type 4		
	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRID	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRID	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRID	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRID	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRID
20°C	0,7383	116,49	841,76	0,9772 *	42,75	53,51	0,9664	18,86	24,94	0,7154	16,65	17,89	0,7154	16,65	17,89
30°C	0,8795	116,33	815,62	0,9926 **	11,02	6,24	0,9921	8,00	4,34	0,9333 ***	8,05	4,32	0,9333	8,05	4,32
40°C	0,8618	116,10	798,99	0,9912 **	12,00	6,91	0,9885	8,66	4,90	0,9107 ***	8,73	4,88	0,9107	8,73	4,88
50°C	0,7958	116,57	825,70	0,9984	11,78	6,56	0,979 *	11,54	8,91	0,8282	11,07	6,38	0,8282	11,07	6,38

Isothermes	Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRID	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRID
20°C	0,7321	27,71	33,91	0,8999	115,71	840,31
30°C	0,9131 *	12,98	8,55	0,8653	115,99	815,25
40°C	0,8971	14,44	10,32	0,8459	115,75	798,62
50°C	0,8779	21,48	16,17	0,9048	115,967	824,66



Le modèle le plus adéquat



Les modèles représentatifs

\* Classement des modèles par ordre d'adéquation

**Tableau 13** : Résultats de calcul du facteur de séparation  $R_L$  de l'adsorption du  $Cd^{2+}$  à différentes températures.

$C_0$ (mg/L)	$R_L$ 20°C				$R_L$ 30°C			
	Langmuir 1	Langmuir 2	Langmuir 3	Langmuir 4	Langmuir 1	Langmuir 2	Langmuir 3	Langmuir 4
25	0,002219	0,004542	0,258055	0,004579	0,003155	0,003672	0,199741	0,00637
50	0,001111	0,002276	0,148142	0,002295	0,00158	0,001839	0,110951	0,003195
75	0,000741	0,001519	0,103891	0,001531	0,001054	0,001227	0,076808	0,002132
100	0,000556	0,001139	0,079996	0,001149	0,000791	0,00092	0,058734	0,0016
150	0,000371	0,00076	0,054792	0,000766	0,000527	0,000614	0,039938	0,001067
200	0,000278	0,00057	0,041665	0,000575	0,000395	0,00046	0,030256	0,000801

$C_0$ (mg/L)	$R_L$ 40°C				$R_L$ 50°C			
	Langmuir 1	Langmuir 2	Langmuir 3	Langmuir 4	Langmuir 1	Langmuir 2	Langmuir 3	Langmuir 4
25	0,003886	0,004531	0,237679	0,005106	0,00345	0,003848	0,201918	0,006284
50	0,001947	0,002271	0,134867	0,002559	0,001728	0,001928	0,112296	0,003152
75	0,001299	0,001515	0,094144	0,001708	0,001153	0,001286	0,077775	0,002104
100	0,000974	0,001137	0,07231	0,001281	0,000865	0,000965	0,059488	0,001579
150	0,00065	0,000758	0,049397	0,000855	0,000577	0,000643	0,040461	0,001053
200	0,000487	0,000569	0,037511	0,000641	0,000433	0,000483	0,030656	0,00079

**Tableau 14** : Résultats de calcul des quantités adsorbés et des rendements de fixation du Cd sur l'argile sous l'effet de la variation de la masse.

m (g)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	F (%)
0,05	41,56	8,44	16,88
0,1	30,19	9,905	39,62
0,2	20,28	7,43	59,44
0,3	13,53	6,078	72,94
0,4	12,94	4,632	74,12
0,5	9,14	4,086	81,72

**Tableau 15** : Résultats de calcul des quantités adsorbés et des rendements de fixation du Cd sur l'argile sous l'effet de la variation du pH.

pH	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	F (%)
2	11,42	3,858	96
3	7,66	4,234	94
5	4,55	4,545	90
6	1,65	4,835	88
8	1,31	4,869	84